

# NGHIÊN CỨU, ĐÁNH GIÁ TỒN DƯ MỘT SỐ HÓA CHẤT ĐỘC HẠI VÀ KHÁNG SINH TRONG MẬT ONG TẠI MỘT SỐ TỈNH PHÍA NAM

**Bùi Thị Phương Hòa và Chử Văn Tuất**

*Trung tâm Kiểm tra vệ sinh thú y TUV*

## TÓM TẮT

Điều tra về tình hình sản xuất mật ong của 72 trại ong ở một số tỉnh phía Nam (Đồng Nai, Gia Lai, Bình Phước, Lâm Đồng, Bình Dương và Đaklak) trong thời gian từ 2007- 2010, đồng thời mẫu mật ong được thu thập tại các trại chăn nuôi ong để phân tích một số hóa chất độc hại và kháng sinh trong mật ong. Sử dụng kỹ thuật quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS để phân tích kim loại nặng; kỹ thuật sắc ký khí khối phổ (GC/MS) để phân tích dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật; kỹ thuật ELISA, kỹ thuật sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và phương pháp sắc ký lỏng khối phổ (LC/MS) để xác định dư lượng kháng sinh. Kết quả nghiên cứu cho thấy:

- Dư lượng Pb tìm thấy trong mật ong dao động trong khoảng 0,154 - 0,167 mg/kg; Cd : 0,014 - 0,018 mg/kg; Hg : 0,013 - 0,018 mg/kg; As : 0,003 - 0,004 mg/kg. Dư lượng Pb, Cd, Hg, As giữa các năm nghiên cứu không có sự sai khác nhiều. Kết quả này chứng tỏ môi trường sản xuất mật ong đã có dấu hiệu ô nhiễm nhẹ về kim loại nặng.

- Không phát hiện thấy dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật thuộc nhóm Carbamat; nhóm clo hữu cơ chỉ phát hiện trong năm 2007 và 2008; nhóm photpho hữu cơ thấy trong tất cả các năm nghiên cứu và phát hiện thấy chất chlorpyrifos và coumaphos. Nguy cơ ô nhiễm dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong mật ong đã có xu hướng gia tăng theo thời gian.

- Đã phát hiện thấy nhiều loại kháng sinh trong nhóm B1 như enrofloxacin, tylosin, streptomycine, sulphadiazine, tetracyclines. Đặc biệt đã phát hiện thấy dư lượng chloramphenicol (nhóm chất cấm, A6) vào năm 2007 và 2008, tuy nhiên những năm tiếp theo không còn phát hiện nữa. Tỷ lệ mẫu mật ong bị ô nhiễm kháng sinh giảm dần theo thời gian nghiên cứu nhưng người chăn nuôi ong vẫn còn lạm dụng kháng sinh trong phòng và trị bệnh cho ong.

*Từ khóa:* Mật ong, Kim loại nặng, Hóa chất bảo vệ thực vật, Kháng sinh, Chất tồn dư., Nam Việt Nam

## **Study and evaluation of toxic chemicals and antibiotics in honey in some southern provinces**

*Bui Thi Phuong Hoa and Chu Van Tuat*

### SUMMARY

Investigation on the honey production of 72 bee farms in some southern provinces of Vietnam ( Dong Nai, Gia Lai, Binh Phuoc, Lam Dong, Binh Duong and Daklak) during 2003 and 2007- 2010 years, and honey samples collected at the bee farms to analyze the toxic chemicals and antibiotics in honey. Using techniques of atomic absorption spectroscopy (AAS) for analysis of heavy metals, of gas chromatography - mass spectrometry (GC/MS) to analyze the chemical residues of

plant protection chemicals; of ELISA, high performance liquid chromatography (HPLC) and liquid chromatography mass spectrometry (LC/MS ) to analyze antibiotics. Study results showed that:

- It was found that residues of heavy metals in honey in all study years. This result demonstrated the honey production environment has signs of light pollution on heavy metals.

- Not found plant protection chemical residues of carbamat group; organochlorine group found only in 2007 and 2008; phosphorus organic group found in all study years. So, having light pollution signs on heavy metals in the environment for honey production; The danger of plant protection chemical residues contamination in honey tends to increase over time.

- Some antibiotics have been found such as enrofloxacin, tylosin, streptomycine, sulphadiazine, tetracyclines. Especially chloramphenicol residue (banned group, A6) was found in 2007 and 2008 but no found in the following years. Trend of honey contaminated with antibiotics has already decreased but bee farmers have still overused antibiotics in the prevention and treatment for bees.

*Key words:* Honey, Heavy metals, Plant protection chemicals, Antibiotics, Residues, Southern Vietnam

## **I. ĐẶT VẤN ĐỀ**

Ở Việt Nam nghề nuôi ong mật đã thực sự trở thành một ngành sản xuất hàng hóa, mang lại nhiều lợi ích về mặt kinh tế và xã hội. Tuy nhiên để ngành ong Việt Nam phát triển bền vững, đáp ứng được các yêu cầu của thị trường đang đặt ra, thì việc kiểm tra, kiểm soát chất lượng sản phẩm và nhất là việc tìm ra các giải pháp nhằm ngăn ngừa dư lượng hóa chất độc hại, kháng sinh trong sản phẩm đang là một trong những yêu cầu cấp thiết nhất hiện nay của ngành ong mật.

Các tỉnh phía Nam là vùng nuôi ong tạo ra các sản phẩm mật ong được ưa chuộng cho tiêu dùng trong nước và đặc biệt cho xuất khẩu. Vì vậy, *Nghiên cứu, đánh giá tồn dư một số hóa chất độc hại và kháng sinh trong mật ong tại một số tỉnh phía Nam* rất có ý nghĩa khoa học và thực tiễn sản xuất.

## **II. NỘI DUNG, NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **2.1. Nội dung nghiên cứu**

- Nghiên cứu điều tra về tình hình sản xuất mật ong tại một số tỉnh phía Nam (Đồng Nai, Gia Lai, Bình Phước, Lâm Đồng, Bình Dương, Daklak.) từ 2007-2010. Có một số số liệu năm 2003 để so sánh.,

- Nghiên cứu phân tích sự tồn dư của một số kim loại nặng, thuốc bảo vệ thực vật và kháng sinh trong mật ong .

### **2.2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu**

#### **2.2.1. Nguyên liệu :**

- Phiếu điều tra về tình hình sản xuất mật ong trên địa bàn các tỉnh trên.  
- Mẫu mật ong gồm mẫu ở cơ sở chăn nuôi ong thu thập trên địa bàn nghiên cứu..

### 2.3. Phương pháp nghiên cứu

- Sử dụng phiếu điều tra được thiết kế sẵn để thu thập số liệu về nuôi ong và sản xuất, kinh doanh mật ong tại các tỉnh nghiên cứu

- Phương pháp lấy mẫu mật ong theo TCVN 5261-90. Số mẫu phân tích phân bổ theo các năm và nhóm chỉ tiêu phân tích theo bảng 1.

**Bảng 1. Phân bổ số mẫu phân tích theo các năm và nhóm chỉ tiêu phân tích**

Năm	Số mẫu phân tích	Số mẫu phân tích kim loại nặng	Số mẫu phân tích dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật	Số mẫu phân tích dư lượng kháng sinh
2007	28	28	28	28
2008	55	55	55	55
2009	60	60	60	60
2010	60	60	60	60

- Nghiên cứu xác định các hóa chất độc hại kim loại nặng bằng kỹ thuật quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS; xác định các hóa chất bảo vệ thực vật bằng kỹ thuật sắc ký khí khối phổ GC/MS; xác định dư lượng kháng sinh bằng kỹ thuật ELISA, khẳng định và định lượng bằng kỹ thuật sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và phương pháp sắc ký lỏng khối phổ (LC/MS).

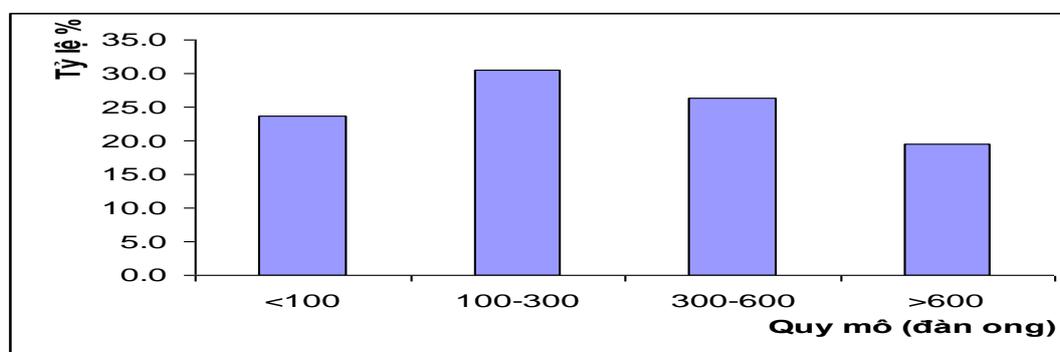
- Địa điểm phân tích mẫu: Phòng thí nghiệm của Trung tâm Kiểm tra vệ sinh thú y TU1 - Cục Thú y.

## III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### 3.1. Kết quả điều tra tình hình sản xuất mật ong

#### 3.1.1. Kết quả điều tra về quy mô trại nuôi ong ở một số tỉnh phía Nam

Điều tra về quy mô trại nuôi ong ở một số tỉnh phía Nam phân chia theo 4 mức độ khác nhau, gồm quy mô nhỏ hơn 100 đàn/trại ong; từ 100 đến 300 đàn/trại ong; từ 300 đến 600 đàn/trại ong) và trên 600 đàn/trại ong. Kết quả trình bày trong biểu đồ 1.



**Biểu đồ 1. Biểu diễn tỷ lệ của các quy mô trại ong**

Kết quả điều tra cho thấy: Trại ong có quy mô nhỏ hơn 100 đàn/trại ong, chiếm 23,61% tổng số trại được điều tra. Hầu hết ở những trại ong này là của những người mới bắt đầu nuôi ong hoặc của những người nuôi ong nghiệp dư. Số đông trong nhóm này là những người muốn lập trại ong, hoặc mua một số đàn ong về nuôi để học nghề hoặc nuôi như một thú tiêu khiển.

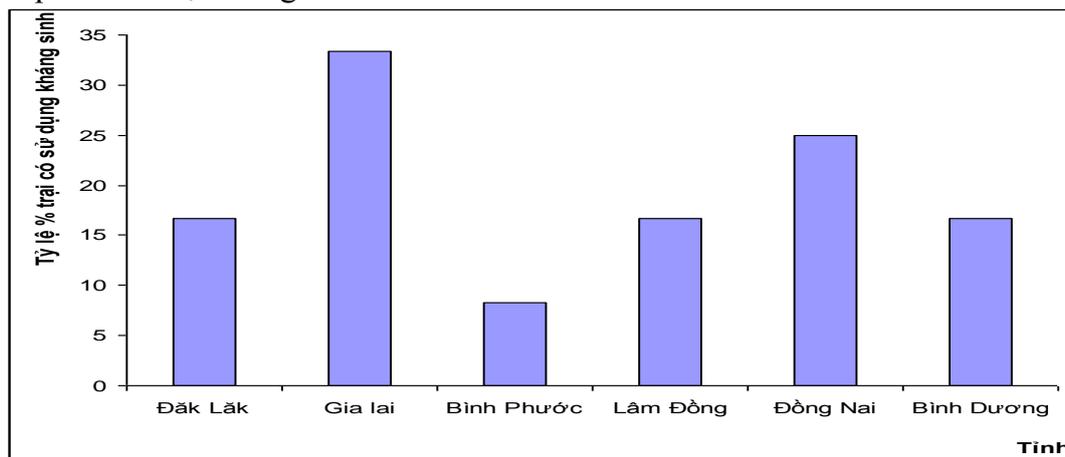
Trại ong có quy mô từ 100 đến 300 đàn/trại ong chiếm 30,56%, là những trại ong của những người đã có kinh nghiệm nuôi ong và đã chuyển sang nuôi ong chuyên nghiệp.

Trại ong có quy mô từ 300 đến 600 đàn/trại ong, chiếm 26,39%. Đây là trại ong của những người nuôi ong chuyên nghiệp, họ có trình độ kỹ thuật cao và đã tích lũy được nhiều kinh nghiệm trong quá trình chăn nuôi ong.

Trại ong có quy mô lớn, trên 600 đàn/trại, là của hầu hết những người nuôi ong vừa có kỹ thuật cao, vừa có kinh nghiệm và có vốn đầu tư lớn chiếm tỷ lệ 19,44%. Trong nhiều trại ong thuộc nhóm này đã thể hiện rõ sự chuyên sâu và đã áp dụng cơ giới vào quá trình sản xuất.

### 3.1.2. Kết quả điều tra tình hình sử dụng thuốc hóa dược, kháng sinh trong chăn nuôi ong.

Tiến hành khảo sát 72 trại nuôi ong thuộc địa bàn của 6 tỉnh trên, mỗi tỉnh 12 trại. Kết quả minh họa trong biểu đồ 2:



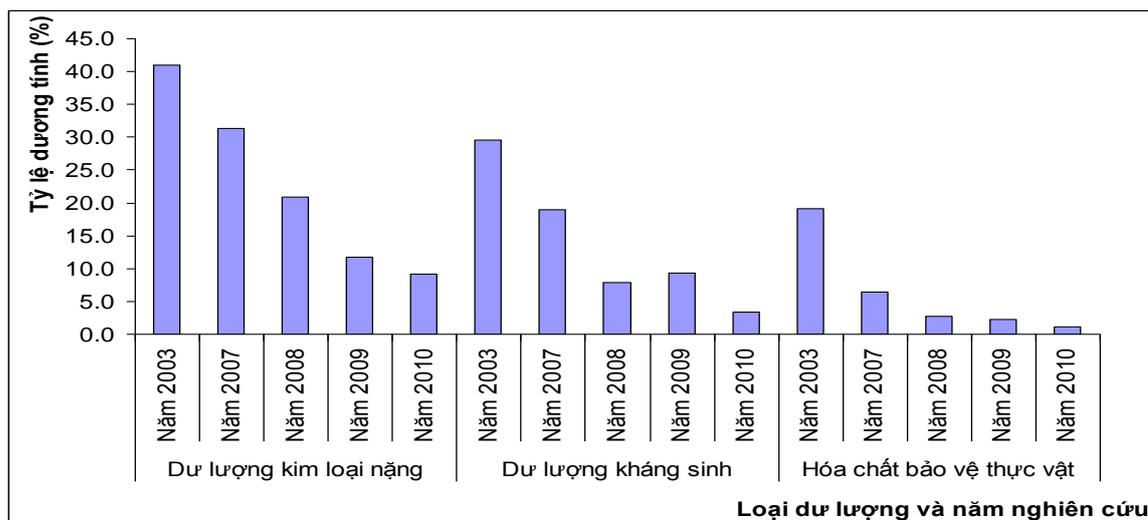
**Biểu đồ 2. Kết quả điều tra tình hình sử dụng kháng sinh trong chăn nuôi ong**

Kết quả điều tra trình bày trong bảng biểu đồ 2 đã chứng tỏ tất cả các tỉnh vẫn còn sử dụng kháng sinh trong chăn nuôi ong, trong đó tỉnh Gia Lai có tỷ lệ sử dụng kháng sinh là cao nhất (33,33 %). Đó là nguyên nhân chính đã làm cho các sản phẩm ong mật trong thời gian qua có chứa dư lượng kháng sinh.

### 3.2. Kết quả nghiên cứu sự tồn dư của kim loại nặng, dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật và kháng sinh trong mật ong.

#### 3.2.1. Đánh giá về sự ô nhiễm các chất độc hại của mật ong qua một số năm

Kết quả đánh giá sự tồn dư của kim loại nặng, dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật và kháng sinh trong mật ong được trình bày theo biểu đồ 3.



**Biểu đồ 3. Kết quả nghiên cứu về sự ô nhiễm từng loại chất tồn dư trong mật ong theo các năm**

- Biểu đồ 3 chỉ rõ: Đã phát hiện thấy dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật, kháng sinh và kim loại nặng trong tất cả các năm nghiên cứu. Theo kết quả này, tỷ lệ % mẫu phát hiện thấy dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật, kháng sinh và kim loại nặng trong năm 2003 là cao nhất. Những năm sau, tỷ lệ % mẫu phát hiện thấy các loại dư lượng này giảm dần.

### 3.3. Kết quả nghiên cứu sự tồn dư của kim loại nặng, dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật và kháng sinh trong mật ong

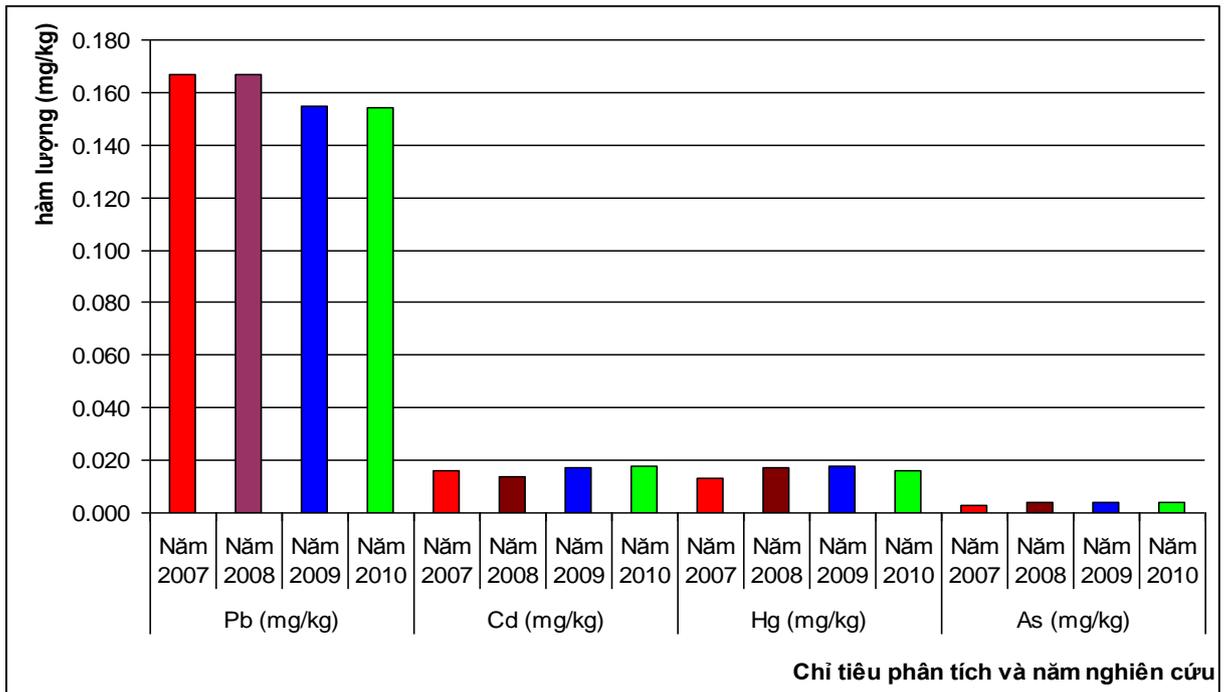
#### 3.3.1. Kết quả nghiên cứu tồn dư kim loại nặng

Kết quả được thể hiện ở bảng 2:

**Bảng 2. Kết quả nghiên cứu về dư lượng kim loại nặng (Pb, Cd, Hg, As) trong mật ong**

Năm	Hàm lượng (mg/kg)			
	Chì	Thủy ngân	Cadimi	Asen
2007	0,167±0,098	0,013±0,005	0,016±0,007	0,003± 0,001
2008	0,167±0,052	0,017±0,005	0,014±0,006	0,004± 0,002
2009	0,155±0,069	0,018±0,007	0,017±0,005	0,004± 0,001
2010	0,154±0,050	0,016±0,007	0,018± 0,007	0,004± 0,001

Dư lượng Pb tìm thấy trong mật ong dao động trong khoảng 0,154 - 0,167 mg/kg; Cd :0,014 - 0,018 mg/kg; Hg :0,013 - 0,018 mg/kg; As :0,003 - 0,004 mg/kg. Dư lượng Pb, Cd, Hg, As trong mật ong giữa các năm nghiên cứu không có sự sai khác nhiều. Kết quả so sánh được chỉ ra theo biểu đồ 4.



**Biểu đồ 4. So sánh kết quả nghiên cứu về sự tồn dư kim loại nặng (Pb, Cd, Hg, As) trong mật ong theo các năm**

- Mẫu mật ong nghiên cứu thu thập từ các trại chăn nuôi ong. Nguồn thức ăn cho ong chủ yếu là nguồn hoa, nhựa của các loại cây rừng trong thiên nhiên. Do đất, nước, không khí luôn có một hàm lượng nhất định, đặc biệt khi nguồn nước, đất đai bị ô nhiễm bởi chất thải công nghiệp sẽ dẫn tới sự hấp thu kim loại nặng qua rễ, thân, lá, dẫn tới sự tích lũy tăng dần của kim loại nặng trong hoa, lá, nhựa cây trong thiên nhiên.

- Theo John (1997) nếu môi trường chăn nuôi, kể cả nguồn nước sử dụng cho động vật nuôi bị ô nhiễm, theo dây truyền chuỗi thức ăn, sự tồn dư kim loại nặng trong sản phẩm động vật là tất yếu. Cũng theo John (1997) thì nguồn gây ô nhiễm Pb trong nguồn nước đến từ động khí thải của động cơ có sử dụng xăng pha chì lên tới 76% và nguồn khí thải của các động cơ tập trung cao ở dọc ở tuyến xa lộ chính.

- Theo WHO, 1992 thì trong đá phốt phát dùng làm phân lân nung chảy có hàm lượng Cd trong bình là 15 mg/kg. Khi bón phân này cho cây trồng, một phần phân sẽ hòa tan vào nước, cây sẽ hút nước kèm theo Cd có trong phân, dẫn tới sự tích lũy Cd trong mật ong thông qua nguồn hoa và nhựa cây.

- Theo Houben, (1997), Hg được sử dụng trong công nghiệp chế tạo sơn, bột màu, thuốc chữa bệnh ngoài da, tinh chế và mạ vàng bạc, chế tạo nhiệt kế... Từ đây chất thải được thải ra môi trường gây nên sự ô nhiễm Hg trong nước, không khí... dẫn tới sự tồn dư Hg trong sản phẩm động vật.

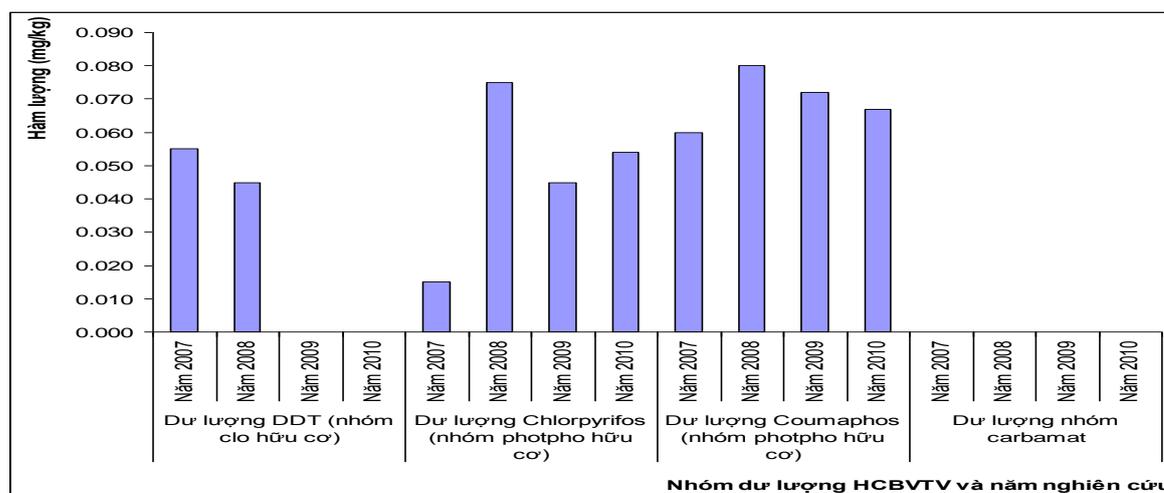
- Swaine, (2004) cho rằng trong sản xuất nông nghiệp, hợp chất chứa Hg, As được dùng làm thuốc diệt côn trùng và trị nấm. Sau đó dưới tác động của các tác nhân môi trường như điều kiện khí hậu, đất, nước, sinh thái, sự khuếch đại sinh học và đặc tính lý hóa của hợp chất kim loại nặng, dư lượng Pb sẽ xâm nhập và tích lũy trong sản phẩm động vật.

### 3.3.2. Kết quả nghiên cứu về dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong mật ong.

Kết quả nghiên cứu về dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong mật ong được trình bày trong bảng 3 và biểu đồ 5.

**Bảng 3. Kết quả nghiên cứu về dư lượng về dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong mật ong**

Tên hoá chất phân tích	Hàm lượng (mg/kg)			
	2007	2008	2009	2010
<i>Dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật thuộc nhóm clo hữu cơ</i>				
DDT	0,055 ±0,008	0,045 ±0,008	0	0
<i>Dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật thuộc nhóm photpho hữu cơ</i>				
Chlorpyrifos	0,015 ±0,008	0,075 ±0,008	0,045 ±0,008	0,054 ± 0,008
Coumaphos	0, 060 ±0,008	0, 080 ±0,009	0, 072 ±0,004	0, 067 ±0,008
<i>Dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật thuộc nhóm carbamat</i>				
Carbaryl	0	0	0	0



**Biểu đồ 5. Biểu thị kết quả nghiên cứu về dư lượng các nhóm hóa chất bảo vệ thực vật trong mật ong theo các năm**

Kết quả biểu đồ 5 cho thấy:

- Dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật thuộc nhóm Carbamat không phát hiện thấy trong tất cả các mẫu của các năm nghiên cứu; nhóm clo hữu cơ chỉ phát hiện trong năm 2007 và 2008 và DDT trong số các chỉ tiêu phân tích của nhóm ; nhóm photpho hữu cơ thấy trong tất cả các năm nghiên cứu và phát hiện thấy chlorpyrifos và coumaphos.

- Theo Phạm Kim Trang và cs, (2011) nhóm hóa chất bảo vệ thực vật thuộc nhóm clo, đã bị cấm sử dụng từ những năm 80 của thế kỷ 20 nhưng do chúng rất

bền vững trong thiên nhiên, phân giải rất chậm và có khả năng tồn tại lâu dài trong môi trường.

- Chlorpyrifos cũng có khả năng tích lũy, thời gian bán hủy ngắn hơn, khoảng 120 ngày, được xếp vào danh mục hạn chế sử dụng. Cũng như DDT, Chlorpyrifos sẽ tích lũy, tồn dư dần trong cơ thể động vật thông qua chuỗi thực phẩm (Shinsuke, 2002).

### 3.3.4. Kết quả nghiên cứu về dư lượng kháng sinh trong mật ong.

Kết quả trình bày trong bảng 4:

**Bảng 4. Kết quả nghiên cứu về dư lượng kháng sinh trong mật ong**

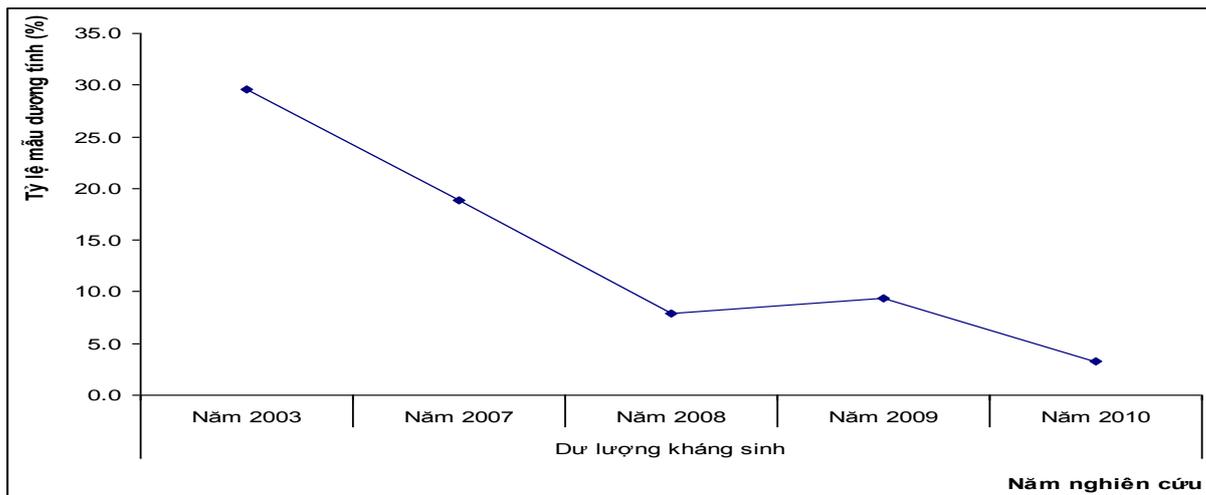
Loại kháng sinh	Hàm lượng ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			
	2007	2008	2009	2010
Chloramphenicol	0,46-1,26	0,89	-	-
Enrofloxacin	-	19-101	10,5-15,5	10
Streptomycine	22-137	32-107	46,8-118,2	32,5-84,7
Sulphadiazine	210-347	316-384	32,5-39,8	40,62-44,4
Tetracyclines	132-331	180-276	153-202	89-311
Tylosin	-	61,5	42,7-348,1	124-133

Kết quả ở bảng 4 cho thấy:

Đã phát hiện thấy dư lượng chloramphenicol (nhóm chất cấm, A6) vào năm 2007 và 2008. Tuy nhiên những năm tiếp theo không còn phát hiện thấy dư lượng chloramphenicol trong mật ong nữa. Kết quả này cho thấy có sự chuyển biến rất tích cực của người chăn nuôi ong, và người chăn nuôi ong có thể không còn lạm dụng các chất cấm trong sản xuất mật ong.

Đã phát hiện thấy nhiều loại kháng sinh trong nhóm B1 như enrofloxacin, tylosin, streptomycine, sulphadiazine, tetracycline và trong số đó một số mẫu phát hiện thấy hàm lượng kháng sinh rất cao.

Kết quả nghiên cứu về dư lượng kháng sinh trong mật ong được trình bày trong biểu đồ 6 biểu thị kết quả nghiên cứu về tỷ lệ mẫu dương tính với dư lượng kháng sinh trong mật ong theo thời gian nghiên cứu.



**Biểu đồ 6. Biểu thị kết quả nghiên cứu về tỷ lệ mẫu dương tính với dư lượng kháng sinh trong mật ong theo thời gian**

Trên biểu đồ 6 cho thấy, từ năm 2003 tới năm 2010, tỷ lệ mật ong bị ô nhiễm kháng sinh có giảm mạnh, từ khoảng 30% xuống còn khoảng 3,0%. Tuy nhiên những năm tiếp theo không còn phát hiện thấy dư lượng chloramphenicol trong mật ong nữa. Kết quả này cho thấy có sự chuyển biến rất tích cực của người chăn nuôi ong trong phòng và trị bệnh cho ong bằng kháng sinh.

#### **IV. KẾT LUẬN**

Kết quả nghiên cứu cho thấy:

- Dư lượng Pb tìm thấy trong mật ong dao động trong khoảng 0,154 - 0,167 mg/kg; tương ứng ở Cd : 0,014 - 0,018 mg/kg; Hg : 0,013 - 0,018 mg/kg; As : 0,003 - 0,004 mg/kg. Dư lượng Pb, Cd, Hg, As trong mật ong giữa các năm nghiên cứu không có sự sai khác nhiều. Kết quả này chứng tỏ môi trường sản xuất mật ong đã có dấu hiệu ô nhiễm nhẹ về kim loại nặng.

- Không phát hiện thấy dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật thuộc nhóm Carbamat; nhóm clo hữu cơ chỉ phát hiện năm 2007 và 2008, ĐT chỉ phát hiện thấy trong số các chỉ tiêu phân tích của nhóm; nhóm photpho hữu cơ đã phát hiện thấy trong tất cả các năm nghiên cứu và phát hiện thấy chất chlorpyrifos và coumaphos. Nguy cơ ô nhiễm dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong mật ong đã có xu hướng gia tăng theo thời gian.

- Đã phát hiện thấy nhiều loại kháng sinh trong nhóm B1 như enrofloxacin, tylosin, streptomycine, sulphadiazine, tetracycline. Đặc biệt đã phát hiện thấy dư lượng chloramphenicol (nhóm chất cấm, A6) vào năm 2007 và 2008. Tuy nhiên những năm tiếp theo không còn phát hiện thấy dư lượng chloramphenicol trong mật ong nữa. Tỷ lệ mẫu mật ong bị ô nhiễm kháng sinh có giảm dần theo thời gian nghiên cứu nhưng người chăn nuôi ong vẫn còn lạm dụng kháng sinh trong phòng và trị bệnh cho ong.

#### **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Houben, G.F, (1997). Toxicological risk assessment of chemical residues in food. World congress on food hygiene.
2. John B., (1997). Department of environmental chemistry. Uni. of Stockholm, Sweden.
3. Swaine, D.J., (2004). The trace element content of soil. *Environ. Toxicol. Chem. Australia*.
4. Phạm Kim Trang, Nguyễn Thị Ánh Hương, Vi Thị Mai Lan, Nguyễn Thị Thu Trang, Hoàng Thị Tươi, Phạm Hùng Việt, Toshiaki K. (2011). Nghiên cứu quy trình xử lý DDT tồn dư trong đất. Kỹ yếu hội thảo hóa chất bảo vệ thực vật – thách thức trong sản xuất nông nghiệp và sức khỏe cộng đồng. Dự án giáo dục đại học 2. Trường đại học nông nghiệp Hà Nội.
5. WHO, (1992). Cadimium – Environmental aspects. *Environmental health criteria 135*.