

Composição química de cafés arábica de cultivares tradicionais e modernas

Cíntia Sorane Good Kitzberger⁽¹⁾, Maria Brígida dos Santos Scholz⁽¹⁾,
Luiz Filipe Protasio Pereira⁽²⁾ e Marta de Toledo Benassi⁽³⁾

⁽¹⁾Instituto Agronômico do Paraná, Área de Ecofisiologia Vegetal, Rodovia Celso Garcia Cid, Km 375, CEP 86047-902 Londrina, PR, Brasil. E-mail: cintiasorane@yahoo.com.br, mbscholz@iapar.br ⁽²⁾Embrapa Café, Laboratório de Biotecnologia, Rodovia Celso Garcia Cid, Km 375 CEP 86047-902 Londrina, PR, Brasil. E-mail: filipe.pereira@embrapa.br ⁽³⁾Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos Rodovia Celso Garcia Cid, PR-445, Km 380, Campus Universitário, Caixa Postal 10.011, CEP 86057-970 Londrina, PR, Brasil. E-mail: martatb@uel.br

Resumo – O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da diversidade genética sobre a composição química de cultivares modernas e tradicionais de café arábica brasileiro. Cultivares tradicionais (Bourbon, Catuaí e Icatu) e modernas (Iapar 59, IPR 98, IPR 99 e IPR 103) foram cultivadas nas mesmas condições edafoclimáticas e submetidas a tratamentos pós-colheita padronizados. Determinaram-se os teores de sacarose, açúcares redutores, ácidos orgânicos (quínico, málico e cítrico), compostos fenólicos totais, ácido 5-cafeoilquínico, compostos nitrogenados (proteína, trigonelina e cafeína), lipídeos totais, cafestol e caveol. A diversidade genética confere variabilidade à composição do café e permite a discriminação entre cultivares tradicionais e modernas. As cultivares modernas apresentam maior teor de ácidos málico e 5-cafeoilquínico, lipídeos totais, caveol e trigonelina. Os parâmetros caveol e a relação caveol/cafestol são propostos como discriminadores entre cultivares modernas e tradicionais, uma vez que a introgressão de genes de *Coffea canephora* aumenta os teores de caveol e os valores da relação caveol/cafestol.

Termos para indexação: *Coffea arabica*, *Coffea canephora*, café cru, compostos bioativos, diversidade genética, diterpenos.

Chemical composition of traditional and modern Arabica coffee cultivars

Abstract – The objective of this work was to evaluate the influence of genetic diversity on the chemical composition of traditional and modern cultivars of Brazilian arabica coffee. Traditional (Bourbon, Catuaí and Icatu) and modern cultivars (Iapar 59, IPR 98, IPR 99, and IPR 103) were subjected to the same edaphoclimatic conditions, and to standardized post-harvest treatments. Contents of sucrose, reducing sugars, organic acids (quinic, malic, and citric), total phenolic compounds, 5-caffeoylquinic acid, nitrogenous compounds (protein, caffeine, and trigonelline), total lipids, cafestol, and kahweol were determined. Genetic diversity provides variability in coffee composition, allowing the discrimination between traditional and modern cultivars. Modern cultivars have higher contents of malic and 5-caffeoylquinic acids, total lipids, kahweol and trigonelline. The parameters kahweol and the kahweol/cafestol ratio are proposed as discriminators between traditional and modern cultivars, since the introgression of genes from *Coffea canephora* increase the kahweol content and the values of kahweol/cafestol ratio.

Index terms: *Coffea arabica*, *Coffea canephora*, green coffee, bioactive compounds, genetic diversity, diterpenes.

Introdução

Nos últimos anos, para atender às demandas de diferentes regiões de cultivo, têm sido desenvolvidas cultivares de café com características específicas, como elevado potencial produtivo, associadas ao menor custo de produção e à redução da aplicação de agrotóxicos (Mendonça et al., 2007). O desafio para pesquisadores e melhoristas é desenvolver cultivares

de café com características agronômicas desejadas e com alta qualidade de bebida (Bertrand et al., 2008).

No processo de melhoramento de café, o Instituto Agronômico do Paraná (Iapar) desenvolveu cruzamentos entre o *Coffea arabica* 'Villa Sarchi' e o 'Híbrido de Timor' (Sarchimor) – para obter diferentes cultivares resistentes à ferrugem (Iapar 59 e IPRs 98 e 99). O Iapar também realizou cruzamentos de cultivares tradicionais, como Icatu (híbrido de

C. canephora e *C. arabica* x Mundo Novo x Bourbon amarelo) e Catuaí (Caturra-amarelo - mutação simples de Bourbon Vermelho x Mundo Novo - hibridação do Bourbon Vermelho com Sumatra), para obter cultivares com maior tolerância a geadas, alto vigor vegetativo, adaptação a regiões quentes e a solos pobres, e resistência a doenças – como necrose dos frutos – na cultivar IPR 103 (Catuaí x Icatu) (Sera et al., 2007). Cruzamentos derivados de *Coffea arabica* 'Villa Sarchi' e 'Híbrido de Timor', que transferem genes de resistência a doenças, geram cultivares modernas com substancial quantidade de material genético de *C. canephora*. A diferença de características de bebida entre cultivares tradicionais e as obtidas de cruzamentos direcionados (modernos) é percebida pela maioria dos comercializadores, que relatam que as últimas apresentam menor qualidade sensorial (Bertrand et al., 2008). O conhecimento acerca da composição dos grãos pode permitir melhor aproveitamento da grande diversidade genética de café existente no país e é uma ferramenta útil para ampliar o mercado de exportação, manter a qualidade e a competitividade.

Diversos estudos têm relacionado as diferenças de qualidade, composição e características sensoriais do café com o ambiente de produção, os fatores agronômicos e edafoclimáticos (altitude, temperatura, demanda hídrica, tipos e níveis de adubação) (Silva et al., 2005; Vaast et al., 2006; Geromel et al., 2008), a maturação dos grãos e o processamento pós-colheita (secagem e armazenamento) (Rogers et al., 1999; Campa et al., 2004; Knopp et al., 2006; Rodarte et al., 2009; Duarte et al., 2010). Contudo, poucos são os relatos que associam estas diferenças à variabilidade genética (espécie e cultivar) dos cafés (Ky et al., 2001; Bertrand et al., 2003, 2008; Leroy et al., 2006).

O perfil químico dos componentes precursores de aroma e sabor do café – carboidratos, ácidos carboxílicos, lipídios, compostos fenólicos e nitrogenados – varia em função de vários parâmetros, como fatores edafoclimáticos e tratos culturais, maturidade e sanidade dos grãos e processamento pós-colheita. Assim, na maioria dos trabalhos, não é possível atribuir as variações descritas somente à origem genética dos cafés (Rogers et al., 1999; Balzer, 2001; Ky et al., 2001; Vaast et al., 2006; Geromel et al., 2008; Sridevi et al., 2010). Além disso, muitos autores não têm registros sobre as informações genéticas

das amostras ou sobre o histórico de cruzamento das variedades empregadas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da diversidade genética sobre a composição química de cultivares modernas e tradicionais de café arábica brasileiro.

Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Centro Tecnológico da Cooperativa Cocari, Mandaguari, PR, entre maio e julho de 2009. As amostras de frutos de café foram coletadas de sete cultivares plantadas em áreas a 23°32'52"S, à altitude de 650 m, com temperaturas médias anuais de 22 a 23°C. Foram estudadas as seguintes cultivares tradicionais, com produção bem estabelecida em diversas regiões do Brasil, principalmente nos Estados de São Paulo, Minas Gerais, Bahia e Paraná: Bourbon-vermelho (IAC 662, registro 02900), Catuaí-vermelho (IAC 81, registro 02932) e Icatu-amarelo (IAC 3282, registro 02955). Foram também estudadas cultivares modernas, desenvolvidas pelo Iapar e registradas no Serviço Nacional de Proteção de Cultivares (SNPC), que estão disponíveis para plantio comercial: Iapar 59 (registro 02324), IPR 98 (registro 09950), IPR 99 (registro 09949) e IPR 103 (registro 09945). Os cruzamentos que originaram estas cultivares modernas estão descritos em Ito et al. (2008).

Os cafés foram coletados em estágio de maturação cereja. Como foram estudadas cultivares precoces e de maturação tardia, para haver padronização, a colheita foi feita no período em que atingiam estágio de maturação semelhante (70-90% de frutos maduros), e somente frutos maduros foram selecionados.

Os frutos de café foram secos naturalmente ao sol, em terreiro (café natural), até atingir a umidade 12-12,5%, em um período de 15 a 21 dias. O processo de secagem foi realizado em épocas diferentes, de acordo com a colheita, mas foi padronizado. Em seguida, os grãos de café foram beneficiados. Todos os grãos defeituosos foram retirados, e se utilizaram somente os grãos chatos retidos nas peneiras de número 16/64” e acima.

Os grãos de café, mantidos congelados (-18°C), foram moídos em moinho Perten 3600 (Hägersten, Suécia) imediatamente antes das análises, com uso de nitrogênio líquido para prevenção contra a oxidação. O tamanho das partículas foi padronizado

para 24 mesh (0,5 mm). As amostras de café foram caracterizadas quanto à umidade, por meio de estufa a 105°C até massa constante em duplicata (International Organization for Standardization, 2003). A umidade média foi de 11,5±0,7 g 100g⁻¹. Todos os resultados dos compostos químicos estudados foram expressos em base seca.

Para as determinações químicas utilizaram-se os reagentes: terc-Butil metil éter grau HPLC (Acros Organics, Fair Lawn, NJ, EUA); KOH e éter de petróleo (Quimex, São Paulo, SP, Brasil); acetonitrila grau HPLC, e etanol 98% (J.T. Baker, Xalostoc, Ciudad de México, México); metanol, sulfato de cobre e potássio (Nuclear, Diadema, SP, Brasil); ácidos acético, clorídrico e sulfúrico, tartarato sódio/potássio e arseniato dissódico (Merk, Darmstadt, Hesse, Alemanha); hidróxido de sódio, óxido de magnésio e sulfato de sódio (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil); clorofórmio, fosfato dissódico anidro e molibdato de amônio (F. Maia, Cotia, SP, Brasil); e ácido bórico (Biotec, Cotia, SP, Brasil). Para a filtração, empregou-se papel de filtro qualitativo nº 1 (Whatman, Maidstone, Inglaterra) e membrana de nylon de 0,45 µm (Millipore, Billerica, MA, EUA).

Foram empregados os seguintes equipamentos para as análises químicas: centrífuga Sovall SS-3 (Ivan Sorvall Inc., New York, NY, EUA), banho ultrassônico FS110 (Fischer Scientific, Lafayette, CO, EUA) e espectrofotômetro Evolution 300 UV-Vis (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA). Empregou-se também um cromatógrafo a líquido Surveyor Plus, com amostrador automático Peltier, com controle de temperatura e forno integrado, bomba quaternária e detector de arranjo de diodos, acoplado à interface SS420, e sistema de aquisição de dados ChromQuest 5.0 (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA). As determinações de proteína e de lipídeos foram realizadas conforme Cuniff (1995).

A determinação de açúcares totais, açúcares redutores e sacarose foi realizada conforme Scholz et al. (2011). A curva-padrão foi obtida com uso de glicose em ácido benzoico a 0,1% (1 a 10 mg 100g⁻¹).

Para a determinação dos ácidos quínico, málico e cítrico, a extração foi baseada em Rodrigues et al. (2007). A bebida de café (0,5000 g) foi extraída em 20 mL de água ultrapura, sob agitação a 80°C por 30 min. Após o resfriamento do extrato em banho de gelo, ajustou-se seu pH para 7,0 com NaOH 0,1

N, completou-se o volume com água em balão volumétrico de 50 mL e filtrou-se tal extrato em papel. O filtrado (5 mL) foi submetido à extração em fase sólida, em cartucho com 1 cm de resina de troca fortemente aniônica Dowex 1X4 200 mesh (Sigma Aldrich, St Louis, MI, EUA), montado em suporte a vácuo. A resina foi condicionada com 6 mL de água destilada e, após a passagem da amostra, 10 mL de água foram usados para a limpeza. Os ácidos foram eluídos com 5 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e, em seguida, 2 mL de água destilada. O eluato foi coletado em balão de 10 mL, o volume foi completado com água, e tudo foi filtrado em membrana de nylon. As extrações foram realizadas em duplicata. Na análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizou-se uma coluna ACE 5 C18 (250 x 4,6 mm, 5 µm) (Advanced Chromatography Technologies, Aberdeen, Escócia), a 30°C e detecção a 210 nm. Empregou-se eluição isocrática de H₂SO₄ 0,005 N (pH 2,5), com programação de vazão de: 0–2 min, 0,7 mL min⁻¹; 2–15 min, 0,4 mL min⁻¹; e de 15–20 min, 0,7 mL min⁻¹. A quantificação foi feita por padronização externa (curvas com 7 pontos, triplicata), com a utilização dos ácidos quínico e cítrico (Sigma Aldrich, St. Louis, MI, EUA) de 125 a 2.000 mg 100g⁻¹ e málico (Sigma Aldrich, St. Louis, MI, EUA) de 50 a 800 mg 100g⁻¹.

Para compostos fenólicos totais, o café (0,1500 g) foi extraído em água sob agitação durante 5 min. tendo-se completado o volume para 100 mL e, após a filtração, coletou-se o filtrado (1 mL) em tubo de ensaio. Adicionaram-se 5 mL do reagente Folin Ciocalteu a 0,04 N (Sigma Aldrich, St. Louis, MI, EUA) e 4 mL de solução de carbonato de sódio (75 g L⁻¹), e agitou-se a solução em vortex. Após banho-maria (50°C por 5 min) e resfriamento, realizou-se a leitura em espectrofotômetro a 760 nm. As análises foram realizadas em duplicata. Utilizou-se o ácido gálico (Sigma Aldrich, St. Louis, MI, EUA), com 1 a 10 mg 100g⁻¹, como referência para a elaboração da curva de calibração.

A determinação de trigonelina e ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) foi realizada conforme Alves et al. (2006). O café (0,5000 g) foi rapidamente extraído em 30 mL de água: acetonitrila (95:5 v/v), por 10 min em ebulição. Após filtração em papel, 10 mL do extrato foram diluídos em 25 mL da solução de extração e filtrados em membrana de nylon. As extrações foram realizadas em duplicata. Na análise

por CLAE, empregaram-se ácido acético a 5% (v/v) e acetonitrila em eluição gradiente (0 a 5 min, 5% de acetonitrila; 5 a 10 min, 5 a 13% de acetonitrila), vazão de 0,7 mL min⁻¹ e temperatura de 25°C. Empregou-se coluna Spherisorb ODS 1, 250 x 4,6 mm, 5 µm, (Waters, Milford, MA, EUA) e detecção a 264 nm (trigonelina) e a 325 nm (5-ACQ). A quantificação foi feita por padronização externa, com curvas com 6 pontos, em triplicata, para trigonelina (Sigma Aldrich, St. Louis, MI, EUA) de 72 a 2400 mg 100g⁻¹ e 5-ACQ (Sigma Aldrich, St. Louis, MI, EUA) de 150 a 5000 mg 100 g⁻¹.

Para a cafeína, o café (0,2000 g) foi acrescido de 0,2 g de MgO e 15 mL de água fervente e extraído em banho-maria a 80°C por 30 min. Após o resfriamento, transferiu-se o extrato para balão e o volume foi completado para 50 mL. O extrato foi filtrado e 2 mL foram adicionados a 0,2 mL de solução aquosa de H₂SO₄ (1:9) e 4 mL de clorofórmio, em tubo rosqueado. Realizou-se a agitação por 10 min e separou-se a fase clorofórmio em tubo de ensaio (2,0 mL), para posterior evaporação do solvente em banho-maria. Ressuspendeu-se o extrato em 10 mL de água fervente, e fez-se a leitura em espectrofotômetro a 272 nm. As análises foram realizadas em duplicata. Para a curva de calibração, utilizou-se cafeína (Sigma Aldrich, St. Louis, MI, EUA) de 1 a 9 mg 100g⁻¹ (Scholz et al., 2011).

A análise de caveol e cafestol foi realizada de acordo com Dias et al. (2010). Os cafês (0,2000 g) foram saponificados a 80°C por 1 hora, com 2,0 mL de hidróxido de potássio a 2,5 mol L⁻¹ (em etanol 96%, v/v). Após a adição de 2,0 mL de água, fez-se a extração com 2,0 mL de terc-Butil metil éter e posterior agitação e centrifugação (3 min por 3000 rpm). A fase orgânica foi recolhida três vezes. Adicionaram-se 2,0 mL de água destilada, e o extrato foi evaporado em banho-maria até a secura (70 °C). Após ressuspensão em 4,0 mL de fase móvel, o extrato foi filtrado em membrana de nylon. As extrações foram realizadas em duplicata. Na análise por CLAE, utilizou-se coluna Spherisorb ODS 1, 250 x 4,6 mm, 5 µm, (Waters, Milford, MA, USA), temperatura do forno a 25°C, eluição com acetonitrila: água (55:45, v/v), vazão de 0,9 mL por min, e detecção a 220 nm (cafestol) e a 290 nm (caveol). A quantificação foi realizada por padronização externa (curvas com seis pontos,

triplicata) de 50 a 1000 mg 100g⁻¹ para caveol e cafestol (Axxora, San Diego, CA, EUA).

Os resultados foram submetidos à análise de variância, tendo-se considerado as cultivares de café como causa de variação, e ao teste de médias (Tukey, a 5% de probabilidade), com auxílio do Statistica 6.1 (Statsoft, Tulsa, OK, EUA). Os resultados foram ainda avaliados por análise de componentes principais (ACP) e análise hierárquica de agrupamentos (AHA), tendo-se considerado como medida de similaridade a distância Euclidiana e a média ponderada por grupos, por meio do XLStat versão 2008.4.02 (Addinsoft, Paris, França).

Resultados e Discussão

As cultivares tradicionais e modernas mostraram diferentes composições de açúcares redutores e sacarose (Tabela 1). Os açúcares redutores apresentaram uma variação de 200 mg 100g⁻¹ na 'Catuaí' a 525 mg 100g⁻¹ na 'IPR 99'. Geromel et al. (2008) citaram para Iapar 59 um teor de 190 mg 100g⁻¹, semelhante ao menor valor observado no presente estudo.

Esta variação dos açúcares (sacarose e açúcares redutores) pode ser associada à variabilidade genética e à adaptação das cultivares aos locais e condições de produção. Durante o desenvolvimento do grão, o teor de sacarose tende a aumentar, e o de açúcares redutores a diminuir. Como no presente estudo as condições de cultivo foram similares, e as colheitas foram realizadas no mesmo ponto de maturação visual, as variações de teores de açúcares podem ser atribuídas principalmente às diferenças de respostas das cultivares ao ambiente.

Foram observados valores de sacarose entre 6.193 e 9.266 mg 100g⁻¹, comparáveis aos 7.600 a 9.250 mg 100g⁻¹, reportados sobre a cultivar Acaia (cruzamento natural de Sumatra e Bourbon) (Knopp et al., 2006), e aos 7.800 a 8.400 mg 100g⁻¹ da Costa Rica 95 (Catimor) (Vaast et al., 2006). Geromel et al. (2008) descreveram valores mais altos de 8.510 mg 100g⁻¹ de sacarose para a cultivar Iapar 59. As cultivares tradicionais Bourbon, Catuaí e Icatu e a cultivar moderna IPR 98 apresentaram valores de sacarose superiores aos das cultivares Iapar 59, IPR 99 e IPR 103.

Quanto aos ácidos carboxílicos, também foram encontradas diferenças na composição das cultivares modernas e tradicionais. Os valores de ácidos

carboxílicos encontrados foram superiores aos descritos para café arábica e robusta na literatura (Rogers et al., 1999; Balzer, 2001), provavelmente em razão de fatores como a origem genética e as condições de cultivo e colheita. Observou-se a variação de 264 a 553 mg 100g⁻¹ de quínico, entre 300 e 540 mg 100g⁻¹ de málico, e entre 926 e 1.309 mg 100g⁻¹ de cítrico. Os ácidos cítrico e quínico mostraram maior diferença e com valores mais elevados para as cultivares tradicionais. Quanto ao ácido málico, foram encontrados maiores valores tanto em cultivares tradicionais (Bourbon) como em modernas (IPR103). Os ácidos carboxílicos estão relacionados ao ciclo de maturação, pois, à medida que o café amadurece, ocorre um acúmulo de ácido cítrico e redução dos ácidos málico e quínico, o último provavelmente consumido na formação de ácidos clorogênicos (Rogers et al., 1999).

Os compostos fenólicos estão entre os metabólitos secundários de plantas, e muitos estão envolvidos na adaptação às condições ambientais (Farah & Donangelo, 2006). Os ácidos clorogênicos e compostos relacionados são os principais componentes fenólicos do café. Verificaram-se teores entre 4.551 e 5.331 mg 100g⁻¹ de compostos fenólicos totais. As cultivares Bourbon, Icatu, Iapar 59 e IPR 98 apresentaram os maiores valores.

Os teores de 5-ACQ variaram de 4.175 a 5.354 mg 100g⁻¹ entre as cultivares, os menores valores foram observados na Catuai e na Icatu, e o maior teor foi encontrado na cultivar Iapar 59. Bertrand et al. (2003) relataram que os cruzamentos com o 'Híbrido

de Timor' resultam em cultivares com altos teores de ácidos clorogênicos e compostos fenólicos totais. Mendonça et al. (2007) também relataram que cafés com genes resistentes à ferrugem ('Acauã', 'Canário', 'Catucaí-amarelo' e 'Icatu-amarelo') apresentam teores mais altos de compostos fenólicos, atribuídos à participação de *C. canephora* nos cruzamentos. No atual trabalho, não se observou indicação de que a participação de *C. canephora* nos cruzamentos tenha contribuído necessariamente para o aumento do teor de clorogênicos, e tampouco comportamentos muito diferenciados quanto aos compostos fenólicos, o que pode indicar mecanismos similares para o acúmulo destes compostos entre as cultivares modernas e tradicionais.

O teor de proteína variou de 16,1 a 18,0 g 100g⁻¹, e os menores valores foram os da 'IPR 99' e 'Bourbon'. Sobre diferentes cultivares de café brasileiro, são descritos valores na faixa de 14,5 a 17 g 100g⁻¹ (Geromel et al., 2008; Scholz et al., 2011). O teor de compostos nitrogenados está relacionado à capacidade de armazenamento de nitrogênio das cultivares de café.

Observou-se variação de 1.285 a 1.521 mg 100g⁻¹ de cafeína, teores estes similares aos citados por Duarte et al. (2010), ao avaliar cafés híbridos e arábica puros (1.050 a 1.530 mg 100g⁻¹). Mazzafera et al. (1992) descrevem cruzamentos com uso de 'Híbrido de Timor' e 'Villa Sarchi' que tiveram grande variabilidade, de 700 a 1.700 mg de cafeína 100g⁻¹, e os maiores valores foram observados nos híbridos. O teor de cafeína é controlado geneticamente, mas é influenciado pelas

Tabela 1. Composição química de cafés arábica crus de diferentes cultivares tradicionais e de cruzamentos modernos, produzidos sob as mesmas condições edafoclimáticas e submetidos à colheita e tratamentos pós-colheita padronizados⁽¹⁾.

Composto	'Bourbon'	'Catuai'	'Icatu'	'Iapar 59'	'IPR 98'	'IPR 99'	'IPR 103'
Açúcares Redutores	478±10bc	200±4f	489±2b	348±1d	464±7c	525±0a	222±2e
Sacarose	9.266±10a	7.897±125b	7.887±29b	6.917±57d	7.971±12b	6.193±18e	7.248±27c
Ácido quínico	444±18ab	459±33ab	553±52a	355±7bc	385±8bc	264±7c	330±50bc
Ácido málico	456±19ab	327±6cd	300±9d	428±12bc	466±8ab	403±64bcd	540±0a
Ácido cítrico	1.309±30a	1.224±74ab	1.121±41bc	1.002±22cd	926±3d	997±21cd	1.064±12cd
Fenólicos totais	5.331±159a	4.551±0b	5.209±15a	5308±15a	5.157±43a	4.697±60b	4.579±67b
5 ACQ ⁽²⁾	4.997±72ab	4.175±159c	4.536±1bc	5.354±276a	4.870±146ab	4.856±40ab	4.685±197b
Proteína	16,5±0c	17,6±0ab	17,3±0,1b	17,9±0,3a	17,3±0,1b	16,1±0,1c	18,0±0a
Trigonelina	1.096±60ab	1.057±13ab	1.080±44ab	1196±8a	964±84b	1230±29a	1.140±35ab
Cafeína	1.320±35cd	1.385±38bc	1.477±4a	1.521±15a	1.491±5a	1.285±2d	1.447±14ab
Lipídeos totais	13,6±0b	12,6±0,1d	12±0e	13,8±0b	13,2±0,1c	14,4±0,1a	14,2±0,2a
Cafestol	476±25bc	604±8a	501±37b	326±25d	490±21bc	436±2bc	399±5cd
Caveol	313±7e	371±6d	433±18d	898±35a	644±39c	785±2b	721±30bc

⁽¹⁾Médias seguidas por letras iguais, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. Lipídeos totais e proteínas estão expressos em g 100g⁻¹ de café, e demais resultados em mg 100g⁻¹ de café. ⁽²⁾Ácido 5-cafeoilquínico.

condições de cultivo como a adubação. No presente estudo, cultivares de origem genética similar, como Iapar 59, IPR 98 e IPR 99, apresentaram diferentes teores de cafeína, o que indica que, além dos fatores genéticos, fatores climáticos ou de cultivo também influenciam o acúmulo deste composto.

Teores de trigonelina entre 964 a 1.196 mg 100g⁻¹ foram observados, o que concorda com o descrito para café arábica de diferentes procedências (880 a 1.770 mg 100 g⁻¹) (Ky et al., 2001) e com diferente qualidade de bebida e origem genética (1.000 a 1.350 mg 100g⁻¹) (Malta & Chagas, 2009; Rodarte et al., 2009). No presente trabalho, a cultivar moderna IPR 103 e suas cultivares de origem (Catuaí e Icatu) apresentaram teores similares deste composto nitrogenado, porém, cultivares com base genética similar (IPR 98, Iapar 59 e IPR 99) apresentaram diferentes teores. Campa et al. (2004) descreveram que a trigonelina é dependente da espécie, e que *C. arabica* apresenta valores maiores do que *C. canephora*. Leroy et al. (2006) também citaram que a trigonelina é fortemente influenciada pela genética.

Os teores de lipídeos totais variaram de 12 a 14,4 g 100 g⁻¹, cujas maiores concentrações foram observadas nas cultivares IPR 99 e IPR 103 e, as menores, na Catuaí e Icatu. Valores de 10,8 a 15,2 g 100g⁻¹ de lipídios foram citados para cafés arábica de diferentes origens geográficas, cultivares e defeitos (Mazzafera et al., 1998; Oliveira et al., 2006), observando-se também influência das condições ambientais (Geromel et al., 2008).

O teor de diterpenos totais (caveol + cafestol) variou de 788 a 1.223 mg 100g⁻¹, com maiores valores nas cultivares modernas (Figura 1). Os menores valores de cafestol foram observados na 'Iapar 59' e na 'IPR 103'. Nas cultivares modernas foram observados teores mais altos de caveol do que nas tradicionais (Tabela 1). Comportamento similar foi relatado por Kitzberger et al. (2013), que verificaram em outras cultivares modernas (IPR 100, IPR 102 e IPR 106) maiores teores de caveol e menores de cafestol do que em cafés sem a introgressão de genes de *C. canephora*. Na literatura, são descritos, em cafés arábica, valores de 100 a 736 e de 150 a 700 mg 100g⁻¹ de cafestol (Urgert et al., 1995; Roos et al., 1997; Kurzrock & Speer, 2001).

A vantagem de se avaliar a relação caveol/cafestol para a caracterização das cultivares, em vez dos valores absolutos dos diterpenos, foi descrita por Kitzberger

et al. (2013), que observaram que os resultados da relação caveol/cafestol não foram dependentes do processo de torra (similares para cafés crus e torrados) e se mantiveram estáveis em duas safras consecutivas. Cultivares tradicionais (Bourbon, Catuaí e Icatu) apresentaram relação caveol/cafestol abaixo de 1,00 (na faixa de 0,61 a 0,86), por terem maior teor de cafestol (Figura 1). Os cruzamentos modernos (Iapar 59, IPR 98, IPR 99 e IPR 103) apresentaram relação caveol/cafestol entre 1,31 e 2,75 (Figura 1). Esta mudança da relação caveol/cafestol, para cruzamentos com introgressão de genes de *C. canephora*, foi anteriormente citada por Kitzberger et al. (2013) sobre a 'Catuaí' e a 'Icatu' e a 'IPRs 100' (cruzamento com 'Catuaí'), 'IPR 102' ('Icatu' x 'Catuaí') e 'IPR 106' ('Icatu'). Isto mostra que esse comportamento acontece mesmo que haja a participação da cultivar tradicional no cruzamento. Souza & Benassi (2012) relataram relação caveol/cafestol de 1,73 a 3,40 em cinco cafés arábica brasileiros. É de se destacar, portanto, que cultivares modernas apresentaram como vantagem uma relação caveol/cafestol com valores mais altos, de maior interesse do ponto de vista de saúde do consumidor.

Mesmo para cultivares de origem genética semelhante, como aqueles resultantes do cruzamento de 'Híbrido do Timor' e 'Villa Sarchi' (Iapar 59, IPR 98

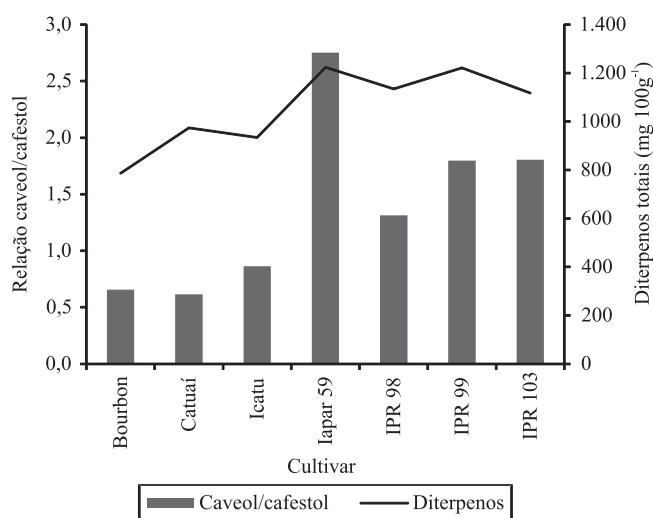


Figura 1. Relação caveol/cafestol e diterpenos totais (caveol + cafestol) das diferentes cultivares tradicionais e de cruzamentos modernos, produzidos sob as mesmas condições edafoclimáticas e submetidos à colheita e tratamentos pós-colheita padronizados.

e IPR 99), não foi possível fazer uma associação entre a origem do cruzamento e a concentração de cada composto. Pela ACP foi possível analisar a influência simultânea dos compostos na discriminação das cultivares e verificar quais componentes ou conjunto de componentes poderiam ser indicadores de mudanças obtidas pela introgressão de genes de *C. canephora*. Houve discriminação das cultivares em razão de sua composição química, com importante separação entre as cultivares tradicionais e modernas (Figura 2 A).

Os dois primeiros componentes explicaram 61,5% da variância total, em que: CP1 = $-0,86\text{cafestol} + 0,94\text{caveol} + (0,70 \times 5\text{-ACQ}) - 0,73\text{sacarose} + 0,85\text{lipídeos totais} + 0,67\text{trigonelina} - 0,88\text{quínico} + 0,59\text{málico} - 0,67\text{cítrico}$; e CP2 = $-0,72\text{açúcares redutores} - 0,22\text{CFT} + 0,82\text{cafeína} + 0,96\text{proteína}$. A CP1 foi negativamente correlacionada ao cafestol, à sacarose, aos ácidos quínico e cítrico, e positivamente ao caveol, a 5-ACQ, aos lipídeos, à trigonelina e ao ácido málico (Figura 2 B). As cultivares modernas Iapar 59, IPR 98, IPR 99 e IPR 103, alocadas mais à direita no biplot, se caracterizaram por maiores teores de ácidos málico e 5-ACQ, lipídeos, caveol e trigonelina. Os cafés tradicionais, alocados à esquerda, apresentaram maiores teores de cafestol, sacarose, ácido quínico e cítrico.

Os compostos nitrogenados cafeína e proteína, os compostos fenólicos totais e os açúcares redutores – principais participantes da CP2 – permitiram discriminar as cultivares Bourbon e IPR 99, que apresentaram baixos teores de cafeína e proteína, respectivamente.

Em geral, observou-se que os parâmetros caveol, cafestol, ácidos clorogênicos, sacarose, lipídeos totais, trigonelina e ácidos carboxílicos contribuíram para discriminar as cultivares modernas das tradicionais. No entanto, em condições fixas de cultivo e origem geográfica, o efeito da genética, pela introgressão de genes de *C. canephora*, pode ser melhor observado pelo teor e proporção de diterpenos. Nas condições do estudo, os teores de caveol e a relação caveol/cafestol foram os parâmetros que melhor discriminaram as cultivares modernas das tradicionais. Os diterpenos caveol e cafestol têm recebido grande atenção, em razão de seus efeitos benéficos como antioxidantes e anticarcinogênicos, bem como os indesejados, como o aumento do colesterol atribuído à presença de cafestol (Butt & Sultan, 2011). Assim, desenvolver cultivares de café com baixo teor de cafestol é de interesse dos programas de melhoramento de café.

Ao padronizar as condições edafoclimáticas e de pós-colheita, avaliou-se de forma independente

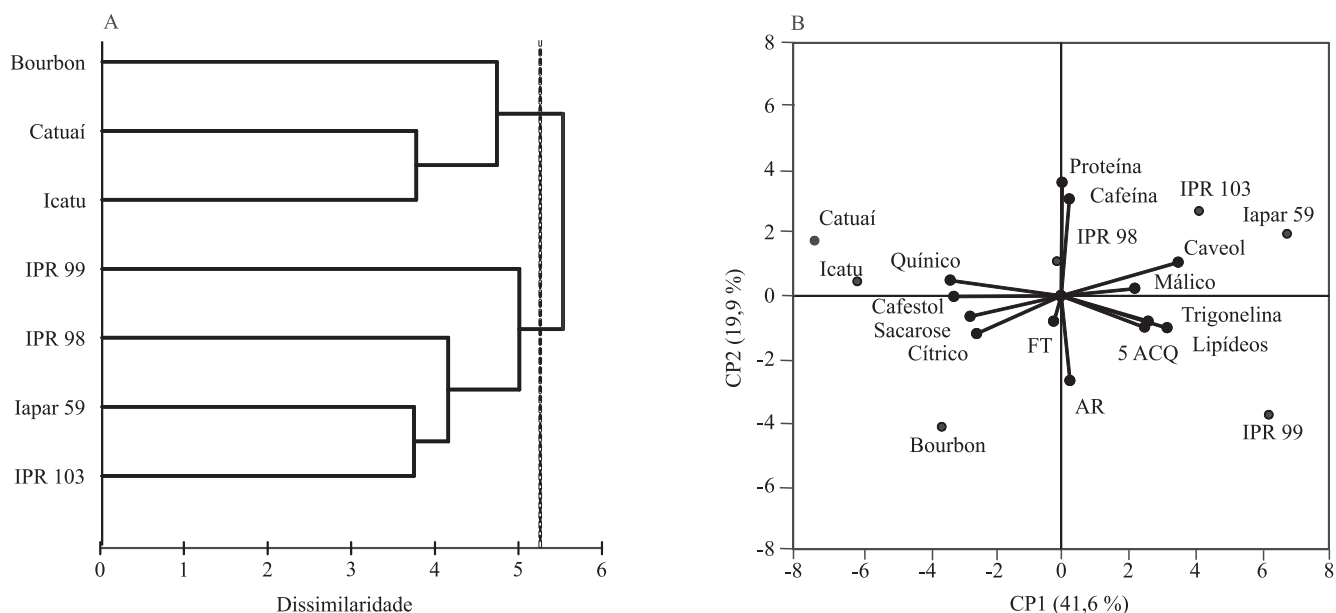


Figura 2. Influência simultânea dos compostos sobre a discriminação das cultivares tradicionais e modernas, por meio da análise hierárquica de agrupamentos (A) e da análise de componentes principais (B).

as diferenças de composição em consequência dos fatores genéticos de cada cultivar. Os compostos químicos escolhidos foram importantes tanto para indicar a adaptabilidade das cultivares, como também para mostrar os efeitos dos cruzamentos genéticos na composição das cultivares. No entanto, deve se levar em conta que as cultivares podem apresentar diferentes níveis de adaptação ao local de cultivo, o que exige estudos em outras regiões, antes de sua recomendação para cultivos comerciais.

Conclusão

1. A diversidade genética confere variabilidade de composição aos cafês estudados que permite a discriminação de cultivares tradicionais e modernas de café.

2. As cultivares modernas (Iapar 59, IPR 98, IPR 99 e IPR 103) apresentam maiores teores de ácidos málico e ácido 5-cafeoilquínico, lipídeos, caveol e trigonelina e maior valor na relação caveol/cafestol.

3. O teor de caveol e a relação caveol/cafestol são propostos como bons discriminadores entre cultivares modernas e tradicionais, pois a introgressão de genes de resistência do *Coffea canephora* aumenta os teores de caveol e os valores da relação caveol/cafestol.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por concessão de bolsas e financiamento; e ao Centro Tecnológico da Cooperativa Cocari, pelo fornecimento das cultivares de café.

Referências

ALVES, S.T.; DIAS, R.C.E.; BENASSI, M. de T.; SCHOLZ, M.B. dos S. Metodologia para análise simultânea de ácido nicotínico, trigonelina, ácido clorogênico e cafeína em café torrado por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v.29, p.1146-1148, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000600003.

BALZER, H.H. 1-B acids in coffee. In: CLARKE, R.J.; VITZTHUM, O.G. **Coffee: recent developments**. Berlin: Blackwell Science, 2001. 257p.

BERTRAND, B.; GUYOT, B.; ANTHONY, F.; LASHERMES, P. Impact of the *Coffea canephora* gene introgression on beverage quality of *C. arabica*. **Theoretical and Applied Genetics**, v.107, p.387-394, 2003. DOI: 10.1007/s00122-003-1203-6.

BERTRAND, B.; VILLARREAL, D.; LAFFARGUE, A.; POSADA, H.; LASHERMES, P.; DUSSERT, S. Comparison of the effectiveness of fatty acids, chlorogenic acids, and elements for the chemometric discrimination of coffee (*Coffea arabica* L.) varieties and growing origins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, p.2273-2280, 2008. DOI: 10.1021/jf073314f.

BUTT, M.S.; SULTAN, M.T. Coffee and its consumption: benefits and risks. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.51, p.363-373, 2011. DOI: 10.1080/10408390903586412.

CAMPA, C.; BALLESTER, J.F.; DOULBEAU, S.; DUSSERT, S.; HAMON, S.; NOIROT, M. Trigonelline and sucrose diversity in wild *Coffea* species. **Food Chemistry**, v.88, p.39-43, 2004. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.01.020.

CUNIFF, P. (Ed.). **Official methods of analysis of AOAC International**. 16th ed. Gaithersburg: AOAC International, 1995.

DIAS, R.C.E.; CAMPANHA, F.G.; VIEIRA, L.G.E.; PEREIRA, L.P.; POT, D.; MARRACCINI, P.; BENASSI, M.T. Evaluation of kahweol and cafestol in coffee tissues and roasted coffee by a new high-performance liquid chromatography methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.88-93, 2010. DOI: 10.1021/jf9027427.

DUARTE, G.S.; PEREIRA, A.A.; FARAH, A. Chlorogenic acids and other relevant compounds in Brazilian coffees processed by semi-dry and wet post-harvesting methods. **Food Chemistry**, v.118, p.851-855, 2010. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.05.042.

FARAH, A.; DONANGELO, C.M. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v.18, p.23-36, 2006. DOI: 10.1590/S1677-04202006000100003.

GEROMEL, C.; FERREIRA, L.P.; DAVRIEUX, F.; GUYOT, B.; RIBEYRE, F.; SCHOLZ, M.B.S.; PEREIRA, L.F.P.; VAAST, P.; POT, D.; LEROY, T.; ANDROCIOLO FILHO, A.; VIEIRA, L.G.E.; MAZZAFERA, P.; MARRACCINI, P. Effects of shade on the development and sugar metabolism of coffee (*Coffea arabica* L.) fruits. **Plant Physiology and Biochemistry**, v.46, p.569-579, 2008. DOI: 10.1016/j.plaphy.2008.02.006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6673**: green coffee – determination of loss in mass at 105 degrees C. Geneva: ISO, 2003. 4p.

ITO, D.S.; SERA, T.; SERA, G.H.; DEL GROSSI, L.; KANAYAMA, F.S. Resistance to bacterial blight in arabica coffee cultivars. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v.8, p.99-103, 2008.

KITZBERGER, C.S.G.; SCHOLZ, M.B. dos S.; PEREIRA, L.F.P.; VIEIRA, L.G.E.; SERA, T.; SILVA, J.B.G.; BENASSI, M.T. Diterpenes in green and roasted coffee of *Coffea arabica* cultivars growing in the same edapho-climatic conditions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.30, p.52-57, 2013. DOI: 10.1016/j.jfca.2013.01.007.

KNOPP, S.; BYTOF, G.; SELMAR, D. Influence of processing on the content of sugars in green Arabica coffee beans. **European Food Research and Technology**, v.223, p.195-201, 2006. DOI: 10.1007/s00217-005-0172-1.

- KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. **Food Reviews International**, v.17, p.433-450, 2001. DOI: 10.1081/FRI-100108532.
- KY, C.L.; LOUARN, J.; DUSSERT, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry**, v.75, p.223-230, 2001. DOI: 10.1016/S0308-8146(01)00204-7.
- LEROY, T.; RIBEYRE, F.; BERTRAND, B.; CHARMETANT, P.; DUFOUR, M.; MONTAGNON, C.; MARRACCINI, P.; POT, D. Genetics of coffee quality. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v.18, p.229-242, 2006. DOI: 10.1590/S1677-04202006000100016.
- MALTA, M.R.; CHAGAS, S.J. de R. Avaliação de compostos não-voláteis em diferentes cultivares de cafeeiro produzidas na região sul de Minas Gerais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v.31, p.57-61, 2009. DOI: 10.4025/actasciagron.v31i1.6629.
- MAZZAFERA, P.; CARVALHO, A.; FAZUOLI, L.C.; MEDINA FILHO, H.P. Variabilidade do teor de cafeína em sementes de café. **Turrialba**, v.42, p.231-237, 1992.
- MAZZAFERA, P.; SOAVE, D.; ZULLO, M.A.T.; GUERREIRO FILHO, O. Oil content of green coffee beans from some coffee species. **Bragantia**, v.57, p.45-48, 1998. DOI: 10.1590/S0006-87051998000100006.
- MENDONÇA, L.M.V.L.; PEREIRA, R.G.F.A.; MENDES, A.N.G.; BORÉM, F.M.; MARQUES, E.R. Composição química de grãos crus de cultivares de *Coffea arabica* L. suscetíveis e resistentes à *Hemileia vastatrix* Berg et Br. **Ciência e Agrotecnologia**, v.31, p.413-419, 2007. DOI: 10.1590/S1413-70542007000200022.
- OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A.S.; MENDONÇA, J.C.F.; BARROS-JUNIOR, M.C. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT - Food Science and Technology**, v.39, p.235-239, 2006.
- RODARTE, M.P.; ABRAHÃO, S.A.; PEREIRA, R.G.F.A.; MALTA, M.R. Compostos não voláteis em cafés da região sul de Minas submetidos a diferentes pontos de torração. **Ciência e Agrotecnologia**, v.33, p.1366-1371, 2009. DOI: 10.1590/S1413-70542009000500024.
- RODRIGUES, C.I.; MARTA, L.; MAIA, R.; MIRANDA, M.; RIBEIRINHO, M.; MÁGUAS, C. Application of solid-phase extraction to brewed coffee caffeine and organic acid determination by UV/HPLC. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.20, p.440-448, 2007. DOI: 10.1016/j.jfca.2006.08.005.
- ROGERS, W.J.; MICHAUX, S.; BASTIN, M.; BUCHELI, P. Changes to the content of sugars, sugar alcohols, myo-inositol, carboxylic acids and inorganic anions in developing grains from different varieties of Robusta (*Coffea canephora*) and Arabica (*C. Arabica*) coffees. **Plant Science**, v.149, p.115-123, 1999. DOI: 10.1016/S0168-9452(99)00147-8.
- ROOS, B.; VAN DER WEG, G.; URGERT, R.; VAN DE BOVENKAMP, P.; CHARRIER, A.; KATAN, M.B. Levels of cafestol, kahweol, and related diterpenoids in wild species of the coffee plant *Coffea*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, p.3065-3069, 1997. DOI: 10.1021/jf9700900.
- SCHOLZ, M.B. dos S.; FIGUEIREDO, V.R.G. de; SILVA, J.V.N. da; KITZBERGER, C.S.G. Características físico-químicas de grãos verdes e torrados de cultivares de café (*Coffea arabica* L.) do Iapar. **Coffee Science**, v.6, p.245-255, 2011.
- SERA, G.H.; SERA, T.; ITO, D.S.; MATA, J.S. da; DOI, D.S.; AZEVEDO, J.A. de; RIBEIRO FILHO, C. Progenies de *Coffea Arabica* cv IPR-100 resistentes ao nematóide *Meloidogyne paranaensis*. **Bragantia**, v.66, p.43-49, 2007. DOI: 10.1590/S0006-87052007000100006.
- SILVA, E.A. da; MAZZAFERA, P.; BRUNINI, O.; SAKAI, E.; ARRUDA, F.B.; MATTOSO, L.H.C.; CARVALHO, C.R.L.; PIRES, R.C.M. The influence of water management and environmental conditions on the chemical composition and beverage quality of coffee beans. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v.17, p.229-238, 2005. DOI: 10.1590/S1677-04202005000200006.
- SOUZA, R.M.N. de; BENASSI, M.T. Discrimination of commercial roasted and ground coffees according to chemical composition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.23, p.1347-1354, 2012. DOI: 10.1590/S0103-50532012000700020.
- SRIDEVI, V.; GIRIDHAR, P.; RAVISHANKAR, G.A. Free diterpenes cafestol and kahweol in beans and in vitro cultures of *Coffea* species. **Current Science**, v.99, p.1101-1104, 2010.
- URGERT, R.; VAN DER WEG, G.; KOSMEIJER-SCHUIL, T.G.; VAN DE BOVENKAMP, P.; HOVENIER, R.; KATAN, M.B. Levels of the cholesterol elevating diterpenes cafestol and kahweol in various coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.43, p.2167-2172, 1995. DOI: 10.1021/jf00056a039.
- VAAST, P.; BERTRAND, B.; PERRIOT, J.J.; GUYOT, B.; GÉNARD, M. Fruit thinning and shade improve bean characteristics and beverage quality of coffee (*Coffea arabica* L.) under optimal conditions. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.86, p.197-204, 2006. DOI: 10.1002/jsfa.2338.

Recebido em 2 de outubro de 2013 e aprovado em 28 de outubro de 2013