

RELAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE CAFÉS CULTIVADOS SOB SOMBREAMENTO¹

Luriam Aparecida Brandão Ribeiro²; Vania Kajiwara³; Valéria Barbosa Gomes de Santis⁴; Juliandra Rodrigues Rosisca⁵; Cíntia Sorane Good Kitzberger⁶; Heverly Moraes⁷; Patrícia Helena Santoro⁸

¹ Trabalho financiado pelo Consórcio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento do Café – Consórcio Pesquisa Café

² Bolsista do Consórcio do Café, Ms., Instituto Agronômico do Paraná, Londrina-PR, luriamribeiro@gmail.com

³ Bolsista da Fundação Araucária, Ms., Instituto Agronômico do Paraná, Londrina-PR, vanialii@hotmail.com

⁴ Bolsista do Consórcio do Café, Ms., Instituto Agronômico do Paraná, Londrina-PR, val_bgomes@hotmail.com

⁵ Bolsista Capes, Ms. Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, juliandrrosisca@gmail.com

⁶ Assistente em Ciência e Tecnologia, Dra., Instituto Agronômico do Paraná, IAPAR, Londrina – PR cintiasorane@yahoo.com.br

⁷ Pesquisadora, Dra., Instituto Agronômico do Paraná, IAPAR, Londrina – PR, heverly@iapar.br

⁸ Pesquisadora, Dra., Instituto Agronômico do Paraná, IAPAR, Londrina – PR, patriciasantoro@iapar.br

RESUMO: Cafés cultivados sob sombreamento foram estudados com relação à composição e atividade antioxidante com o objetivo de se estabelecer uma relação do sistema de cultivo com estas características. Cafés cultivados em quatro níveis de sombreamento: pleno sombra (exposto a 85% de nível de sombreamento), 16 metros (16m de distância da seringueira, exposto a 23% de sombreamento), 22 metros (22m, 9% de sombreamento) e pleno sol (0% de sombreamento), como testemunha foi empregada a cultivar IPR 99 em pleno sol. Os cafés verdes (não torrados) foram submetidos à análise por espectrometria de infravermelho próximo para determinação do teor de proteínas, lipídios, cafeína, sacarose, açúcares redutores e ácidos clorogênicos totais. A atividade antioxidante (AA) foi realizada por espectrofotometria em três mecanismos distintos de varredura de radicais livres. Verificou-se que cafés mais sombreados apresentaram maiores teores de lipídios, proteínas e cafeína e menor AA e cafés com menor nível de sombreamento e a pleno sol apresentaram características de grãos imaturos, ou seja, maior teor de ácidos clorogênicos e sacarose e maior AA, indicando a necessidade de estabelecer um ponto de maturação que expresse tanto uma composição que assegure cafés de qualidade quanto o benefício da AA.

PALAVRAS-CHAVE: ácidos clorogênicos, cafeína, ABTS, sacarose, DPPH.

RELATIONSHIP OF THE COMPOSITION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF COFFEE CULTIVATED UNDER SHADING

ABSTRACT: Shaded coffees were studied with respect to composition and antioxidant activity in order to establish a relationship between the cultivation system and these characteristics. Coffees grown on four shading levels: full shade (exposed to 85% shading level), 16 meters (16m away from rubber tree, exposed to 23% shading), 22 meters (22m, 9% shading) and full Sun (0% shading) as a control was used to IPR 99 cultivar in full sun. Unroasted coffees were subjected to near infrared spectrometric analysis to determine protein, lipid, caffeine, sucrose, reducing sugars and total chlorogenic acids content. Antioxidant activity (AA) was performed by spectrophotometry on three distinct free radical scanning mechanisms. Shaded coffees had higher lipid, protein and caffeine contents and lower AA and coffees with lower shading and full sun had immature grain characteristics, ie higher content of total chlorogenic acids and sucrose and higher AA, indicating the need to establish a ripening point that expresses both a composition that ensures superior quality coffee and AA benefits.

KEY WORDS: total chlorogenic acids, caffeine. ABTS, sucrose, DPPH.

INTRODUÇÃO

O consumo do café vem ganhando além do apelo pela qualidade sensorial, o aspecto funcional da bebida. A produção de cafés especiais envolve cultivares, técnicas e local de cultivo, tratos culturais adequados e processamentos pós-colheita e é resultado de interações entre o ambiente, manejo e genética (Neto et al., 2018). Os sistemas de produção sombreado de cafeeiro destaca-se no Brasil como alternativa de combate ao aquecimento global. A proteção térmica dos cafeeiros resultante da arborização contribui tanto para atenuar altas temperaturas, quanto para proteção contra geadas em regiões mais frias, incrementar a qualidade da bebida por influenciar na formação de alguns compostos de interesse. O emprego da seringueira tem apresentado vantagens por apresentar amplo aproveitamento de solo e de seus produtos como fonte de renda extra aos produtores.

Quanto à funcionalidade do café destacam-se os seguintes benefícios do consumo de sua bebida: efeito estimulante do sistema nervoso central, ação anticarcinogênica e/ou antiteratogênica, atividade antioxidante, efeito hipoglicêmico e hepatoprotetor, redução de danos oxidativos ao DNA, na prevenção e redução de risco de doenças crônico-degenerativas e alguns tipos de câncer e diabetes tipo dois (Higdon; Frei, 2006; Rufián-Henares; Morales, 2007, Vignoli; Bassoli; Benassi, 2011; Butt; Sultan, 2011; Esquivel; Jiménez, 2012). A ação antioxidante da bebida do café

tem sido alvo de estudos recentes (Almeida & Benassi, 2011, Kitzberger et al., 2014) e este efeito está em compostos do café como cafeína, trigonelina, ácidos clorogênicos, caveol e cafestol ou formados durante a torra como ácido nicotínico e melanoidinas (Vignoli; Bassoli; Benassi, 2011). O sistema de sombra em plantações de café tem sido relatado por trazer benefícios como redução da temperatura do ar, do solo e da superfície foliar, da amplitude térmica, protege as plantas de ventos, chuvas ou granizo e melhora a ciclagem de nutrientes e a matéria orgânica do solo. Estes efeitos podem aumentar a produção e melhorar a qualidade pela maturação ser mais uniforme (Neto et.al, 2018).

Em vista dos diferentes sistemas e processos de produção de cafés podemos verificar que compostos tem respostas diferentes aos fatores que influenciam a qualidade do café. Estes fatores estão relacionados à variabilidade genética, sistema de cultivo, altitude, temperatura, demanda hídrica, tipos e níveis de adubação, época de colheita e ponto ideal de colheita, preparo, armazenamento e processo de torração (Carvalho & Chalfoun, 1985; Pimenta & Vilela, 2003; Araújo, 2007). O presente trabalho tem como objetivo avaliar a composição de cafés produzidos em quatro níveis de sombreamento com seringueira e associá-los com atividade antioxidante in vitro.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento de sombreamento foi instalado na estação experimental do IAPAR em Londrina, PR, empregando a cultivar IAPAR 59 consorciada com seringueira (clone PB235) em quatro níveis de sombreamento: pleno sombra (exposta a 85% de sombreamento), 16 metros (16m de distância da seringueira exposta a 23% de sombreamento), 22 metros (22m, 9% de sombreamento) e pleno sol (0% de sombreamento). Como testemunha empregou-se a cultivar IPR 99 exposta a 0% de sombreamento e denominada testemunha pleno sol. Os cafés foram colhidos sob o critério de maturação visual, ou seja, quando o café apresentou mais de 80% de grãos cereja com coloração vermelha (IAPAR 59) e amarela (IPR 99), ocorrendo, portanto, a colheita em dias diferentes para cada nível de sombreamento. Os cafés foram secos ao sol, cujo processamento é denominado cereja natural. Em seguida foram beneficiados e padronizados em peneira 16 (abertura de 6,5 mm) retirando-se todos os defeitos e foram armazenadas em freezer até o momento da análise. Nos grãos verdes (não torrados) foram quantificados os compostos lipídeos, proteínas, cafeína, sacarose (diferença entre açúcares totais e redutores), açúcares redutores (AR) e ácidos clorogênicos totais (ACGT) empregando-se determinação por espectroscopia de infravermelho próximo (NIRs) com modelos de predição preparados em experimentos anteriores (Scholz et al., 2014). Os espectros dos grãos moídos foram coletados em espectrofotômetro NIRSYSTEM 6500, Foss-Perstorp empregando o software ISIscan. Os espectros foram coletados entre 1100 e 2498 nm em intervalos de 2-nm usando uma cuveta retangular em cerca de 10 g de grão de café verde moído, e foram coletados randomicamente e analisado pelo software WinISI II (Infrasoft Int.).

Para a determinação da atividade antioxidante (AA) dos extratos, o café foi torrado de 8 a 11 minutos (200 a 210°C, torra média-clara), e submetidos à moagem (partícula 0,6 mm). Os extratos foram preparados com 1,5 g de café torrado em 25 mL de água fervente, e após resfriamento filtrou-se e diluiu-se a 1:4 (v/v) em água. AA por ABTS foi avaliada conforme descrito por Kitzberger et al., (2014). Para a determinação de DPPH foi empregada à metodologia descrita em Vignoli et al., (2012) em 10 µL do extrato e leitura realizada a 517 nm. Para determinar a ação antioxidantes dos compostos fenólicos por Folin Ciocalteu foi empregada à metodologia descrita em Kitzberger et al. (2014).

Os dados obtidos foram expressos como média (n = 3) e foi realizada a análise de componentes principais (ACP) com o programa XLStat (Addinsoft, 2010).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ambiente exerce grande efeito na composição química do café e é resposta às condições edafoclimáticas do local de cultivo, como o nível de sombreamento. A figura 1 apresenta a análise de componente principal (ACP) dos compostos no café verde e da AA nos extratos do café torrado.

A ACP apresentou a separação dos níveis de sombreamento em termos da composição química e da AA com uma solução consensual bidimensional que explicou 80% da variância existente nos cafés a diferentes níveis de sombreamento (Figura 1). Verificou-se que os maiores níveis de sombreamento pleno sombra e 16m apresentaram teores de proteína, cafeína e lipídios (F1-) (Figura 1). Segundo Moraes et al. (2006) em cafés sombreados o conteúdo de cafeína se apresenta maior que sob pleno sol. O teor de lipídios também aumentou com o conteúdo de sombra, o que pode ser explicado pelo processo mais lento de maturação que conduz a um melhor preenchimento de grão e completa síntese de lipídios (Vaast et al., 2006). O teor de lipídios e proteínas tem ligação direta na formação de sabores e aromas da bebida do café.

Os níveis 22m, pleno sol e testemunha pleno sol apresentaram altos teores de ácidos clorogênicos totais e sacarose (F1+) (Figura 1). Segundo Vaast et al. (2006) altas concentrações de ácidos clorogênicos e sacarose indicam o estágio de maturação incompleto, e podem indicar a necessidade de colheita mais tardia. Os cafés 16m, 22m e pleno sol apresentaram também maiores teores açúcares redutores (F2+) e sua presença também pode ser atribuída às condições climáticas adversas resultando em maturação incompleta dos grãos (Figura 1). Verificou-se que os cafés submetidos ao menor nível de sombreamento ou a pleno sol apresentaram maiores teores de alguns compostos indicativos de grãos imaturos mesmo quando colhidos com maturação visual completa (Figura 1).

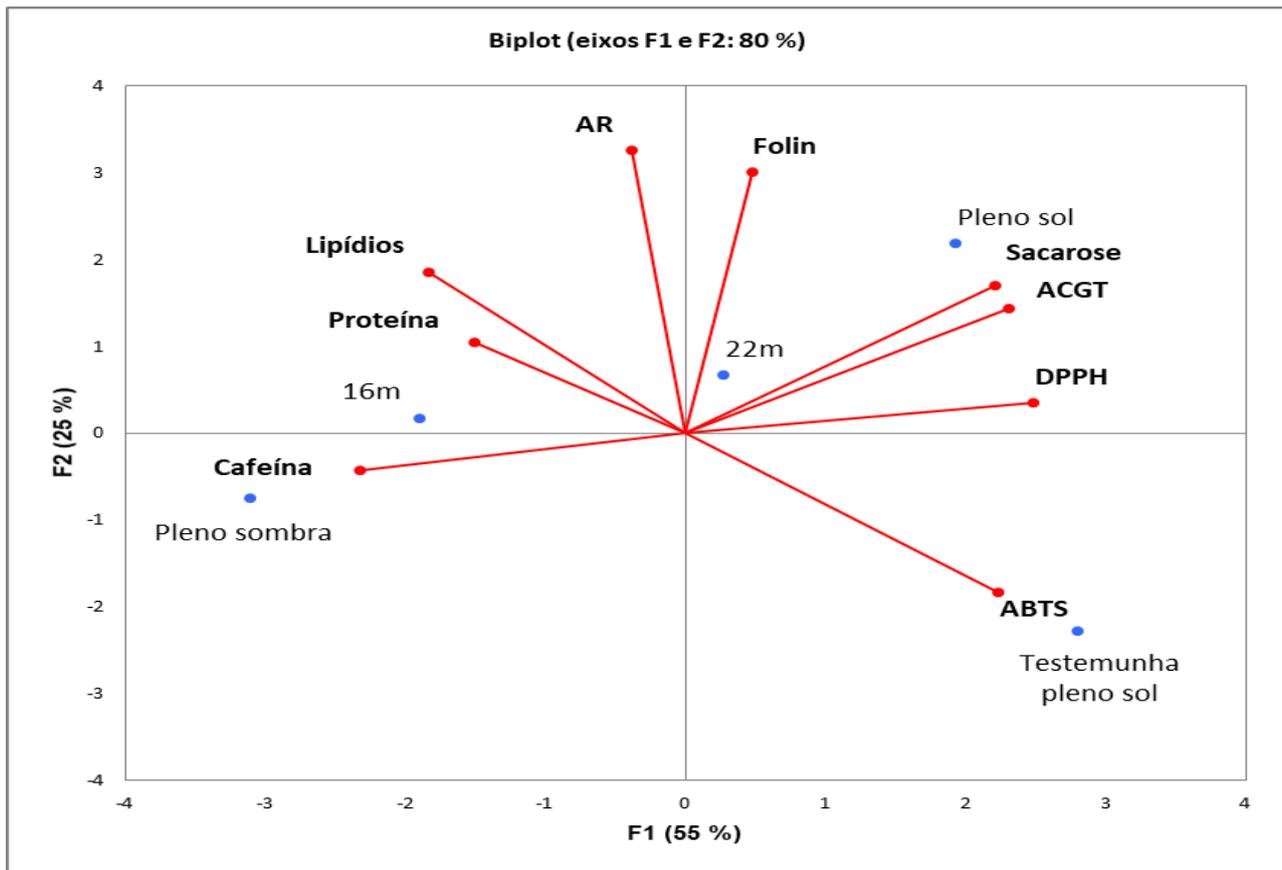


Figura 1. Análise de componentes principais dos cafés cultivados em diferentes níveis de sombreamento.

No processo de maturação acontecem várias alterações em que genes específicos são ativados mudando a coloração e também alterações químicas e enzimáticas (Castro & Maraccini, 2006). Conforme a maturação avança a respiração aumenta e o teor de açúcares também, a sacarose é o açúcar majoritário e tem variação conforme a cultivar, participando na qualidade como precursor de sabor e aroma pela reação de Maillard (Privat et al., 2008; Ságio, 2009). Com o aumento da atividade respiratória e síntese de etileno, ocorre o metabolismo de açúcares e ácidos, degradação da clorofila e síntese de pigmentos responsáveis pela mudança da cor verde para vermelho-cereja ou amarelo. Juntamente a isso ocorre decréscimo de adstringência e síntese de compostos voláteis que dão aroma de fruto maduro. No estágio final o amadurecimento resulta em mudanças sensoriais de cor, textura e aroma. Estes processos podem variar com a temperatura do ambiente, concentração de gás carbônico e oxigênio (Carvalho & Chalfon, 1985). Cafés cultivados a pleno sol e maior índice de irradiação podem, portanto, resultar em cafés com uma maturação acelerada, o que promove um desenvolvimento de processos na pigmentação do fruto (aparecimento da coloração vermelha ou amarela), porém sem um completo desenvolvimento de compostos precursores de sabores e aromas. Segundo Pezzopane et al., (2011) existe uma instabilidade espacial em cafés sombreados em especial se tiver baixas taxas de cobertura de solo, o que em pontos mais distantes da sombra da árvore favorece que as condições de microclima sejam muito semelhantes às do sistema pleno sol.

Quanto a AA verificaram-se melhores respostas para os tratamentos pleno sol e 22m, pois apresentaram as maiores atividades para ABTS, DPPH e compostos fenólicos pelo método de Folin, podendo ser associados ao maior conteúdo de ácidos clorogênicos totais que são compostos que apresentam atividade antioxidante (Figura 1).

A formação dos compostos contribui para a qualidade de bebida de forma direta, sendo de extrema importância a definição de um ponto de colheita nos cafés, para que o processo de maturação seja completo obtenha tanto o benefício da AA como a boa qualidade da bebida.

CONCLUSÕES

1. Cafés cultivados sob menores níveis de sombreamento apresentam composição que sugere uma melhor qualidade em termos de compostos precursores de sabores e aromas, porém apresentam uma menor atividade antioxidante.
2. Há comportamentos opostos entre cafés cultivados a pleno sol e sob o menor índice de sombreamento, indicando necessidade de definir ponto ideal de colheita afim de que se obtenha a maturação fisiológica completa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDINSOFT XLStat: software for statistical analysis. Versão 2010.8. Paris, 2010. CD-ROM.
- ALMEIDA, M. B. & BENASSI, M. T. Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 32, suplemento 1, p. 1893-1900, 2011.
- ARAÚJO, F.A. Café (*Coffea arabica*, L.) submetido a diferentes condições de torrefação: caracterização química e avaliação da atividade antioxidante e sensorial. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- BUTT, M.S.; SULTAN, M.T. Coffee and its consumption: benefits and risks. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Boca Raton, v.51, n.4, p. 363-373, 2011.
- CARVALHO, V. D.; CHAUFOUN, S. M. Aspectos qualitativos do café. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v.11, n.126, p.79-92, 1985.
- CASTRO, R. D; MARRACCINI, P. Cytology, biochemistry and molecular changes during coffee fruit development. *Braz. J. Plant Physiology*, 18: 175-199 (2006).
- ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V.M. Functional properties of coffee and coffee byproducts. *Food Research International*, Essex, v.46, n.2, p.488-495, 2012.
- HIGDON, J. V.; FREI, B. Coffee and health: a review of recent human research. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Boca Raton, v. 46, n. 2, p. 101-123, 2006.
- KITZBERGER, C. S. G.; SCHOLZ, M. B. S. BENASSI, M. T. Bioactive compounds content in roasted coffee from traditional and modern *Coffea arabica* cultivars grown under the same edapho-climatic conditions. *Food Research International*, v. 61, p. 61-66, 2014.
- MORAIS, H.; CARAMORI, P.H.; RIBEIRO, A.M.A.; GOMES, J.C.; KOGUISHI, M.S. Microclimatic characterization and productivity of coffee plants grown under shade of pigeon pea in Southern Brazil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 41: 763-770 (2006).
- NETO, F.J.S.; MORINIGO, K.P.G.; GUIMARÃES, N.F.; GALLO, A.S.; SOUZA, M.D.B.; STOLF, R.; FONTANETTI, A. Shade Trees Spatial Distribution and Its Effect on Grains and Beverage Quality of Shaded Coffee Trees. *Journal of Food Quality*, 1-8 (2018).
- PEZZOPANE, J.R.M.M.; MARSETTI, M.S.; FERRARI, W.R.; PEZZOPANE, J.E.M. Microclimatic alterations in a conilon coffee crop grown shaded by green dwarf coconut trees, *Revista Ciência Agronômica*, 42: 865-871 (2011).
- PIMENTA, C. J.; VILELA, E. R. Qualidade do café (*Coffea arabica* L.) colhido em sete épocas diferentes na região de Lavras-Mg. *Ciência e Agrotecnologia*, Lavras, ed. Especial: 1481-1491 (2003).
- Privat, I.; Foucrier, S.; Prins, A.; Epalle, T.; Eychenne, M.; Kandalaf, L.; Caillet, V.; Lin, C.; Tanksley, S.; Foyer, C.; McCarthy, J. Differential regulation of grain sucrose accumulation and metabolism in *Coffea arabica* (Arabica) and *Coffea canephora* (Robusta) revealed through gene expression and enzyme activity analysis. *New Phytol.* 178: 781-97 (2008).
- RUFIAN-HENARES, J.A.; MORALES, F.J. Antimicrobial activity of melanoidins against *Escherichia Coli* is mediated by a membrane-damage mechanism. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v.56, n.7, p. 2357-2362, 2008.
- SÁGIO, S.A. Características fisiológicas e bioquímicas de frutos de duas cultivares de café de ciclos de maturação precoce e tardio. Dissertação de Mestrado defendida na Universidade Federal de Lavras, 2009.
- SCHOLZ, M.B.S., KITZBERGER, C.S.G., PEREIRA, L.F.P., DAVRIEUX, F., POT, D., CHARMETANT, P., LEROY, T., 2014. Application of near infrared spectroscopy for green coffee biochemical phenotyping. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 22 (6), 411-421.
- 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 Science Food and Agriculture*, 86: 197-204 (2006).
- VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Atividade antioxidante de cafés torrado e solúvel: Padronização e validação de métodos. *Coffee Science*, v. 7, n. 1, p. 68-75, 2012.
- VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. *Food Chemistry*, Oxford, v.124, n. 3, p. 863-868, 2011.