
Análise metabolômica e determinação da atividade antioxidante de gengibre

| **Cíntia Tarabal Oliveira**
UFMG

| **Christian Fernandes**
UFMG

| **Ana Luiza Coeli Cruz Ramos**
UFMG

| **Rodinei Augusti**
UFMG

| **Henrique de Oliveira Prata Mendonça**
UFSJ

| **Júlio Onésio Ferreira Melo**
UFSJ

| **Gustavo Pereira Consenza**
UFMG

| **Adaliene Versiani Matos Ferreira**
UFMG

| **Mauro Ramalho Silva**
PUC Minas

| **Raquel Linhares Bello de Araújo**
UFMG

RESUMO

Objetivo: Este trabalho visou determinar a capacidade antioxidante total, bem como avaliar o uso de espectrometria de massas com paper spray para obter espectros de amostras de gengibre de cultivo convencional e orgânico. **Metodologia:** Os rizomas utilizados foram coletados da região Sudeste do Brasil. Destas amostras foi avaliado a composição química de acordo com os métodos da Association of Official Analytical Chemists (AOAC), bem como a sua atividade antioxidante. Para a determinação do perfil químico, foi utilizada a técnica de PSMS nos modos positivo e negativo. Foram testados, para determinar o melhor método de extração para o 6-gingerol, os solventes acetona, metanol e acetonitrila. **Resultados:** Os resultados demonstram que as amostras de cultivo orgânico apresentaram maiores quantidades de fibras e proteínas totais, assim como 6-gingerol. O gengibre orgânico se mostra mais interessante para o consumo visto que possui maiores quantidades de 6-gingerol, fibras e proteínas. **Conclusão:** Diversas classes químicas como açúcares, lipídios, fenilpropanóides e flavonoides foram identificados no gengibre orgânico e convencional, através da espectrometria de massas com ionização por paper spray. Esta análise se mostrou muito eficiente e rápida para a obtenção de espectros do gengibre, permitindo a identificação de 19 compostos no modo positivo e 28 no modo negativo.

Palavras-chave: *Zingiber Officinale*, Rizomas de Gengibre, Gingerol, Cultivo Convencional e Orgânico, Paper Spray.

■ INTRODUÇÃO

O gengibre (*Zingiber officinale*) é uma planta de origem asiática, pertence às Zingiberáceas, cultivada em praticamente todos os países do mundo. O rizoma dessa espécie é utilizado como condimento e matéria-prima para a fabricação de bebidas, fragrâncias, confeitos e geleias de frutas (JIANG *et al.*, 2007). A atividade antioxidante e anti-inflamatória, e a função hepatoprotetora têm sido associadas à presença de várias substâncias, como gingerol, canfeno, felandreno e zingerona (YU *et al.*, 2007).

Os gingerols, especialmente 6-gingerol, é a substância responsável pela característica pungente do gengibre. Outras atividades relacionadas são agregação antiplaquetária, modulação de macrófagos, imunossupressão e inibição de lipopolissacarídeos. Os compostos fenólicos são responsáveis pela atividade antioxidante presente no gengibre (CHEN *et al.*, 2007; GAN *et al.*, 2011; PAN *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2007). A caracterização das amostras vegetais geralmente é realizada utilizando métodos tradicionais como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Espectrometria de Massa Acoplada à Cromatografia Gasosa (GC-MS) e Eletroforese Capilar (EC). Devido às inúmeras etapas de preparação da amostra e ao longo tempo de análise, a espectrometria de massa de ionização ambiente tem sido empregada para análise de matriz complexa ultrarrápida com alta sensibilidade, seletividade e análise de baixo custo (CORREIA *et al.*, 2021; FREITAS *et al.*, 2017; FREITAS *et al.*, 2019;; SILVA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2010). Entre eles, a espectrometria de massa de ionização por *paper spray*, tem sido usada para análise e controle de qualidade de vários tipos de alimentos, como cagaita (RODIRIGUES *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2020b), grumixama (RAMOS *et al.*, 2001; RAMOS *et al.*, 2021); cacau (OLIVEIRA JÚNIOR, *et al.*, 2020a; OLIVEIRA JÚNIOR, *et al.*, 2020b), azeite de oliva (MAZZOTTI *et al.*, 2013), café (GARRETT *et al.*, 2019) e chá (DENG & YANG, 2013), entre outros.

Plantas como o gengibre vêm ganhando destaque no Oriente como boa fonte de antioxidantes e como alimento saudável e, por isso, parâmetros como efeitos biológicos e contaminação por agroquímicos, tornam-se muito importantes para a maioria dos consumidores. Assim, este trabalho teve como objetivo caracterizar melhor os rizomas do gengibre, avaliar seus potenciais antioxidantes e se o tipo de cultivo, convencional e orgânico, influencia na composição do rizoma.

■ MÉTODOS

Amostra de gengibre e material

Os rizomas de gengibre utilizados no presente trabalho foram cultivados em duas formas diferentes, convencional e orgânica, na região Sudeste do Brasil. As duas amostras de cultivo convencional foram obtidas nos estados de São Paulo e Espírito Santo. As duas amostras da agricultura orgânica foram coletadas de dois produtores distintos do estado de Minas Gerais. As amostras foram transportadas para o Laboratório de Pesquisa de Química de Alimentos da Universidade Federal de Minas Gerais. Amostras de gengibre fresco (in natura) foram higienizadas por imersão em solução de hipoclorito de sódio (5 mg / L de cloro ativo) por 15 minutos em temperatura ambiente, lavadas com água destilada, secas, trituradas e armazenadas a -20 °C.

Todos os padrões para o reagente, fenol de Folin Ciocalteu, ácido 2,20-azino-bis (3-etil-benzotiazolína-6-sulfônico) (ABTS), 2,4,6-tris (2-piridil) -s-triazina (TPTZ), e o ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox) foram adquiridos da Sigma Aldric (São Paulo, SP, Brasil). Metanol grau HPLC foi adquirido de J. T. Baker (Phillipsburg, NJ, EUA) e papel de cromatografia 1 CHR de Whatman (Little Chalfont, Buckinghamshire, Reino Unido).

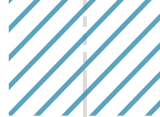
Análises físico-químicas

A composição química (umidade, lipídios totais, proteína total e cinzas) das amostras foi avaliada de acordo com os métodos da Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2018). A determinação da fibra alimentar solúvel e insolúvel foi realizada pelo método enzimático gravimétrico. O conteúdo de carboidratos foi calculado por diferença.

Atividade antioxidante e determinação de compostos fenólicos

Primeiramente, foram extraídos 300 mg de gengibre fresco (in natura) triturado de acordo com o procedimento descrito por Rufino *et al.* 2010. Os extratos obtidos foram utilizados para determinar o conteúdo de compostos fenólicos e avaliar a atividade antioxidante. Assim, os compostos fenólicos foram identificados seguindo o procedimento de SINGLETON *et al.* 1999. Os métodos FRAP, ABTS e DPPH avaliaram a atividade antioxidante, o primeiro e o segundo foram realizados de acordo com Rufino *et al.* 2010 e o último de acordo com o protocolo AOAC (AOAC, 2018).

A atividade antioxidante foi avaliada conforme descrito por Rufino *et al.* 2010 para FRAP e ABTS e, de acordo com o protocolo AOAC (AOAC, 2018) para método DPPH.



PS-MS fingerprints

A análise do perfil químico dos gengibres foi realizada com o espectrômetro de massa LCQ Fleet (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA) equipado com fonte de ionização em *paper spray*. Todas as amostras de gengibre foram analisadas nos modos positivo e negativo.

O papel cromatográfico foi cortado em forma de triângulo equilátero (1,5 cm). O papel foi posicionado em frente à entrada do espectrômetro de massa. Esse material foi apoiado em um conector metálico e colocado a 0,5 cm de distância. O instrumento foi conectado à alimentação de alta tensão do espectrômetro por meio de um fio de cobre. Por fim, 2,0 μL de polpa foram aplicados na borda dos triângulos, 40,0 μL de metanol foram transferidos para o papel cromatográfico. As análises foram feitas em triplicata para ambos os modos de ionização (positivo e negativo) (CAMPELO *et al.*, 2020; LOYOLA *et al.*, 2020; MARIANO *et al.*, 2020; OLIVEIRA JÚNIOR *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020; MINIGHIN *et al.* 2020; RAMOS *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2019).

O instrumento foi operado nas seguintes condições, tensão da fonte PS-MS, + 4,0 kV (positiva) e - 3,0 kV (negativa); tensão capilar 40 V; lente de tubo de tensão 120 V; faixa de massa de 100 a 1000 m/z; temperatura do tubo de transferência 275 ° C. As energias de colisão utilizadas para fragmentar os compostos variaram de 15 a 35 eV (Campelo *et al.*, 2020; A.L.C. Ramos *et al.*, 2020; E. Silva *et al.*, 2020; M. Silva *et al.*, 2019). Os fragmentos obtidos nesta análise foram identificados com base nos dados descritos na literatura.

Otimização do método de extração de 6-gingerol

Os solventes acetona, metanol e acetonitrila, foram testados para determinar o melhor método de extração para o 6-gingerol (YU *et al.*, 2007). Dois tipos de extrator, ultraturrax e ultrassom também foram testados. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas variando a velocidade e o tempo de centrifugação. A partir dos melhores dados de absorvância, as melhores condições foram validadas. A polaridade do solvente, o processo de extração e o método de análise foram escolhidos de acordo com procedimentos já descritos para determinar o conteúdo de gingerol nos rizomas de gengibre (OK & JEONG, 2012; PAWAR *et al.*, 2011; SANWAL *et al.*, 2010).

Para a determinação do 6-gingerol, os rizomas de gengibre foram inicialmente processados em moinho de faca e, posteriormente, liofilizados no liofilizador L101 (Liotop®). Uma amostra contendo 200 mg de gengibre liofilizado foi adicionada ao metanol (10 mL). A mistura foi homogeneizada em ultraturrax por 5 minutos e centrifugada a 3.600 x g a 4 ° C por 20 min. O sobrenadante foi coletado, filtrado em filtro de 0,22 μm e analisado por cromatografia líquida de ultra pressão (UPLC-Acquity Waters®, EUA) com detector DAD a 280 nm, fluxo





de 0,3 mL / min, gradiente de fase móvel de acetonitrila: água (40: 60 a 90:10 por 16 minutos). Uma alíquota do extrato (1 µL) foi analisada nas mesmas condições em uma coluna de fase reversa C18 (modelo Acquity UPLC - Waters, 1,7 µm de diâmetro, tamanho 2,1 x 100 mm). Os parâmetros pureza de pico, linearidade, efeitos de matriz, exatidão e precisão foram avaliados. A adequação para a utilização do método foi avaliada em função dos parâmetros estudados e seus critérios de aceitabilidade definidos (SANWAL *et al.*, 2010). O nível de significância adotado no teste de hipóteses foi $\alpha = 0,05$.

Análise estatística

A análise de variância (ANOVA de fator único) e o teste de Tukey a 5% de probabilidade foram utilizados para comparar os valores encontrados nos estudos. Foi utilizado o software Statistica versão 10.0 (StatSoft, Tulsa, OK, EUA). O software Xcalibur versão 2.2 SP1 (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA) foi usado para coletar os resultados dos espectros de massa.

■ RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio físico-químico

A Tabela 1 mostra os resultados das análises físico-químicas do gengibre de cada variedade (convencional ou orgânica). O teor de água das amostras foi de 85,0% (cultivo convencional São Paulo), 86,2% (cultivo convencional Espírito Santo), 72,3% e 72,4% da agricultura orgânica das amostras mineira 1 e 2, respectivamente.

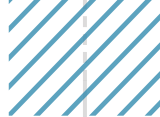
Tabela 1. Composição química seca de amostras de gengibre (*Zingiber Officinale*).

Composição química	CSP	CES	OMG1	OMG2
Cinzas	6.37 ^b ± 0.88	7.66 ^a ± 0.27	5.91 ^{bc} ± 0.36	5.49 ^c ± 0.49
Lipídios	2.04 ^a ± 0.77	2.54 ^a ± 0.43	1.11 ^b ± 0.19	1.12 ^b ± 0.45
Proteínas	10.40 ^c ± 1.03	14.2 ^{ab} ± 2.57	13.3 ^b ± 1.79	16.5 ^a ± 2.69
Fibra dietética	49.17 ^a ± 2.82	33.83 ^b ± 16.87	55.80 ^a ± 2.89	52.67 ^a ± 4.16
Fibra solúvel	4.62 ^b ± 0.48	3.52 ^b ± 1.43	6.44 ^a ± 1.4	6.8 ^a ± 1.43
Fibra insolúvel	44.55 ^a ± 3.23	30.30 ^b ± 17.10	49.35 ^a ± 2.45	45.86 ^a ± 4.13
Carboidrato *	31.99 ± 3.41	41.73 ± 18.53	23.90 ± 3.27	24.17 ± 2.95

* O conteúdo de carboidratos foi calculado por diferença. Os valores médios ± desvio padrão (n = 6) com subscritos do mesmo ABC na mesma linha não diferem significativamente ($p \leq 5$; teste de Tukey). CSP: cultivo convencional obtido em São Paulo; CES: cultivo convencional obtido no Espírito Santo. OMG1: amostras de cultivo orgânico obtidas em Minas Gerais; OMG2: amostras de cultivo orgânico obtidas em Minas Gerais. Fonte: Autor 2020.

Nas amostras de gengibre orgânico foi observado um maior teor de proteína e fibra. Por outro lado, essas amostras tinham menor teor de cinzas, lipídios e carboidratos do que as amostras de gengibre convencionalmente cultivadas.





Amostras de gengibre apresentaram altos percentuais de fibra alimentar, com níveis variando de 33,83 a 55,80% para gengibre convencional e orgânico, respectivamente. Não há diferença entre o mesmo tipo de cultivo. As amostras da agricultura orgânica apresentaram teores mais expressivos de fibra solúvel quando comparadas às cultivares convencionais.

Compostos fenólicos e atividade antioxidante

A Tabela 2 apresenta o teor de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante da amostra de gengibre de cada variedade (convencional ou orgânica). O gengibre apresentou teor médio de compostos fenólicos de 15,5 mg GAE 100 g⁻¹ e não houve diferença nos teores entre as safras.

Tabela 2. Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante do gengibre orgânico e convencional.

Parâmetros	CSP	CES	OMG1	OMG2
Compostos fenólicos (amostra mg EAG 100g ⁻¹)	16.2 ^a ± 1.50	14.9 ^a ± 1.50	15.2 ± 1.03	14.3 ± 0.7
FRAP (amostra de sulfato ferroso g-1 µM)	18.90 ^b ± 5.14	21.40 ^{ab} ± 4.23	19.8 ^b ± 2.7	24.5 ^a ± 1.7
ABTS (amostra µM Trolox g-1)	1.373.096 ^b ± 223.625	1.514.977 ^b ± 85.817	1.674.408 ^a ± 162.515	1.628.640 ^a ± 113.034

EAG = equivalentes de ácido gálico. As médias indicadas pelas mesmas letras na mesma linha não diferem entre si a 5% de significância em comparação com regiões diferentes. CSP: Cultivo convencional obtido em São Paulo; CES: cultivo convencional obtido no Espírito Santo. OMG1: amostras de cultivo orgânico obtidas em Minas Gerais; OMG2: amostras de cultivo orgânico obtidas em Minas Gerais.

Fonte: Autor.

No presente trabalho, dois métodos foram usados para avaliar a atividade antioxidante do gengibre, conforme mostrado na Tabela 2. Quanto à metodologia FRAP, os resultados variaram de 18,9 a 24,5 µM de sulfato ferroso g-1 da amostra e o conteúdo da atividade antioxidante na OMG2 foi mais significativo do que o gengibre na OMG1.

Ao empregar os métodos ABTS, foi observada uma diferença significativa entre as amostras convencionais e orgânicas, sendo esta última significativamente maior do que as amostras convencionais (1371,1; 1515,0; 1674,4; 1628,6 mols de Trolox / g de gengibre de CSP, CES, OMG1 e OMG2, respectivamente).

Tanto o método ABTS quanto o FRAP apresentaram melhores resultados para a atividade antioxidante em amostras de gengibre orgânico.

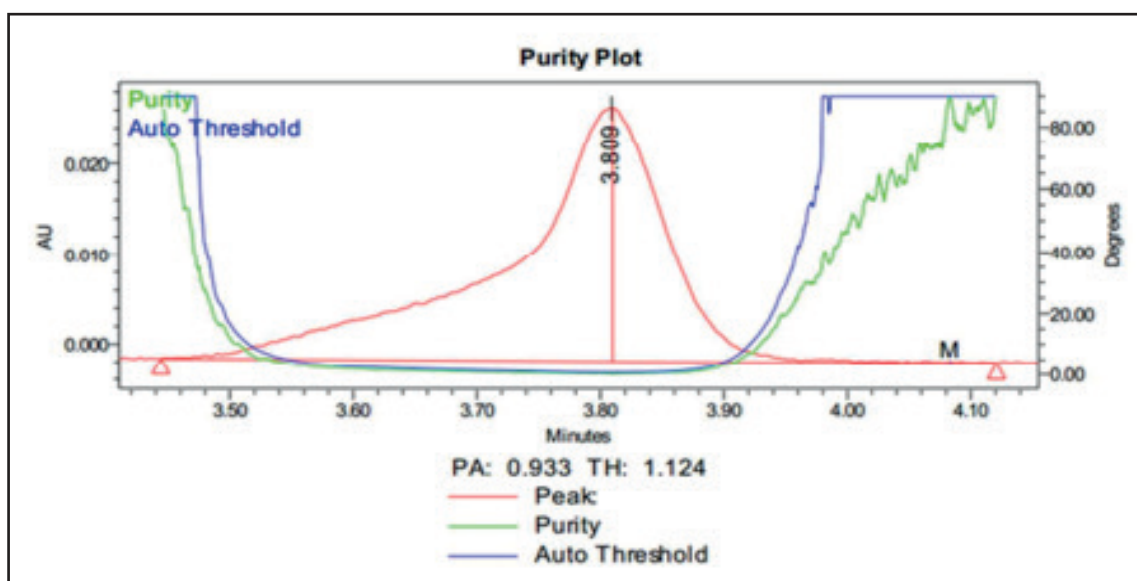
Medição e determinação de 6-gingerol

A pureza do pico cromatográfico foi determinada após o padrão e varredura de amostra (um extrato de gengibre) empregando um detector DAD. O pico do espectro é considerado homogêneo quando o ângulo de pureza é menor que a borda da linha.

A figura abaixo apresenta um exemplo de um cálculo de pureza de pico de 6-gingerol na concentração de 150 µg / mL.



Figura 1. Avaliação do pico de pureza do padrão 6-gingerol.



Fonte: Autor, 2020.

Portanto a leitura do padrão ficou homogênea visto que o valor do ângulo de pureza (0,933) é menor que o limite (1,124), indicando que o pico é apenas um analito, e não há sobreposição de mais de uma substância no mesmo pico.

Após o exame para confirmar a veracidade dos dados, visto a significância da regressão ($p < 0,001$) e a ausência de desvio significativo da linearidade ($p > 0,05$). Portanto, os parâmetros avaliados confirmaram a linearidade da curva usual na faixa de concentração do analito de 30 a 180 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

A comparação da inclinação das retas pelo teste t, não indicou efeito de matriz ($p > 0,05$). A estatística t calculada ($t_b = 0,38$) foi menor que o valor crítico de t ($t = 2,04$), confirmando a ausência de efeito da matriz. Portanto, a curva padrão de gingerol pode ser usada para estimar a quantidade de gingerol em amostras de gengibre.

Os dados de recuperação nos dois níveis de adição do analito estudados (nível 1 e nível 2) foram submetidos ao teste de Grubbs, que indicou ausência de outliers ($p > 0,05$). A recuperação média também observou que os níveis 1 e 2 foram de 88,15% e 91,5%, respectivamente. Esses resultados estão na faixa de 80% a 110% de acessibilidade estabelecida pela Comissão Europeia (2002), indicando níveis de concentração adequados de veracidade.

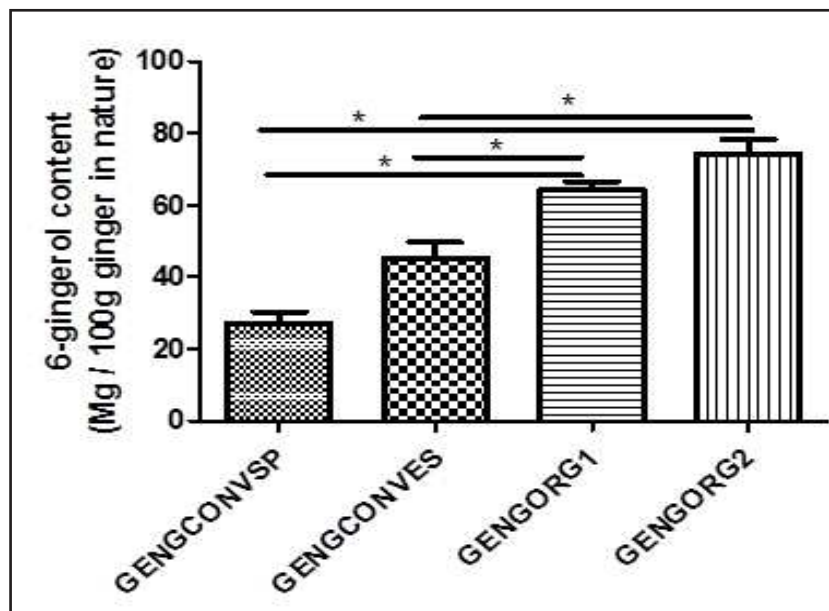
Conteúdo de 6-gingerol

O conteúdo de 6-gingerol era 27,0; 45,1; 64,3; 74,4 mg de 6-gingerol / 100g de gengibre in natura de cultivo convencional, foram obtidos de São Paulo, Espírito Santo, e agricultura orgânica de Minas Gerais, amostra 1 e 2 respectivamente.



Amostras de gengibre da agricultura orgânica mostraram níveis significativamente mais elevados de 6-gingerol quando comparadas às amostras da agricultura convencional; não há diferença entre as amostras da mesma cultura.

Figura 2. Conteúdo de 6-gingerol em amostras de gengibre (mg de gingerol / 100g de gengibre fresco).

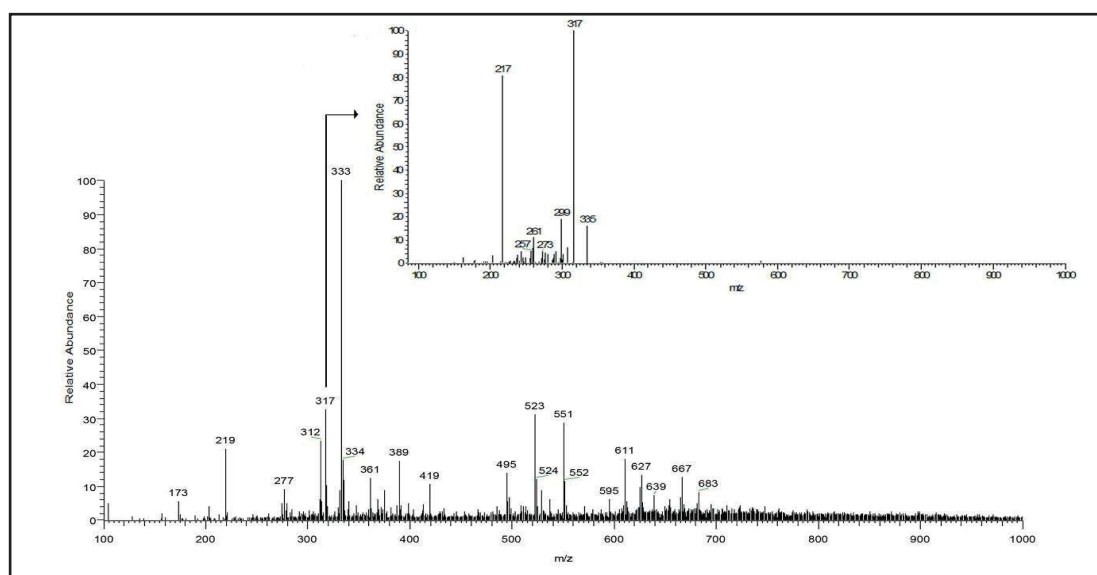


Os valores médios \pm desvio padrão (n = 6) com índices iguais * na mesma linha não diferiram significativamente ($p \leq 5$; teste de Tukey).
Fonte: Autor.

Constituintes químicos identificados no gengibre por PS-MS

Os espectros de massa e o perfil de fragmentação de alguns íons de gengibre característicos são mostrados na Figura 3 ((+) PS-MS) e na Figura 4 ((-) PS-MS).

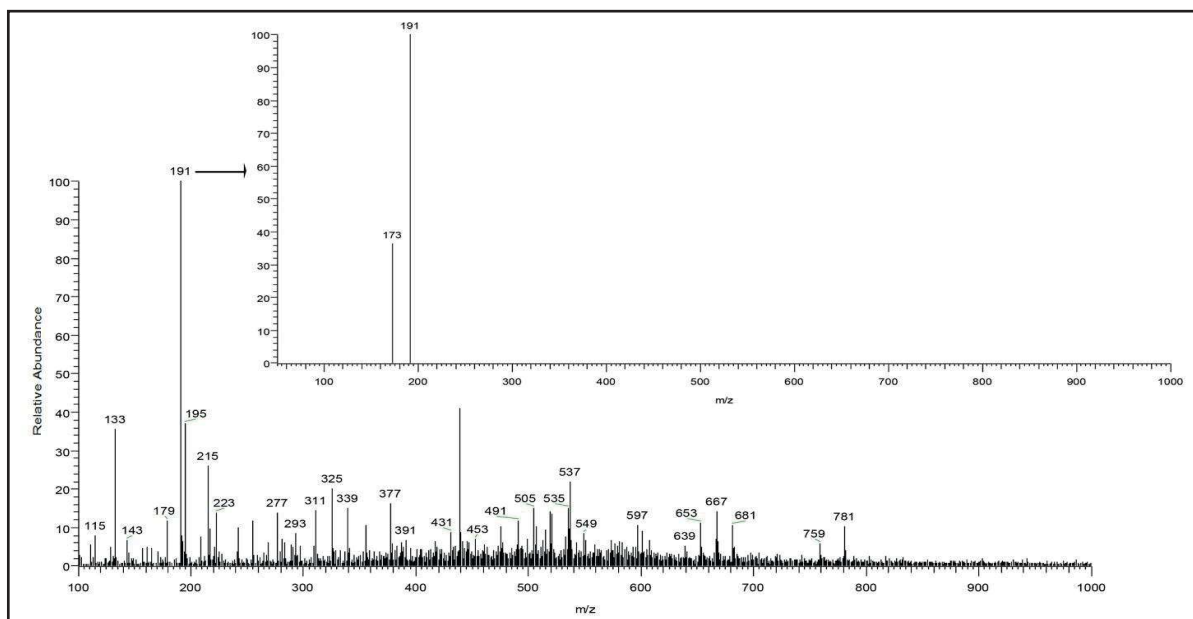
Figura 3. Varredura completa e perfil de fragmentação de isorhamnetina identificada em gengibre por (+) PS-MS.



Fonte: Autor, 2020



Figura 4. Varredura completa e espectro de fragmentação do ácido cítrico identificado no gengibre por (-) PS-MS.



Fonte: Autor, 2020

A Tabela 3 apresenta a identificação proposta para os sinais encontrados no gengibre no modo de ionização positiva e o perfil dos compostos identificados no modo de ionização negativa é apresentado na Tabela 4.

Tabela 3. Tentativa de identificação dos íons encontrados no gengibre por PS/MS (+)

N°	Tentativa de Identificação	<i>m/z</i>	MS/MS	Referência	G. O*	G C**
Fenilpropanóide						
1	Ácido p-cumárico	611	-	(Batista et al., 2017)	X	X
2	[8]-gingerol	667	-	(Krüger et al., 2018)	X	X
3	Trans-N-feruloil-3-hidroxi-tiramina	312	177, 145, 117	(Basaiyye et al., 2018)	X	X
Flavonóide						
4	Isorhamnetina-O-hexosídeo	317	-	(Martucci, 2016)	X	X
5	Cianidina-3-O-xilosídeo	419	-	(Gouvêa et al., 2015)		X
6	Kaempferol-3-O-rutinosídeo	595	179, 253, 308, 331, 471, 512	(Jia et al., 2017)		X
7	Delfinidina-3,5-O-digluco-sídeo	627	303, 465	(Faria et al., 2011)	X	X
8	Malvidin-3-rutinoside	639	-	(Bochi et al., 2015)	X	X
9	Malvidin-3,5-O-digluco-side	655	331, 493	(Faria et al., 2011)	X	
Outros						
10	Glicose	219	-	(A. S. Ramos et al., 2015)	X	X
11	17-Descarboxy-amaranthine	683	345, 507	(Roriz et al., 2014)	X	X

*G. O=gengibre orgânico; **G.C= gengibre comercial

Tabela 4. Atribuições para analitos encontrados em gengibre (-) PS-MS.

Nº	Tentativa de Identificação	m/z	MS/MS	Referência	G. O*	G. C**
Ácidos carboxílicos						
1	Ácido málico	133	-	(Guo et al., 2017)	X	X
2	Ácido cafeico	179	-	(Mikulic-Petkovsek et al., 2015)	X	X
3	Ácido Cítrico	191	173	(Alberti-Dér, 2013)	X	X
4	Glicose	215	-	(Guo et al., 2017)	X	X
5	Ácido palmítico	255	-	(Amorim et al., 2009)	X	X
Fenilpropanóide						
6	[6] -gingerol	293	-	(Krüger et al., 2018)	X	
7	Ácido cafárico	311		(M. Silva et al., 2019)	X	X
8	Hexosídeo coumaroil	325	163, 119	(Alberti-Dér, 2013)	X	X
9	Oleuropeína aglicona	377	362, 334, 297, 282, 252	(Berto et al., 2015)	X	X
10	Ácido rosmarínico sulfatado	439	439, 359, 179, 161, 135	(Barros et al., 2013)		X
11	Ácido cafeoil-cumarico-quinico	499	377, 273, 163, 119	(Benayad et al., 2014)		
112	Ácido 3,4-di-O- (E) -cafeoil-quinico	515	464, 382,301	(El Sayed et al., 2016)	X	
13	Ácido litospérmico A (isômero)	537	493, 359, 313, 295, 269, 197, 179	(Barros et al., 2013)	X	X
Flavonóide						
14	Kaempferol-3-O-desoxihexosida	431	285, 284, 257, 227	(Alberti-Dér, 2013)	X	
15	Crioseriol-7-O-glicuronil	475	405, 367, 301, 286, 224, 145	(El Sayed et al., 2016)	X	
16	Quercetina-3 malonilglucosídeo	505	301, 271, 255,179	(Borges, 2008)		X
Carotenóide						
17	9-cis-β-caroteno	535	295, 269	(Mariutti et al., 2012)	X	X

*G. O=gengibre orgânico; **G.C= gengibre comercial Fonte: Autor, 2020

Pode-se observar nesta tabela que a análise por (+) PS-MS (Tabela 3) permitiu a identificação de 11 compostos pertencentes a várias classes, como açúcar, fenilpropanóides e flavonóides. Além disso, a maioria das substâncias identificadas está presente em ambos os tipos de gengibre. As diferenças entre eles estão relacionadas ao sinal com m / z 655 (malvidin-3,5-O-diglucoside), que foi encontrado apenas no gengibre orgânico. Por outro lado, os sinais com m / z 419 (cianidina-3-O-xilosídeo) e 595 (kaempferol-3-O-rutinosídeo) estão presentes apenas no gengibre comercial.

Conforme mostrado na Tabela 4, um total de 17 compostos foram encontrados no gengibre pertencentes às classes químicas açúcares, ácidos graxos, fenilpropanóides e flavonóides. A diferenciação do gengibre orgânico do comercial foi devido aos íons com m / z 293 ([6] -gingerol), 431 (kaempferol-3-O-desoxihexosídeo), 475 (crioseriol-7-O-glicuronil) e 515 (3, Ácido 4-di-O- (E) -cafeoilquinico).

Vale ressaltar que não foram encontrados na literatura estudos avaliando as diferenças entre o perfil químico do gengibre orgânico e comercial.



■ CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresenta diversas contribuições para o avanço das pesquisas na área de análises químicas de alimentos, principalmente para a caracterização do gengibre, além de contribuir para o avanço e incentivo ao cultivo de alimentos orgânicos, uma vez que traz uma vasta comparação de componentes presentes no gengibre de culturas tradicionais e orgânicas. Também apresenta vários métodos de quantificação da capacidade antioxidante do gengibre, apresentando pontos positivos e negativos de cada método. Ainda neste artigo, após extensas análises de espectrometria de massa com ionização em spray de papel, cerca de 28 componentes de diferentes classes foram identificados no gengibre, como, açúcares, ácidos graxos, fenilpropanóides, flavonóides, além da identificação e quantificação do gingerol, um componente com alta capacidade anti-inflamatória, contribuindo assim para uma melhor caracterização deste rizoma.

As amostras de gengibre orgânico apresentaram menor teor de umidade quando comparadas com as amostras convencionais e maiores quantidades de proteína e fibra com prevalência de fibra insolúvel.

É necessária a ingestão de 21 a 43 g de gengibre fresco, para atingir a quantidade adequada de gingeróis, substâncias biologicamente ativas, responsáveis pela atividade anti-inflamatória do gengibre.

Deve-se dar preferência à ingestão de gengibre orgânico, pois, além da ausência de agrotóxicos, também apresentou teores superiores de 6-gingerol, fibra alimentar e proteína quando comparado ao gengibre convencionalmente cultivado.

O PS-MS mostrou-se um método eficiente para determinação dos constituintes químicos do gengibre, permitindo a identificação de 28 compostos pertencentes a diferentes classes como açúcares, ácidos graxos, fenilpropanóides e flavonóides.

Além disso, por meio desse método foi possível verificar algumas diferenças entre os tipos de gengibre. Malvidin-3,5-O-diglucozide, cianidin-3-O-xyloside e kaempferol-3-O-rutinoside foram encontrados apenas em gengibre orgânico e cianidin-3-O-xyloside e kaempferol-3-O-rutinoside foram identificados apenas em gengibre comercial. Este trabalho abre novas possibilidades na utilização de técnicas de ionização ambiental por PS / MS, uma vez que permitiu a obtenção de impressões digitais de diversas matrizes complexas por meio de análises ultrarrápidas, de baixo custo analítico e sem geração de resíduos químicos.

■ AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.



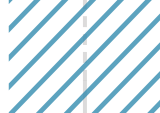
■ REFERÊNCIAS

1. ALBERTI-DÉR, Á. (2013). LC-ESI-MS/MS methods in profiling of flavonoid glycosides and phenolic acids in traditional medicinal plants: *Sempervivum tectorum* L. and *Corylus avellana* L. (Ph.D. Dissertation in Pharmaceutical Sciences) - Semmelweis University. doi: 10.14753/SE.2014.1933
2. AMORIM, A. C. L. *et al.* Green and roasted arabica coffees differentiated by ripeness, process and cup quality via electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 2, p. 313–321, 2009. hdoi: 10.1590/S0103-50532009000200017
3. AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 19th. ed. Gaithersburg, Maryland, EUA. 2018.
4. BARROS, L. *et al.* Phenolic profiles of cultivated, in vitro cultured and commercial samples of *Melissa officinalis* L. infusions. **Food Chemistry**, v. 136, n. 1, p. 1–8, 2013. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.07.107
5. BASAIYYE, S. S. *et al.* Molecular mechanism of apoptosis induction in Jurkat E6-1 cells by *Tribulus terrestris* alkaloids extract. **Journal of Traditional and Complementary Medicine**, v. 8, n. 3, p. 410–419, 2018. doi 10.1016/j.jtcme.2017.08.014
6. BATISTA, Â. G. *et al.* Red-jambo (*Syzygium malaccense*): Bioactive compounds in fruits and leaves. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 284–291, 2017. doi: 10.1016/j.lwt.2016.05.013
7. BENAYAD, Z.; GÓMEZ-COROVÉS, C.; ES-SAFI, N. Characterization of Flavonoid Glycosides from Fenugreek (*Trigonella foenum-graecum*) Crude Seeds by HPLC–DAD–ESI/MS Analysis. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 11, p. 20668–20685, 2014. doi.: 10.3390/ijms151120668
8. BERTO, A. *et al.* Bioactive compounds and scavenging capacity of pulp, peel and seed extracts of the Amazonian fruit *Quararibea cordata* against ROS and RNS. **Food Research International**, v. 77, p. 236–243, 2015. doi: 10.1016/j.foodres.2015.06.018
9. BOCHI, V. C.; GODOY, H. T.; GIUSTI, M. M. Anthocyanin and other phenolic compounds in Ceylon gooseberry (*Dovyalis hebecarpa*) fruits. **Food Chemistry**, v. 176, p. 234–243, 2015. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.12.041
10. BORGES, G. (2008). Characterisation of phenolic antioxidants in fruits and vegetables : bioavailability of raspberry phenolics in humans and rats. (Ph.D. thesis for the degree of Doctor of Philosophy) - University of Glasgow. <http://theses.gla.ac.uk/428/>
11. CAMPELO, F.; *et al.* Study of Thermoplastic Extrusion and Its Impact on the Chemical and Nutritional Characteristics and Two Sorghum Genotypes SC 319 and BRS 332. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 4, 2020. doi: 10.21577/0103-5053.20190243
12. CHEN, C., *et al.* 6-Shogaol (Alkanone from Ginger) Induces Apoptotic Cell Death of Human Hepatoma p53 Mutant Mahlavu Subline via an Oxidative Stress-Mediated Caspase-Dependent Mechanism. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 948–954, 2007. doi.10.1021/jf0624594

13. Commission decision 2002/657/EC of 12 August 2002. Implementing Council Directive 96/23/EC concerning performance of analytical methods and the interpretation of results., **Official Journal of the European Communities** L221/8 (2002).
14. CORREIA, V. T. V. *et al.* Perfil químico da farinha extrusada de sorgo do genótipo BRS 305 por paper spray. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, p. e40710111414, 2021. doi: 10.33448/rsd-v10i1.11414
15. DENG, J.; YANG, Y. Chemical fingerprint analysis for quality assessment and control of Bansha herbal tea using paper spray mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 785, p. 82–90, 2013. doi: 10.1016/j.aca.2013.04.056
16. EL SAYED, A. M. *et al.* In vivo diabetic wound healing effect and HPLC–DAD–ESI–MS/MS profiling of the methanol extracts of eight Aloe species. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 26, n.3, p. 352–362, 2016. doi :10.1016/j.bjp.2016.01.009
17. FARIA, A. F.; MARQUES, M. C.; MERCADANTE, A. Z. Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1571–1578, 2011. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.12.007
18. FREITAS, J. R. L. *et al.* An Appraisal on the Source-to-Sink Relationship in Plants: an Application of Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry Imaging. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n.1, p. 17-23, 2017. doi: 10.21577/0103-5053.20170107
19. FREITAS, J. R. L. *et al.* Assessing the Spatial Distribution of Key Flavonoids in *Mentha × piperita* Leaves: An Application of Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry Imaging (DESI-MSI). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 7, p. 1437-1446, 2019. doi: 10.21577/0103-5053.20190039
20. GAN, F. *et al.* Shogaols at proapoptotic concentrations induce G2/M arrest and aberrant mitotic cell death associated with tubulin aggregation. **Apoptosis**, v. 16, n. 8, p. 856–867, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10495-011-0611-3>
21. GARRETT, R.; REZENDE, C. M.; IFA, D. R. Coffee origin discrimination by paper spray mass spectrometry and direct coffee spray analysis. **Analytical Methods**, v. 5, n. 21, p. 5944, 2013. doi: 10.1039/c3ay41247d
22. GOUVÊA, A. C. M. S. *et al.* Identification and quantification of anthocyanins in fruits from *Neomitranthes obscura* (DC.) N. Silveira an endemic specie from Brazil by comparison of chromatographic methodologies. **Food Chemistry**, v. 185, p. 277–283, 2015. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.02.086
23. GUO, Y. *et al.* Rapid Analysis of Corni fructus Using Paper Spray-Mass Spectrometry. **Phytochemical Analysis**, v. 28, n. 4, p. 344–350, 2017. doi: 10.1002/pca.2681
24. JIA, C.; *et al.* Identification of Glycoside Compounds from Tobacco by High Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Linear Ion-Trap Tandem Mass Spectrometry Coupled with Electrospray Ionization Orbitrap Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 629-640, 2017. doi: 10.21577/0103-5053.20160211
25. JIANG, H.; TIMMERMANN, B. N.; GANG, D. R. (2007). Characterization and identification of diarylheptanoids in ginger (*Zingiber officinale* Rosc.) using high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 21, n. 4, p. 509–518, 2007. <https://doi.org/10.1002/rcm.2858>

26. KRÜGER, S.; BERGIN, A.; MORLOCK, G. E. Effect-directed analysis of ginger (*Zingiber officinale*) and its food products, and quantification of bioactive compounds via high-performance thin-layer chromatography and mass spectrometry. *Food Chemistry*, v. 243, p. 258–268, 2018. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.09.095
27. LOYOLA, A. C. *et al.* Use of Paper Spray Mass Spectrometry for Determining the Chemical Profile of Green Cavendish Banana (*Musa AAA*) Peel and Pulp Flours and Evaluation of Its Functional Potential. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 5, p. 953-963, 2021. doi: 10.21577/0103-5053.20200243
28. MARIANO, A. P. X. *et al.* Analysis of the chemical profile of cerrado pear fixed compounds by mass spectrometry with paper spray and volatile ionization by SPME-HS CG-MS. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e949998219-22, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i9.8219
29. MARIUTTI, L. R. B. *et al.* Further Insights on the Carotenoid Profile of the Echinoderm *Marthasterias glacialis* L. **Marine Drugs**, v. 10, n. 12, p. 1498–1510, 2012. doi: 10.3390/md10071498
30. MARTUCCI, M. E. P. (2016). Metabolômica e screening de interações ecoquímicas de plantas da subtribo *Lychnophorinae* (Asteraceae). (Tese de Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo.
31. MAZZOTTI, F.; *et al.* Evaluation of dialdehydic anti-inflammatory active principles in extra-virgin olive oil by reactive paper spray mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 352, p. 87–91, 2013. doi: 10.1016/j.ijms.2013.07.012
32. MIKULIC-PETKOVSEK, M. *et al.* A comparison of fruit quality parameters of wild bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) growing at different locations. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n.4, p. 776–785, 2015. doi: 10.1002/jsfa.6897
33. MINIGHIN, E. C. *et al.* Açai (*Euterpe oleracea*) e suas contribuições para alcance da ingestão diária aceitável de ácidos graxos essenciais. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, p. e760986116, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i8.6116
34. OK, S.; JEONG, W. Optimization of Extraction Conditions for the 6-Shogaol-rich Extract from Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). **Preventive Nutrition and Food Science**, v. 17, n. 2, p. 166–171, 2012. doi: 10.3746/pnf.2012.17.2.166
35. OLIVEIRA JÚNIOR, A. H. *et al.* Chemical profile and bioprospecting of cocoa beans analyzed by paper spray mass spectrometry. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, p. e975986882, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i8.6882
36. OLIVEIRA JÚNIOR, A. H. *et al.* Perfil químico de amêndoas de cacau por espectrometria de massas com ionização por paper spray. In: Silvani Verruck. (Org.). **Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 1ed., 2020b, v. 1, p. 338-353. doi: 10.37885/201102158
37. OLIVEIRA, C. T. *et al.* Quantification of 6-gingerol, metabolomic analysis by paper spray mass spectrometry and determination of antioxidant activity of ginger rhizomes (*Zingiber officinale*). **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, p. e366984822, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i8.4822
38. PAN, M.; *et al.* 6-Shogaol induces apoptosis in human colorectal carcinoma cells via ROS production, caspase activation, and GADD 153 expression. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 52, n. 5, p. 527–537, 2008. doi: 10.1002/mnfr.200700157

39. PAWAR, N.; PAI, S.; NIMBALKAR, M.; DIXIT, G. RP-HPLC analysis of phenolic antioxidant compound 6-gingerol from different ginger cultivars. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1330–1336, 2011. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.11.090
40. RAMOS, A. L. C. C. *et al.* Chemical profile of *Eugenia brasiliensis* (Grumixama) pulp by PS/MS paper spray and SPME-GC / MS solid-phase microextraction. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, p. 318974008, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i7.4008
41. RAMOS, A. L. C. C. *et al.* Estudo metabolômico de compostos fixos e voláteis em de polpa de *Eugenia brasiliensis* (grumixama) por paper spray PS/MS e microextração em fase sólida SPME-GC/MS. In: Eduardo Mendonça Pinheiro (Org.). ENGENHARIA 4.0 a era da produção inteligente. 1ed. São Luís: Editora Pascal, 2021, v. 5, p. 1-565.
42. RAMOS, A. S. *et al.* Chemical characterization and antioxidant capacity of the araçá-pera (*Psidium acutangulum*): An exotic Amazon fruit. **Food Research International**, v. 75, p. 315–327, 2015. doi: 10.1016/j.foodres.2015.06.026
43. RODRIGUES, D.B. *et al.* Caracterização de compostos voláteis e compostos bioativos da polpa e geleia de cagaita por microextração em fase sólida no modo *headspace* e espectrometria de massa por *paper spray*. **Research, Society and Development**, v 10, n 1, p. e25610111735, 2021. doi: 10.33448 / rsd-v10i1.11735.
44. RORIZ, C. L. *et al.* Pterospartum tridentatum, Gomphrena globosa and Cymbopogon citratus: A phytochemical study focused on antioxidant compounds. **Food Research International**, v. 62, p. 684–693, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.04.036>
45. RUFINO, M. S. M. *et al.* Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.01.037
46. SANWAL, S. K. *et al.* Antioxidant phytochemicals and gingerol content in diploid and tetraploid clones of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). **Scientia Horticulturae**, v. 124, n. 2, p. 280–285, 2010. doi: 10.1016/j.scienta.2010.01.003
47. SILVA, E. B. M. *et al.* Physicochemical characterization, antioxidant activity and fingerprints of industrialized “detox” mixed beverages by paper spray mass spectrometry. **Química Nova**, v. 43, n. 3, 2020a. doi: 10.21577/0100-4042.20170490
48. SILVA, M. R. *et al.* Análise metabolômica de cagaitas utilizando a espectrometria de massas com ionização por paper spray. In: Silvani Verruck. (Org.). **Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 1ed.: Editora Científica, 2020b, v. 1, p. 25-41.
49. SILVA, M. R. *et al.* Antioxidant Activity and Metabolomic Analysis of Cagaitas (*Eugenia dysenterica*) using Paper Spray Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 5, p. 1034-1044, 2019. doi: 10.21577/0103-5053.20190002
50. SILVA, M. R. *et al.* Determination of chemical profile of *Eugenia dysenterica* ice cream using PS-MS and HS-SPME/ GC-MS. **Química Nova**, v. 44, n p. 129-136, 2021. doi: 10.21577/0100-4042.20170680
51. SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152–178, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)

- 
52. WANG, H. *et al.* Paper Spray for Direct Analysis of Complex Mixtures Using Mass Spectrometry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 5, p. 877–880, 2010. doi: 10.1002/anie.200906314
53. YU, Y. *et al.* Development of gas chromatography–mass spectrometry with microwave distillation and simultaneous solid-phase microextraction for rapid determination of volatile constituents in ginger. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 43, n. 1, p. 24–31, 2007. doi: 10.1016/j.jpba.2006.06.037