COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM SUBPRODUTO DO PROCESSAMENTO DE TOMATES

Vitor M. Sandalo (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Iasmim B. Souza (Coautora), Fernanda Medeiros (Coautora), Prof. Oscar de Oliveira Santos Júnior (Coorientador), Joana S. Boeing (Orientadora). E-mail: jsboeing@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Química/Química Analítica

Palavras-chave: *Solanum lycopersicum* L., QuEChERS, UHPLC-MS/MS.

RESUMO

O tomate (*Solanum lycopersicum* L.) é considerado um dos vegetais mais consumidos mundialmente, podendo ser consumido tanto *in natura* como processado. Durante o processamento do tomate, uma grande quantidade de subproduto é gerada, composta principalmente por cascas e sementes. Esse subproduto pode conter diferentes compostos bioativos, como os compostos fenólicos, podendo ser reaproveitado. Assim, o objetivo desse estudo foi determinar os compostos fenólicos presentes no subproduto do processamento de tomate, empregando o método QuEChERS acetato para extração dos compostos fenólicos e a cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas (UHPLC-MS/MS), como técnica de análise. Além disso, a atividade antioxidante dos extratos foi avaliada pelos ensaios de DPPH$^{\bullet}$, ABTS$^{\bullet+}$ e ORAC. Os resultados demonstraram que a naringenina (98 ± 0,1 mg kg^{-1}) foi o composto fenólico mais abundante no subproduto do tomate. Além disso, os extratos apresentaram atividade antioxidante. De maneira geral, este estudo demonstra resultados valiosos sobre a composição fenólica e o potencial antioxidante do subproduto do tomate, reforçando a importância do seu reaproveitamento.

INTRODUÇÃO

O tomate (*Solanum lycopersicum* L.) é um importante vegetal cultivado e consumido mundialmente, tanto na sua forma *in natura* como em produtos desenvolvidos a base de tomate, como molhos e extratos. Durante o processamento do tomate, grandes quantidades de subprodutos são produzidas, compostos especialmente por cascas e sementes. No entanto, este subproduto pode ser aplicado para agregar valor à produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos, devido à presença de diversos constituintes bioativos, como os compostos fenólicos, reduzindo assim o descarte excessivo desses resíduos. Os compostos fenólicos presentes no subproduto apresentam vários efeitos benéficos para a saúde, como atividade anti-inflamatória, antimicrobiana, anticancerígena, antifúngica e antioxidante (Wu *et al.*, 2022).

Em virtude dos diferentes efeitos benéficos para a saúde humana associados

aos compostos fenólicos, o interesse na determinação desses compostos em alimentos de origem vegetal vem crescendo, e técnicas eficazes de preparo de amostra e análise são necessárias para garantir resultados confiáveis. As técnicas cromatográficas são as mais utilizadas como técnica de análise, especialmente a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (UHPLC-MS/MS); e métodos convecionais de extração, como a extração sólido-líquido com algum tipo de agitação têm sido utilizada na maioria dos estudos para extrair os compostos fenólicos de amostras vegetais. No entanto, técnicas recentes tem surgido nos últimos anos, como o método QuEChERS, com vantagens como consumo reduzido de solventes, amostras e tempo de extração, além de apresentar baixo custo, fácil execução e boa seletividade, e incorporar uma etapa de limpeza, empregando a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE) para diminuir os interferentes da amostra (Anastassiades *et al.*, 2003).

Desta maneira o presente trabalho tem como objetivo determinar a composição fenólica do subproduto do tomate através da cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas (UHPLC-MS/MS), e determinar o potencial antioxidante através dos ensaios de $DPPH^{\bullet}$, $ABTS^{\bullet+}$ e ORAC.

MATERIAIS E MÉTODOS

O subproduto do tomate (~ 2,0 kg) foi obtido de uma empresa de processamento de tomates na região de Regente Feijó – SP. As amostras foram embaladas à vácuo e armazenadas em freezer a temperatura de -18 ºC, até a realização das análises. Para a extração dos compostos fenólicos foi empregado o método QuEChERS acetato (Lehotay *et al.*, 2005). Para isso, pesou-se 1,25 g do subproduto em tubo Falcon (15 mL), em seguida, adicionou-se 5,00 mL de acetonitrila acidificada com 1% (v/v) de ácido acético e agitou-se em vórtex (1 min). A seguir, 2,00 g de sulfato de magnésio anidro ($MgSO_4$) e 0,5 g de acetato de sódio (CH_3COONa) foram adicionados e os tubos foram agitados (1 min) e centrifugados (4000 rpm,10 min). O sobrenadante (1,00 mL) foi coletado e adicionado a tubos Falcon (15 mL) para realização da etapa de limpeza (d-SPE). Assim, 150 mg de $MgSO_4$, 25 mg de terra ativada e 3,125 mg de carvão grafitizado foram adicionados. Os tubos foram agitados em vórtex (1 min) e centrifugados (4000 rpm, 10 min).O sobrenadante foi coletado para as análises cromatográficas e de atividade antioxidante.

Para a análise cromatográfica foi empregado um cromatógrafo líquido acoplado ao espectrômetro de massas (UHPLC-MS/MS). Para a separação dos compostos fenólicos foi utilizada uma coluna Agilent SB-C18 (2,1 mm × 50 mm e 1,7 µm) e o modo de eluição foi por gradiente, com vazão de 0,15 mL min^{-1}. A fase móvel foi composta por água acidificada com ácido fórmico 0,1% (v/v) e metanol, com uma corrida de 13 min. A identificação dos compostos fenólicos foram realizadas através do espectrômetro de massas. Para quantificação dos compostos fenólicos foram utilizadas curvas de adição padrão, variando os níveis de concentração de cada um dos compostos fenólicos estudados.

Para a avaliação da atividade antioxidante, os extratos foram submetidos aos ensaios de $DPPH^{\bullet}$, $ABTS^{\bullet+}$ e ORAC (Munteanu & Apetrei, 2021).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método cromatográfico desenvolvido foi aplicado para a análise de seis compostos fenólicos no subproduto do tomate, entre eles ácido *p*-cumárico, rutina, ácido cafeico, naringenina, quercetina e ácido ferúlico. A concentração de cada composto fenólico encontrada é apresentada na **Tabela 1**. Entre os compostos fenólicos analisados, a naringenina foi o composto que apresentou a maior concentração (98 ± 0,1 mg kg^{-1}), correspondendo a aproximadamente 95% da composição fenólica do subproduto do tomate. Timón *et al*. (2024) determinaram a composição fenólica de subprodutos de uva, azeitona, limão, pimentão vermelho, romã, alecrim e do tomate. Para o subproduto do tomate foram encontrados valores de concentração para a naringenina de 74,18 µg g^{-1} em base seca, rutina de 664,28 µg g^{-1} em base seca, quercetina de 58,05 µg g^{-1} de base seca e ácido cafeico de 104,97 µg g^{-1} de base seca. Os resultados foram superiores ao encontrado no nosso trabalho, uma vez que os mesmos foram representados em base seca.

Tabela 1. Compostos fenólicos encontrados no subproduto de tomate.

Compostos fenólicos	Concentração dos compostos fenólicos (mg kg^{-1} base fresca)
Ácido *p*-cumárico	0,35 ± 0,01
Rutina	2,68 ± 0,03
Ácido cafeico	0,35 ± 0,01
Naringenina	98 ± 0,1
Quercetina	0,91 ± 0,01
Ácido ferúlico	0,20 ± 0,01
Σ compostos fenólicos	102,5 ± 0,1

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

Uma vez que os compostos fenólicos apresentam atividade antioxidante, os extratos do subproduto de tomate foram testados em relação a atividade antioxidante *in vitro* através de diferentes ensaios, como mostra a **Tabela 2**. Os resultados variaram dependendo do ensaio empregado, mas todos os ensaios confirmam o potencial antioxidante do subproduto do tomate. Timón *et al*. (2024) também demonstrou o potencial antioxidante do subproduto de tomate, empregando o ensaio de DPPH. De acordo com os resultados apresentados torna-se fundamental o aproveitamento do subproduto de frutas e vegetais, devido aos potenciais de atividade antioxidante como composição fenólica. Além disso, o tomate é amplamente consumido na alimentação e em produtos a base de tomate, sendo assim uma grande quantidade de subproduto é gerado durante o processamento.

Tabela 2. Atividade antioxidante dos extratos do subproduto do tomate.

Atividade Antioxidante (µmol ET g^{-1} base fresca)	Subproduto
$DPPH^{\bullet}$	0,24 ± 0,01
$ABTS^{\bullet+}$	1,71 ± 0,01
ORAC	1,07 ± 0,01

Os valores são a média ± desvio padrão para as triplicatas

CONCLUSÃO

O método QuEChERS combinado ao UHPLC-MS/MS foi empregado para a determinação de rutina, naringenina, quercetina, e os ácidos *p*-cumárico, ferúlico e cafeico em um subproduto do processamento de tomates, sendo a naringenina o composto majoritário determinado. Com relação à atividade antioxidante, o subproduto apresentou atividade antioxidante pelos três métodos empregados ($DPPH^{\bullet}$, $ABTS^{\bullet+}$, ORAC). Este estudo reforça como o subproduto do tomate é uma fonte rica em compostos fenólicos, podendo ser reaproveitado em estudos futuros para a aplicação e/ou elaboração de novos produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e CNPq, pelo auxílio financeiro, e ao grupo de pesquisa APLE-A.

REFERÊNCIAS

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F.J. Fast and Easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid phase extration” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n.2, p.412431, 2003.

LEHOTAY, S. J.; MAŠTOVSKÁ, K.; LIGHTFIELD, A. R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. **Journal of AOAC International**, v.88, p.615–629, 2005. https://doi.org/10.1093/jaoac/88.2.615

MUNTEANU, I.G.; APETREI, C. Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: A Review. **International Journal of Molecular Sciences,** v.22, p.3380, 2021. https://doi.org/10.3390/ijms22073380

TIMÓN, M.L.; ANDRÉS A.N.; PETRÓN, M.J. Antioxidant Activity of Aqueous Extracts Obtained from By-Products of Grape, Olive, Tomato, Lemon, Red Pepper and Pomegranate, **Journal Foods,** v.13, p.1802, 2024. https://doi.org/10.3390/foods13121802

WU, X.; YU, L.; PEHRSSON, P.R. Are Processed Tomato Products as Nutritious as Fresh Tomatoes? Scoping Review on the Effects of Industrial Processing on Nutrients and Bioactive Compounds in Tomatoes, **Advances in Nutrition**, v.13, n.1, p.138-151, 2022. https://doi.org/10.1093/advances/nmab109