

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) trong một số sản phẩm cà phê rang, cà phê hòa tan ở Việt Nam: Hàm lượng và đánh giá rủi ro đến sức khỏe con người

Nguyễn Thị Quỳnh¹, Nguyễn Thúy Ngọc^{1,2*}, Trương Thị Kim^{1,2},
Nguyễn Văn Thành^{1,2}, Phan Thị Lan Anh², Dương Hồng Anh^{1,2}, Phạm Hùng Việt^{1,2}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định chất lượng môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS), Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 26/9/2019; ngày chuyển phân biện 30/9/2019; ngày nhận phân biện 13/11/2019; ngày chấp nhận đăng 21/11/2019

Tóm tắt:

Cà phê là một trong những loại đồ uống phổ biến nhất trên thế giới. Rang là một công đoạn quan trọng trong quá trình sản xuất cà phê, bởi rang tạo nên mùi vị và hương thơm đặc trưng của cà phê. Bên cạnh đó, trong quá trình rang một số hợp chất không mong muốn cũng có thể được tạo thành, như các hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs). Trong nghiên cứu này, 15 hợp chất PAHs đã được phân tích trong một số sản phẩm cà phê rang, cà phê hòa tan của Việt Nam và một số nước làm đối chứng. Tổng hàm lượng các PAHs được phân tích trong cà phê rang Việt Nam dao động trong khoảng 3,20-143 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và trong cà phê hòa tan là 1,30-14,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Trong đó, benzo[a]pyrene (BaP) được phát hiện thấy ở cà phê rang với hàm lượng cao nhất là 1,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và không phát hiện đối với mẫu cà phê hòa tan. So sánh với quy định của Ủy ban châu Âu về hàm lượng tối đa cho phép của BaP và nhóm PAH₄ trong các chế phẩm từ thực vật, tất cả các mẫu cà phê đã phân tích đều có hàm lượng PAHs độc hại ở mức thấp hơn giới hạn cho phép. Dựa trên hàm lượng PAHs trong các mẫu cà phê, nhóm nghiên cứu đưa ra đánh giá rủi ro sức khỏe khi sử dụng cà phê. Theo đó, các mẫu cà phê ở Việt Nam có HQ<1 và ILCR<1.10⁻⁵, có nghĩa là người tiêu dùng cà phê ở Việt Nam an toàn khi tiếp xúc với PAHs có trong các loại cà phê được phân tích.

Từ khóa: cà phê hòa tan, cà phê rang xay, GC/MS, PAHs.

Chỉ số phân loại: 1.4

Giới thiệu

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) là các hợp chất có hai hoặc nhiều vòng thơm hợp nhất, được tạo ra trong quá trình đốt cháy không hoàn toàn các chất hữu cơ [1]. Chúng được tạo ra bởi các quá trình tự nhiên và nhân tạo [2]. Trong nhiều nghiên cứu, PAHs đã được phát hiện với nồng độ vết ở nhiều đối tượng mẫu khác nhau như nước mặt [3], đất [4], không khí [5], trà [6], cà phê [7, 8], trái cây, rau, thịt và các sản phẩm của chúng [2]. Bên cạnh đó, một số PAHs được biết đến là hợp chất có thể gây ung thư và có ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người như benzo[a]pyrene và anthracene là những chất gây kích ứng da trực tiếp; trường hợp tiếp xúc lâu dài với PAHs có thể làm giảm chức năng miễn dịch, tổn thương gan và thận, đục thủy tinh thể; phụ nữ mang thai tiếp xúc với PAHs có thể gây sinh non, dị tật tim đối với thai nhi [9]. Trên cơ sở sự có mặt phổ biến và tính chất độc hại, Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (US EPA) đã đưa PAHs vào danh sách chất độc ưu tiên [10]. Để đánh giá toàn diện sự có mặt của các hợp chất PAHs trong thực phẩm, chỉ

số PAH₄ được Ủy ban châu Âu đưa ra, chỉ số này bao gồm tổng của 4 PAH: benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene (BaP) và chrysene [11]. Trong đó, benzo[a]pyrene là hợp chất được quan tâm nhất, bởi nó được xếp vào danh sách chất độc gây ung thư ở người [12]. Hàm lượng tối đa cho phép trong các chế phẩm từ thực vật của BaP là 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và PAH₄ là 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [13].

Cà phê là một trong hơn 100 loài cây nhiệt đới và cây bụi thuộc loài *Coffea* [14]. Hiện nay, cà phê là loại đồ uống được tiêu thụ phổ biến thứ tư trên thế giới [15]. Trong giai đoạn từ năm 2015-2016, tổng sản lượng cà phê toàn thế giới đạt hơn 9 triệu tấn, với doanh thu đạt 21 nghìn tỉ USD [14]. Riêng đối với Việt Nam, tổng sản lượng năm 2016 là 1,76 triệu tấn và có 90-95% trong số đó được xuất khẩu [16]. Cà phê được chứng minh có thể mang đến hiệu quả chống lại một số loại bệnh như bệnh Parkinson, Alzheimer, rối loạn tiêu hóa, rối loạn chức năng gan [17]. Bên cạnh đó, cà phê còn giúp tinh thần tỉnh táo, thay đổi tâm trạng [17] nhờ có chứa các chất chống oxy hóa, chất khử gốc tự do như cafein,

*Tác giả liên hệ: ngthngoc@yahoo.com

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some roasted and instant coffee products in Vietnam: Content and risk assessment for human health

Thi Quynh Nguyen¹, Thuy Ngoc Nguyen^{1,2*},
Thi Kim Truong^{1,2}, Van Thanh Nguyen²,
Thi Lan Anh Phan^{1,2},
Hong Anh Duong^{1,2}, Hung Viet Pham^{1,2}

¹University of Sciences, Vietnam National University, Hanoi

²Key Laboratory of Analytical Technology for Environment Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), Vietnam National University, Hanoi

Received 26 September 2019; accepted 21 November 2019

Abstract:

Coffee is one of the most popular beverages in the world. Roasting is an important step for the production of coffee, because the roasting creates the flavour and aroma of coffee. However, the roasting process can form some undesirable compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In this study, we analysed 15 PAHs in some roasted and instant coffee products of Vietnam and some other countries for comparison. The results showed that the total content of PAHs analysed in Vietnamese roasted coffee ranged from 3.20 µg/kg to 143 µg/kg, and that of instant coffee ranged from 1.30 µg/kg to 14.9 µg/kg. In which, benzo[a]pyrene (BaP) was detected in roasted coffee with the highest concentration of 1.2 µg/kg and not detected in instant coffee samples. Compared with the European Commission's regulation on maximum permissible levels of BaP and PAH₄ in plant products, all coffee samples had the level of toxic PAHs lower than the allowable limit. Based on the content of PAHs in coffee samples, the health risk was also assessed for inhabitants using these coffees. Accordingly, coffee samples in Vietnam had HQ<1 and ILCR<1.10⁻⁵, which means that coffee consumers in Vietnam were safe when exposed to PAHs in the examined coffee products.

Keywords: GC/MS, instant coffee, PAHs, roasted coffee.

Classification number: 1.4

trigonelline, axit chlorogen, cafestol, kahweol [18] và các vi chất có lợi như magê, kali, vitamin E và niacin [19].

Quy trình sản xuất cà phê trải qua rất nhiều công đoạn phức tạp, có thể kể đến một số công đoạn chính như: hái, phân loại, phơi khô, rang, xay, đóng gói. Trong đó, rang là công đoạn quan trọng nhất, rang tạo nên màu sắc, mùi thơm và hương vị, và là khâu quyết định chất lượng của cà phê. Theo Hiệp hội cà phê Hoa Kỳ (NCA), dựa vào màu sắc và thời gian rang có thể chia cà phê thành 4 loại gồm: rang nhạt, rang vừa, rang đậm vừa và rang đậm. Trong quá trình rang, một số hợp chất hữu cơ trong cà phê có thể bị đốt cháy, cùng với sự ô nhiễm môi trường trong quá trình sấy khô là những nguyên nhân chính dẫn đến sự có mặt của PAHs trong cà phê [20].

Để xác định sự có mặt, hàm lượng của các PAHs trong cà phê của Việt Nam cũng như có những ước tính về mức độ rủi ro tới sức khỏe của các hợp chất này, nghiên cứu đã tiến hành thu thập một số sản phẩm cà phê thương mại của Việt Nam đang bán tại các siêu thị. Bên cạnh đó, một số sản phẩm cà phê rang và cà phê hòa tan của một số nước cũng được thực hiện trong nghiên cứu để làm đối chứng.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Dung dịch chuẩn gốc PAH Mix 63 nồng độ 1000 µg/ml pha trong dung môi toluen gồm 16 PAHs theo US EPA. Hỗn hợp các chất đồng hành SR-PAH Mix 33 có nồng độ 2000 µg/ml gồm: naphthalen-d8, acenaphthylen-d10, phenathren-d10, chrysen-d12, perylene-d12 trong toluen để kiểm soát sự mất mát của từng mẫu, dung dịch nội chuẩn (IS) pyrene-d10 có nồng độ 200 µg/ml trong isooctan. Tất cả các dung dịch chuẩn trên đều được mua từ hãng Dr. Ehrenstorfer, LGC, Đức. Các dung môi diclometan (DCM), n-hexan, axeton và cyclohexan; muối NaCl, muối Na₂SO₄ khan và silicagel 60 chất lượng phân tích (pa) và sắc ký (GC), của hãng Merck, Đức.

Thu thập mẫu cà phê

Mẫu cà phê được thu thập tại các siêu thị ở Việt Nam, Thái Lan, Đức và Nhật Bản trong khoảng thời gian từ tháng 7/2018 đến tháng 4/2019. Mẫu cà phê rang và cà phê hòa tan của Việt Nam là các sản phẩm thuộc các thương hiệu phổ biến khác nhau trên thị trường, gồm 6 mẫu cà phê hòa tan và 17 mẫu cà phê rang đậm và rang vừa. Các mẫu cà phê rang và hòa tan của Thái Lan (3 mẫu), Đức (6 mẫu) và Nhật Bản (2 mẫu) được mua đại diện. Danh sách các loại cà phê phân tích được trình bày chi tiết trong bảng 1. Các mẫu cà phê rang đều ở dạng bột và cà phê hòa tan là loại nguyên chất 100% là cà phê. Các mẫu cà phê rang của Đức được mua nguyên hạt và được xay nhỏ cỡ 0,5 mm trước khi phân tích.

Bảng 1. Danh sách mẫu cà phê hòa tan và cà phê rang được thu thập.

STT	Ký hiệu	Xuất xứ	Tên mẫu	Thương hiệu
<i>Mẫu cà phê hòa tan</i>				
1	IVC01	King Black Coffee	TNI	Việt Nam
2	IVC02	King Espresso Coffee	TNI	Việt Nam
3	IVC03	Nescafe	Nestle	Việt Nam
4	IVC04	G7	Trung Nguyên	Việt Nam
5	ICV05	Nescafe Red Cop	Nestle	Việt Nam
6	IVC06	Black Coffee	Dakmark	Việt Nam
7	ITC01	Nescafe Red Cop	Nestle	Thái Lan
8	ITC02	Nescafe Gold	Nestle	Thái Lan
9	ITC03	Classic Blend Select	Moccona	Thái Lan
10	IGC1	Gold Selection	Tchibo	Đức
<i>Mẫu cà phê rang xay</i>				
1	VC01	Expert Blend 1	TNI	Việt Nam
2	VC02	Trung Nguyen Coffee	Trung Nguyên	Việt Nam
3	VC03	Robusta	Mê Trang	Việt Nam
4	VC04	Moka Coffee	Mai café	Việt Nam
5	VC05	Ngon Coffee	Mai café (rang đậm)	Việt Nam
6	VC06	Truyền thống	Highland (rang đậm)	Việt Nam
7	VC07	Moka	Highland	Việt Nam
8	VC08	Royal Special	Phúc Long (rang đậm)	Việt Nam
9	VC09	Phuong Vy Coffee	Phuong Vy	Việt Nam
10	VC10	Arabica	M'Ja	Việt Nam
11	VC11	Nescafe Việt 1	Nestle	Việt Nam
12	VC12	K Coffee Filter	Phúc Sinh	Việt Nam
13	VC13	Hazelnut flayour	Con Sóc	Việt Nam
14	VC14	Chocolate	Phúc Long	Việt Nam
15	VC15	Expert Blend 3	TNI	Việt Nam
16	VC16	Coffee Filter	Dakmark	Việt Nam
17	VC17	Ocean Blue	Mê Trang	Việt Nam
18	GC01	Vulkan-Bohnen	Tchibo	Đức
19	GC02	Kenya Malazi	Tchibo	Đức
20	GC03	Colombia Fino	Tchibo	Đức
21	GC04	Guatemala Grande	Tchibo	Đức
22	GC05	Latin Bio	Tchibo	Đức
23	JC01	Café Nhật vô đen		Nhật Bản
24	JC02	Café Nhật vô vàng		Nhật Bản

Xử lý mẫu

Tách chiết PAHs từ mẫu cà phê hòa tan và cà phê rang xay: mẫu cà phê (khoảng 1 g) được cân vào các ống thủy tinh có nắp 40 ml. Thêm 25 μ l hỗn hợp chất đồng hành SR-PAH (1 ppm) và chiết lắc bằng 20 ml DCM trong 1 giờ. Phần dịch chiết được phân tách với mẫu bằng máy ly tâm trong 5 phút với tốc độ 1500 vòng/phút và được lọc qua lớp muối Na_2SO_4 khan vào bình cầu 250 ml. Quá trình chiết được lặp lại thêm 2 lần như trên. Dịch chiết của 3 lần được gom lại, cô về khoảng 2 ml bằng thiết bị cô quay chân không trước khi được làm sạch bằng cột sắc ký thẩm thấu gel (GPC) chứa chất hấp phụ Bio-Bead S-X3. 120 ml hỗn hợp dung môi DCM:n-hexan (1:1, v:v) phân đoạn 1 được loại bỏ chất màu, chất béo và hứng lại 120 ml, hỗn hợp dung môi phân đoạn 2 được cho vào bình cầu 250 ml. Mẫu được cô cạn đến 2 ml bằng thiết bị cô quay chân không. Sau đó, dịch chiết tiếp tục được làm sạch trên cột silicagel 1 g. Mẫu được rửa giải bằng 12 ml hỗn hợp dung môi DCM:n-hexan (1:9, v:v). Cuối cùng, mẫu được cô cạn xuống dưới 0,5 ml bằng khí nitơ, thêm chất nội chuẩn pyren-d10 và định mức 0,5 ml bằng dung môi n-hexan rồi đem phân tích GC.

Tách chiết PAHs từ mẫu nước cà phê pha phin: cân 20 g cà phê rang đã được xay nhỏ cho vào phin pha cà phê, thêm 100 ml nước 100°C vào phin. Lấy 10 ml nước cà phê pha phin cho vào phễu chiết. Thêm 25 μ l hỗn hợp chất đồng hành (1 ppm) và 20 ml KOH 20%, rồi lắc trong 20 phút. Mẫu được chiết bằng 50 ml DCM, lắc trong 20 phút. Quá trình chiết được lặp lại hai lần. 20 ml dung dịch NaCl 5% được cho vào dịch chiết DCM để rửa lượng kiềm còn dư. Phần dung dịch chiết được lọc qua muối Na_2SO_4 vào bình cầu 250 ml và được cô về khoảng 2 ml bằng thiết bị cô quay chân không. Dịch chiết sau đó được làm sạch bằng cột silicagel 1 g, cô cạn và thêm chất nội chuẩn như đối với mẫu cà phê rang và cà phê hòa tan.

Phân tích

15 PAHs được xác định trong nghiên cứu này là: acenaphthylen (Acy), acenaphthen (Ace), fluoren (Fle), phenanthren (Phe), anthracen (Ant), fluoranthen (Flu), pyren (Pyr), benzo[a]anthracen (BaA), chrysen (Chr), benzo[b]fluoranthen (BbF), benzo[k]fluoranthen (BkF), benzo[a]pyren (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyren (IcdP), dibenz[a,h]anthracen (DahA), benzo[ghi]perylene (BghiP). Các cấu tử PAHs được định tính bởi thời gian lưu và mảnh phổ đặc trưng, được định lượng bằng phương pháp nội chuẩn với chất nội chuẩn là pyrene-d10 trên thiết bị phân tích GC/MS 2010, Shimadzu, Nhật Bản. Điều kiện hoạt động của hệ sắc ký: cột BPX-5 [60 m x 0,25 mm I.D., 0,25 μ m], chế độ bơm mẫu chia dòng; thể tích bơm 2,0 μ l; thời gian bơm mẫu 1

phút; nhiệt độ cổng bơm mẫu 260°C; chương trình nhiệt độ: 60°C (2 phút), tăng 210°C với tốc độ 30°C/phút, tăng 310°C tốc độ 5°C/phút (giữ 310°C trong 15 phút); khí mang heli với tốc độ 1,5 ml/phút, điều kiện hoạt động của khối phổ: nhiệt độ nguồn ion 230°C, nhiệt độ detector 300°C, chế độ quan sát ion chọn lọc (SIM - selected ion monitoring mode).

Đường chuẩn được lập theo phương pháp nội chuẩn, với 7 điểm chuẩn có nồng độ các PAHs trong khoảng 1÷200 ng/ml, nồng độ nội chuẩn 100 ng/ml, các đường chuẩn đều có hệ số tương quan từ $R^2 > 0,99$. Giới hạn phát hiện của thiết bị đối với các PAHs là 0,10-0,16 ng/ml. Giới hạn phát hiện của các PAHs trong mẫu cà phê rang và cà phê phin là 0,03-0,06 µg/kg. Để kiểm soát chất lượng của quá trình phân tích, chất đồng hành luôn được thêm vào từng mẫu trước khi mẫu được chuẩn bị. Mẫu trắng, mẫu lặp và mẫu thu hồi (thêm chuẩn PAHs) luôn được thực hiện trong mỗi mẻ mẫu. Hiệu suất thu hồi của hỗn hợp chất đồng hành đạt từ 52-98%, trong các mẫu thật và mẫu thu hồi 72-104%.

Đánh giá rủi ro sức khỏe

Đánh giá rủi ro sức khỏe con người qua đường ăn uống được dựa trên mức độ tiêu thụ hàng ngày - Estimated Daily Intakes (EDI). EDI là lượng ước tính của một loại hóa chất được đưa vào cơ thể hằng ngày mà không gây ảnh hưởng có hại tới sức khỏe con người, được thể hiện trên một trọng lượng cơ thể. Theo hướng dẫn của US EPA [21], EDI được tính theo công thức (1).

$$EDI = (C_{cf} \times IR_{cf}) / BW \quad (1)$$

Trong đó: C_{cf} là hàm lượng trung bình của PAHs (ng/g khối lượng khô) trong các mẫu cà phê, IR_{cf} là lượng cà phê trung bình hàng ngày mỗi người tiêu thụ (g/người/ngày) và BW là trọng lượng trung bình của người Việt Nam (kg).

Đối với nhóm chất PAHs, để đánh giá rủi ro tới sức khỏe con người có tiêu thụ sản phẩm chứa PAH, người ta sử dụng 2 chỉ số rủi ro không gây ung thư và có khả năng gây ung thư. Đó là các chỉ số: thương số rủi ro - Hazard Quotient (HQ) và chỉ số rủi ro gây ung thư - Incremental Lifetime Cancer Risk (ILCR). Trong nghiên cứu này, lượng PAHs được đưa vào cơ thể con người dựa trên lượng PAHs có trong cà phê hòa tan và lượng PAHs được thổi ra từ cà phê rang vào nước cà phê pha phin.

Rủi ro không ung thư: rủi ro không ung thư do tác dụng không gây ung thư của PAHs trong cà phê được xác định bởi thương số rủi ro không gây ung thư (HQ), được tính theo công thức (2).

$$HQ = EDI / RfD \quad (2)$$

Trong đó: EDI mức độ tiêu thụ hàng ngày (mg/kg/ngày);

RfD là liều tham chiếu (mg/kg/ngày).

Rủi ro ung thư: rủi ro ung thư được đánh giá dựa trên chỉ số rủi ro gây ung thư (ILCR) là khả năng con người có thể bị hình thành ung thư trong suốt 70 năm do tiếp xúc với chất có thể gây ung thư. ILCR được tính theo công thức (3).

$$ILCR = EDI \times CSF \quad (3)$$

Trong đó: EDI là mức độ tiêu thụ hàng ngày (mg/kg/ngày); CSF là hệ số độ dốc ung thư (mg/kg/ngày)⁻¹.

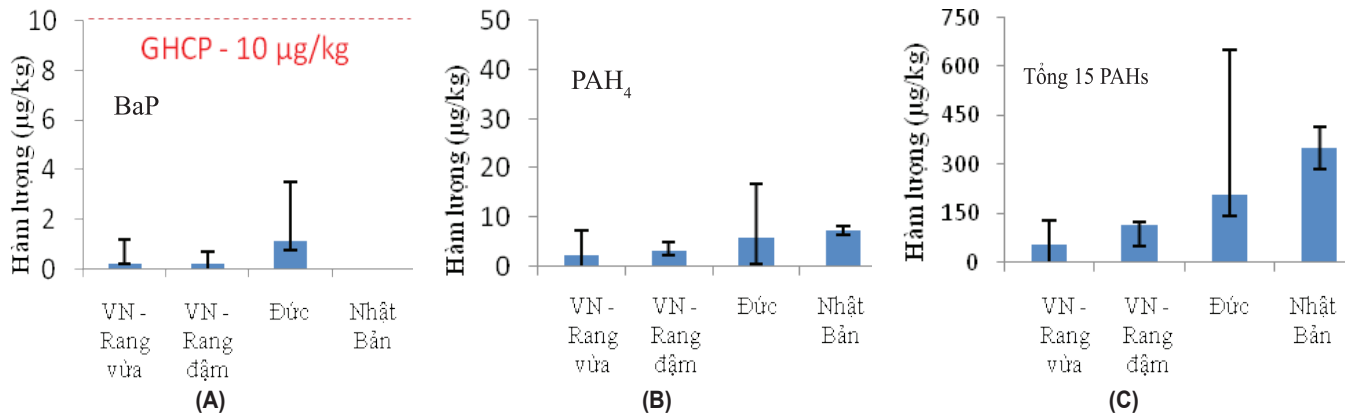
Kết quả và thảo luận

Hàm lượng PAHs trong mẫu cà phê rang xay

Hàm lượng 15 PAHs được phân tích trong mẫu cà phê rang Việt Nam và một số nước được trình bày trong hình 1C. Kết quả cho thấy, trung bình tổng hàm lượng của 15 PAHs trong mẫu cà phê rang vừa tại Việt Nam là 52,8 µg/kg, với giá trị thấp nhất là 3,20 µg/kg và giá trị cao nhất là 127 µg/kg. Đối với mẫu cà phê rang đậm, trung bình hàm lượng tổng 15 PAHs là 114 µg/kg, cao hơn hai lần so với mẫu cà phê rang vừa. Điều này chứng tỏ cà phê rang đậm sử dụng nhiệt độ cao hơn và thời gian dài hơn khi rang [22], tương ứng với lượng PAHs được tìm thấy trong cà phê rang đậm nhiều hơn so với cà phê rang vừa. Trong khi đó, hàm lượng trung bình của 15 PAHs trong các mẫu cà phê rang của Đức là 206 µg/kg và của Nhật Bản là 351 µg/kg, cao hơn nhiều lần so với mẫu cà phê Việt Nam.

Ngoài ra, trung bình hàm lượng PAH₄ tìm thấy trong các mẫu cà phê rang vừa là 2,30 µg/kg và mẫu cà phê rang đậm là 3,33 µg/kg. Trong khi đó, trung bình hàm lượng PAH₄ trong cà phê rang của Đức dao động trong khoảng 5,99 µg/kg và của Nhật Bản là 7,32 µg/kg (hình 1B). PAH₄ trong mẫu cà phê của Việt Nam vẫn thấp hơn của Đức và Nhật Bản nhưng sự chênh lệch đó giảm đáng kể so với tổng 15 PAHs. BaP, chất độc nhất trong nhóm PAHs, không được phát hiện thấy ở cà phê Nhật Bản, phát hiện thấy ở cả hai loại cà phê rang vừa và rang đậm với hàm lượng trung bình đều xấp xỉ 0,23 µg/kg và thấp hơn trong cà phê của Đức (hình 1A). Tuy nhiên, so sánh hàm lượng BaP và PAH₄ theo công bố của Ủy ban châu Âu về hàm lượng tối đa cho phép (GHCP) trong các chế phẩm từ thực vật cho thấy, tất cả các mẫu cà phê rang của Việt Nam, Đức và Nhật Bản đều có hàm lượng thấp hơn mức giới hạn cho phép.

Ngoài ra, để đánh giá tiềm năng độc hại của PAHs trong từng mẫu, tổng nồng độ PAHs thường được biểu thị qua tổng độ độc tương đương so với benzo[a]pyrene (BaP_{eq}). BaP là chất có khả năng gây ung thư trong số các PAHs với hệ số độc hại TEF là 1 [23]. Giá trị BaP_{eq} được tính cho mỗi PAH từ nồng độ trong mẫu (CPAH_i) nhân với hệ số độc tương đương của chất đó (TEFPAH_i).



Hình 1. Hàm lượng BaP, PAH₄ và tổng 15 PAHs trong mẫu cà phê rang của Việt Nam và một số nước (µg/kg).

$$BaP_{eq} = \sum(BaP_{eqi}) = \sum(CPAH_i \times TEPAH_i)$$

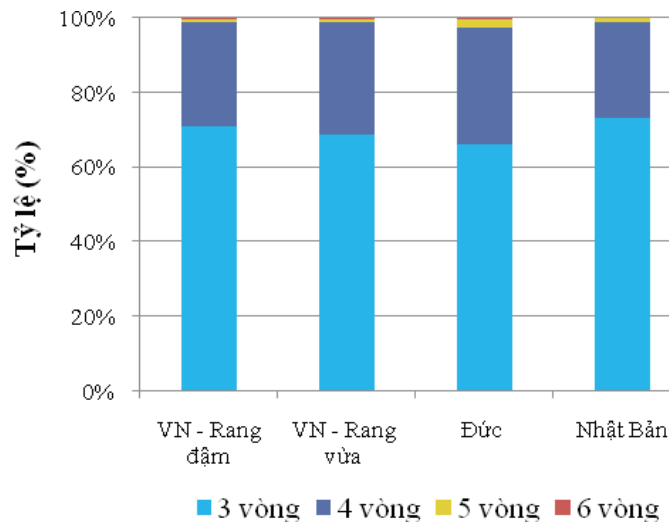
Trên cơ sở nồng độ trung bình của các PAHs tìm thấy trong các mẫu cà phê Việt Nam, Đức và Nhật Bản đã phân tích có thể tính được tổng độ độc tương đương của tổng PAHs trong từng đối tượng mẫu (bảng 2).

Bảng 2. Tổng độ độc tương đương của PAHs trong các mẫu cà phê rang (µg/kg).

STT	PAH	TEF	Tổng độ độc BaP _{eq} (µg/kg)			
			Cà phê Việt Nam		Cà phê nước ngoài	
			Rang vừa	Rang đậm	Đức	Nhật Bản
1	Acy	0,001	0,005	0,010	0,017	0,037
2	Ace	0,001	0,001	0,003	0,004	0,010
3	Fle	0,001	0,005	0,017	0,023	0,050
4	Phe	0,001	0,022	0,048	0,084	0,153
5	Ant	0,01	0,027	0,031	0,070	0,068
6	Flu	0,001	0,007	0,015	0,032	0,048
7	Pyr	0,001	0,007	0,014	0,030	0,039
8	BaA*	0,1	0,075	0,085	0,176	0,208
9	Chr*	0,01	0,011	0,016	0,009	0,017
10	BbF*	0,1	0,024	0,063	0,224	0,358
11	BkF	0,1	0,012	0,016	0,060	nd
12	BaP*	1	0,227	0,242	1,119	nd
13	IcdP	0,1	0,005	0,020	0,045	nd
14	DahA	1	nd	nd	nd	nd
15	BghiP	0,01	nd	nd	0,007	nd
Tổng BaP _{eq}			0,428	0,580	1,901	0,987

"nd": dưới giới hạn phát hiện; *: nhóm PAH₄ (BaP + CHR + BaA + BbF)

Tổng độ độc tương đương trong các mẫu cà phê rang của Việt Nam rang vừa và rang đậm, của Đức, của Nhật Bản có giá trị lần lượt là 0,428; 0,580; 1,901 và 0,987 (µg/kg). Kết quả cho thấy, độ độc trong các mẫu cà phê rang vừa của Việt Nam là thấp nhất, tiếp đó là rang đậm của Việt Nam, rang của Nhật Bản, và cà phê rang của Đức là mẫu có độ độc tương đương cao hơn.



Hình 2. Tỷ lệ phần trăm PAHs có 3, 4, 5, 6 vòng thơm trong mẫu cà phê rang.

Sự phân bố phần trăm của các nhóm PAHs trong cà phê Việt Nam rang vừa, rang đậm và cà phê rang của Đức, Nhật Bản gần tương đồng nhau. Trong các mẫu cà phê rang đó, các hợp chất PAHs có ba vòng thơm trong phân tử (bao gồm: Acy, Ace, Fle, Phe và Ant) chiếm từ 66 đến 73%, tiếp đến là nhóm PAHs với bốn vòng thơm (bao gồm: Flu, Pyr, BaA, Chr) chiếm từ 26 đến 32% và chỉ chiếm 1-2% với các PAHs có 5-6 vòng thơm trong phân tử (bao gồm: BbF, BkF, BaP, BahA, IP, BghiP) (hình 2). Sự tạo thành các PAHs liên quan đến nhiều yếu tố nhưng đặc biệt là nhiệt độ rang cà phê. Theo nhóm tác giả S. Orecchio [8], các sản phẩm cà phê thương mại thường được rang ở nhiệt độ thấp (<250°C) và với nhiệt độ trên 260°C mới xuất hiện các PAHs phân tử lượng cao.

Hàm lượng PAHs trong nước cà phê pha phin

Không giống như cà phê hòa tan, cà phê rang được pha với nước, lọc bỏ cặn và sử dụng nước cà phê để chế biến và

thường thức. Trong nghiên cứu này, để đánh giá rủi ro tới sức khỏe con người khi sử dụng cà phê rang (hay cà phê pha phin), chúng tôi tiến hành phân tích lượng PAHs được giải phóng ra trong quá trình pha cà phê rang. Dựa trên hàm lượng PAHs xác định trong cà phê rang ban đầu, chúng tôi chọn một số mẫu cà phê rang Việt Nam để đánh giá lượng PAHs hòa tan từ bột cà phê vào nước. Kết quả PAHs được giải phóng ra khỏi cà phê rang được trình bày trong bảng 3. Lượng PAHs được thôi ra từ cà phê rang dao động từ 17-49% và với giá trị trung bình là 33%. Giá trị trung bình này sẽ được dùng để tính sự phơi nhiễm của người Việt Nam khi tiêu thụ cà phê rang.

Bảng 3. Phần trăm PAHs thôi ra nước từ cà phê rang.

Ký hiệu mẫu	PAHs trong cà phê rang (µg/kg)	PAHs trong dịch pha (µg/kg)	PAH thôi ra từ cà phê rang (%)
VC-06	103,2	17,8	17
VC-07	64,8	32,0	49
VC-08	95,7	28,0	29
VC-09	78,5	26,5	34
VC-10	116,5	39,3	34
Trung bình (n=5)	91,7	28,7	33

Hàm lượng PAHs trong mẫu cà phê hòa tan

Hàm lượng của các PAHs được quan tâm trong mẫu cà phê hòa tan được trình bày trong bảng 4. Hàm lượng 15 cấu tử PAHs trong mẫu cà phê hòa tan của Việt Nam dao động từ 1,30-14,9 µg/kg, thấp hơn nhiều so với cà phê rang vừa và rang đậm. So sánh với cà phê Thái Lan, tổng PAHs được phân tích trong các mẫu cà phê hòa tan của Việt Nam cũng thấp hơn nhiều so với mẫu cà phê hòa tan của Thái Lan (79,4-121 µg/kg) và cao hơn mẫu cà phê hòa tan của Đức (0,92 µg/kg). Đặc biệt, đối với mẫu cà phê hòa tan BaP không phát hiện thấy trong tất cả các mẫu. Tổng hàm lượng PAH₄ trung bình trong mẫu cà phê hòa tan Việt Nam, Đức và Thái Lan lần lượt có giá trị là 0,25; 0,04 và 0,47 µg/kg. Các giá trị này đều thấp hơn mức giới hạn cho phép của Ủy ban châu Âu. Hàm lượng các PAHs trong cà phê hòa tan được tìm thấy thấp hơn trong cà phê rang liên quan đến quy trình sản xuất. Cà phê hòa tan được sản xuất từ cà phê rang qua công đoạn trích ly bằng nước nóng để hòa tan những chất có thể tan được trong bột cà phê vào nước, sau đó dung dịch trích ly được cô đặc và sấy khô trước khi cho thêm một số hương liệu.

Bảng 4. Hàm lượng PAHs trong cà phê hòa tan của Việt Nam và một số nước (µg/kg).

PAHs	Cà phê hòa tan Việt Nam (n=6)	Cà phê hòa tan nước ngoài	
	TB (min- max)	Thái Lan (n=3) TB (min-max)	Đức (n=1) TB (min-max)
Acy	0,13 (nd-0,63)	7,24 (3,44-11,26)	0,17
Ace	0,04 (nd-0,21)	5,57 (4,14-6,84)	nd
Fle	0,55 (nd-1,87)	18,93 (16,49-22,24)	nd
Phe	2,47 (nd-5,21)	43,90 (35,44-53,19)	0,59
Ant	0,43 (0,14- 0,77)	1,80 (1,34-2,24)	0,04
Flu	1,07 (0,29-1,56)	10,67 (9,90-11,97)	0,07
Pyr	1,52 (0,39 -4,17)	10,02 (8,46-12,19)	nd
BaA*	nd	nd	nd
Chr*	0,25 (nd-0,53)	nd	0,04
BbF*	nd	0,47 (nd-0,81)	nd
BkF	nd	nd	nd
BaP*	nd	nd	nd
IcdP	nd	nd	nd
DahA	nd	nd	nd
BghiP	nd	nd	nd
Tổng PAH₄	0,25 (nd-0,53)	0,47 (nd-0,81)	0,04
Tổng PAHs	6,46 (1,30-14,9)	98,6 (79,4-121)	0,92
BaP_{eq}	0,013	0,158	0,008

"nd": dưới giới hạn phát hiện; *: nhóm PAH₄ (BaP + CHR + BaA + BbF)

Tương tự như cà phê rang, từ nồng độ trung bình của các PAHs tìm thấy trong các mẫu cà phê Việt Nam, Đức và Thái Lan tính được tổng độ độc tương đương của PAHs (BaP_{eq}). Kết quả cho thấy, tổng độ độc tương đương trong mẫu cà phê hòa tan Thái Lan là lớn nhất có giá trị là 0,158, tiếp đó là của Việt Nam với giá trị 0,013 và tổng độ độc tương đương trong mẫu cà phê hòa tan của Đức có giá trị thấp nhất là 0,008.

Đánh giá rủi ro khi sử dụng cà phê

Theo Viện Dinh dưỡng quốc gia, cân nặng trung bình của người Việt Nam là 51,09 kg [24]. Lượng tiêu thụ cà phê rang của người Việt Nam trong năm 2018 là 0,99 kg/người/năm [25] và cà phê hòa tan là 0,24 kg/người/năm [26]. Theo US EPA, liều tham chiếu qua đường miệng - Oral reference dose (RfD) của BaP được quy định là 3.10⁻⁴ mg/kg/day [27]. Qua các số liệu có được từ trong nghiên cứu này, cả cà phê hòa tan và cà phê rang có giá trị thương số rủi ro HQ dao động từ 5,6.10⁻⁷ đến 2,5.10⁻⁵, thấp hơn nhiều lần, nghĩa là rủi ro không ung thư từ việc sử dụng cà phê đối với người tiêu dùng Việt Nam ở mức an toàn khi sử dụng các sản phẩm cà phê này. Mặt khác, đánh giá rủi ro gây ung thư khi sử dụng các loại cà phê trong nghiên cứu, ILCR có giá trị lần lượt là 1,7.10⁻¹⁰; 7,5.10⁻⁹ và 1,0.10⁻⁸ dựa theo Cục Chất lượng môi trường Michigan - Michigan Department of Environmental Quality (DEQ), hệ số độ dốc ung thư - Cancer slope factor

(CSF) đối với BaP được quy định là $1,0 \text{ (mg/kg/ngày)}^{-1}$ [28]. So sánh với quy định của Bộ Y tế Canada, các giá trị này thấp hơn giới hạn cho phép ($\leq 1.10^{-5}$) [29], có nghĩa là rủi ro ung thư khi sử dụng cà phê của người tiêu dùng Việt Nam là không có.

Kết luận

PAHs đã được xác định trong một số mẫu cà phê rang vừa, rang đậm và cà phê hòa tan của Việt Nam đang bán trên thị trường và so sánh với cà phê của một số nước. Hàm lượng trung bình của tổng 15 PAHs trong mẫu cà phê Việt Nam như sau: cà phê hòa tan là $6,46 \mu\text{g/kg}$ (từ $1,30$ đến $14,9 \mu\text{g/kg}$), cà phê rang vừa là $52,8 \mu\text{g/kg}$ (từ $3,20$ đến $127 \mu\text{g/kg}$) và cà phê rang đậm là $114 \mu\text{g/kg}$ (từ $95,7$ đến $143 \mu\text{g/kg}$). Trong các PAHs được phân tích, chủ yếu phát hiện thấy các PAHs với số vòng benzene trong phân tử thấp, chiếm 66-73% là các PAHs với 3 vòng thơm. So sánh kết quả PAHs trong cà phê của một số nước cùng được dùng trong nghiên cứu, hàm lượng PAHs trong các mẫu cà phê của Việt Nam thấp hơn cà phê của Đức, Nhật Bản, Thái Lan thể hiện qua tổng độ độc tương đương của PAHs (BaP_{eq}). Các giá trị PAH_4 và BaP của tất cả các mẫu cà phê của Việt Nam và nước ngoài đều nhỏ hơn hàm lượng tối đa cho phép trong các chế phẩm từ thực vật của Ủy ban châu Âu (PAH_4 : $50 \mu\text{g/kg}$, BaP: $10 \mu\text{g/kg}$). Từ hàm lượng PAHs có trong mẫu cà phê hòa tan và nước cà phê pha phin Việt Nam, bước đầu nghiên cứu đã đưa ra các đánh giá rủi ro tới sức khỏe con người do PAHs gây ra khi sử dụng các loại cà phê này. Theo đó, rủi ro không ung thư và rủi ro ung thư đối với người tiêu dùng cà phê ở Việt Nam đều ở mức an toàn khi tiếp xúc với PAHs có trong một số sản phẩm cà phê được nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] L. Singh and T. Agarwal (2018), "PAHs in Indian diet: Assessing the cancer risk", *Chemosphere*, **202**, pp.366-376.

[2] Y.N. Lee, S. Lee, J.S. Kim, J. Kumar Patra, and H.S. Shin (2019), "Chemical analysis techniques and investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fruit, vegetables and meats and their products", *Food Chem.*, **277**, pp.156-161.

[3] Y. Tong, L. Chen, Y. Liu, Y. Wang, and S. Tian (2019), "Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface seawater from coastal Bohai Bay, China", *Mar. Pollut. Bull.*, **142**, pp.520-524.

[4] B.A.M. Bandowe, M. Bigalke, J. Kobza, and W. Wilcke (2018), "Sources and fate of polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs and azaarenes) in forest soil profiles opposite of an aluminium plant", *Sci. Total Environ.*, **630**, pp.83-95.

[5] G.C. Pratt, et al. (2018), "Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites", *Atmos. Environ.*, **179**, pp.268-278.

[6] N.U. Benson, O.H. Fred-Ahmadu, J.A.O. Olugbuyiro, W.U. Anake, A.E. Adedapo, and A.A. Olajire (2018), "Concentrations, sources and risk characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in green, herbal and black tea products in Nigeria", *J. Food Compos. Anal.*, **66**, pp.13-22.

[7] S.A.V. Tfouni, et al. (2013), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee brew: Influence of roasting and brewing procedures in two Coffea cultivars", *LWT - Food Sci. Technol.*, **50**, pp.526-530.

[8] S. Orecchio, V.P. Ciotti, and L. Culotta (2009), "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources", *Food Chem. Toxicol.*, **47**, pp.819-826.

[9] S. Dobaradaran, et al. (2019), "Cigarette butts: An overlooked source of PAHs in the environment?", *Environ. Pollut.*, **249**, pp.932-939.

[10] S. Sushkova, et al. (2019), "Environmental pollution of soil with PAHs in energy producing plants zone", *Sci. Total Environ.*, **655**, pp.232-241.

[11] Z. Zelinkova and T. Wenzl (2015), "The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food - A Review", *Polycycl. Aromat. Compd.*, **35**, pp.248-284.

[12] G.M. Guatemala-Morales, E.A. Beltrán-Medina, M.A. Murillo-Tovar, P. Ruiz-Palomino, R.I. Corona-González, and E. Arriola-Guevara (2016), "Validation of analytical conditions for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee by gas chromatography-mass spectrometry", *Food Chem.*, **197**, pp.747-753.

[13] T.E. Commission (2015), "Commission regulation (eu) 2015/1933 of 27 october 2015", *Off. J. Eur. Union.*, **58**, pp.11-14.

[14] G.V. de Melo Pereira, et al. (2019), "Exploring the impacts of postharvest processing on the aroma formation of coffee beans - A review", *Food Chem.*, **272**, pp.441-452.

[15] E.Y. Chan and S.J. Maglio (2019), "Coffee cues elevate arousal and reduce level of construal", *Conscious. Cogn.*, **70**, pp.57-69.

[16] International Coffee Organization (2019), *Country Coffee Profile: Vietnam*.

[17] C. Ciaramelli, A. Palmioli, and C. Airoidi (2019), "Coffee variety, origin and extraction procedure: Implications for coffee beneficial effects on human health", *Food Chem.*, **278**, pp.47-55.

[18] G. Pahlke, et al. (2019), "Dark coffee consumption protects human blood cells from spontaneous DNA damage", *J. Funct. Foods*, **55**, pp.285-295.

[19] A.J. Dirks-Naylor (2015), "The benefits of coffee on skeletal muscle", *Life Sci.*, **143**, pp.182-186.

[20] R. Pissinatti, C.M. Nunes, A.G. de Souza, R.G. Junqueira, and S.V.C. de Souza (2015), "Simultaneous analysis of 10 polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry: Optimization, in-house method validation and application to an exploratory study", *Food Control.*, **51**, pp.140-148.

[21] US EPA (2001), "Risk Assessment Guidance for Superfund", *Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment*.

[22] L.W. Lee, M.W. Cheong, P. Curran, B. Yu, and S.Q. Liu (2016), "Modulation of coffee aroma via the fermentation of green coffee beans with *Rhizopus oligosporus*: I. Green coffee", *Food Chem.*, **211**, pp.916-924.

[23] I.C.T. Nisbet and P.K. LaGoy (1992), "Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **16**, pp.290-300.

[24] <http://viendinhduong.vn/FileUpload/Documents/Bang%20142.pdf?fbclid=IwAR02x-aLyI6ofmLI7DjC6x8HzlXlaBLZ3cKWWPRy2hwY6rql2SazvqPbtM>.

[25] <https://www.statista.com/outlook/30010100/127/roast-coffee/vietnam#market-volume>.

[26] <https://www.statista.com/outlook/30010200/127/instantcoffee/vietnam#market-volume>.

[27] IRIS, NCEA, and U.S.EPA (2017), *Toxicological Review of Benzo(a)pyrene Executive summary*, New Dir. Youth Dev., pp.7-12.

[28] http://www.michigan.gov/documents/deq/deq-rrd-chem_Benzoapyrene.Datasheet_527766_7.pdf.

[29] <http://www.popstoolkit.com/riskassessment/module/risk+characterization/ilcr.aspx>.