



DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM TOMATES (*SOLANUM LYCOPERSICUM* L.) EMPREGANDO O MÉTODO QUECHERS E UHPLC-MS/MS

Iasmim Barbosa de Souza¹, Ana Paula Lourenção Zomer², Liane Maldaner³, Oscar de Oliveira Santos Junior⁴, Joana Schuelter Boeing⁵

¹Doutoranda, Programa de Pós-graduação em Química, Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá-UEM.

iasmimsouza1599@gmail.com

²Doutoranda, Programa de Pós-graduação em Química, Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá-UEM. Bolsa CAPES

anapaulalourencaozomer@gmail.com

³Professora, Pesquisadora, Doutora, Programa de Pós-graduação em Química, Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá-UEM.

lianemaldaner@gmail.com

⁴Professor, Pesquisador, Doutor, Programa de Pós-graduação em Química, Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá-UEM

oosjunior@uem.br

⁵Orientadora, Professora, Doutora, Programa de Pós-graduação em Química, Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá-UEM.

jsboeing@uem.br

RESUMO

O tomate (*Solanum lycopersicum* L.) é um dos vegetais mais consumidos no mundo devido a sua versatilidade, podendo ser consumido, *in natura* ou processado, além de ser altamente nutritivo, contém vários compostos bioativos, como os compostos fenólicos, que estão associados a inúmeros benefícios à saúde humana. Deste modo, neste estudo seis compostos fenólicos (ácidos *p*-cumárico, ferúlico e cafeico, rutina, quercetina e naringenina) foram analisados em nove amostras de tomate (*Grape* convencional e orgânico, Cereja convencional e orgânico, Débora, Baby Rama, Holandês e Italiano) empregando o método QuEChERS como procedimento de extração seguido da análise por cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (UHPLC-MS/MS). Todos os compostos fenólicos analisados foram quantificados nas oito amostras de tomate. A naringenina e a rutina foram os compostos fenólicos encontrados em maiores concentrações com valores variando de $2,82 \pm 0,04$ a 58 ± 2 mg kg⁻¹ e $0,50 \pm 0,03$ a $4,3 \pm 0,4$ mg kg⁻¹, sendo a naringenina o composto majoritário em todos os tomates. Em vista disso, o presente estudo demonstrou resultados importantes sobre a composição fenólica de diferentes amostras de tomates, ressaltando este vegetal como uma fonte natural rica em antioxidantes. Além disso, os dados possibilitaram demonstrar que o método QuEChERS mostrou ser uma técnica de preparo de amostra eficiente na determinação de compostos fenólicos em matrizes vegetais, como o tomate.

Palavras-chave: d-SPE; Naringenina; Preparo de amostra.

1 INTRODUÇÃO

O tomate (*Solanum lycopersicum* L.) é um vegetal bastante versátil na culinária, sendo empregado no preparo de diferentes pratos tanto na forma *in natura*, como também em processados a base de tomates, como molhos, extratos e ketchups. Os tomates apresentam uma composição química rica em diversos nutrientes como minerais, proteínas, carboidratos, fibras, açúcares, além da presença de compostos bioativos, como os carotenoides, vitaminas e os compostos fenólicos, que estão associados a inúmeras atividades promotoras da saúde, como atividades anti-inflamatória, antimicrobiana, anticancerígena, antifúngica e principalmente atividade antioxidante (Wang et al., 2023; Wu et al., 2022; Ali et al., 2021).

Tendo em vista a abundância de compostos fenólicos que estão presentes nas matrizes vegetais e suas diferentes propriedades e estruturas, diferentes métodos analíticos têm sido desenvolvidos e empregados para sua determinação. As técnicas cromatográficas, principalmente a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a diferentes detectores, como o detector de arranjo de diodos (DAD, do inglês, *Diode Array Detector*) e espectrômetro de massas (MS, do inglês, *Mass Spectrometer*) são as mais empregadas para a determinação dos compostos fenólicos. No entanto, para obtenção de



resultados adequados, a partir de uma análise cromatográfica, é fundamental uma etapa de preparo de amostra, com a finalidade de extrair os compostos de interesse reduzindo os interferentes presentes na amostra, assegurando a confiabilidade dos resultados determinados, bem como a integridade do sistema cromatográfico. Nos últimos anos, diversos estudos têm empregado técnicas de preparo de amostra mais modernas visando métodos mais seletivos, rápidos, simples e econômicos para a determinação dos analitos desejados. Entre as inúmeras técnicas de preparo de amostra destaca-se o método QuEChERS (Lama-Muñoz & Contreras., 2022; Shi et al., 2022; Perestrelo et al, 2019).

O método QuEChERS foi introduzido por Anastassiades e colaboradores no ano de 2003, como uma técnica alternativa de preparo de amostra com propostas na redução do consumo de solventes, amostras e o tempo de extração. Este método envolve uma extração sólido-líquido seguida por uma etapa de limpeza baseada na extração em fase sólida dispersiva (d-SPE). Devido à sua versatilidade, este método vem sendo utilizado para análise de diversos analitos, incluindo os compostos fenólicos. Deste modo, este trabalho teve como objetivo determinar compostos fenólicos em tomates empregando o método QuEChERS e a cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (UHPLC-MS/MS).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de tomate de diferentes variedades como: *Grape* e *Cereja* (convencional e orgânico), *Débora*, *Baby Rama*, *Holandês* e *Italiano*, foram obtidas em mercados locais da cidade de Maringá-PR. As amostras foram lavadas em água corrente, trituradas até a completa homogeneização das cascas, polpas e sementes, foram embaladas a vácuo e armazenadas em freezer a -18°C até a realização das análises.

Para o procedimento de extração dos compostos fenólicos (rutina, naringenina, quercetina e os ácidos *p*-cumárico, ferúlico e cafeico) foi empregado o método QuEChERS acetato, no qual foram adicionados 5,0 g das amostras de tomate e 5,0 mL de acetonitrila acidificada com 1% de ácido acético em um tubo de centrifuga de polipropileno de 50 mL. Os tubos foram submetidos a agitação em vórtex por 1 min e centrifugados por 10 min a 4000 rpm. Logo após, foram adicionados aos tubos 2,0 g de sulfato de magnésio (MgSO_4) e 0,5 g de acetato de sódio (CH_3COONa), e os mesmos foram agitados e centrifugados sob as mesmas condições anteriores, para obtenção do efeito *salting out*. Para a etapa de limpeza, foi coletado uma alíquota de 1,0 mL do sobrenadante e adicionado em um tubo de centrifuga de 15 mL contendo 150,0 mg de MgSO_4 , 25,0 mg de terra ativada (TA) e 3,125 mg de carvão grafitizado (GCB), os tubos então foram agitados em vórtex por 1 min e centrifugados (10 min, 4000 rpm). Os extratos obtidos foram empregados na análise cromatográfica.

Para a análise cromatográfica foi utilizado um cromatográfico líquido de ultra alta eficiência da Waters acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo. Para quantificação dos compostos fenólicos foi utilizado uma coluna Agilent SB-C18 (2,1mm \times 50 mm e 1,7 μm). O modo de eluição foi por gradiente, com uma vazão de 0,150 mL min^{-1} . A fase móvel foi composta por água acidificada com 1% de ácido fórmico (A) e metanol (B). O gradiente foi iniciado com 30% B e aumentou para 90% B em 3,5 min. Em seguida, o eluente B foi elevado a 100% em 1 min e mantido por 1 min nesta proporção. Por fim, o gradiente foi alterado para 30 % B em 8,0 min, e mantido por 3,0 min para equilíbrio da coluna. O volume de injeção da amostra foi de 1,5 μL e o tempo de corrida foi de 13 min. Para quantificação dos compostos fenólicos foram utilizadas curvas de adição padrão, variando os níveis de concentração de cada um dos compostos fenólicos. A ionização por *electrospray* em modo negativo (ESI-) foi utilizada para todos os compostos. As temperaturas de dessolvatação e da fonte de ESI foram: 550 e 130 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. O gás nitrogênio

foi utilizado como gás de dessolvatação e nebulização, operando a 700 e 50 mL min⁻¹, respectivamente. A voltagem do capilar foi: 2,5 kV; a dissociação induzida por colisão foi realizada utilizando argônio à 3×10⁻³ mbar. O espectrômetro de massas foi operado no modo MS/MS por monitoramento de reação múltipla (MRM). Para quantificação e identificação dos compostos fenólicos foram utilizadas a primeira e segunda transição iônica mais intensa, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os compostos fenólicos, rutina, naringenina, quercetina e os ácidos *p*-cumárico, ferúlico e cafeico foram encontrados em todos as variedades de tomates analisadas nesse estudo, sendo a naringenina e a rutina, os compostos encontrados em maiores quantidades com valores de 2,82 ± 0,04 a 58 ± 2 mg kg⁻¹ e 0,50 ± 0,03 a 4,3 ± 0,4 mg kg⁻¹, respectivamente. Além disso, os outros compostos fenólicos avaliados apresentaram quantidades significativas nos diferentes tomates analisados, como mostrado na **Tabela 1**. As variedades *Grape* e *Baby Rama* foram os tomates que apresentaram a maior quantidade de compostos fenólicos pelo somatório apresentado na **Tabela 1**. Além disso, a variedade cereja de cultivo orgânico mostrou maiores quantidades de compostos fenólicos quando comparado ao tomate cereja de cultivo convencional. Estes resultados mostram como o tomate é um vegetal rico em compostos fenólicos, principalmente o flavonoide naringenina, podendo ser utilizado de diferentes formas na alimentação aproveitando todas as partes do vegetal.

A naringenina sendo o composto fenólico majoritário em todos os tomates analisados, é encontrada principalmente em frutas cítricas como laranjas e limões, além de vegetais como o tomate. Por apresentar diversos benefícios promotores a saúde humana, devido as suas propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, bem como a redução dos danos hepáticos e o controle dos níveis de lipídios no sangue, este flavonoide tem sido amplamente estudado, sendo aplicado no tratamento de diversas doenças cardíacas, além de outras doenças como câncer (Elwan et al., 2025; Wu et al., 2025; Hermawan et al., 2021).



Variedades de tomates	Concentração dos compostos fenólicos (mg kg ⁻¹)						Σ compostos fenólicos
	Ácido <i>p</i> -Cumárico	Rutina	Ácido Cafeico	Naringenina	Quercetina	Ácido Ferúlico	
<i>Grape</i> (Terra Boa-PR)	0,52 ^a ± 0,04	1,7 ^{bc} ± 0,1	0,38 ^b ± 0,01	41 ^b ± 2	0,067 ^c ± 0,004	1,3 ^b ± 0,1	45 ± 2
Cereja (Londrina-PR)	0,09 ^d ± 0,01	2,7 ^b ± 0,1	0,15 ^d ± 0,01	5,7 ^e ± 0,1	0,12 ^{bc} ± 0,01	0,55 ^c ± 0,02	9,3 ± 0,1
Cereja Orgânico (Uraí-PR)	0,19 ^c ± 0,01	2,32 ^b ± 0,01	0,178 ^d ± 0,002	33,2 ^c ± 0,03	0,205 ^a ± 0,002	0,328 ^e ± 0,004	36,42 ± 0,03
<i>Grape</i> (Jussara-PR)	0,40 ^b ± 0,01	4,3 ^a ± 0,4	0,35 ^{bc} ± 0,01	58 ^a ± 2	0,08 ^c ± 0,01	2,27 ^a ± 0,04	65 ± 2
<i>Grape</i> Orgânico (Marialva -PR)	0,07 ^d ± 0,01	2,9 ^b ± 0,3	0,33 ^{bc} ± 0,03	25 ^d ± 1	0,235 ^a ± 0,001	0,534 ^c ± 0,004	29 ± 1
Débora (Londrina-PR)	0,087 ^d ± 0,004	1,13 ^{bc} ± 0,04	0,56 ^a ± 0,02	23,2 ^d ± 0,3	0,23 ^a ± 0,02	0,402 ^d ± 0,004	25,6 ± 0,3
Baby Rama (São Paulo-SP)	0,13 ^c ± 0,01	3,5 ^a ± 0,1	0,53 ^a ± 0,02	44 ^b ± 1	0,02 ^{cd} ± 0,01	0,167 ^f ± 0,004	48 ± 1
Italiano (Marialva-PR)	0,06 ^d ± 0,01	0,50 ^c ± 0,03	0,25 ^c ± 0,01	6,2 ^e ± 0,1	0,18 ^{ab} ± 0,02	0,175 ^f ± 0,004	7,4 ± 0,1
Holandês (São Paulo-SP)	0,08 ^d ± 0,01	1,18 ^{bc} ± 0,02	0,42 ^b ± 0,01	2,82 ^f ± 0,04	0,027 ^{cd} ± 0,004	0,34 ^f ± 0,01	4,9 ± 0,1

Tabela 1. Compostos fenólicos encontrados nas variedades comerciais de tomates avaliadas.

Os valores são a média ± desvio padrão para as triplicatas.

Letras diferentes nos dados da mesma coluna representam diferença estatística de acordo com o teste de Tukey (p <0,05).



4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados obtidos revelaram que as quantidades dos compostos fenólicos diferem entre as amostras de tomates. A naringenina ($2,82 \pm 0,04$ a 58 ± 2 mg kg⁻¹) e a rutina ($0,50 \pm 0,03$ a $4,3 \pm 0,4$ mg kg⁻¹) foram os compostos fenólicos encontrados em maiores quantidades em todas as amostras analisadas, sendo a naringenina o composto majoritário. Este estudo ressalta o tomate como uma fonte natural promissora de compostos fenólicos, com potencial antioxidante. Além disso, os resultados demonstraram como o método QuEChERS acetato demonstrou ser uma etapa eficaz e simples de preparação de amostras para analisar esses compostos fenólicos em tomates combinado ao UHPLC-MS/MS. Estudos futuros são relevantes e fundamentais quanto a avaliação de diferentes parâmetros como tipos de solventes e tempo de extração para analisar o comportamento desses compostos fenólicos nas diferentes partes do tomate.

REFERÊNCIAS

- ANASTASSIDES, M.; LEHOTAY, S.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412-431, 2003.
- ALI, M. Y.; SINA, A. A. I.; KHANDKER, S. S.; NEESA, L.; TANVIR, E. M.; KABIR, A.; KHALIL, M. I.; GAN, S. H. Nutritional composition and bioactive compounds in tomatoes and their impact on human health and disease: a review. **Journal Foods**, v. 10, p. 45, 2021.
- COELHO, M.; OLIVEIRA, C.; COSCUETA, E. R.; FERNANDES, J.; PEREIRA, R. N.; TEIXEIRA, J. A.; RODRIGUES, A. S.; PINTADO, M. E. Bioactivity and bioaccessibility of bioactive compounds in gastrointestinal digestion of tomato bagasse extracts. **Journals Foods**, v. 11, p. 1064, 2022.
- ELWAN, A. G.; MOHAMED, T. M.; BELTAGY, D. M.; GAMAL, D. M. E. The therapeutic role of naringenin nanoparticles on hepatocellular carcinoma. **BMC Pharmacology and Toxicology**, v. 26, 2025.
- HERMAWAN, A.; IKAWATI, M.; JENIE, R. I.; KHUMAIRA, A.; PUTRI, H.; NURHAYATI, I. P.; ANGRAINI, S. M.; MUFLIKHASARI, H. A. Identification of potential therapeutic target of naringenin in breast cancer stem cells inhibition by bioinformatics and in vitro studies. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 29, ed. 1, p. 12-26, 2021.
- LAMA-MUÑOZ, A.; CONTRERAS, M. M. Extraction systems and analytical techniques for food phenolic compounds: a review. **Journal Foods**, v. 11, p. 3671, 2022.
- SHIN, J. H.; SHIN, S. H. A comprehensive review of naringenin, a promising phytochemical with therapeutic potential. **Food Microbiology and Biotechnology**, v. 34, n. 12, p. 2425-2438, 2024.
- WU, X.; WU, H.; ZHONG, M.; CHEN, Y.; SU, W.; LI, P. Epigenetic regulation by naringenin and naringin: a literature review focused on the mechanisms underlying its pharmacological effects. **Fitoterapia**, v. 181, p. 106353, 2025.