

THÀNH PHẦN POLYPHENOL VÀ HOẠT TÍNH KHÁNG OXI HÓA CỦA GIỐNG CHÈ SHAN (*Camellia sinensis* var. *Shan*)

Giang Trung Khoa^{1*}, Bùi Quang Thuật², Ngô Xuân Mạnh¹, P. Duez³

¹Khoa Công nghệ thực phẩm, Học viện Nông nghiệp Việt Nam

²Viện Công nghiệp thực phẩm

³Viện Dược, Đại học Tự do Bruxelles

Email*: giangtrungkhoa@gmail.com

Ngày gửi bài: 02.03.2017

Ngày chấp nhận: 15.05.2017

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, thành phần polyphenol, caffeine, axit gallic và hoạt tính kháng oxi hóa của 4 loại nguyên liệu (1 tôm 2 lá, loại B, loại C và lá già) của giống chè Shan đã được xác định. Kết quả chỉ ra rằng, hàm lượng các hợp chất này thay đổi khá lớn theo chất lượng nguyên liệu. Nguyên liệu càng non hàm lượng của chúng càng cao và ngược lại. Trong các loại nguyên liệu nghiên cứu, hàm lượng polyphenol tổng số, catechin tổng số, caffeine và axit gallic dao động từ 13,3 - 26,1%, 9,63 - 21,54%, 1,3 - 4,1% và 0,07 - 0,89% chất khô (CK) tương ứng. Trong các hợp chất catechin, hàm lượng EGCG > EGC > ECG > EC > C. Tồn tại mối tương quan chặt giữa hàm lượng polyphenol, catechin tổng số với hoạt tính kháng oxi hóa của dịch chiết chè. Hoạt tính này của búp 1 tôm 2 lá > nguyên liệu loại B > nguyên liệu loại C > lá già.

Từ khóa: Polyphenol, catechin, caffeine, hoạt tính kháng oxi hóa, giống chè Shan, *Camellia sinensis* Var. *Shan*.

Polyphenolic Compounds and Antioxidative Activity of the Shan Tea (*Camellia sinensis* var. *Shan*)

ABSTRACT

In this study, four raw material types (bud with two young leaves, B type, C type, and old tea leaves) of the Shan tea were examined for polyphenols, caffeine, gallic acid and antioxidative activity. The results indicated that the content of these compounds varied tremendously with raw material types. The younger the material was, the higher the levels of these components were, and vice versa. In the material types examined, the total content of polyphenol, catechins, caffeine and gallic acid ranged from 13.3% dry weight (DW) to 26.1% DW, 9.63% DW to 21.54% DW, 1.3% DW to 4.1% DW, 0.07% DW to 0.89% DW, respectively. With regard to catechins, the content of these compounds was in the decreasing order: EGCG > EGC > ECG > EC > C. In addition, the antioxidant activity was closely correlated with the total polyphenol content ($r^2 = 0.9852$) and the total catechin content ($r^2 = 0.8986$). Moreover, the antioxidant activity was also strongly dependent on the age of materials (bud with two young leaves > B type > C type > old tea leaves).

Keywords: Polyphenol, catechin, caffeine, antioxidative activity, Shan tea, *Camellia sinensis* var. *Shan*.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cây chè (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) từ lâu đã được biết đến là một trong các loài thực vật giàu các hợp chất phenolic, đặc biệt là catechin. Trong vài thập kỷ gần đây, lá chè

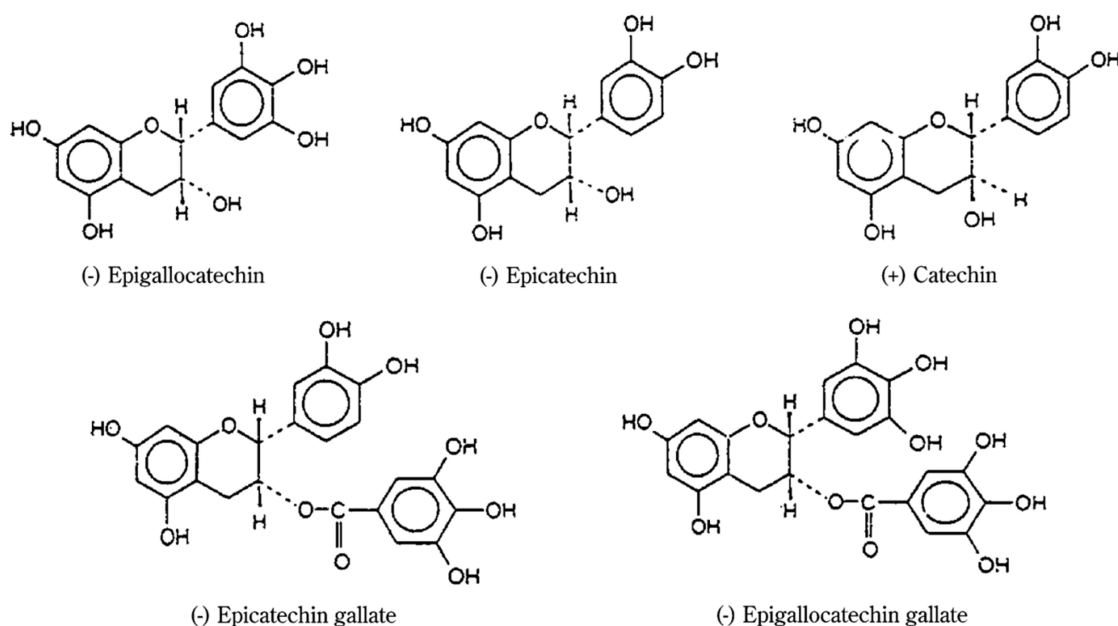
không chỉ được sử dụng để chế biến ra các sản phẩm truyền thống như chè xanh, chè đen, chè đỏ, chè vàng (Nguyễn Duy Thịnh, 2004) mà còn là nguyên liệu để khai thác các hợp chất phenolic, vốn có tiềm năng ứng dụng trong dược phẩm, mỹ phẩm và công nghiệp thực phẩm (Mendel, 2007).

Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, nước chè và polyphenol chè có nhiều tiềm năng ích lợi với sức khỏe con người như khả năng phòng ngừa ung thư (Yang *et al.*, 2006), béo phì (Lin and Lin-Shiau, 2006), tốt cho tim mạch (Osada *et al.*, 2001) và nhiều bệnh nan y khác. Bên cạnh đó, với khả năng kháng oxi hóa cao hơn vitamin E, vitamin C (Nanjo *et al.*, 1996), khả năng kháng nhiều chủng vi khuẩn gây ngộ độc và gây thối hỏng thực phẩm (Mendel, 2007), nước chiết/polyphenol chè còn được khuyến cáo sử dụng như một chất bảo quản tự nhiên đối với nhiều nông sản thực phẩm như xà lách (Martín-Diana *et al.*, 2008), dầu thực vật (Malheiro *et al.*, 2012), thịt (Kumudavally *et al.*, 2008) và cá (Fan *et al.*, 2008).

Thành phần hóa học của lá chè rất đa dạng, gồm polyphenol, caffeine, amino acid, carbohydrate, protein, chất màu, các chất dễ bay hơi... và nhiều hợp chất khác (Graham, 1992). Đối với polyphenol chè, thành phần chủ yếu của nó là các hợp chất catechin. Hiện nay đã xác định được 7 loại catechin có trong chè và 5 catechin chính là (+)-catechin (C), (-)epicatechin (EC), (-)-epicatechin gallate (ECG), (-)-epigallocatechin (EGC) và (-)-epigallocatechin gallate (EGCG) (Lin *et al.*,

2003) (Hình 1). Các catechin này được xác định chịu trách nhiệm chính cho tính chất cảm quan và tính chất dược lý của nước chè pha (Nguyễn Duy Thịnh, 2004).

Liên quan đến hàm lượng polyphenol trong chè, Chang *et al.* (2000) đã chỉ ra rằng, hàm lượng của nó dao động từ 25 - 30% chất khô. Tuy nhiên, tồn tại nhiều yếu tố ảnh hưởng đến hàm lượng này trong nguyên liệu như giống chè (Lin *et al.*, 1996), độ non già, cường độ chiếu sáng và chế độ dinh dưỡng (Nguyễn Thị Thư và cs., 2001). Ở Việt Nam, giống chè Shan (*Camellia sinensis* var. *Shan*) hiện chiếm khoảng 23% tổng diện tích chè của cả nước (Trung tâm CN & PTCN chế biến chè, 2009). Đây là giống được trồng chủ yếu ở các vùng núi cao, có năng suất cao, chất lượng vào loại tốt nhất hiện nay. Tuy vậy, những nghiên cứu cơ bản về giống chè này như thành phần catechin, hoạt tính kháng oxi hóa của nó vẫn chưa được quan tâm nghiên cứu/công bố. Nghiên cứu của chúng tôi có mục đích làm rõ đặc tính của giống chè Shan, tạo dữ liệu khoa học cho công nghiệp chế biến chè, cũng như trong mục đích khai thác các hợp chất có hoạt tính sinh học cao (polyphenol/catechin) trong giống chè này.



Hình 1. Cấu trúc hóa học của các catechin chính trong chè (Lin *et al.*, 2003)

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Bốn loại nguyên liệu chè gồm búp 1 tôm 2 lá, loại B có 15% bánh tẻ (TCVN 2843-79), loại C có 25% bánh tẻ (TCVN 2843-79), nguyên liệu già - lá 5, 6, 7 của giống chè Shan trồng tại đồi chè thực nghiệm (Viện khoa học kỹ thuật Nông lâm nghiệp miền núi phía Bắc) được sử dụng cho nghiên cứu này. Sau thu hái, chè được vô hoạt enzym ngay (hấp 100°C/3 phút), sau đó sấy chân không ở 75°C đến độ ẩm 3 - 5% (Gallenkamp - UK). Mẫu chè khô được nghiền nhỏ, bảo quản trong lọ tối màu ở 4°C cho đến khi phân tích.

(+) Catechin (C) > 96%, (-)- Epicatechin (EC) > 90%, (-)- Epigallocatechin (EGC) > 95%, (-)- Epigallocatechin gallate (EGCG) > 95%, (-)- Epicatechin gallate (ECG) > 98%, Gallic acid monohydrate (GA) > 98%, Caffeine > 99%, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) được mua từ Sigma-Aldrich (Bỉ); thuốc thử Folin-Ciocalteu, acetonitrile, acetic acid băng (Merck, Singapore). Các hóa chất khác là loại dùng cho phân tích có xuất xứ Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Xác định hàm lượng polyphenol tổng số

Hàm lượng polyphenol tổng số được xác định theo phương pháp ISO 14502-1-2005. Mẫu chè khô (0,2 g) đã nghiền nhỏ (độ ẩm 5%, kích thước 0,5-1 mm) được cho vào ống tube 10 ml. Nâng nhiệt của ống chiết bằng cách đặt trong bể ổn nhiệt ở 70°C trong 1 phút. Sau đó, thêm 5 ml dung dịch methanol 70% đã được ổn nhiệt ở 70°C trong 30 phút. Lắc đều trên máy lắc (vortex) và trích ly trong 10 phút ở 70°C. Trong quá trình trích ly, tiến hành lắc đều trên máy lắc tại các thời điểm 5 và 10 phút trích ly. Sau khi trích ly, làm nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng và tiến hành ly tâm (Hermle Z400) ở 3.500 vòng/phút trong 10 phút. Gạn lấy phần dịch chiết vào bình định mức 10 ml, phần bã tiếp tục đem trích ly lần 2 với trình tự như trên. Gộp dịch chiết lại và cho thêm methanol 70% đến vạch chuẩn 10 ml. Hút chính xác 1 ml dịch chiết vào bình định mức 100 ml và lên thể tích

tối vạch, lắc đều thu được dịch pha loãng. Tiến hành so màu theo trình tự: hút 1 ml dịch chiết pha loãng, thêm 5 ml thuốc thử Folin Ciocalteu 10% và lắc đều, tiếp tục thêm 4 ml dung dịch Na₂CO₃ 7,5%, lắc đều và để yên 1 giờ sau đó tiến hành so màu ở bước sóng 765 nm (UV-1800, Shimadzu - Japan). Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần và lấy kết quả trung bình. Hàm lượng polyphenol tổng số theo % chất khô được tính dựa vào đường chuẩn của axit gallic trong khoảng nồng độ 10 - 50 µg/ml theo công thức:

$$Wt = \frac{(Dm - Do) \times Vm \times d \times 100}{S \times m \times 10000 \times Wm}$$

Trong đó:

Wt: hàm lượng polyphenol tổng số (% CK)

Dm: mật độ quang thu được của dung dịch mẫu

Do: mật độ quang tại điểm đường chuẩn tuyến tính cắt với trục y

S: giá trị hệ số góc (a)

m: khối lượng mẫu phân tích (g)

Vm: thể tích dịch chiết (ml) (10 ml)

d: hệ số pha loãng (100)

Wm: hàm lượng chất khô của mẫu phân tích (%)

2.2.2. Xác định hàm lượng caffeine, C, EC, EGC, ECG và EGCG

Hàm lượng caffeine, gallic acid và các catechin được xác định theo phương pháp ISO 14502-2-2005. Theo đó, mẫu chè khô được trích ly như trong phương pháp ISO 14502-1-2005. Sau đó, dịch chiết được pha loãng 5 lần và được lọc qua màng có kích thước lỗ 0,45 µm.

Phương pháp chạy HPLC: Hệ HPLC (SHIMADZU Solutions for Science) được trang bị gồm: Bộ phận bài khí (DGU-20A3-LC-10Ai), cột Phenomenex Luna Phenyl (250 x 4,6 mm), detector UV (SPD-20A) và phần mềm phân tích tích hợp (LC Solution).

- Pha động A: 6% (v/v) acetonitrile, 2% (v/v) acetic acid và EDTA 20 µg/ml.

- Pha động B: 70% (v/v) acetonitrile, 2% (v/v) acetic acid và EDTA 20 µg/ml.

- Điều kiện chạy:

Thời gian (phút)	Phase A (%)	Phase B (%)
0,01	100	0
10	100	0
25	68	32
35	68	32
35,09	100	0
45	100	0

Ghi chú: hàm lượng catechin tổng số được tính bằng tổng 5 catechin chính: EGCG, ECG, EGC, C, EC (ISO 14502-2-2005)

- + Nhiệt độ cột: $35^{\circ}\text{C} \pm 0,05$
- + Tốc độ dòng: 1 ml/phút.
- + Bước sóng phát hiện: 278 nm
- + Thể tích bơm mẫu: 20 μl
- Gradient programme

2.2.3. Xác định hoạt tính kháng oxi hóa

Hoạt tính kháng oxi hóa của dịch chiết chè được xác định bằng khả năng quét gốc tự do DPPH (DPPH test), được nhắc lại 3 lần, theo phương pháp được mô tả bởi Chan *et al.* (2007) nhưng có chút thay đổi nhỏ. Một cách vắn tắt, mẫu chè được chiết theo phương pháp ISO 14502-1-2005 sau đó được pha loãng 1.000 lần với nước cất hai lần. Trong phép đo quang phổ, 2 ml DPPH (5,9 mg/ml methanol) được cho vào 1 ml dịch chè pha loãng, nước cất được sử dụng làm đối chứng thay cho dịch chiết. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được lắc và để 30 phút trong bóng tối ở nhiệt độ phòng trước khi được đo ở bước sóng 517 nm. Hoạt tính kháng oxi hóa của chất chiết chè được thể hiện bằng phần trăm quét gốc tự do DPPH và được xác định bằng công thức:

$$AA (\%) = [(A_{\text{control}} - A_{\text{sample}}) \times 100] / A_{\text{control}}$$

Trong đó:

AA (%): tỉ lệ phần trăm quét gốc DPPH

A_{control} : Mật độ quang của mẫu đối chứng

A_{sample} : Mật độ quang của mẫu chè

2.2.4. Xử lý số liệu

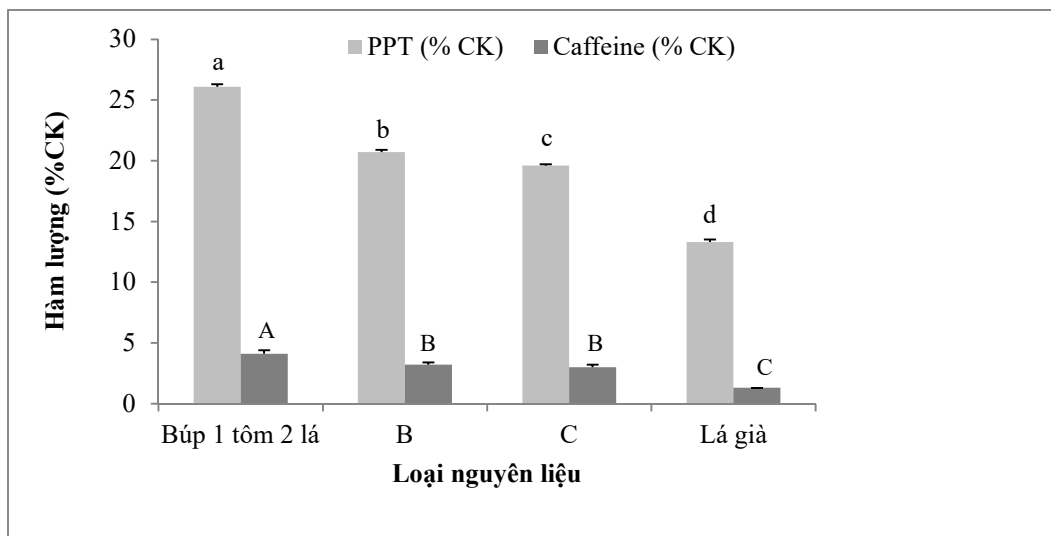
Kết quả được thể hiện là trung bình của 3 lần nhắc lại. Phân tích phương sai 1 yếu tố (one-way ANOVA procedure) được tiến hành bằng phần mềm SAS 9.1. Sự khác nhau giữa các trung bình được xác định theo chuẩn Fisher's Least Significant Difference test.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hàm lượng polyphenol tổng số, caffeine trong các loại nguyên liệu của giống chè Shan

Polyphenol với thành phần chính là các catechin đã được chứng minh chịu trách nhiệm chính cho đặc tính sinh học cũng như tính chất dược lý của nước chè pha (Mendel, 2007). Bên cạnh đó, Vũ Thị Thư và cs. (2001) cũng chỉ ra rằng, các hợp chất này quyết định chính đến vị của các loại chè và là cơ chất của quá trình lên men trong chế biến chè đen và chè bán lên men. Ngoài polyphenol, caffeine - một alkaloid chủ yếu có tác dụng kích thích thần kinh trung ương, tăng cường hoạt động của tim và sự lưu thông của máu cũng đóng vai trò không nhỏ trong tính chất dược lý của chè (Nguyễn Duy Thịnh, 2004). Phân tích hai thành phần này của nguyên liệu giống chè Shan chúng tôi thu được kết quả trong hình 2.

Kết quả chỉ ra rằng, hàm lượng polyphenol tổng số thay đổi tùy theo độ non già của nguyên liệu, nguyên liệu càng non thì hàm lượng của chúng càng cao và ngược lại. Cụ thể, hàm lượng này trong búp 1 tôm 2 lá non, loại B, loại C và lá già đạt 26,1%, 20,7%, 19,6% và 13,3% CK tương ứng. Cùng phân tích chỉ tiêu này, Giang Trung Khoa và cs. (2013) đã chỉ ra rằng, hàm lượng polyphenol trong búp non, loại B, loại C của giống chè Trung du (giống có diện tích lớn nhất hiện nay ở Việt Nam) đạt là 21,73%, 18,62% và 16,25% CK tương ứng. Như vậy, giống Shan thể hiện tiềm năng lớn trong việc khai thác các hợp chất có hoạt tính sinh học cao (polyphenol) trong chè và có thể hoạt tính kháng oxi hóa, kháng khuẩn của nó cũng cao hơn giống chè Trung du.



Hình 2. Hàm lượng polyphenol tổng số và caffeine trong các loại nguyên liệu giống chè Shan

Ghi chú: Nguyên liệu B (15% bánh tẻ), nguyên liệu C (25% bánh tẻ), lá già (lá 5, 6, 7 của cành chè); PPT: polyphenol tổng số; Trong cùng chỉ tiêu, các giá trị biểu diễn theo cột có chữ ở đỉnh (a, b, c hoặc A, B, C) khác nhau là khác nhau có nghĩa ở mức ý nghĩa 5%.

Theo Nguyễn Duy Thịnh (2004), sự tổng hợp polyphenol trong lá chè phụ thuộc rất lớn vào cường độ chiếu sáng, cường độ chiếu sáng càng lớn thì hàm lượng polyphenol trong lá chè càng cao và ngược lại. Điều này giải thích vì sao các lá chè già lại có hàm lượng polyphenol thấp hơn các lá chè non/nguyên liệu non vì chúng nhận được ít ánh sáng hơn. Mặt khác, kết quả của chúng tôi cũng chỉ ra rằng, các loại nguyên liệu thường được sử dụng trong công nghiệp chế biến chè (loại B, C) có hàm lượng polyphenol thấp hơn không nhiều so với nguyên liệu thu hái tinh (búp 1 tôm 2 lá). Ngoài ra, các lá chè già bị bỏ đi trong công nghiệp chế biến cũng có thể là nguồn nguyên liệu đầy tiềm năng trong việc khai thác các hợp chất polyphenol. Cụ thể, hàm lượng này trong các lá già vẫn chiếm tới 50,9% so với nguyên liệu thu hái tinh - búp 1 tôm 2 lá non.

Liên quan đến hàm lượng caffeine chúng tôi nhận thấy, tùy theo độ non già của nguyên liệu, chúng dao động từ 1,3% CK đến 4,1% CK. Kết quả này là khá phù hợp với dữ liệu của Nguyễn Duy Thịnh (2004), tác giả cho biết, hàm lượng này trong chè tươi dao động từ 2 - 5% CK tùy theo giống và độ non già của nguyên liệu.

3.2. Hàm lượng axit gallic và catechin trong các loại nguyên liệu giống chè Shan

Các hợp chất catechin thuộc nhóm flavanol và là thành phần chính của polyphenol chè (Lin *et al.*, 2003). Các đặc tính được lý như khả năng phòng chống ung thư, béo phì, tiểu đường type II..., khả năng kháng oxi hóa, kháng khuẩn của nước chè pha phần lớn do các catechin trong chè quyết định (Mendel, 2007). Phân tích hàm lượng axit gallic và 5 hợp chất catechin chính trong nguyên liệu giống chè nghiên cứu, chúng tôi thu được kết quả ở bảng 1.

Kết quả chỉ ra rằng, EGCG, EGC và ECG là các catechin chính trong thành phần flavanol của giống chè Shan. Về hàm lượng của từng cấu tử catechin chúng tôi nhận thấy:

EGCG: Đây là cấu tử catechin chính, hàm lượng EGCG dao động từ 2,57% CK (lá già) đến 9,55% CK (búp 1 tôm 2 lá). Tồn tại sự khác biệt đáng kể về hàm lượng EGCG giữa các loại nguyên liệu, nguyên liệu càng non thì hàm lượng này càng cao và ngược lại. Trong nguyên liệu loại B, C và các lá già, hàm lượng này đạt 74,5%, 58,7% và 26,9% tương ứng so với hàm lượng của nó trong nguyên liệu thu hái tinh (búp 1 tôm 2 lá).

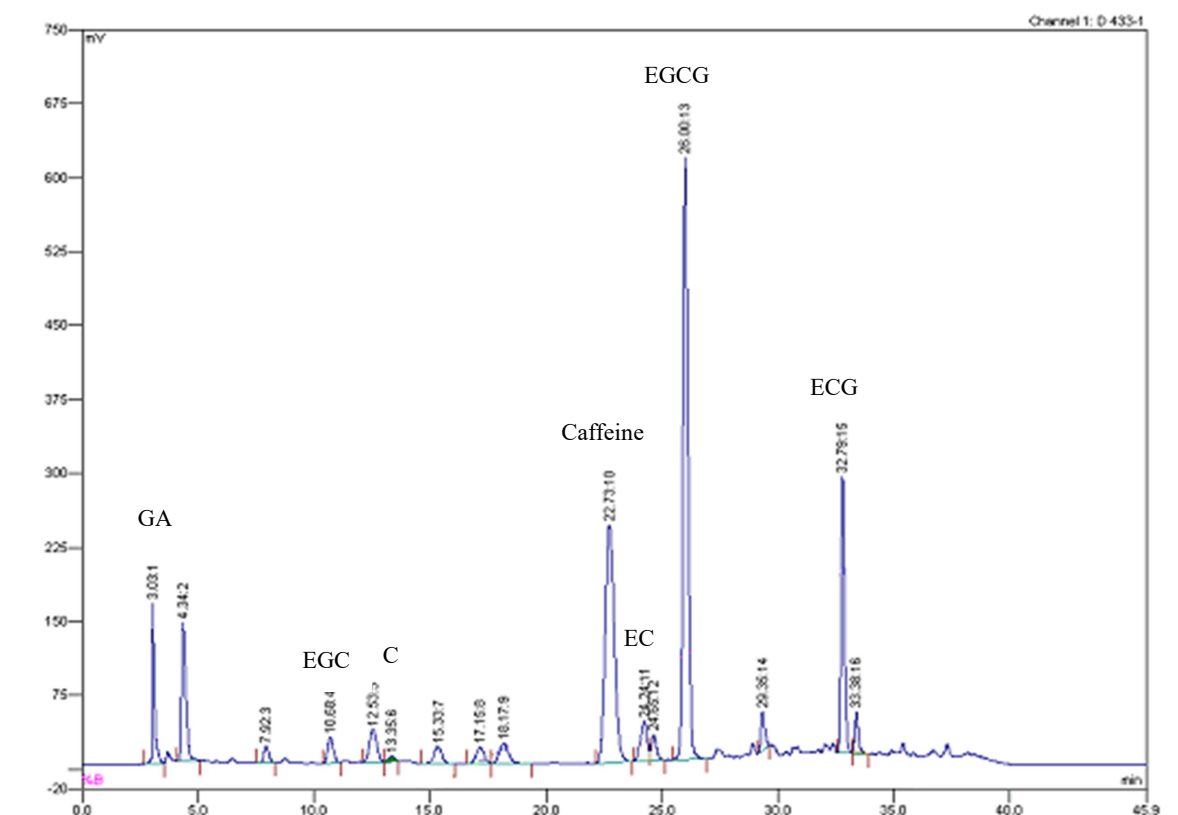
Khi nghiên cứu về hàm lượng các catechin trong giống chè mới TTE12 Đài Loan, Chen *et al.* (2003) đã chỉ ra rằng, hàm lượng EGCG trong lá thứ 7 vào khoảng 10,5 mg/g lá khô và vào khoảng 21 mg/g trong lá 2, 29,4 mg/g trong bộ phận tôm non. Như vậy, hàm lượng EGCG trong chè Shan cao hơn rất nhiều so với nguyên liệu giống TTE12, thậm chí cả với lá chè già. Tuy nhiên, nó chỉ tương đương với mẫu chè xanh thương mại được tiêu thụ tại Mỹ. Cụ thể, theo nghiên cứu của Fernandez *et al.* (2002), hàm lượng EGCG trong 13 mẫu chè xanh

thương mại (có nguồn gốc ở Trung Quốc, Nhật bản) được tiêu thụ tại Mỹ có hàm lượng này dao động từ 5,7 - 10,2% CK. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, EGCG là thành phần quan trọng nhất của catechin chè. Nó không chỉ chiếm hàm lượng cao trong nước chè pha mà hoạt tính kháng oxi hóa, kháng khuẩn của nó cũng cao hơn so với các catechin khác (Katalinic *et al.*, 2006; Zhang and Charles, 2004). Điều này cho thấy, tiềm năng sinh học của chè Shan Việt Nam hoàn toàn có thể so sánh được với các giống chè khác trên thế giới.

Bảng 1. Hàm lượng catechin và gallic acid trong các loại nguyên liệu giống chè Shan

Loại NL	GA (%CK)	Hàm lượng các hợp chất catechin (% CK)					
		C	EGC	EC	EGCG	ECG	CT
1 tôm 2 lá	0,89±0,07	0,27±0,02	4,99±0,31	2,56±0,16	9,55±0,61	4,33±0,28	21,54±1,4
B	0,58±0,04	0,20±0,01	5,43±0,20	2,94±0,09	7,11±0,27	3,73±0,15	19,42±0,7
C	0,56±0,01	0,21±0,02	4,54±0,20	3,01±0,33	5,61±0,32	3,26±0,14	16,64±0,4
Lá già	0,07±0,01	0,10±0,01	4,17±0,01	1,73±0,02	2,57±0,01	1,06±0,02	9,63±0,1

Ghi chú: Nguyên liệu B: 15% bánh tẻ, nguyên liệu C: 25% bánh tẻ, lá già: lá 5, 6, 7 của cành chè, GA: gallic acid, C: catechin, EGC: epigallocatechin, EC: epicatechin, EGCG: epigallocatechingallate, ECG: epicatechingallate, CT: catechin tổng số.



Hình 3. Sắc ký đồ thành phần catechin và caffeine của dịch chiết giống chè Shan

EGC và ECG: Đây là hai thành phần catechin có hàm lượng lớn đứng thứ 2, chỉ sau EGCG. Nhìn chung, hàm lượng EGC có phần nhỉnh hơn ECG đối với giống chè này. Cụ thể, hàm lượng EGC dao động từ 4,17 - 5,43% CK trong khi nó chỉ là 1,06 - 4,33% CK đối với ECG. Về ảnh hưởng của loại nguyên liệu chúng tôi nhận thấy nguyên liệu càng non thì hàm lượng ECG càng cao trong khi với EGC hàm lượng của nó lại đạt cao nhất trong nguyên liệu loại B. Quy luật này là khá phù hợp với nghiên cứu của Chen *et al.* (2003). Các tác giả chỉ ra rằng, sự tổng hợp EGC trong các lá già lớn hơn trong lá non, và xu hướng này là ngược lại với thành phần ECG. Xét về hàm lượng ECG, kết quả của chúng tôi cũng khá phù hợp với nghiên cứu của Fernandez *et al.* (2002) với giá trị biến động từ 0,8% CK đến 3,6% CK, tùy loại và nguồn gốc xuất xứ của chè.

EC và C: Epicatechin (EC) và catechin (C) là 2 thành phần có hàm lượng thấp nhất trong các catechin khảo sát. Cụ thể, hàm lượng của chúng dao động từ 1,73 - 3,01% CK và từ 0,10 - 0,27% CK tương ứng. Về ảnh hưởng của loại nguyên liệu, nhìn chung nguyên liệu càng non thì hàm lượng C càng cao trong khi nguyên liệu loại B, C (thường được sử dụng trong công nghiệp chế biến) lại có hàm lượng EC cao nhất. Lin *et al.* (1996) đã phân tích thành phần EC và C trong 10 giống chè Trung Quốc được trồng ở Đài Loan, các tác giả cho biết, hàm lượng trung bình của chúng chỉ là $0,33\% \pm 0,04$ và $0,13\% \pm 0,02$ khối lượng mẫu tương ứng (mẫu có độ ẩm $10,7\% \pm 1,2$). Như vậy, giống chè Shan có hàm lượng các thành phần này cao hơn khá nhiều so với các giống chè Trung Quốc.

Catechin tổng số: Theo ISO 14502-2-2005, hàm lượng catechin tổng số được tính bằng tổng 5 loại catechin là EGCG, ECG, EGC, EC và C (các loại khác có thể có hoặc không và có hàm lượng rất ít tùy theo giống chè). Kết quả phân tích của chúng tôi chỉ ra rằng, hàm lượng này thay đổi khá lớn tùy theo độ non già của nguyên liệu. Cụ thể trong búp non 1 tôm 2 lá, hàm lượng này đạt tới 21,54% CK trong khi với nguyên liệu loại B, C và lá già nó chỉ đạt 19,42% CK, 16,64% CK và 9,63% CK tương ứng. Giang

Trung Khoa và cs. (2013) đã phân tích thành phần catechin trong giống chè Trung du. Các tác giả chỉ ra rằng, hàm lượng này dao động từ 10,8% CK đến 15,9% CK tùy độ non già của nguyên liệu. Như vậy, hàm lượng catechin tổng số trong chè Shan cao hơn khá nhiều so với giống Trung du và do vậy có thể sẽ có hoạt tính sinh học lớn hơn.

Axit gallic: Axit gallic đã được chỉ ra có hoạt tính kháng oxi hóa khá mạnh và cũng góp phần trong hoạt tính sinh học chung của nước chè pha. Khảo sát thành phần này chúng tôi nhận thấy, hàm lượng GA dao động từ 0,07 - 0,89% CK. Kết quả này cho thấy, GA của chè Shan Việt Nam cao hơn rất nhiều so với các mẫu chè xanh thương mại được phân tích bởi Fernandez *et al.* (2002), các tác giả cho biết hàm lượng này chỉ dao động trong khoảng từ 0,004 - 0,16% CK tùy nguồn gốc xuất xứ của chè.

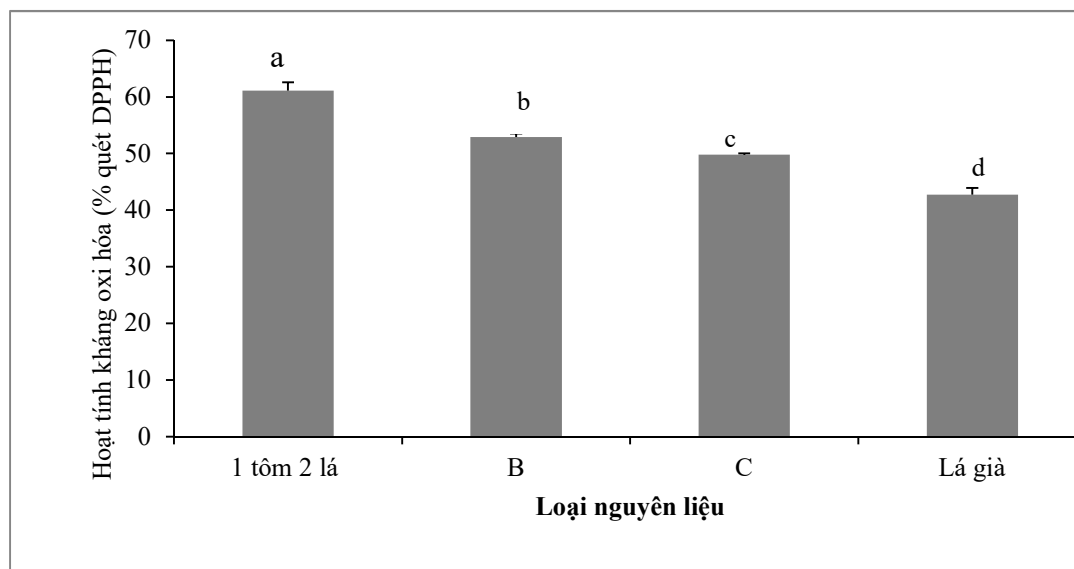
3.3. Hoạt tính kháng oxi hóa của nguyên liệu giống chè Shan

Kháng oxi hóa là một trong các đặc tính sinh học quan trọng nhất của polyphenol/dịch chiết chè. Khả năng này cũng gắn liền với tiềm năng ích lợi của polyphenol chè với sức khỏe con người. Bên cạnh đó, cũng nhờ đặc tính này cùng với khả năng kháng khuẩn mà chất chiết chè có tiềm năng trong bảo quản nông sản, thực phẩm (Kumudavally *et al.*, 2008; Martin-Diana *et al.*, 2008; Mitsumoto *et al.*, 2005). Kết quả đánh giá hoạt tính này thông qua khả năng (%) quét gốc tự do DPPH được trình bày trong hình 4.

Chúng tôi nhận thấy rằng, khả năng quét gốc tự do DPPH là rất cao đối với cả 4 loại nguyên liệu nghiên cứu, ngay cả khi dịch chiết chè ở tỷ lệ chiết rất thấp (20 μ g chè /mL). Tuy nhiên hoạt tính này thay đổi nhiều theo độ non già của nguyên liệu. Thực vậy, khả năng quét gốc tự do DPPH chỉ đạt 42,7% trong lá chè già nhưng lên tới 61,1% trong búp 1 tôm 2 lá. Điều này có thể liên quan chủ yếu đến hàm lượng polyphenol và catechin trong các loại nguyên liệu khác nhau. Nguyên liệu có hàm lượng polyphenol và catechin càng cao thì hoạt tính kháng oxi hóa càng lớn. Để làm rõ hơn vấn đề này chúng tôi đã phân tích mối tương quan giữa

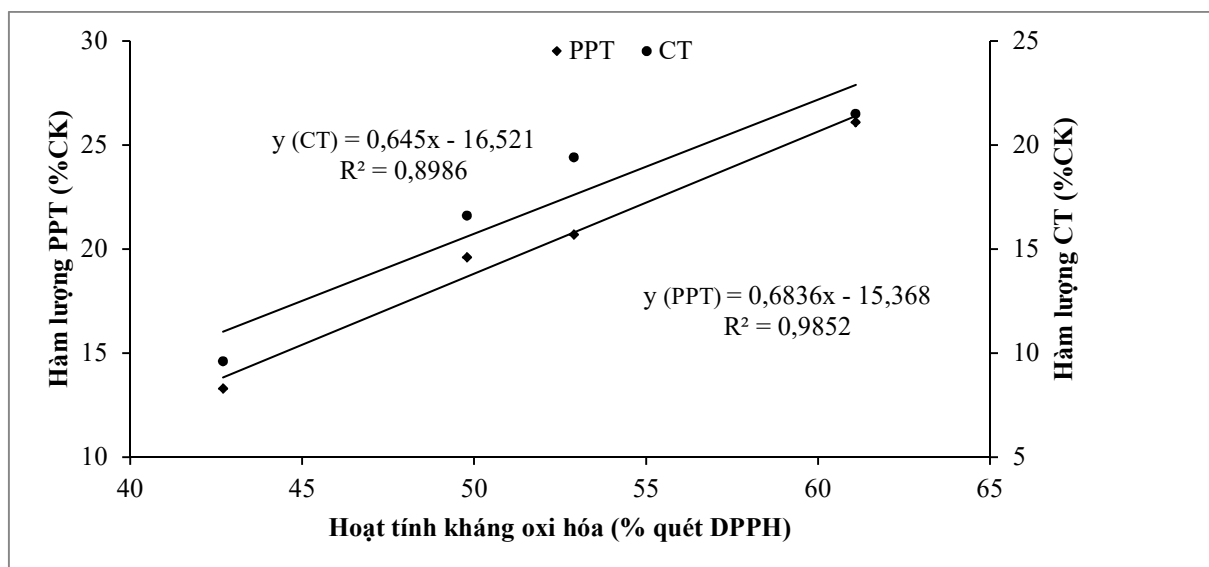
hàm lượng polyphenol và catechin tổng số trong các loại nguyên liệu đến hoạt tính kháng oxy hóa của chúng (Hình 5). Kết quả chỉ ra rằng, tồn tại mối tương quan rất chặt giữa các thành phần này với hoạt tính kháng oxy hóa dịch chiết chè. Hệ số tương quan (r^2) đạt 0,9852 với polyphenol

và đạt 0,8986 với catechin tổng số. Kết quả của chúng tôi khá tương đồng với nghiên cứu của Anesini *et al.* (2008). Các tác giả cho biết, tồn tại mối tương quan chặt giữa hoạt tính chống oxy hóa và hàm lượng polyphenol tổng số của dịch chiết chè, với hệ số tương quan $r^2 = 0,9141$.



Hình 4. Hoạt tính kháng oxy hóa của các loại nguyên liệu giống chè Shan

Ghi chú: Nguyên liệu B: 15% bánh tẻ, nguyên liệu C: 25% bánh tẻ, lá già: lá 5, 6, 7 của cành chè, các giá trị biểu diễn theo cột có chữ ở đỉnh (a, b, c) khác nhau là khác nhau có nghĩa ở mức ý nghĩa 5%.



Hình 5. Quan hệ giữa hàm lượng polyphenol tổng số, catechin tổng số với hoạt tính kháng oxy hóa trong giống chè Shan

Ghi chú: PPT: polyphenol tổng số, CT: catechin tổng số

4. KẾT LUẬN

Trong giống chè Shan, hàm lượng polyphenol tổng số, catechin tổng số cũng như caffeine và axit gallic thay đổi theo độ non già của nguyên liệu. Nguyên liệu càng non hàm lượng của chúng càng cao và ngược lại. Trong 4 loại nguyên liệu khảo sát, polyphenol dao động từ 13,2 - 26,1% CK, catechin tổng số dao động từ 9,63 - 21,54% CK, caffeine từ 1,3 - 4,1% CK và axit gallic từ 0,07 - 0,89% CK. Trong các hợp chất catechin, hàm lượng EGCG > EGC > ECG > EC > C.

Hoạt tính kháng oxy hóa của búp 1 tôm 2 lá > nguyên liệu loại B > nguyên liệu loại C > lá già. Tồn tại mối tương quan chặt giữa hàm lượng polyphenol và catechin tổng số với hoạt tính kháng oxy hóa của dịch chiết chè.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Giang Trung Khoa, Nguyễn Thanh Hải, Ngô Xuân Mạnh, Nguyễn Thị Bích Thủy, Phạm Đức Nghĩa, Nguyễn Thị Oanh, Phan Thu Hương, P. Duez (2013). Ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu đến thành phần hóa học cơ bản của giống chè Trung du (*Camellia sinensis* var. *sinensis*). Tạp chí Khoa học và Phát triển, 11(3): 373-379.

TCVN 2843-79. Đọt chè tươi - Yêu cầu kỹ thuật.

Nguyễn Duy Thịnh (2004). Giáo trình công nghệ chế biến chè. Đại học Bách Khoa Hà Nội. Tr. 9-23

Vũ Thị Thư, Lê Doãn Diên, Nguyễn Thị Gấm, Giang Trung Khoa (2001). Các hợp chất có trong chè và một số phương pháp phân tích thông dụng trong sản xuất chè ở Việt Nam. Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội. Tr. 15-17.

Trung tâm CN & PTCN chế biến chè - Hiệp hội chè Việt Nam (2009). Điều tra hiện trạng sản xuất, chế biến chè và đề xuất các giải pháp phát triển giai đoạn 2011-2020 và định hướng 2030. Hà Nội.

Anesini, C., Graciela, E. F., Filip, R. (2008). Total polyphenol content and antioxidant capacity of commercially available tea (*Camellia sinensis*) in Argentina, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56: 9225-9229.

Chan, E.W.C., Lim, Y.Y., Chew, Y.L. (2007). Antioxidant activity of *Camellia sinensis* leaves and tea from a lowland plantation in Malaysia, Food Chemistry, 102: 1214-1222.

Chang, C.J., Chiu, K-L., Chen, Y-L., Chang, C-Y. (2000). Separation of catechins from green tea using carbon dioxide extraction. Food Chemistry, 68: 109-113.

Chen, C-N., Liang, C-M., Lai, J-R., Tsai, Y-J., Tsay, J-S., Lin J-K. (2003). Capillary electrophoretic determination of theanine, caffeine, and catechins

in fresh tea leaves and oolong tea and their effects on rat neurosphere adhesion and migration. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51: 7495-7503.

Fan, W., Chi, Y. and Zhang, S. (2008). The use of a tea polyphenol dip to extend the shelf life of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) during storage in ice. Food Chemistry, 108: 148-153.

Fernandez, P. L., Pablos, F., Martin, M. J. and Gonzalez, A. G. (2002). Study of catechin and xanthine tea profiles as geographical tracers. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50: 1833-1839.

Graham, H. N. (1992). Green tea composition, consumption, and polyphenol chemistry. Preventive Medicine, 21: 334-350.

ISO 14502-1-2005: Determination of substances characteristic of green and black tea - Part 1: Content of total polyphenols in tea - Colorimetric method using Folin Ciocalteu reagent.

ISO 14502-2-2005: Determination of substances characteristic of green and black tea - Part 2: Content of catechins in green tea - Method using high-performance liquid chromatography.

Katalinic, V., Milos, M., Kulisic, T., and Jukic, M. (2006). Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols. Food Chemistry, 94(4): 550-557.

Kumudavally, K.V., Phanindrakumar, H. S., Tabassum, A., Radhakrishna, K., Bawa, A. S. (2008). Green tea - A potential preservative for extending the shelf life of fresh mutton at ambient temperature ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Food Chemistry, 107: 426-433.

Lin, J-K. and Lin-Shiau, S-Y. (2006). Mechanisms of hypolipidemic and anti-obesity effects of tea and tea polyphenols. Molecular Nutrition and Food Research, 50: 211-217.

Lin, Y-L., Juan, I-M., Chen, Y-L., Liang, Y-C. and Lin, J-K. (1996). Composition of polyphenols in fresh tea leaves and associations of their oxygen-radical-absorbing capacity with antiproliferative actions in fibroblast cells. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44: 1387-1394.

Lin, Y-S., Tsai, Y-J., Tsay, J-S., Lin J-K. (2003). Factors affecting the levels of tea polyphenols and caffeine in tea leaves. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51: 1864-1873.

Malheiro, R., S., Casal, H., Lamas, A. Bento, J., Pereira, A. (2012). Can tea extracts protect extra virgin olive oil from oxidation during microwave heating?. Food research international, 48: 148-154.

Martín-Diana, A.B., Daniel - Rico, D. and Barry-Ryan C. (2008). Green tea extract as a natural antioxidant to extend the shelf-life of fresh-cut

- lettuce. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9: 593-603.
- Mendel, F. (2007). Overview of antibacterial, antitoxin, antiviral, and antifungal activities of tea flavonoids and teas. *Molecular Nutrition and Food Research*, 51: 116-134.
- Mitumoto, M., O'Grady, M. N., Kerry, J. P., Buckley, D. J. (2005). Addition of tea catechins and vitamin C on sensory evaluation, colour and lipid stability during chilled storage in cooked or raw beef and chicken patties. *Meat Science*, 69: 773-779.
- Nanjo, F., Goto, K., Seto, R., Suzuki, M., Sakai, M., Hara, Y. (1996). Scavenging effects of tea catechins and their derivatives on DPPH. *Free Radical Biology & Medicine*, 11(6): 895-902.
- Osada, K., Takahashi, M., Hoshina, S., Nakamura, M., Nakamura, S., Sugano, M. (2001). Tea catechins inhibit cholesterol oxidation accompanying oxidation of low density lipoprotein in vitro. *Biochemistry and Physiology Part C*, 128: 153-164.
- Yang, C. S., Sang, S., Lambert, J. D., Hou, Z., Ju, J. and Lu, G. (2006). Possible mechanisms of the cancer-preventive activities of green tea. *Molecular Nutrition and Food Research*, 50: 170-175.
- Zhang, Y. and Charles, O. R. (2004). Evaluation of epigallocatechin gallate and related plant polyphenols as inhibitors of the FabG and FabI reductases of bacterial type II fatty-acid synthase. *The journal of Biological chemistry*, 279(30): 30994-31001.