

## VOLATILES DE MAIZ (*Zea mays*), CEBADA (*Hordeum vulgare*) Y CAFE (*Coffea arabica*) TOSTADOS. INFLUENCIA DE LA ADICION DE ESTOS CEREALES EN EL AROMA DEL CAFE

Alvaro Duarte Ruiz\*, Margoth Suárez\*, Edgar Moreno\*\* y Edgar Bautista.

\* Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, AA 14490, Bogotá, Colombia. \*\* Federación Nacional de Cafeteros, AA 57534.

**Keywords:** Aroma, roast barley, roast corn, roast coffee, headspace, quality control

### RESUMEN

Los volátiles de café a dos grados de torrefacción, como también los del maíz y los de cebada tostados, fueron extraídos por "Headspace" dinámico. La composición de los volátiles fue determinada por Cromatografía de Gases de Alta Resolución acoplada a Espectrometría de Masas (CGAR-EM). Los constituyentes mayoritarios del café torrefactado a 230 °C durante 8 minutos fueron el furfural 2-metil-3-dihidrofuranona y 2,3-pentadiona mientras que a 230 °C y 10 minutos fueron el 2-furanmetanol, 3-metilpirazina, la 1,6-dimetilpirazina y acetato de 2-furanmetanol. Los constituyentes de mayor concentración en el maíz fueron el furfural y el 5-metilfurfural y en la cebada el 2-metilbutanal, el 3-metilbutanal y el furano. El análisis sensorial del café y mezclas de café con maíz y cebada permitió detectar adulteración a partir de 20% de cereal en un café torrefactado durante 8 min., pero cuando la torrefacción se realizó por 10 min. fue muy difícil percibir el aroma a cereal, principalmente cuando éste es cebada. Los resultados fueron utilizados como indicadores de la adulteración del café con cereales y como un criterio de evaluación para garantizar la pureza del café Colombiano.

### ABSTRACT

The volatiles from coffee at two grades of roasting, roast corn, and roasted barley were obtained through dynamic headspace sampling. They were identified by HRGC-ME. The furfural, 2-methyl-3-dihydrofuranone and 2,3-pentadione were majority of the roasted coffee volatiles at 230 °C

during 8 minutes at while during 10 minutes were the 2-furanmethanol, the 3-methylpyrazine, the 1,6-dimethylpyrazine and 2-furamethanol acetate. The most concentrated components of corn were furfural and 5-methylfurfural and barley's were 2-methylbutanal 3-methylbutanal and furan. The sensorial analysis let detect adulteration of coffee with a 20% of cereal in a roasted coffee during 8 minutes, but when the roasting was made during 10 minutes it was difficult to perceive cereals aroma, mainly when it was adulterated with barley. Those results were used as indicators of adulteration of coffee with cereals and as a quality control which guarantees the quality and purity of the Colombian coffee.

## INTRODUCCION

Debido a los costos relativamente altos de café, tostadores inescrupulosos han puesto en práctica la comercialización de cafés tostados con adición de adulterantes, por esto es necesario desarrollar métodos de análisis que permitan un control efectivo para garantizar al consumidor final la calidad y pureza del café tostado y molido. El maíz y la cebada tostados y molidos han sido usados como adulterantes debido a su bajo costo, su composición química y propiedades organolépticas que no afectan drásticamente las del café. Actualmente se estiman en 100 los productos usados como sustitutos del café (1, 2) y aunque en algunos países es permitida la venta de cafés con otras sustancias, tales como achicoria "French coffee", higos "Viennese coffee" (3), en Colombia esta practica es ilegal. En el presente trabajo se reportan los volátiles de café Colombiano auténtico, de maíz y de cebada tostados y molidos, con el fin de establecer compuestos "marcadores" que permitan detectar dichos cereales en un café adulterado. En trabajos previos se han reportado estudios de los constituyentes del aroma de café obtenidos por Headspace (1, 11, 12), pero no de cebada y maíz tostados.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Material.** Las muestras seleccionadas para este trabajo fueron: café (*Coffea arabica*) tipo excelso, maíz amarillo (*Zea mays*) y cebada perlada (*Hordeum vulgare*) tostados y molidos. El café se torrefactó a 230 °C, temperatura que en trabajos anteriores se había establecido como óptima (1, 8), durante 8 y 10 minutos para obtener una torrefacción clara y oscura respectivamente, ya que este es el tipo de café que se consume en el interior y en la costa. La cebada y el maíz se tostaron a 230 °C durante 20 min, para lograr una coloración similar a la del café tostado.

**Volátiles.** El método de extracción del aroma fue "Headspace" dinámico, ya que este es uno de los métodos más usados para obtener el perfil real de los volátiles (4, 5).

*Adecuación del Tenax:* En tubos de 100 mm x 6 mm de diámetro, se colocaron 150 mg de TENAX TA, tapando los extremos del tubo con lana de vidrio se hizo pasar a través del tenax una corriente de nitrógeno a un flujo de 20 mL/min durante 15 minutos, calentando simultáneamente a 300 °C durante 15 minutos, luego se suspendió el calentamiento y cuando los tubos alcanzaron la temperatura ambiente se suspendió el paso de nitrógeno y se taparon los extremos de los tubos hasta el momento de su uso.

*Colección de volátiles:* A una muestra de 500 mg se paso una corriente de 500 mL de nitrógeno a un flujo de 20 mL/min., los volátiles se adsorbieron sobre el tenax.

*Desorción de volátiles:* Los volátiles atrapados sobre el adsorbente, se desorbieron calentando el tubo de TENAX a 230 °C pasando 200 mL de nitrógeno a un flujo de 15 mL/min; los volátiles se condensaron en un capilar de acero recubierto interiormente en vidrio de 190 mm x 1mm de diámetro, previamente enfriado con nitrógeno líquido.

### **Cromatografía de Gases de Alta Resolución Acoplada a Espectrometría de Masas (CGAR-EM).**

Los volátiles así obtenidos fueron analizados en un cromatógrafo de gases Hewlet Packard 5890 equipado con una columna capilar de sílica fundida SPB1-Sulfur (30 m x 0.32 mm x 4  $\mu$ m), acoplado a un espectrómetro de masas Fisons VG Trio 2000. Las condiciones cromatográficas del análisis fueron: 3 minutos isotérmicos a 30 °C, después calentamiento a 3 °C/min. hasta alcanzar 180 °C, luego a 10 °C/min. hasta 290 °C y finalmente 10 min. a esta temperatura; la temperatura del inyector fue de 290 °C; se utilizó como gas de arrastre He a una velocidad de 1.3 mL/min; energía de ionización de 70 eV. El análisis cualitativo se realizó teniendo en cuenta el espectro de masas y el índice de retención de cada uno de los componentes de las cuatro muestras. Los espectros de masas se analizaron y compararon contra los reportados en la literatura (10, 11, 12). Los índices de retención se calcularon respecto de una mezcla de patrones de parafinas  $C_6 - C_{20}$ . La cuantificación de cada componente se realizó utilizando el procedimiento de la normalización de áreas.

**Análisis sensorial.** Fue realizado por un panel entrenado de la Federación Nacional de Cafeteros conformado por 5 catadores. Se utilizó el

método descriptivo-cuantitativo en el que se comparó el aroma de los cafés puros, y mezclas de éstos con los cereales en proporciones del 20 y 40 %. Se evaluaron los atributos de aroma en la bebida, intensidad del aroma e impresión global. Los resultados fueron tratados estadísticamente utilizando la prueba de Ti (3,9).

## RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas permitió identificar 16 compuestos obtenidos por "Headspace" en el aroma del café con torrefacción clara; 25 componentes en el café con torrefacción oscura, 22 componentes en el aroma de maíz y 19 componentes en el de la cebada. En las figuras 1A y 1B se presentan los cromatogramas de gases para el café claro y el oscuro respectivamente, en la figura 2 para la cebada y en la figura 3 para el maíz. Los compuestos identificados se hallan consignados en las tablas 1 y 2, junto con los Índices de Kovats experimentales, los reportados y la concentración expresada como porcentaje relativo de cada compuesto. Comparando los cromatogramas para el café claro y el oscuro se observa que existen diferencias tanto cualitativas como cuantitativas. Así tenemos que el café oscuro tiene un mayor número de volátiles; lo cual era de esperarse dado que la mayoría de estos compuestos son formados durante la torrefacción, a medida que éste tiempo es mayor se forman más compuestos, unos aumentan su concentración y otros disminuyen. Por ejemplo la 3-metilpirazina y el 2-furanmetanol representan el 36.4% en el café oscuro, mientras que en el claro no aparecen estos compuestos; el caso contrario ocurre para la 2,3-pentanodiona y la 2-metil-3-dihidrofuranona las cuales están en 8.66% y 12.25% respectivamente en el café claro y disminuyen a 1.14% y 3.62% en el oscuro o el furfural que siendo el constituyente mayoritario en el café torrefactado a 8 minutos, no fue detectado cuando se torrefactó a 10 minutos. En el aroma de café oscuro aparecen otros compuestos en bajas concentraciones que no fueron encontrados en el café claro como por ejemplo, furano, pentanal, piridina y 2,5dimetil-furano entre otros; así mismo existen compuestos comunes para los dos extractos.

Al comparar los cromatogramas del maíz y la cebada (figuras 2 y 3) se aprecian diferencias en sus perfiles, por ejemplo mientras para el maíz la mayoría de compuestos salen entre los 15-35 min., para la cebada salen entre los 5-20 minutos. Observando la composición de cada uno (tabla 2), se encuentran 15 compuestos comunes para los dos cereales, entre ellos tenemos furano, hexano, 2-metilpropanal, 3-metilbutanal, 2-metilbutanal, octano, furfural y 5-metilfurfural. Estos dos últimos repre-

Tabla 1. Volátiles de café extraídos por headspace.

| PICO <sup>a</sup> | COMPUESTO <sup>b</sup>                 | % RELATIVO <sup>c</sup> |                | IK                   |      |
|-------------------|--|-------------------------|----------------|----------------------|------|
|                   |  | T <sub>c</sub>          | T <sub>o</sub> | MUESTRA <sup>d</sup> | REF. |
| 1                 | acetona                                | 0.27                    | -              | -                    | -    |
| 2                 | furano                                 | 1.21                    | -              | 508                  | 500  |
| 3                 | 2-metilpropanal                        | 2.15                    | 0.49           | 537                  | 538  |
| 4                 | 2,3-butanodiona                        | 0.71                    | 1.18           | 565                  | 575  |
| 5                 | 2-butanona                             | 0.29                    | 0.32           | 575                  | 575  |
| 6                 | 2-metilfurano                          | 4.11                    | 0.59           | 590                  | 614  |
| 7                 | ácido 2-hidroxibutanóico               | 1.63                    | -              | 620                  | 614  |
| 8                 | ácido acético                          | 6.02                    | 0.60           | 631                  | 645  |
| 9                 | 2-metilbutanal                         | 3.17                    | 2.54           | 645                  | 645  |
| 10                | 2,3-pentanodiona                       | 1.14                    | 8.66           | 671                  | 681  |
| 11                | pentanal                               | 2.25                    | -              | 678                  | 676  |
| 12                | 2,5-dimetilfurano                      | 1.15                    | -              | 697                  | 697  |
| 13                | heptano                                | 1.28                    | -              | 701                  | 700  |
| 14                | piridina <sup>f</sup>                  | 2.61                    | -              | 731                  | -    |
| 15                | pirimidina <sup>f</sup>                | 3.03                    | 0.70           | 735                  | -    |
| 16                | 2-metil-3 dihidrofuranona <sup>f</sup> | 3.62                    | 12.25          | 777                  | -    |
| 17                | 3-metilpirazina                        | 15.09                   | -              | 800                  | 805  |
| 18                | furfural                               | -                       | 50.91          | 803                  | 802  |
| 19                | 1-metil-1H-pirrol <sup>f</sup>         | 2.98                    | 1.19           | 813                  | -    |
| 20                | 2-furanmetanol                         | 21.34                   | -              | 836                  | 836  |
| 21                | formiato de furfurilo <sup>f</sup>     | 0.91                    | 2.28           | 876                  | -    |
| 22                | 4-acetilpirazol <sup>f</sup>           | 2.07                    | 1.38           | 883                  | -    |
| 23                | 1,6-dimetilpirazina                    | 7.40                    | 2.17           | 891                  | 898  |
| 24                | 5-metilfurfural                        | 4.39                    | 0.97           | 933                  | 942  |
| 25                | acetato de 2-furanmetanol <sup>f</sup> | 6.96                    | 4.69           | 964                  | -    |
| 26                | 6-metil-2-etilpirazina <sup>f</sup>    | 6.97                    | -              | 978                  | -    |

a = Los números de los picos corresponden a los números de las figuras 1A y 1B.

b = Identificación por CGAR-EM

c = Determinado por integración del área bajo la curva.

d = Índice de Kovats determinado en SPB I Sulfur.

f = Identificado solo por el espectro de masas.

T<sub>c</sub> = Torrefacción clara (8 minutos).

T<sub>o</sub> = Torrefacción oscura (10 minutos).

**Tabla 2. Volátiles de cebada y maíz extraídos por headspace.**

| PICO <sup>a</sup> | COMPUESTO <sup>b</sup>             | % RELATIVO <sup>c</sup> |                | IK                   |      |
|-------------------|------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------------|------|
|                   |                                    | T <sub>c</sub>          | T <sub>n</sub> | MUESTRA <sup>d</sup> | REF. |
| 1                 | furano                             | 12.17                   | 0.81           | 508                  | 500  |
| 2                 | 2-metilpropanal                    | 3.72                    | 1.15           | 537                  | 538  |
| 3                 | 2-butanona                         | 1.54                    | 0.49           | 579                  | 579  |
| 4                 | 2-metilfurano                      | 6.36                    | 1.49           | 597                  | 614  |
| 5                 | hexano                             | 8.61                    | 7.38           | 600                  | 600  |
| 6                 | 3-metilbutanal                     | 10.58                   | 1.24           | 635                  | 635  |
| 7                 | 1-hidroxiopropanona                | -                       | 0.89           | 642                  | 642  |
| 8                 | 2-metilbutanal                     | 12.89                   | 0.89           | 651                  | 645  |
| 9                 | pentanal                           | 1.68                    | 1.05           | 679                  | 676  |
| 10                | 2,5-dimetilfurano                  | 2.24                    | 1.90           | 698                  | 697  |
| 11                | heptano                            | 8.50                    | 0.35           | 701                  | 700  |
| 12                | sulfuro de dimetilo                | 1.32                    | -              | 734                  | 730  |
| 13                | metilbenceno                       | 3.49                    | 2.13           | 761                  | 760  |
| 14                | 2-metil-3- dihidrofuranona         | 1.75                    | 0.50           | 776                  | 780  |
| 15                | octano                             | 6.18                    | 0.79           | 800                  | 800  |
| 16                | furfural                           | 3.51                    | 31.57          | 803                  | 802  |
| 17                | 1-metil-H-pirrol                   | -                       | 1.05           | 813                  | -    |
| 18                | diacetato de 2-etanodiol           | -                       | 4.13           | 832                  | -    |
| 19                | 1,3-dimetilbenceno                 | -                       | 3.58           | 854                  | 863  |
| 20                | 4-acetilpirazol                    | -                       | 2.49           | 885                  | -    |
| 21                | nonano                             | 0.78                    | -              | 900                  | 900  |
| 22                | 5-metilfurfural                    | 1.05                    | 19.94          | 928                  | 932  |
| 23                | propilbenceno                      | 1.30                    | -              | 950                  | 942  |
| 24                | 1-etil-3-metilbenceno <sup>f</sup> | -                       | 2.59           | 958                  | -    |
| 25                | 2-pentilfurano                     | 1.46                    | -              | 983                  | 983  |
| 26                | 1,3,5-trimetilbenceno              | -                       | 3.53           | 985                  | -    |

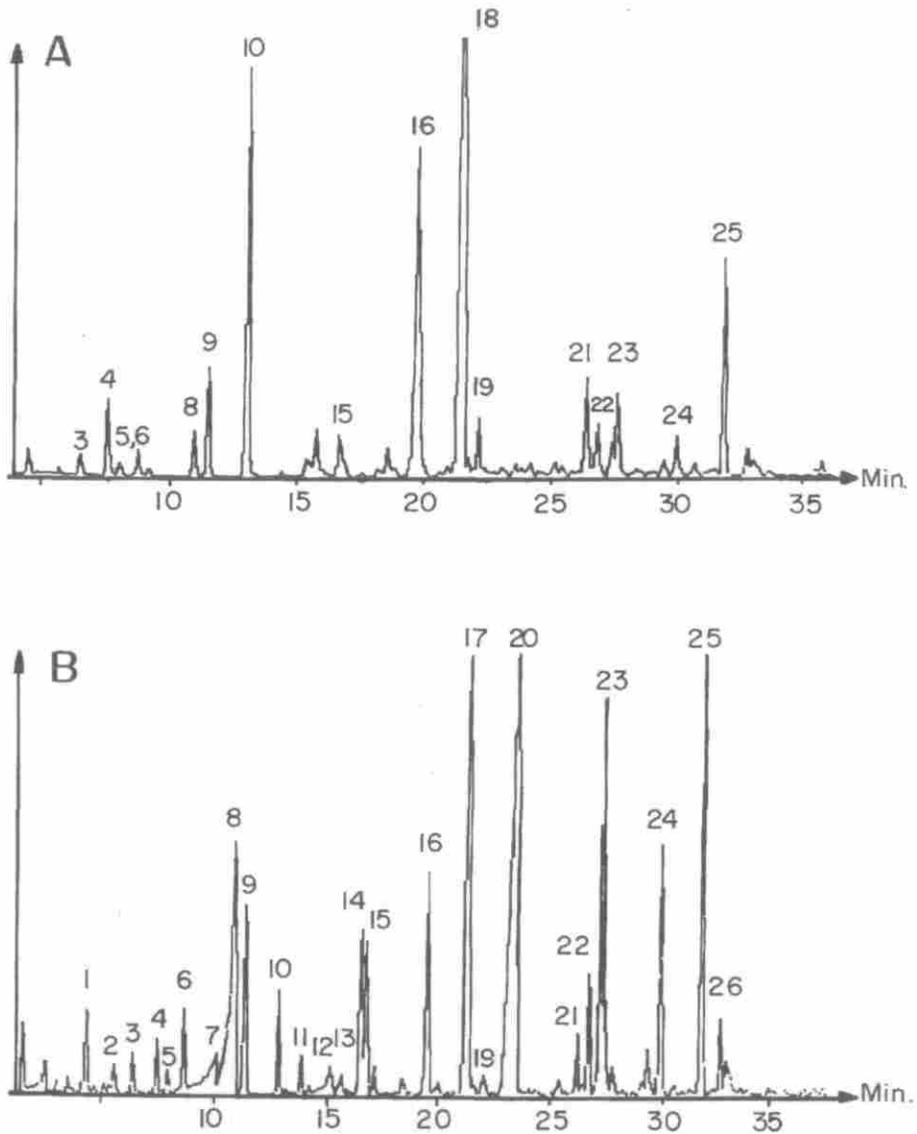
a= Los números de los picos corresponden a los números de las figuras 2 y 3.

b= Identificación por CGAR-EM

c= Determinado por integración del área bajo la curva.

d= Índice de Kovats determinado en SPB1 Sulfur.

f= Identificado solo por el espectro de masas



**Figura 1:** Separación por CGAR-EM de los volátiles del café tostado extraídos por 'Headspace'. (A) Torrefacción clara, (B) Torrefacción oscura. Los números corresponden con los de la primera columna de la tabla 1.

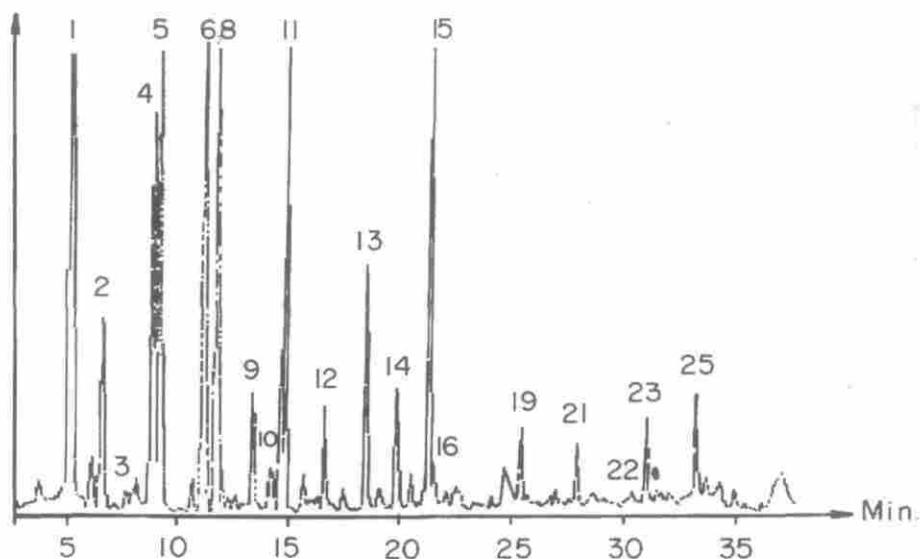


Figura 2: Separación por CGAR-EM de los volátiles de la cebada tostada extraídos por 'Headspace'. Los números corresponden con los de la primera columna de la tabla 2.

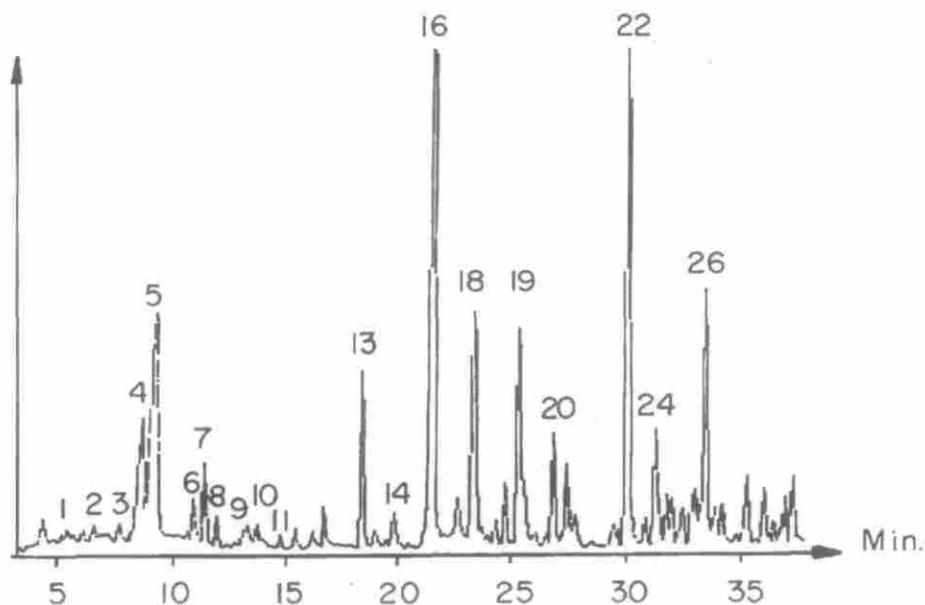


Figura 3: Separación por CGAR-EM de los volátiles del maíz extraídos por 'Headspace'. Los números corresponden con los de la primera de la tabla 2.

sentan más del 50% en el maíz, mientras que en la cebada representan tan solo el 4.5%. Por otra parte, mientras que en el maíz el furano, el 3-metilbutanal y el 2-metilbutanal, constituyen tan solo el 2.9%, en la cebada este porcentaje llega al 35.6%.

Comparando la composición de los cereales con relación a la del café, observamos que de los constituyentes mayoritarios de la cebada solo aparece en la composición del café claro el 2-metilbutanal pero en 2.5% y en el café oscuro el furano en 1.21% y el 3-metilbutanal en 3.17%, por lo tanto cuando en un café se encuentre furano, 2-metilbutanal y 3-metilbutanal en alto porcentaje se podría sospechar de la presencia de cebada como adulterante. Para el caso del maíz se observa que también existen diferencias con respecto al café, por ejemplo el 5-metilfurfural que representa cerca del 20% en el maíz, en el café claro constituye sólo el 0.97% y en el oscuro solo el 4.39%. En cuanto a los hidrocarburos, se encuentran en cebada del  $C_6$ - $C_8$  en un 23.3% mientras que en el maíz en 8.5%, y en el café solo se detecta el heptano en 1.28% en café con torrefacción oscura.

De los resultados anteriores se puede deducir que la presencia de un alto contenido de hidrocarburos de  $C_6$  -  $C_8$ , de furano y de los aldehidos 3-metilbutanal y 2-metilbutanal será indicio de adulteración con cebada, igualmente alta concentración de 5-metilfurfural indicará adulteración con maíz. En cuanto al análisis sensorial los cafés puros fueron los mejor calificados, mientras que las mezclas de café con cereal recibieron menores calificaciones. De éstas las mezclas de café con maíz fueron las de menor aceptación y a las cuales se les detectó fácilmente el sabor a cereal; en cambio en las que contenían cebada, el aroma a cereal pasó desapercibido para algunos jueces. El panel detectó con certeza el cereal a partir de mezclas con 20% de cereal en un café claro, pero en el café oscuro adulterado con cebada no fue tan fácil percibir el aroma a cereal.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se desarrolló gracias a la financiación otorgada por COLCIENCIAS y al apoyo del Laboratorio de la Química del Café y de los Productos Naturales (LICQ) y al Centro Nacional de Investigaciones del Café (CENICAFE) «Pedro Uribe Mejía».

## BIBLIOGRAFIA

1. Clarke R. J., Macrae R. *Coffee Volume 5: Related Beverages*. Elsevier Applied Science London **1987**.
2. Federación Cafetalera de América. FEDECAME. *Disposiciones legales contra la adulteración del café en algunos países del área de Fedecame*. San Salvador. **1958**, 1.
3. White R. *Coffee adulteration and multivariate approach to quality control*. Food and beverage analytical department, The procter & Gamble company, 6210 Center Hill Road, Cincinnati, Ohio 45224, USA.
4. Macleod J.M. *Comparative assesment of the artefact background on the thermal desorption of tenax GC and tenax TA*. Journal of Chromatography. **1985**, 335, 393.
5. Maier I., Fieber M. *Retention Characteristics of volatile compounds on Tenax TA*. Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications. August **1988**.
6. Robertson G. W.; Griffiths D. W. *The aplication of thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry to the analyses of flower volatiles from five varieties of oil seed rape*. Phytochemical Analysis. **1993**, 4, 152.
7. Shimoda M., Shibamoto T. *Factors affecting headspace analysis by the on-colum injection/cryofocusing method*. Journal of high resolution chromatography. **1990**, 13, 518.
8. Duarte R. A. *Influencia de algunos cereales como adulterantes, sobre las propiedades químicas, físicas y sensoriales del café*. Trabajo de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá **1995**.
9. Moreno E., Pelaez. A. R. *Vademecum del tostador colombiano*. Federación Nacional de Cafeteros de Colombia. Bogotá. **1991**.
10. EPA/NIH. *Mass Spectral Data Base. Departament of comerce / NBS*. Washington **1978**.

11. Steinhart. H., Holscher W. *New sulfur containing aroma impact-compounds in rosted coffee*. ASIC 14 colloque. San Francisco **1991**, 130.
12. Tressl R. *Formation of flavor components in roasted coffee*. American Chemical Society. **1987**, 27, 285.