

ÁCIDOS ORGÂNICOS DE FOLHAS DE TRÊS VARIEDADES DE
CANA-DE-AÇÚCAR (*Saccharum* spp) EM QUATRO
ESTÁDIOS DE MATURIDADE

L.E. Gutierrez*

S.E. Ferrari**

RESUMO: Folhas de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp) de três variedades (NA 56-79, IAC 58-480 e RB 73-5275) em quatro estádios de maturidade (11, 12, 13 e 14 meses) foram analisadas para a determinação de ácidos orgânicos e potássio. O ácido trans-aconítico constituiu cerca de 60% do total de ácidos orgânicos seguido pelos ácidos málico, glutárico, succínico, alfa cetoglutárico, malônico e fumárico. Foram observadas diferenças significativas entre as variedades e entre os estádios de maturidade para todos os ácidos orgânicos identificados. Não foram observados coeficientes de correlação significativos entre os teores de potássio e de ácidos orgânicos.

Termos para indexação: ácidos orgânicos, ácido trans-aconítico, folhas, cana-de-açúcar, *Saccharum*.

ORGANIC ACIDS FROM LEAVES OF THREE VARIETIES OF
SUGARCANE (*Saccharum* spp) AT FOUR
MATURITY STAGES

ABSTRACT: Leaves of sugarcane (*Saccharum* spp) from

* Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo - 13.400 - Piracicaba , SP e CEBTEC/FEALQ.

** Instituto do Açúcar e Álcool - PLANALSUCAR, 13.600 - Araras, SP.

three different varieties (NA-56-79, RB 73-5275 and IAC 58-480) at four maturity stages (11, 12, 13 and 14 months) were analysed for organic acids and potassium content. Trans-aconitic acid represented about 60% of total organic acids followed by malic, glutaric, succinic, alpha-ketoglutaric, malonic and fumaric acids. There were significant differences among varieties and maturity stages for all acids studied. There were no significant correlations between potassium and organic acids content.

Index terms: organic acids, trans-aconitic acid, leaves, sugarcane, *Saccharum*.

INTRODUÇÃO

Os ácidos orgânicos são encontrados em todas as plantas, em mínimas quantidades ou acumulando-se em determinadas espécies. (RANSON, 1965). Esse acúmulo é característico de determinadas plantas, assim o ácido oxálico acumula-se em grande quantidade em folhas de espinafre (LIBERTI & FRANCESCHI, 1987) e setária (ROUGHAN & WARRINGTON, 1976) enquanto ácido trans-aconítico aparece em maior proporção no caldo de cana (GUTIERREZ *et alii*, 1988) e em forragens (MOLLOY, 1969; STOUT *et alii*, 1967). Folhas de milho e sorgo apresentam maior proporção de ácido trans-aconítico (CLARK, 1969). Enquanto na parte aérea de capim Elefante predominam os ácidos cítrico e málico (GUTIERREZ & FARIA, 1978).

Além das diferenças entre espécies, outros fatores podem contribuir para alterações no conteúdo de ácidos orgânicos nas folhas das plantas. CLARK (1968) verificou que o total de ácidos orgânicos de folhas de milho deficientes em minerais foi maior do que em plantas normais e que o teor de ácido trans-aconítico decresceu em plantas deficientes em potássio. BURNS *et alii* (1968), trabalhando com alfafa, verificou que a

adubação e a maturidade das plantas provocaram alterações nos teores de ácidos orgânicos. CLARK (1976) encontrou em folhas de milho correlação positiva entre o teor de potássio e a produção de ácido trans-aconítico.

O objetivo do presente trabalho foi o de identificar e quantificar ácidos orgânicos de folhas de três variedades de cana-de-açúcar em quatro estádios de maturidade.

MATERIAL E MÉTODOS

Folhas de cana: Foram retiradas as folhas +3 e separados para a análise aos 20 cm centrais excluindo-se a nervura central (TRANI, 1979) de três variedades de cana-de-açúcar (NA 56-79; RB 73-5275 e IAC 58-480) em quatro estádios de maturidade (11, 12, 13 e 14 meses). As plantas foram cultivadas na Estação Experimental do Planalsucar (Araras-SP), o tipo do solo foi descrito em SILVEIRA (1985) e a adubação realizada conforme recomendado por ZAMBELLO & AZEREDO (1983). Cada repetição consistiu do corte de um metro linear de colmos, ao acaso, dentro de cada talhão, totalizando cerca de 18 colmos por repetição. As amostras foram secas em estufa com ventilação forçada a 70°C.

Potássio: Foi determinado por fotometria de chama, após digestão nitro-perclórica (SARRUGE & HAAG, 1974).

Ácidos orgânicos: Amostras de folhas secas e trituradas foram tratadas pelo reagente de esterificação de ROUGHAN & SLACK (1973) a temperatura de 55°C durante 60 minutos (RUMSEY *et alii*, 1964) para a metilação dos ácidos orgânicos. Os ésteres metílicos foram identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa (CG-17. com ionização de chama) utilizando-se coluna metálica empacotada com dietileno-glicol-succinato a 18% sobre cromosorb P, a temperatura de 190°C e fluxo de 50 ml de N₂/minuto. Para a análise quantitativa foram utilizados padrões de ácidos orgânicos puros.

Análise estatística: Foi utilizado o delineamento de parcelas subdivididas com 3 variedades, quatro estádios de maturidade e 5 repetições, segundo PIMENTEL GOMES (1985). Para a análise de variância foi utilizado o teste F e para contrastes entre médias o teste Tukey.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas de 1 a 7, são apresentados os teores de ácidos orgânicos identificados e quantificados em folhas de três variedades de cana-de-açúcar e em quatro estádios de maturidade. O ácido trans-aconítico foi predominante em todas as variedades e estádios de maturidades estudados, seguido pelos ácidos málico, glutárico, succínico, alfa-cetoglutárico, malônico e fumárico. Os ácidos trans-aconítico e málico constituíram cerca de 87% do total de ácidos orgânicos (Tabela 8) sendo esse fenômeno semelhante ao observado para folhas de cevada, milho, centeio e sorgo (CLARK, 1969). Enquanto que GUTIERREZ & FARIA (1978) verificaram para Capim Elefante predominância dos ácidos cítrico e málico, constituindo cerca de 57% do total de ácidos orgânicos. Em alfafa, BURNS *et alii* (1968) não detectaram a presença de ácido trans-aconítico, relatando maiores quantidades dos ácidos málico e malônico.

Como pode ser observado nas Tabelas de 1 a 7, foram detectadas diferenças significativas entre as variedades e entre estádios de maturidade para todos os ácidos orgânicos estudados. Diferenças mais notáveis foram encontradas para o ácido glutárico (Tabela 4) que foi detectado em menor quantidade na variedade RB 73-5275 em todos os estádios de maturidade, podendo-se sugerir esses níveis uma característica química dessa variedade. O ácido málico (Tabela 6) foi encontrado em teor mais elevado na variedade RB-73-5275 nos três primeiros estádios de maturidade e o ácido trans-aconítico foi detectado em menor proporção na variedade RB em todos os estádios de maturidade.

Pelos resultados apresentados na Tabela 7 o teor de ácido trans-aconítico de folhas de cana é inferior ao milho e superior a cevada, aveia, centeio e sorgo (CLARK, 1969). Os dados também destacaram a grande quantidade do ácido trans-aconítico nas folhas, confirmando observações feitas por CLARK (1968) para folhas de milho.

Os teores de potássio nas folhas (Tabela 9) diminuíram significativamente em todas as variedades, em função da maturidade da planta, confirmando observações feitas por SILVEIRA (1985) para a variedade NA-56-79.

Na Tabela 8 são apresentados os coeficientes de correlação linear entre os teores de potássio e a produção de ácidos orgânicos. Não foram detectados significância em todos os ácidos estudados. Em folhas de milho, CLARK (1976) encontrou coeficiente de correlação significativos entre potássio e o total de ácidos orgânicos e entre potássio e ácido trans-aconítico.

Tabela 1. Ácido fumárico de folhas de três variedades de cana-de-açúcar em quatro estádios de maturidade. Expresso em mg/100g peso seco.

Variedades	Estádios de maturidade (meses)			
	11	12	13	14
IAC	0,8aA	0,5aB	0,4aB	0,5aB
RB	0,8aA	0,5aB	0,4aB	0,5aB
NA	0,7aA	0,3bB	0,4aB	0,4aB

a, b: nas colunas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

A, B: nas linhas, médias seguidas de letras diferentes, diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

C.V.: variações = 26,42%

C.V.: estádios = 37,74%

Tabela 2. Ácido malônico de folhas de três variedades de cana em quatro estádios de maturidade. Expresso em mg/100g de peso seco.

Variedades	Estádios de maturidade (meses)			
	11	12	13	14
IAC	2,5aA	2,1aA	2,4aA	2,5aA
RB	1,6bA	1,4bA	1,8bAB	2,1aB
NA	2,1aAB	1,7abA	1,8bA	2,3aB

a, b: nas colunas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente $p < 0,05$.

A, B: nas linhas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente $p < 0,05$.

C.V.: variedades = 15,61%

C.V.: estádios = 24,39%

Tabela 3. Ácido succínico de folhas de três variedades de cana-de-açúcar em quatro estádios de maturidade. Expresso em mg/100g de peso seco.

Variedades	Estádios de maturidade (meses)			
	11	12	13	14
IAC	21,8aA	28,3aB	24,9aA	27,3aB
RB	24,4aA	28,8aA	26,5aA	28,7aA
NA	24,8aA	26,4aA	30,8bB	35,6bC

a, b: nas colunas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

A, B, C: nas linhas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

C.V.: variedades = 14,92%

C.V.: estádios = 17,15%

Tabela 4. Ácido glutárico de folhas de três variedades de cana-de-açúcar em quatro estádios de maturidade. Expresso em mg/100g de peso seco.

Variedades	Estádios de maturidade (meses)			
	11	12	13	14
IAC	38,7aA	38,9aA	25,5aB	37,9aA
RB	19,7bA	8,3bF	10,1bAB	7,4bB
NA	24,8bA	37,1aB	31,2aAB	57,1cC

a, b, c: nas colunas médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

A, B, C: nas linhas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

C.V.: variedades = 42,19%

C.V.: estádios = 38,24%

Tabela 5. Ácido alfa-cetoglutárico de folhas de três variedades de cana-de-açúcar em quatro estádios de maturidade. Expresso em mg/100g de peso seco.

Variedades	Estádios de maturidade (meses)			
	11	12	13	14
IAC	2,8aA	5,4aB	2,6aA	4,5aB
RE	3,1aAB	4,1bAC	2,5aB	4,4aC
NA	4,6bA	5,1abA	3,3aB	6,7bC

a, b, c: nas colunas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

A, B, C: nas linhas médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

C.V.: variedades = 34,55%

C.V.: estádios = 30,17%

Tabela 6. Ácido málico de folhas de três variedades de cana-de-açúcar em quatro estádios de maturidade. Expresso em mg/100g peso seco.

Variedades	Estádios de maturidade (meses)			
	11	12	13	14
IAC	146,4aA	141,5aA	108,0a B	64,5aC
RB	192,8bA	188,7bA	155,4bB	64,5aC
NA	106,8cA	97,7cA	65,8c B	82,5aA B

a, b, c: nas colunas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

A, B, C: nas linhas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

C.V.: variedades = 19,14%

C.V.: estádios = 21,81%

Tabela 7. Ácido trans-acetônico de folhas de três variedades de cana-de-açúcar em quatro estádios de maturidade. Expresso em mg/100g peso seco.

Variedades	Estádios de maturidade (meses)			
	11	12	13	14
IAC	441,5aA	403,5aAB	301,5a B	371,3aAB
RB	395,8aA	212,5b B	163,5b B	173,9b B
NA	403,0aA B	323,5aA	163,5bC	494,7c B

a, b, c: nas colunas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

A, B, C: nas linhas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

C.V.: variedades = 36,81%

C.V.: estádios = 40,61%

Tabela 8. Ácidos orgânicos de folhas de cana-de-açúcar e coeficientes de correlação linear entre teores de potássio e ácidos orgânicos.

Ácidos orgânicos	mg/100g P.S.	Coefficientes
Fumárico	0,5	0,41 n.s.
Malônico	2,0	0,09 n.s.
Alfa-cetoglutarico	4,1	0,25 n.s.
Succínico	27,3	-0,34 n.s.
Glutárico	28,0	0,48 n.s.
Málico	117,9	0,24 n.s.
Trans-acetico	320,7	0,11 n.s.

n.s. não significativo ao nível de $p < 0,05$.

Tabela 9. Potássio de folhas de três variedades de cana-de-açúcar em quatro estádios de maturidade. Expresso em g/100g de peso seco.

Variedades	Estádios de maturidade (meses)			
	11	12	13	14
IAC	1,16aA	1,22aA	0,76aB	0,84aB
RB	0,84bA	0,88bA	0,64bB	0,57bB
NA	1,05cA	1,12cA	0,77aB	0,80aE

a, b, c: nas colunas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

A, B : nas linhas, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente ao nível de $p < 0,05$.

C.V.: variedades = 6,65%

C.V.: estádios = 12,15%

CONCLUSÕES

Pelos resultados apresentados no presente trabalho, podemos relatar as seguintes conclusões:

1. Os ácidos trans-aconítico e málico constituíram cerca de 87% do total de ácidos orgânicos de folhas de cana-de-açúcar seguidos pelos ácidos glutárico, succínico, alfa-cetoglutárico, malônico e fumárico.

2. Houve diferenças significativas em todas variedades e estádios de maturidade para todos os ácidos estudados.

3. O teor de potássio das folhas de cana-de-açúcar foi reduzido significativamente em função da maturidade da planta.

4. Não foram detectados coeficientes de correlação linear significativos entre os teores de potássio e a produção de ácidos orgânicos.

AGRADECIMENTOS

A Fermentec-Assessoria em Fermentação Alcoólica pelos recursos fornecidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BURNS, J.C.; NOLLER, C.H.; RHYKERD, C.L.; RUMSEY, T.S. . Influence of the fertilization on some organic acids in alfafa, *Medicago sativa* L. *Crop Science* , Madison, 8: 1-2, 1968 .
- CLARK, R.B. Organic acids from leaves of several crop plants by gas chromatography. *Crop Science*, Madison , 9: 341-3, 1969.
- CLARK, R.B. Organic acids of Maize (*Zea mays* L.) as influenced by mineral deficiencies. *Crop Science* ,

Madison, 8: 165-7, 1968.

CLARK, R.B. Organic acids and mineral cations of corn plant parts with age. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, 7(6): 585-600, 1976.

GUTIERREZ, L.E. & FARIA, V.P. Influência da intensidade do murchamento sobre o poder tampão, proteínas e ácidos orgânicos do capim Elefante (*Pennisetum purpureum*). *O Solo*, Piracicaba, 70(2): 48-52, 1978.

GUTIERREZ, L.E.; FERRARI, S.E.; ORELLI JUNIOR, A.A. Ácidos orgânicos de caldo de 3 variedades de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp) em quatro estágios de maturidade. *Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, Piracicaba, v.45, 1988. (No prelo).

LIBERTI, B. & FRANCESCHI, V.R. Oxalate in crop plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, 35: 926-38, 1987.

MOLLOY, L.F. Determination of trans-aconitic acid in forage grass. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 20: 238-41, 1969.

PIMENTEL GOMES, F. *Curso de estatística experimental*. 11.ed. Piracicaba, Nobel, 1985. 466p.

RANSON, S.L. Plant acids. In: PRIDHAM, J.B. & SWAIN, T., ed. *Biosynthetic pathways in higher plants*. London, Academic Press, 1965. 212p.

ROUGHAN, P.G. & SLACK, C.R. Simple methods for routine screening and quantitative estimation of oxalate content of tropical grasses. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 24: 803-11, 1973.

ROUGHAN, P.G. & WARRINGTON, I.J. Effect of nitrogen source on oxalate accumulation in *Setaria sphacelata* (cv. Kazungula). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 27: 281-6, 1976.

RUMSEY, T.S.; NOLLER, C.H.; BURNS, J.C.; KALB, D.; RHYKERD, C.L.; HILL, D.L. Gas chromatographic resolution of fumaric, malic, alpha-ketoglutaric and citric

- acids in forage and rumen fluid. *Journal of Dairy Science*, Lancaster, 47: 1418-20, 1964.
- SARRUGE, J.R. & HAAG, H.P. *Análise química em plantas*. Piracicaba, ESALQ, Departamento de Química, 1974. 56p.
- SILVEIRA, J.A.G. Interações entre assimilação do nitrogênio e o crescimento de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp) cultivada em condições de campo. Piracicaba, 1985. 152p. (Doutorado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).
- STOUT, P.R.; BROWNELL, J.; BURAU, R.G. Occurrences of trans-aconitate in range forage species. *Agronomy Journal*, Madison, 59: 21-3, 1967.
- TRANI, P.E. *Análise química e adubação foliar*. Campinas, CATI, 1979. 32p.
- ZAMBELLO JUNIOR, E. & AZEREDO, D.F. Adubação na região centro sul. In: ORLANDO, J., coord. *Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil*. Piracicaba, Instituto do Açúcar e do Alcool, 1983. 369p.

Recebido para publicação em: 01.07.88

Aprovado para publicação em: 26.12.88