

## INFLUÊNCIA DA ADUBAÇÃO POTÁSSICA NOS TEORES DE AMINAS BIOATIVAS EM CAFÉ

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

<sup>1</sup> 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 (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - 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 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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 (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - 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 <sup>3</sup> )	7,0	baixo	V (%)	65,0	médio
K (mg/dm <sup>3</sup> )	70,0	médio	M.O. (dag/kg)	2,6	médio
Ca (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	3,8	médio	S-SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	19,5	
Mg (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,9	médio	Areia (dag/kg)	24	
Al (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,1	baixo	Silte (dag/kg)	23	
t (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	5,0	médio	Argila (dag/kg)	53	
T (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	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 C<sub>18</sub> (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 aminas bioativas em café verde

Os resultados obtidos no estudo da influência da fonte e da dose de potássio nos teores de aminas bioativas em café verde estão descritos na Tabela 4. Foi observada diferença significativa nos teores de aminas nas amostras-controle de cada uma das fontes. Esses resultados sugerem que as condições utilizadas neste experimento facilitaram ou induziram a formação de aminas. 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 aminas bioativas em café verde adubado com diferentes doses de cloreto de potássio

Adubação com (kg K/ha)	Teores de aminas (mg/100 g) *				
	Putrescina	Espermidina	Espermina	Serotonina	Total
<b>KCl</b>					
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
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>					
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 aminas detectadas, porém, não afetou os teores totais de aminas. Esses resultados sugerem que o potássio pode interferir no metabolismo das aminas 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 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, considerando que 200 kg de K aplicado na forma de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proporcionou melhoria em importantes parâmetros da qualidade (SILVA, 1999). Os resultados sugerem a opção pelo uso de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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<sup>+</sup>, 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<sup>a</sup> 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.