

INFLUÊNCIA DA ADUBAÇÃO POTÁSSICA NOS TEORES DE AMINAS BIOATIVAS EM CAFÉ

CIRILO, M.P.G.¹; ARAÚJO, C.M.¹; THEODORO, K.H.¹; NOGUEIRA, F.D.¹; JUNQUEIRA, R.G.¹; GLÓRIA, M.B.A.¹

¹ Departamento de Alimentos, Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte-MG, <gomescirilo@aol.com>;

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adubação potássica nos teores de aminas bioativas em café. Os experimentos foram conduzidos em Latossolo Vermelho ácrico distroférico (Latosolo Roxo) no município de São Sebastião do Paraíso-MG. Foram utilizados cafezais da espécie *Coffea arabica* L., cultivar Catuaí Vermelho, linhagem MG-99, com idade de seis anos, no espaçamento de 3,5 x 0,7 m, com uma planta por cova. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, utilizando-se duas fontes de K - cloreto de potássio (KCl) e sulfato de potássio (K₂SO₄) - e quatro doses de K (0, 100, 200 e 400 kg de K/ha), com quatro blocos. Os grãos obtidos foram beneficiados e analisados quanto aos teores de aminas bioativas por cromatografia líquida de alta eficiência, por pareamento de íons e detecção fluorimétrica após derivação pós-coluna com oftalaldeído. Os teores totais de aminas no café verde variaram de 1,80 a 4,38 mg/100 g. Putrescina foi a amina predominante, seguida de serotonina, espermina e espermidina. Um aumento na dose de cloreto de potássio causou diminuição nos teores de putrescina acumulados no grão, e doses ≥ 200 kg de K/ha causaram menores acúmulos de putrescina no café. Entretanto, as doses de K₂SO₄ utilizadas não afetaram os teores de putrescina no grão. A adubação de potássio, independentemente do tipo e das doses utilizadas, afetou de forma aleatória os teores de espermina e espermidina. Como relação aos teores de serotonina, maiores concentrações foram encontradas em amostras de plantas adubadas com 100 e 200 Kg de k/ha de KCl e com 200 e 400 de K/ha de K₂SO₄. Os resultados obtidos neste estudo sugerem que a concentração de cloreto de potássio de 200 kg/ha seria ideal para evitar o acúmulo de putrescina no grão de café.

Palavras-chave: café, adubação, potássio, aminas bioativas.

INFLUENCE OF POTASSIUM FERTILIZATION ON THE LEVELS OF BIOGENIC AMINES IN COFFEE

ABSTRACT: The objective of this work was to investigate the influence of potassium fertilization and

roasting on the levels of bioactive amines in coffee. *Coffea arabica* L. variety catuaí was cultivated in São Sebastião do Paraíso, MG, Brazil. It was fertilized with potassium chloride and potassium sulfate at levels of 0, 100, 200 and 400 kg of K/ha. The coffee was roasted by two different procedures – American and industrial (300°C/6 and 12 minutes, respectively). The samples were analyzed for bioactive amines, moisture content, water activity and CIE L*a*b* color characteristics. Total amine levels in green coffee ranged from 1.80 to 4.38 mg/100 g. Putrescine (34%) was the predominant amine followed by serotonin (30%), spermine (19%) and spermidine (17%). Fertilization with potassium chloride affected significantly putrescine levels. An increase in the levels of the potassium chloride caused a decrease in putrescine in the coffee grain. The different types of roasting did not affect moisture content and water activity, which varied from 2.90 to 4.49 g/100 g and 0.31 to 0.45, respectively. However, the type of roasting affected significantly color characteristics: American roasted samples produced lighter grains with higher intensities of red and yellow. During roasting, there was a significant decrease in total amines levels with total loss of putrescine and spermine and formation of agmatine. Roasted coffee was characterized by the presence of serotonin, spermidine and agmatine.

Key words: coffee, fertilization, potassium, bioactive amines.

INTRODUÇÃO

O Brasil é responsável por 33% do café produzido em todo o mundo; é, portanto, o maior produtor mundial, seguido imediatamente pela Colômbia e Indonésia. No Brasil, o Estado de Minas Gerais se destaca como o maior produtor, contribuindo com 51% da produção nacional, seguido de Espírito Santo e São Paulo (SILVA, 1999). Nos últimos anos, o desafio tem sido aumentar a produtividade, melhorar a qualidade do café e otimizar custos através da aplicação de técnicas adequadas de produção e beneficiamento (PIMENTA, 1995).

A adubação mineral no cafeeiro propicia aumento da produção do café, mas há poucos trabalhos evidenciando seu efeito na qualidade da bebida. O cafeeiro é um planta bastante exigente em potássio para a obtenção de altas produções. O cloreto de potássio é o fertilizante mais utilizado, depois do nitrogênio (MALAVOLTA, 1993); entretanto, a fertilização do cafeeiro com cloreto de potássio é questionada, em razão dos efeitos deletérios na nutrição e, conseqüentemente, na qualidade da bebida. O uso de outras fontes de potássio isentas de cloreto pode promover maior produção e melhoria na qualidade da bebida do café (SILVA, 1999).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de fontes e doses de potássio nos teores de aminos bioativas do grão de café beneficiado.

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos em Latossolo Vermelho acre distroférrico (Latossolo Roxo) no município de São Sebastião do Paraíso-MG, no ano de 1999-2000. Este município, com altitude de 940 m, latitude de 20°54'S, e longitude de 46°59'W, apresenta precipitação pluviométrica média anual de 1.627 mm, sendo o clima classificado como Cwa segundo Köppen (SILVA, 1999). Amostras do solo foram coletadas em horizonte Ap, compostas de 0 a 20 cm de profundidade, secas ao ar, passadas em peneiras de 2 mm e analisadas física e quimicamente no Laboratório de Fertilidade e Física do Solo, UFLA, apresentando as características descritas na Tabela 2.

A adubação nitrogenada e fosfatada (básica) foi aplicada em doses recomendadas para lavoura do mesmo porte e idade, segundo CFSEMG (1989), utilizando-se a uréia e MAP (fosfato monoamônico), respectivamente. Os tratamentos e a adubação básica foram parcelados em quatro vezes iguais no ano. De novembro a janeiro, os experimentos receberam pulverização com alto volume de sulfato de zinco a 0,5% e de ácido bórico a 0,3% da calda, para controle preventivo de deficiências, além dos controles fitossanitários e demais tratamentos culturais. Foi utilizada capina química com Round up.

Foram utilizados cafezais da espécie *Coffea arabica* L., cultivar Catuaí Vermelho, linhagem MG-99 com idade de seis anos, no espaçamento de 3,5 x 0,7 m, com uma planta por cova. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, utilizando-se duas fontes de K- cloreto de potássio (KCl) e sulfato de potássio (K₂SO₄) - e quatro doses de K (0, 100, 200 e 400 kg de K/ha), com quatro blocos. Os grãos obtidos foram beneficiados e analisados quanto aos teores de aminos bioativas por cromatografia líquida de alta eficiência por pareamento de íons e detecção fluorimétrica após derivação pós-coluna com oftalaldeído.

O café foi colhido 10 meses após a floração, seco ao sol em terreiro de alvenaria com movimentação invertida constante até ~12% de umidade, beneficiado em descascador de café marca D'Andreia, triturado em moinho de facas marca Cróton, modelo TE-580, peneirado (30 mesh) e acondicionado em embalagem de polietileno.

Tabela 2 - Características químicas e físicas de amostras da camada de 0 a 20 cm (horizontal Ap) do solo utilizado no cultivo de *Coffea arabica* L. variedade Catuaí Vermelho, linhagem MG-99

Parâmetros	Características	Atributo	Parâmetros	Características	Atributo
pH (água)	6,0	acidez fraca	m (%)	2,0	baixo
P (mg/dm ³)	7,0	baixo	V (%)	65,0	médio
K (mg/dm ³)	70,0	médio	M.O. (dag/kg)	2,6	médio
Ca (cmol _c /dm ³)	3,8	médio	S-SO ₄ ⁻² (mg/dm ³)	19,5	
Mg (cmol _c /dm ³)	0,9	médio	Areia (dag/kg)	24	
Al (cmol _c /dm ³)	0,1	baixo	Silte (dag/kg)	23	
t (cmol _c /dm ³)	5,0	médio	Argila (dag/kg)	53	
T (cmol _c /dm ³)	7,5	médio			

Fonte: SILVA (1999).

As amostras foram analisadas quanto aos tipos e teores de aminas bioativas, segundo metodologia descrita por VALE & GLÓRIA (1997). As aminas foram extraídas com ácido tricloroacético a 5% (STARLING, 1998) e separadas e quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência por pareamento de íons. Foram utilizados coluna de fase reversa (3,9 x 300 mm, 10 µm) e pré-coluna µBondapack C₁₈ (Waters, Milford, MA, EUA), detector espectrofluorimétrico a 340 nm de excitação e 445 nm de emissão. As fases móveis utilizadas foram: A = solução-tampão acetato de sódio 0,2 M contendo octanossulfonato de sódio 15 mM, pH ajustado para 4,9 com ácido acético glacial; e B = acetonitrila, num fluxo de 0,8 mL/min e gradiente – tempo (min)/%B: 13/11; 19/30; 24/11; 45/11. Na derivação pós-coluna, foi utilizada solução derivante, a um fluxo de 0,4 mL/min, preparada em solução de ácido bórico e hidróxido de potássio, pH 10,5-11,0 adicionada de Brij-35, 2-mercaptoetanol (Merck, Darmstadt, Alemanha) e oftalaldeído (Sigma, St Louis, MO, EUA).

A identificação das aminas foi baseada na comparação dos tempos de retenção das aminas nas amostras com aquelas em solução-padrão. A confirmação foi feita pela adição da amina suspeita à amostra. O conteúdo de aminas nas amostras foi determinado por meio de curvas-padrão de solução contendo 0,5; 4,0; e 7,0 µg/mL de 10 aminas bioativas, obtidas pelas equações de regressão linear.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aminas bioativas em café verde

Dentre as dez aminas pesquisadas (putrescina, cadaverina, agmatina, espermidina, espermina, histamina, serotonina, tiramina, feniletilamina e triptamina), foram encontradas no café verde apenas a

putrescina, espermidina, espermina e serotonina. A presença de espermina, espermidina e putrescina em café verde já havia sido relatada por AMORIM et al. (1977), e esses resultados estão de acordo com HALÁSZ et al. (1994) e BARDÓCZ (1995), os quais afirmam que estas aminas estão normalmente presentes em vegetais, onde exercem papel importante na síntese de DNA, RNA e proteína, sendo essenciais para multiplicação e crescimento celular. Com relação à serotonina, não foi encontrada informação sobre a presença desta amina em café; no entanto, segundo SMITH (1977a), esta amina pode ser encontrada em algumas famílias botânicas exercendo função de defesa, impedindo o ataque e a ação de animais forrageiros e predadores. Dentre os vegetais que contêm serotonina, pode-se citar a banana (UDENFRIEND et al., 1959).

A amina predominante foi a putrescina (34%), seguida da serotonina (30%). A espermina e a espermidina estavam presentes em percentual similar: 19 e 17%, respectivamente. Esses resultados são diferentes daqueles observados para vegetais em geral, nos quais a espermidina é a amina predominante (STARLING, 1998). Entretanto, ADÃO (1998) observou em banana madura a predominância de serotonina (39%), seguida da putrescina (17%). No trabalho realizado por AMORIM et al. (1977), das três aminas pesquisadas, a putrescina foi a predominante (64%), seguida da espermidina (24%) e da espermina (12%).

Os teores totais de aminas encontrados nas amostras de café verde variaram de 1,80 a 4,38 mg/100 g (Tabela 3), resultados estes similares àqueles encontrados por STARLING (1998) para diferentes vegetais - 0,47 a 4,51 mg/100 g, entre eles brócolis, couve-flor, jiló, tomate, cebolinha, espinafre, salsa, alcaparra, mandioca e palmito. No entanto, os teores totais de aminas encontrados neste estudo são menores que aqueles encontrados por AMORIM et al. (1977), que detectaram teores totais de 6,0 a 8,4 mg/100 g, mesmo sem terem pesquisado a serotonina.

Tabela 3 - Tipos e teores de aminas bioativas em café verde

Valor	Teores de aminas (mg/100 g)				
	Putrescina	Espermina	Espermidina	Serotonina	Total
Mínimo	0,62	0,29	0,29	0,49	1,80
Máximo	1,65	0,77	0,91	2,06	4,38
Média	1,03	0,55	0,51	0,94	3,03
CV (%)	33	30	40	55	29

Comparando os teores médios das aminas detectados neste estudo com os valores observados por AMORIM et al. (1977), observa-se que os teores médios de putrescina e de espermidina foram três vezes

menores, enquanto o de espermina foi um pouco mais que a metade. Essa diferença pode estar associada à variedade (Catuí x Mundo Novo), ou ainda às diferentes condições de cultivo, dentre elas solo, estresse e estágio fisiológico (SMITH, 1985; FLORES et al., 1989; ANGOSTO & MANTILLA, 1993).

Influência da adubação potássica nos teores de amins bioativas em café verde

Os resultados obtidos no estudo da influência da fonte e da dose de potássio nos teores de amins bioativas em café verde estão descritos na Tabela 4. Foi observada diferença significativa nos teores de amins nas amostras-controle de cada uma das fontes. Esses resultados sugerem que as condições utilizadas neste experimento facilitaram ou induziram a formação de amins. Provavelmente o efeito residual da adubação do solo em anos anteriores tenha influenciado esses resultados. Com baseado nesses resultados, a análise estatística foi feita levando-se em consideração as diferentes doses para cada fonte de potássio, isoladamente.

Tabela 4 - Teores de amins bioativas em café verde adubado com diferentes doses de cloreto de potássio

Adubação com (kg K/ha)	Teores de amins (mg/100 g) *				
	Putrescina	Espermidina	Espermina	Serotonina	Total
KCl					
0	1,65 ± 0,21 a	0,71 ± 0,03 b	0,77 ± 0,08 a	0,83 ± 0,11c	3,96 ± 1,78 a
100	1,35 ± 0,30 b	0,46 ± 0,11 c	0,51 ± 0,09 b	2,06 ± 0,42 a	4,38 ± 3,05 a
200	0,96 ± 0,23 c	0,91 ± 0,15 a	0,55 ± 0,15 b	1,31 ± 0,34 b	3,73 ± 1,25 a
400	0,97 ± 0,10 c	0,52 ± 0,04 c	0,69 ± 0,05ab	0,64 ± 0,06 c	2,82 ± 0,77 a
K₂SO₄					
0	0,80 ± 0,14 a	0,46 ± 0,04a	0,53 ± 0,07 b	0,52 ± 0,09 b	2,31 ± 0,61 a
100	0,62 ± 0,24 a	0,33 ± 0,11ab	0,36 ± 0,15 c	0,49 ± 0,07 b	1,80 ± 0,54 a
200	1,10 ± 0,58 a	0,29 ± 0,04 b	0,29 ± 0,04 c	0,96 ± 0,33 a	2,69 ± 1,72 a
400	0,76 ± 0,20 a	0,40 ± 0,11ab	0,70 ± 0,10 a	0,74 ± 0,37ab	2,60 ± 0,68 a

* Valores médios (± desvio-padrão) com letras iguais na mesma coluna, para uma mesma fonte de potássio, não diferem significativamente pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

De acordo com a Tabela 4, a dose de potássio na adubação, independentemente da fonte, afetou significativamente os teores da maioria das amins detectadas, porém, não afetou os teores totais de amins. Esses resultados sugerem que o potássio pode interferir no metabolismo das amins favorecendo a formação e o acúmulo de algumas destas substâncias, sem contudo afetar o teor total.

Nas amostras submetidas à adubação com KCl, um aumento nas doses de potássio causou redução significativa nos teores de putrescina para 82% com 100 kg/ha e para ~58% com 200 e 400 kg/ha. Assim,

com a adição de cloreto de potássio no solo em concentrações de 200 kg de K/ha, há diminuição significativa do acúmulo de putrescina no café. Por outro lado, a incorporação de KCl no solo em diferentes doses afetou de forma aleatória os teores de espermidina e espermina. Nas amostras submetidas à adubação com K₂SO₄, um aumento nas doses de potássio não afetou os teores de putrescina e afetou de forma aleatória os teores de espermina e espermidina.

Com relação aos teores de serotonina, concentrações significativamente maiores foram encontradas em amostras adubadas com 100 e 200 kg de K/ha de KCl e com 200 e 400 kg de K/ha de K₂SO₄, considerando que 200 kg de K aplicado na forma de K₂SO₄ proporcionou melhoria em importantes parâmetros da qualidade (SILVA, 1999). Os resultados sugerem a opção pelo uso de K₂SO₄, equilibrando-se assim o interesse pela serotonina com a qualidade.

A influência da adubação de potássio nos teores de putrescina em tecidos vegetais tem sido relatada na literatura (BASSO & SMITH, 1974; FLORES et al., 1984; SMITH, 1985). A deficiência de potássio no solo causou acúmulo de putrescina em folhas de cevada, ervilha, feijão, milho, *blackcurrant*, tabaco, trigo, trevo-roxo, sesame, rabanete e uva (BASSO & SMITH, 1974; SMITH, 1984; ADAMS, 1991). Segundo SMITH (1984), o acúmulo de putrescina tem sido observado, principalmente nas partes apicais, comparado com as raízes de plantas. Não foram encontradas na literatura científica informações sobre o efeito da deficiência de potássio ou outros minerais nos teores de serotonina. A única informação encontrada se refere ao aumento dos teores de serotonina em banana durante o seu amadurecimento (UDENFRIEND et al., 1959; FOY & PARRATT, 1961; ADÃO, 1998)

Com base nesses estudos, BASSO & SMITH (1974) sugeriram a utilização dos teores de putrescina como critério para avaliar o 'status' de minerais em legumes, uma vez que o acúmulo de aminas pode ser detectado antes de surgirem os sintomas da deficiência na planta. De acordo com SMITH (1985), o acúmulo de putrescina pode ser um mecanismo pelo qual a planta equilibra o excesso de H⁺, ou seja, da acidificação. Os resultados obtidos neste estudo sugerem que a concentração de cloreto de potássio de 200 kg/ha seria ideal para evitar o acúmulo de putrescina no grão de café.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, D.O. Accumulation of putrescine in grapevine leaves showing symptoms of potassium deficiency or "Spring Fever". In: J.M. Rantz (Ed) **Proceeding of the International Davies: Symposium on Nitrogen in Grapes and Wine**. p. 126-131. American Society for Enology and Viticulture, 1991.

- ADÃO, R.C. **Influência da radiação gama no amadurecimento e nos teores de aminas biogênicas em banana prata (*Musa Acuminata x Musa balbisiana*)**. Belo Horizonte:UFMG, 1998, 73 p. (Dissertação-Mestrado em Ciência de Alimentos).
- AMORIM, H.V.; BASSO, L.C.; CROCOMO, O.J.; TEIXEIRA, A.A. Polyamines in green and roasted coffee. **J. Agric. Food Chem.**, v.25, n.4, p.957-958, 1977.
- ANGOSTO, T.; MATILLA, J.A. Variations in seeds of three endemic leguminous species at different altitudes. **Physiol. Plantarum**, v.87, p.329-334, 1993.
- BARDÓCZ, S. Polyamines in food and their consequences for food quality and human health. **Trends Food Sci. Technol.**, v.6, p.341-346, 1995.
- BASSO, L.C.; SMITH, T.A. Effect of mineral deficiency on amine formation in higher plants. **Phytochem.**, v. 13, p. 875-883, 1974.
- FLORES, H.E.; PROTACIO, C.M.; SIGNS, M. Primary and secondary metabolism of polyamines in plants. **Rec. Adv. Phytochem.**, v.23, p.329-393, 1989.
- FOY, M.J.; PARRAT, J.R. A note on the presence of noradrenaline and 5-hydroxytryptamine in Plantain (*Musa sapientum*, var. *paradisiaca*). **J. Pharm. Pharmacol.** v.13, p.361-364, 1961.
- HALÁSZ, A.; BARÁTH, A.; SIMON-SARKADI, L.; HOLZAPFEL, W. Biogenic amines and their production by microorganisms in food. **Trends Food Sci. Technol.**, v.5, p.42-49, 1994.
- MALAVOLTA, E. Efeitos de doses e fontes de enxofre em culturas de interesse econômico. IV – Café. São Paulo: SN Centro de Pesquisa e Promoção do Sulfato de Amônio, 1986^a 41 p. (Boletim Técnico, 4).
- PIMENTA, C.J. Qualidade do café (*Coffea arabica* L.) originado de frutos colhidos em quatro estádios de maturação. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 1995. 94p. (Dissertação - Mestrado em Ciência dos Alimentos).
- SILVA, E.B. **Fontes e doses de potássio na produção e qualidade do café proveniente de plantas cultivadas em duas condições edafoclimáticas**. Lavras: UFLA, 1999. 105p. (Tese-Doutorado em Agronomia).
- SMITH, T.A. Phenethylamine and related compounds in plants. **Phytochem.**, v.16, p.9-18, 1977a.
- SMITH, T.A. Putrescine and inorganic ions. **Rec. Adv. Phytochem.**, v.18, p.6-54, 1984.
- SMITH, T.A. Polyamines. **Ann. Rev. Plant Physiol.**, v.36, p.117-143, 1985.
- STARLING, M.F.V. Perfil e teores de aminas biogênicas em hortaliças. Belo Horizonte: UFMG, 1998, 72p. (Dissertação-Mestrado em Ciência de Alimentos).
- VALE, S.R.; GLORIA, M.B. Determination of biogenic amines in cheese. **J. AOAC Int.** v.80, n.5, p.1006-1012, 1997.