

“

Análise metabolômica de cagaitas utilizando a espectrometria de massas com ionização por *paper spray*

┆ Mauro Ramalho **Silva**
PUC-MG

┆ Rodinei **Augusti**
UFMG

┆ Amauri G. Geraldo de **Souza**
UFSJ

┆ Júlio Onésio Ferreira. **Melo**
UFSJ

┆ Raquel Linhares Bello de **Araújo**
UFMG

┆ Henrique de Oliveira Prata **Mendonça**
UFSJ

┆ Inayara Cristina Alves **Lacerda**
UFMG

RESUME

Objetivo: Este trabalho objetivou avaliar o emprego da espectrometria de massas com ionização por *paper spray* (PS-MS) para obtenção de *fingerprints* de cagaitas de regiões diferentes com auxílio da análise de componentes principais (PCA). **Métodos:** As amostras de cagaita foram coletadas das microrregiões de Sete Lagoas, Prudente de Moraes e Paraopeba, residentes do estado de Minas Gerais. Em seguida, foram selecionados os frutos maduros e higienizados com hipoclorito de sódio. Antes da realização das análises, os frutos foram despulpados e homogeneizados de acordo com cada microrregião para a análise, por PSMS, utilizou-se a polpa bruta dos frutos. **Resultados:** A análise do PS-MS nos modos positivo e negativo permitiu a identificação de várias substâncias, entre elas, ácidos orgânicos, açúcares, aminoácidos e várias classes de compostos fenólicos como antocianinas, ácidos hidroxicinâmicos, ácidos hidrobenczóicos e flavonas. A análise de componentes principais permitiu uma discriminação das amostras de cagaitas em função, principalmente, de constituintes como açúcares e diferentes tipos de compostos fenólicos. **Conclusão:** Assim sendo, demonstrou-se que o PS-MS correspondeu a um método simples com preparo mínimo de amostras, ultrarrápido e eficiente para obtenção de *fingerprints* de cagaitas.

Palavras-chave: Paper spray, Espectrometria de massas, *Eugenia dysenterica*.

INTRODUÇÃO

O cerrado, também conhecido como a Savana brasileira, é um bioma sul-americano que possui cerca de 200 milhões de hectares e abrange cerca de 22% do território do Brasil. Ele é reconhecido por sua biodiversidade de fauna e flora, além da abundância de recursos naturais. Para a exploração sustentável desses recursos é importante a caracterização das espécies nativas desta região (RIBEIRO et al., 2013; ALVES et al., 2017). Uma espécie típica deste bioma é a cagaiteira (*Eugenia dysenterica*), uma angiosperma pertencente à família Mirtaceae cujos frutos denominados de cagaita são amplamente consumidos pela população local (RIBEIRO et al., 2013).

Visando uma caracterização mais ampla da cagaita pode-se empregar técnicas analíticas instrumentais, tais como, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por UV e/ou espectrometria e massas (HPLC-UV e HPLC-MS), Eletroforese Capilar (EC), Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS). De modo geral, estas permitem a execução de análises qualitativas e quantitativas precisas e exatas, apesar de apresentarem desvantagens como preparo laborioso de amostras, longo tempo e alto custo de análise. Nos últimos anos, o desenvolvimento de novas técnicas de espectrometria de massas com fontes de ionização ambiente têm superado tais limitações e têm proporcionado análises ultrarrápidas de matrizes complexas com elevada sensibilidade, seletividade e baixo custo. Estas têm como princípio minimizar ou eliminar o preparo das amostras e promover a ionização dos analitos da amostra em condições experimentais brandas (ZHI-PING, XIAO-NING, YA-JUN, 2014; GUO et al., 2017).

Dentre as técnicas de ionização ambiente, a espectrometria de massas com ionização por *paper spray* (PS-MS), desenvolvida por Wang et al. (2010), tem sido muito utilizada em análises de substâncias em matrizes complexas. Além de pesquisas com medicamentos, drogas ilícitas e moléculas biológicas, a PS-MS tem sido empregada em estudos envolvendo resveratrol em vinho tinto (DONNA et al., 2017), análise de azeites de oliva (MAZZOTTI et al., 2013), composição química de bebidas energéticas, verificação de fraudes em cervejas e uísques (PEREIRA et al., 2016; TEODORO et al., 2017), classificação de cafés (GARRETT et al., 2013), análise de cafeína em bebidas comerciais (TAVERNA et al., 2016; SNEHA, DULAY, ZARE, 2016) e em medicamentos, análise de pesticidas em frutas e vegetais (EVARD et al., 2015), controle de qualidade de chás (DENG e YANG, 2013), frutos de *corni* (GUO et al., 2017), corantes (TAVERNA et al., 2013), aditivos alimentícios e seus subprodutos (LI et al., 2013).

Outro grande atrativo da PS-MS é a possibilidade de rápida obtenção de espectros em amplas faixas de massas, os quais apresentam a relação de sinais de diversos analitos presentes na amostras. Estes espectros, denominados *fingerprints*, apresentam perfis diferentes

de acordo com a composição química da amostra e podem ser utilizados para a construção de métodos de classificação para a caracterização e controle de qualidade de alimentos.

Deste modo, o presente estudo teve por objetivo a identificação de outros constituintes químicos empregando-se a PS-MS e a diferenciação dos *fingerprints* de cagaitas coletadas em três regiões distintas com auxílio da Análise de Componentes Principais (PCA).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de cagaita e material

Na safra de 2016 foram coletadas separadamente frutos maduros de 27 matrizes de cagaiteiras em diferentes locais de 3 microrregiões do estado de Minas Gerais (Brasil): Paraopeba (Latitude 19° 16' 23" e Longitude 44° 24' 52"), Prudente de Moraes (Latitude 19° 28' 54" e Longitude 44° 08' 37") e de Sete Lagoas (Latitude 19° 28' 36" e Longitude 44° 11' 43"). As amostras foram transportadas para o Laboratório de Pesquisa - Unidade Química de Alimentos da Universidade Federal de Minas Gerais.

Em seguida, os frutos de coloração amarela e morfologicamente perfeitos foram selecionados e lavados em água corrente e sanitizados empregando-se uma solução de hipoclorito de sódio de 200 ppm por 15 min com posterior enxague em água corrente. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em freezer a -18 °C. Antes de cada análise, as polpas dos frutos foram obtidas a partir do descongelamento de 3 frutos de cada espécime, descarte das sementes e a homogeneização utilizando-se um mixer (Arno, São Paulo, Brasil).

As determinações das propriedades físico-químicas e das atividades antioxidante foram realizadas a partir de um *pool* constituído por 3 frutos de 9 cagaiteiras de cada microrregião. Já a análise por PS-MS considerou a análise bruta das polpas dos frutos provenientes de 9 cagaiteiras de cada uma das 3 microrregiões (27 amostras).

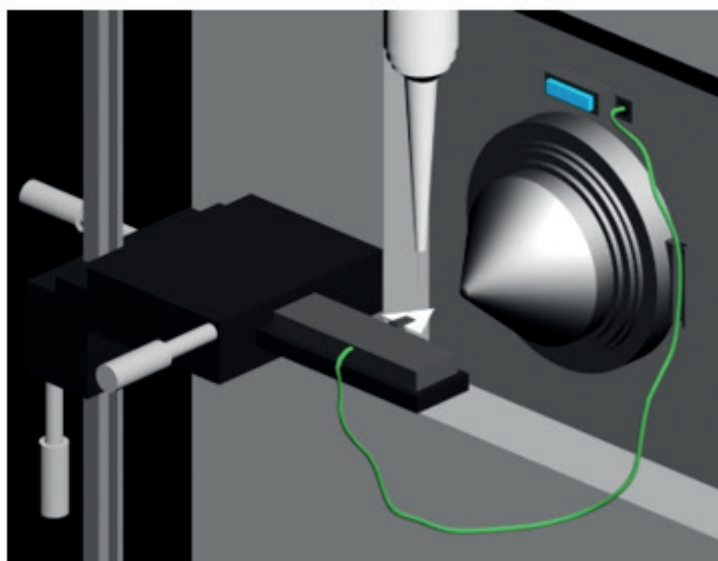
PS-MS fingerprints

A análise do perfil químico das amostras foi realizada utilizando um espectrômetro de massas LCQ Fleet (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA) equipado com uma fonte de ionização *paper spray*. As análises das 27 amostras foram executadas nos modos positivo e negativo.

Para a realização das análises, papel cromatográfico cortado na forma de um triângulo equilátero (1,5 cm) foi posicionado a frente da entrada do espectrômetro de massas. Este papel era suportado por um conector metálico e posicionado a uma distância de 0,5 cm com auxílio de um plataforma móvel (XYZ). Este aparato foi conectado a fonte de alta tensão do

espectrômetro de massas por meio de um fio de cobre. Por fim, 2,0 μL das polpas foram aplicados na extremidade dos triângulos, 40,0 μL de metanol eram transferidos para o papel cromatográfico e a fonte de voltagem foi ligada para aquisição dos dados (Figura 1). As análises de cada polpa individual foram realizadas em triplicata para ambos os modos de ionização (positivo e negativo). (CAMPELO et al., 2020; MINIGHIN et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020; RAMOS et al., 2020; SILVA, E. B. M. et al., 2020; SILVA, M. R et al., 2020; SILVA, V. D. M.; ARQUELAUA, P. B. F. et al., 2020; SILVA, V. D. M., MACEDO, M. C. C. et al., 2020).

Figura 1. Diagrama da fonte de ionização por *paper spray*.



As condições instrumentais das análises foram: voltagem da fonte PS-MS igual a + 4,0 kV (modo positivo) e – 3,0 kV (modo negativo); voltagem do capilar de 40 V; temperatura do tubo de transferência de 275 °C; voltagem das lentes do tubo de 120 V; faixa de massas de 50 a 600 m/z (modo positivo) e de 50 a 1000 m/z (modo negativo). Para identificação dos compostos foi realizada a comparação das razões massa carga de dados da literatura com os sinais instrumentais obtidos e a subsequente fragmentação por meio da espectrometria de massas sequencial. As energias de colisão utilizadas para fragmentação dos compostos variou de 15 a 30 e V.

Análise estatística

Os espectros de massas obtidos foram processados utilizando o software Xcalibur versão 2.1 (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA). Os espectros PS-MS médios dos modos positivo e negativo para cada amostra foram determinados utilizando uma planilha do Excel 2013 (Microsoft, Redmond, WA, EUA).

Os *fingerprints* das amostras no modo positivo e negativo foram dispostos, respectivamente, em uma matriz X (25 x 551) e Y (25 x 901). Os dados foram centrados na média e

a análise de componentes principais foi realizada utilizando-se o software MatLab, versão 7.9.0.529 (Mathworks, Natick, Massachusetts, EUA) com auxílio do PLS Toolbox, versão 5.2.2 (Eigenvectors Research, Manson, Washington, EUA).

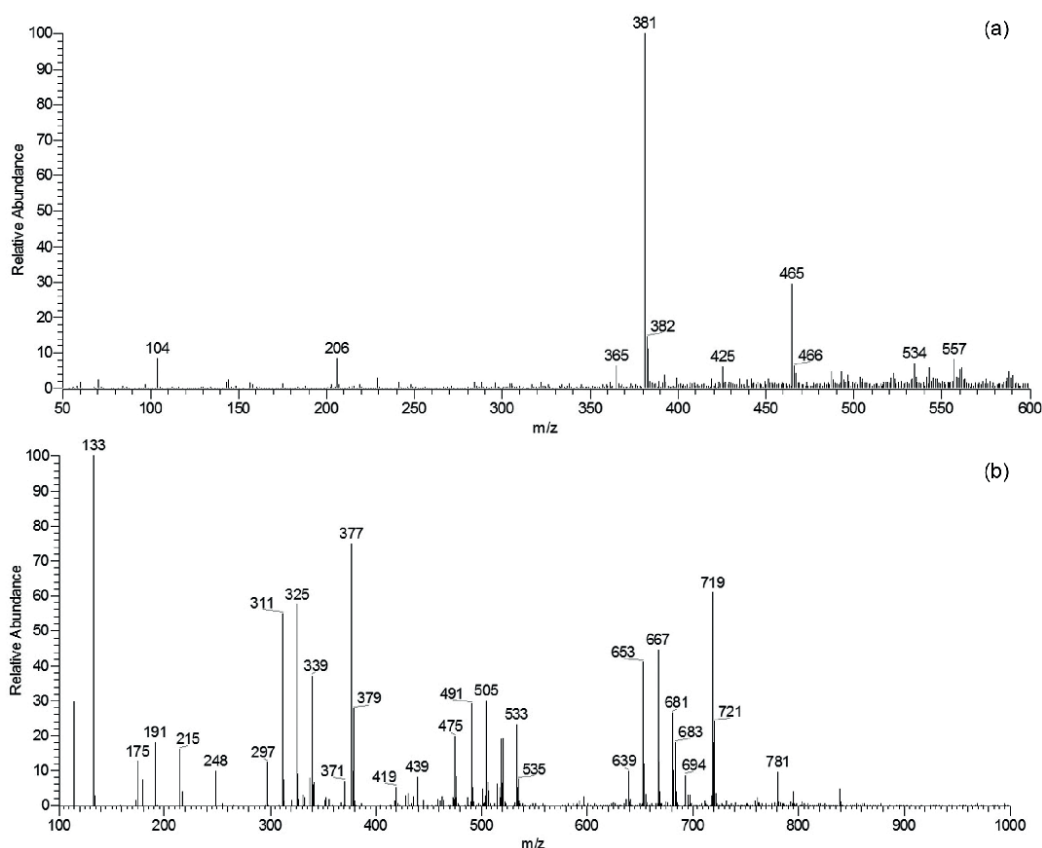
A fim de avaliar a capacidade de diferenciação do modelo PCA, um modelo de fusão de dados foi proposto (GUTIÉRREZ et al., 2013). Isto é possível porque os compostos detectados em ambos os modos de ionização foram distintos, portanto, padrões de informações diferentes estão presentes nos resultados da PS(+)-MS e PS(-)-MS. Para isto, as matrizes X e Y foram concatenadas de modo a se obter uma matriz Z (25 x 1452). Os dados da matriz resultante foram tratados de modo similar aos anteriores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fingerprints PS-MS

Exemplos de espectros PS-MS de cagaitas nos modos positivo e negativo estão ilustrados na Figura 2. De modo geral, foi possível identificar íons referentes a moléculas de aminoácidos, açúcares, delphinidinas e cumarinas no modo positivo na forma de moléculas protonadas e/ou adutos de potássio. Já no modo negativo encontrou-se ácidos orgânicos, açúcares, compostos fenólicos ionizados nas formas de moléculas desprotonadas.

Figura 2. Representação do (+)PS-MS (A) e (-)PS-MS (B) de uma amostra de cagaita.



Fingerprints PS(+)-MS

Na Tabela 4 está apresentado o *fingerprint* das cagaitas obtido empregando-se a PS-MS no modo positivo.

Fazendo-se a atribuição dos sinais detectados no modo positivo e analisando os resultados dos ensaios MS/MS (m/z 60), identificou-se o íon m/z 104 como colina. Este composto derivado da serina indica condições de estresse aos quais a planta foi exposta, tais como a menor disponibilidade de água, frio/congelamento ou a presença de metais tóxicos (SERVILLO et al., 2011).

O sinal m/z 175 refere-se à *L*-arginina protonada. Esse aminoácido apresenta um padrão de fragmentação diferente ao comumente observado em outros aminoácidos, não sendo caracterizado pela perda de NH_3 . Sua identificação foi confirmada pelos íons característicos obtidos após as reações de fragmentação (m/z 60, 70 e 129).

O sinal com m/z 381 pode ser identificado como sacarose $[\text{Suc} + \text{K}]^+$ ou hexose $[2\text{Hex} + \text{K} - \text{H}_2\text{O}]^+$. Tal caracterização também foi realizada nos trabalhos de Asakawa e Hiraoka (2010) e Chen et al. (2011) ao investigarem a presença de oligossacarídeos em frutas usando espectrometria de massas. A existência desses açúcares em polpas de cagaitas com casca já foi relatada por Ribeiro et al. (2011) ao encontrarem 2,54% de frutose, 1,75% de glicose e 0,59% de sacarose.

O íon com m/z 206 pode ser reconhecido como citropteno, uma cumarina que foi identificada baseada na sua transição MS/MS 206→121, a qual também foi observada por Ledesma-Escobar, Priego-Capote e Castro (2015) ao avaliarem os parâmetros de identificação de cumarinas em limão (*Citrus limon*) por LC-MS. O íon com m/z 465 foi atribuído a delphinidina-3-glicosídeo, sendo a confirmação baseada no seu íon MS2 (m/z 303, -162 amu), resultante da perda de uma unidade de hexose. Estudos anteriores com cagaitas avaliaram somente as antocianinas totais conforme descrito por Siqueira et al. (2013) que encontraram 0,38 mg 100 g⁻¹.

Table 1. Compostos identificados em cagaitas por PS(+)-MS.

Composto	m/z	ID	MS/MS	Referência
Colina	104	$[\text{M}+\text{H}]^+$	60	Servillo et al. (2011)
<i>L</i> -arginina	175	$[\text{M}+\text{H}]^+$	60, 70, 129	Gogichaeva, Williams e Alterman (2006), Ozcan e Senyuva (2006)
Citropteno	206	$[\text{M}]^+$	121	Ledesma-Escobar, Priego-Capote e Castro (2015)
Sacarose ou Hexoses	381	$[\text{Suc} + \text{K}]^+$ ou $[\text{M}+\text{K}]^+$	-	
Delphinidina-3-glicosídeo	465	$[\text{M}]^+$	303	Flores et al. (2012) e Silva et al. (2014)

Fingerprints PS(-)-MS

O *fingerprint* da cagaita obtido empregando-se a PS-MS no modo negativo está apresentado na Tabela 4. Esse método permitiu a identificação de vários compostos abrangendo ácidos orgânicos, açúcares e compostos fenólicos.

Ácidos orgânicos

Os sinais com m/z 115 e 133 apresentaram íons fragmentados com m/z 71 [$C_3H_3O_2$]⁻ e 89 [M - H - CO₂]⁻, portanto, foram identificados como ácido málico. O íon com m/z 191 foi denominado como ácido cítrico com base nos íons obtidos após a reação de fragmentação com m/z 85 e 111 [M - H₂O - COOH - OH]⁻. Esses dois ácidos orgânicos também foram encontrados por Ramos et al. (2015) ao investigarem os constituintes do araçá-pera (*Psidium acutangulum*) por meio da HPLC-MS.

Açúcares

Baseado no perfil de fragmentação apresentado na Tabela 4, os sinais com m/z 179, 215, 377 e 521 foram reconhecidos como açúcares. Ribeiro et al. (2011) relataram a presença de glicose e frutose (1,75 e 2,54 g 100g⁻¹, respectivamente) em polpas de cagaitas com casca por meio da HPLC. Os resultados obtidos no presente estudo estão de acordo com o observado por Chen et al. (2011) ao determinarem os oligossacarídeos presentes em frutas por meio da *electrospray droplet impact/secondary ion mass spectrometry* (EDI/SIMS) e por Roesler et al. (2007) ao investigarem os principais constituintes de araticum (*Annona crassiflora*) através do ESI-MS.

Ácidos hidroxicinâmicos

O sinal com m/z 311 apresentou íon de fragmentação com m/z 133, sendo desta maneira identificado como ácido caftárico, o qual corresponde a um composto fenólico não flavonoide que tem sua origem a partir da esterificação do ácido cafeico com o ácido tartárico. Estudos anteriores já relataram sua presença em uma planta medicinal chinesa (*Taraxacum formosanum*) e em vinhos (SUN et al., 2007; CHEN et al., 2012).

O íon com m/z 325 correspondeu a um ácido hidroxinâmico conjugado a uma hexose denominado hexosídeo de ácido *p*-cumárico. A identificação foi confirmada pelo espectro de massa MS2 com m/z 119 e 145. Essa substância foi relatada anteriormente por Kajdžanoska et al. (2010) em morangos (*Fragaria ananassa*) e por Mikulic-Petkovsek et al. (2015) em mirtilos (*Vaccinium myrtillus* L.) por meio do LC/DAD/ESI-MS.

O sinal com m/z 339 foi atribuído ao ácido cafeico na forma conjugada com uma hexose (cafeoil-D-glicose). O íon fragmentado obtido (m/z 159) foi resultante da perda do ácido cafeico (-170 amu). O ácido cafeico já foi descrito em cagaitas no estudo realizado por Guedes et al. (2017), empregando-se a HPLC. Essa substância nessa forma conjugada foi relatada anteriormente por Chen et al. (2012) em ervas medicinais chinesas por meio da LC-MS/MS.

O íon com m/z 681 pode ser definido como galoilado de hexosídeo de ácido cafeico, uma vez que apresentou perfil de fragmentação característico proveniente da perda de ácido gálico (íon m/z 511, -170 amu). A substância com m/z 683 pode ser identificada como dímero de ácido cafeico 3-glicosídeo, uma vez que apresentou a transição MS/MS 683→341, provavelmente resultante da perda de hexoses (-342 amu).

Ácidos hidroxibenzóicos

O sinal com m/z 359 pode ser reconhecido como hexosídeo de ácido siríngico, pois, apresentou íons fragmentados com m/z 153 ([M - H - CO₂]) e 197, o qual foi resultante da eliminação de um grupo hexosil (-162 amu). O ácido siríngico já foi descrito anteriormente em cagaitas no trabalho de Guedes et al. (2017). O sinal com m/z 491 apresentou íon fragmentado com m/z 454, sendo, assim, identificado como hexosídeo dimetil ácido elágico.

Flavonas

A substância com m/z 431 com perfil de fragmentação com m/z 341 ([C₁₈H₁₃O₇]-) foi reconhecida como vitexina. Essa flavona, pertencente à classe de flavonoides e já foi relatada anteriormente por Silva et al. (2014) em frutas de jussara (*Euterpe edulis* Mart.), utilizando-se a HPLC-DAD-MS/MS. Koolen et al. (2013) também identificaram esse flavonoide ao investigarem os compostos fenólicos do buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) por UPLC-ESI-MS/MS.

Tabela 2. Íons identificados em cagaitas por PS(-)-MS.

Composto	m/z	ID	MS/MS	Referência
Ácido málico	115	[M - H ₂ O - H]-	71	Wang et al. (2017)
Ácido málico	133	[M - H]-	71, 89, 115	Roesler et al. (2007)
Hexose	179	[M - H]-	71, 89	Roesler et al. (2007), Wang et al. (2017)
Ácido cítrico	191	[M - H]-	85, 111	Wang et al. (2017)
Hexose	215	[Hex + 2H ₂ O - H]-	71, 89, 179	Guo et al. (2017), Wang et al. (2017)
Ácido caftárico	311	[M - H]-	133	Abu-Reidah et al. (2015)
Hexosídeo de ácido <i>p</i> -cumárico	325	[M - H]-	119, 145	Aaby, Ekeberg e Skrede (2007), Kajdžanoska et al. (2010)
Cafeoil-D-glucose	339	[M - H]-	159	-
Hexosídeo de ácido siríngico	359	[M - H]-	153, 197	Barros et al. (2012); Abu-Reidah et al. (2015)

Composto	m/z	ID	MS/MS	Referência
Hexose ou sacarose	377	[2Hex + H ₂ O - H]- ou [Suc + 2H ₂ O - H]-	341	Chen et al. (2011)
Vitexina	431	[M - H]-	341	Koolen et al. (2013); Wang et al. (2017)
Hexosídeo dimetil ácido elágico	491	[M - H]-	454	Gordon et al. (2011)
Hexose	521	[3Hex - H ₂ O - H]-	341	-
Galoilado de hexosídeo de ácido cafeico	681	[M - H]-	511	-
Dímero de ácido cafeico 3-glicosídeo	683	[M - H]-	341	Spinola et al. (2015)

Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais foi executada para as matrizes de dados X (25 x 551) e Y (25 x 901) construídas a partir dos espectros PS(+)-MS e PS(-)-MS. Os resultados destes modelos (Figuras 2) apresentaram a diferenciação de algumas amostras devido principalmente aos compostos *L*-arginina, sacarose, delfinidina-3-glicosídeo, colina e citropteno no modo positivo e às substâncias ácido cítrico, ácido caftárico, hexosídeo de ácido *p*-cumárico, hexoses e hexosídeo dimetil ácido elágico no modo negativo. Ambos os modelos foram construídos selecionando-se 3 componentes principais, as quais explicaram, respectivamente, 92,23% (modo positivo) e 70,79% (modo negativo) da variabilidade total dos dados.

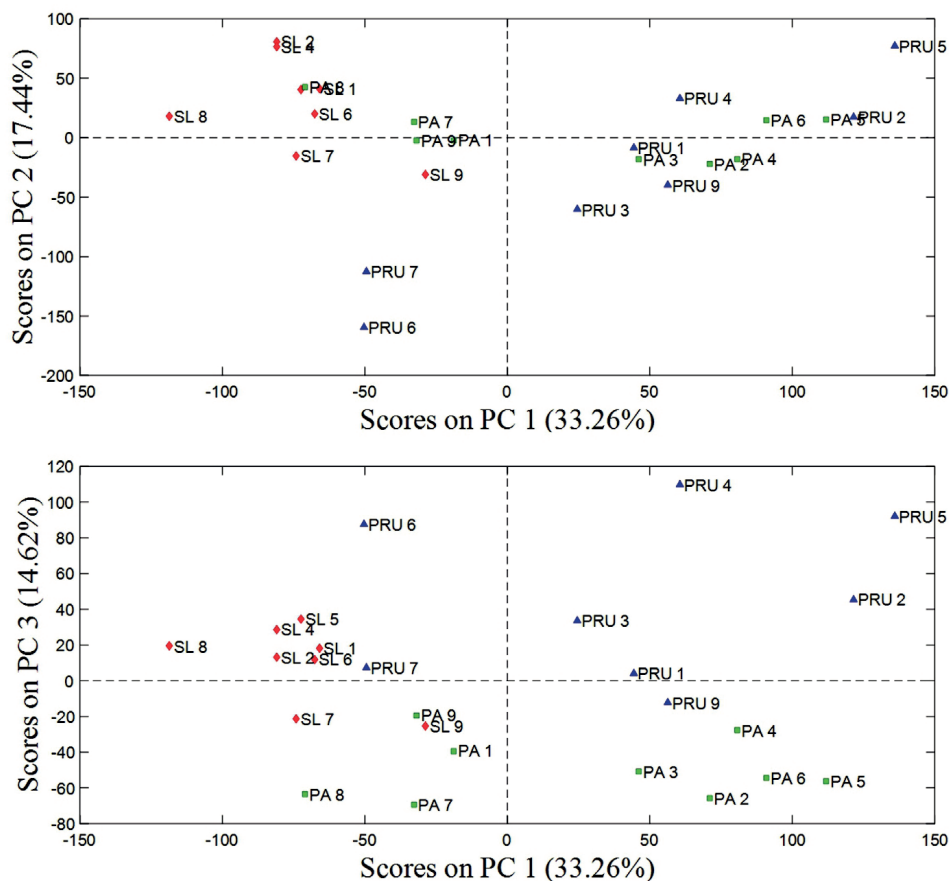
Como os padrões de informação obtidos por ambos os métodos de ionização foram diferentes, optou-se também pela construção de modelos de classificação a partir da abordagem da fusão de dados. Desta forma, foi possível correlacionar as distintas informações provenientes destes conjuntos de dados para aumentar a capacidade de classificação do modelo.

A fusão de dados foi realizada a partir da simples concatenação das matrizes de dados X e Y, o que resultou em uma matriz Z (25 x 1452). O modelo PCA resultante consistiu na seleção de três variáveis principais, as quais explicaram um total de 65,32% da variabilidade total dos dados.

A Figura 3 ilustra os escores de CP 1, CP 2 e CP 3 do modelo PCA após a fusão de dados. A componente principal 1 (33,26 % de variabilidade dos dados) permitiu a separação de grande parte das amostras provenientes das microrregiões de Prudente de Moraes e Paraopeba (escores positivos) em relação às amostras de Sete Lagoas (escores negativos). A análise dos pesos da CP 1 mostra que as amostras com valores positivos apresentaram íons com *m/z* 381 (modo positivo) e *m/z* 179, 191, 215, 311, 325, 340, 371, 491, 505 e 519 (modo negativo). Já as amostras com valores negativos de escores apresentam as variáveis *m/z* 377, 431, 521, 683 e 719 (modo negativo) e *m/z* 206, 392 e 465 (modo positivo) com maiores valores de pesos.

Isto indica que fatores que podem ter sugerido a diferenciação das amostras destas regiões se diferiram principalmente devido ao tipo de substâncias fenólicas provenientes das condições de estresse metabólico e da variabilidade genética. Esta hipótese é plausível, visto que algumas amostras provenientes da região de Paraopeba (PA 1, 7, 8 e 9) se encontram agrupadas junto as amostras de Sete Lagoas.

Figura 3. Escores de CP 1, CP 2 e CP 3.



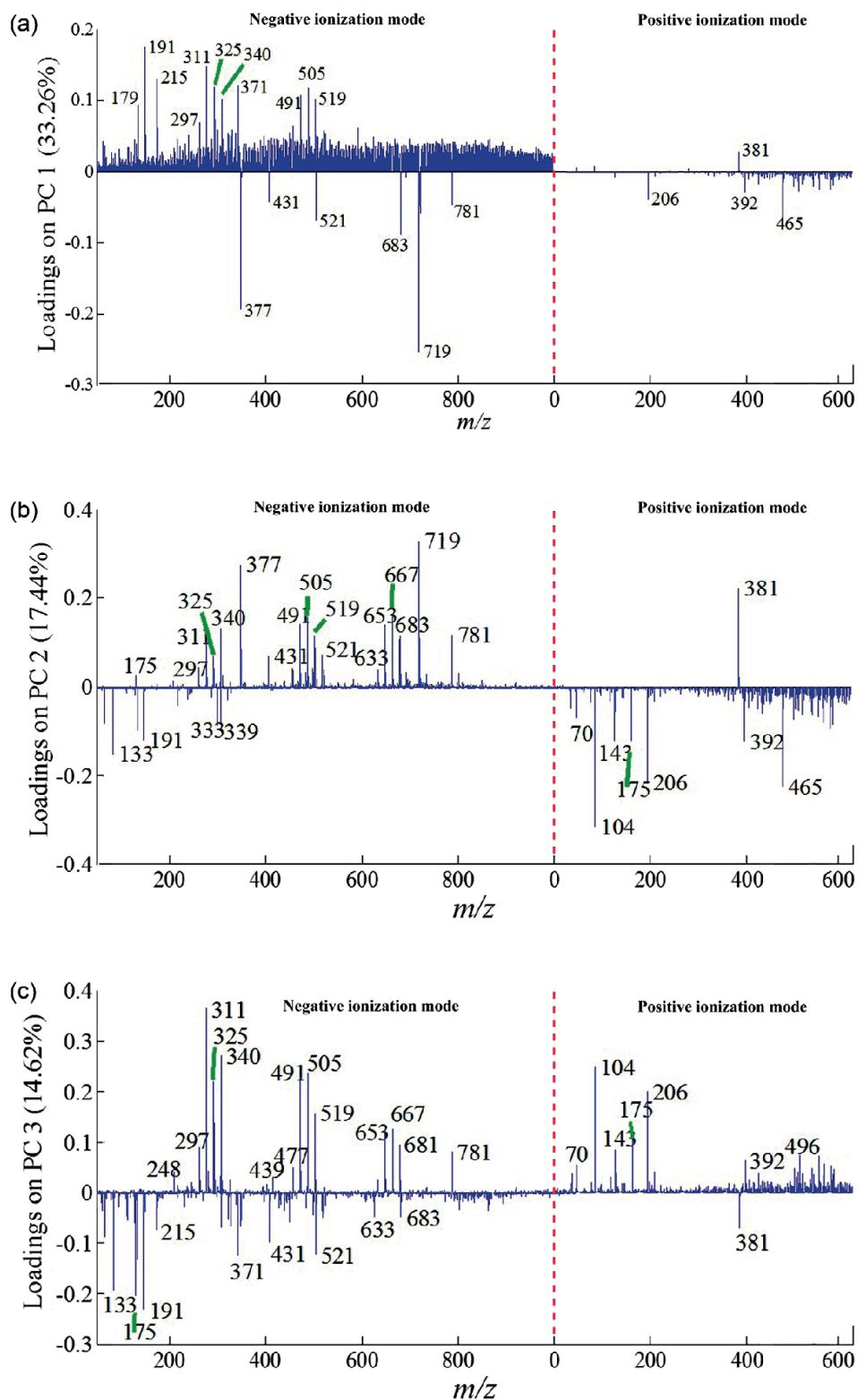
A componente principal 2 (17,44% da variabilidade) foi responsável pela diferenciação de algumas amostras provenientes da região Prudente (PRU 6 e PRU 7) em relação as demais amostras. A análise dos pesos desta componente indica que as amostras PRU 6 e PRU 7 apresentaram sinais com m/z 133, 191, 333 e 339 (modo negativo) e m/z 70, 104, 143, 175, 206, 392 e 465 (modo positivo).

Já a componente principal 3 (14,62% da variabilidade) permitiu a discriminação das cagaitas provenientes de Paraopeba (escores negativos). A análise dos pesos dessa CP mostrou que a diferenciação dessas amostras ocorreu principalmente devido aos sinais com m/z 133, 175, 191, 371, 431 e 521 (modo negativo) e m/z 381 (modo positivo).

Na Figura 4 estão mostrados os pesos das variáveis da CP 1 (A), CP 2 (B) e CP 3 (C). Os sinais de alguns açúcares com m/z 377 ($[2\text{Hex} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}]^-$ ou $[\text{Suc} + 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}]^-$) e do sinal com m/z 719 contribuíram com sinais negativos mais intensos para a formação do

agrupamento 1 e 2 em CP 1. Por outro lado, o agrupamento 3 deu-se em função do sinal positivo proveniente do aduto de potássio da sacarose ($[M+K]^+$, m/z 381) e dos sinais da hexose (m/z 179), ácido cítrico (m/z 191), hexose (m/z 215), ácido caftárico (m/z 311), hexosídeo de ácido p-cumárico (m/z 325) e hexosídeo dimetil ácido elágico (m/z 491).

Figura 4. Pesos da CP 1 (A), CP 2 (B) e CP 3 (C).



Ressalta-se, ainda, que variações na composição das cagaitas podem estar associadas a alguns fatores como a localização geográfica dos frutos, variabilidade genética, fatores de estresse, exposição solar e a temperatura (RIBEIRO et al., 2013).

Portanto, isto é um indicativo que o método PS-MS possa ser uma ferramenta mais adequada para a análise de determinações de teores de substâncias fenólicas, visto que é possível a análise rápida, simples e com baixo custo de frutos de cada indivíduo.

CONCLUSÃO

A análise por PS-MS mostrou-se como uma técnica simples, rápida e eficiente na obtenção do *fingerprint* dos constituintes das cagaitas, permitindo a identificação de vários compostos tais como ácidos orgânicos, açúcares, aminoácidos e compostos fenólicos. O emprego da Análise dos Componentes Principais possibilitou uma diferenciação entre as cagaitas em função, principalmente, de açúcares e de diferentes compostos fenólicos.

■ REFERÊNCIAS

1. ALVES, A. M.; DIAS, T.; HASSIMOTTO, N. M. A.; NAVES, M. M. V. Ascorbic acid and phenolic contents, antioxidant capacity and flavonoids composition of Brazilian Savannah native fruits. **Food Science and Technology**, p. 1-6, 2017. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.26716>
2. ASAKAWAY, D.; HIRAOKA, K. Direct profiling of saccharides, organic acids and anthocyanins in fruits using electrospray droplet impact/secondary ion mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 24, p. 2431-2438, 2010. <https://doi.org/10.1002/rcm.4660>
3. BARROS, L.; DUEÑAS, M.; CARVALHO, A. M.; FERREIRA, I. C. F. R.; SANTOS-BUELGA, C. Characterization of phenolic compounds in flowers of wild medicinal plants from northeastern Portugal. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, p. 1576-1582, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.02.004>
4. CAMPELO, F. A.; HENRIQUES, G. S.; SIMEONE, M. L. F.; QUEIROZ, V. A. V.; SILVA, M. R.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F.; LACERDA, I. C. A.; ARAÚJO, R. L. B. 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, p. 788-802, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190243>
5. CARDOSO, L. M.; MARTINO, H. S. D.; MOREIRA, A. V. B.; RIBEIRO, S. M. R.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Cagaita (*Eugenia dysenterica* DC.) of the Cerrado of Minas Gerais, Brazil: Physical and chemical characterization, carotenoids and vitamins. **Food Research International**, v. 44, p. 2151-2154, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.005>
6. CHEN, H.-J.; INBARAJ, B. S.; CHEN, B.-H. Determination of phenolic acids and flavonoids in *Taraxacum formosanum* Kitam by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with a post-column derivatization technique. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, p. 260-285, 2012. <https://doi.org/10.3390/ijms13010260>

7. CHEN, R.; WANG, L.; XIONG, C.; ZHOU, Y.; ZHEN, C.; ZHANG, N.; TANG, Y.; ZHOU, X.; WANG, J.; NIE, Z.; CHEN, Y. Direct analysis of oligosaccharides and alpha hydroxy acids in fruits using electrosonic spray ionization mass spectrometry. **Analytist**, v. 136, p. 3809-3814, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1AN15390K>
8. DENG, J.; YANG, Y. Chemical fingerprint analysis for quality assessment and control of Bانشا herbal tea using paper spray mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 785, p. 82-90, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.056>
9. DONNA, L. D.; TAVERNA, D.; INDELICATO, S.; NAPOLI, A.; SINDONA, G.; MAZZOTTI, F. Rapid assay of resveratrol in red wine by paper spray tandem mass spectrometry and isotope dilution. **Food Chemistry**, v. 229, p. 354-357, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.098>
10. EVARD, H.; KRUBE, A.; LÖHMUS, R.; LEITO, I. Paper spray ionization mass spectrometry: Study of a method for fast-screening analysis of pesticides in fruits and vegetables. **Journal of Food Composition & Analysis**, v. 41, p. 221-225, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.01.010>
11. FLORES, G.; DASTMALCHI, K.; PAULINO, S.; WHALEN, K. DABO, A. J.; REYNERTSON, K. A.; FORONJY, R. F.; D'ARMIENTO, J. M.; KENNELLY, E. J. Anthocyanins from *Eugenia brasiliensis* edible fruits as potential therapeutics for COPD treatment. **Food Chemistry**, v. 134, n. 3, p. 1256-1262, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.086>
12. 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, p. 5944-5948, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3AY41247D>
13. GOGICHAEVA, N. V.; WILLIAMS, T.; ALTERMAN, M. A. MALDI TOF/TOF Tandem mass spectrometry as a new tool for amino acid analysis. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 18, p. 279-284, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2006.09.013>
14. GUEDES, M. N. S.; RUFINI, J. C. M.; MARQUES, T. R.; MELO, J. O. F.; RAMOS, M. C. P.; VIOL, R. E. Minerals and phenolic compounds of cagaita fruits at different maturation stages (*Eugenia dysenterica*). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 39, n. 1, p. 1-9, 2017.
15. GUO, Y.; GU, Z.; LIU, X.; LIU, J.; MA, M.; CHEN, B.; WANG, L. Rapid analysis of corni fructus using paper spray-mass spectrometry. **Phytochemical Analysis**, v. 28, p. 344-350, 2017. <https://doi.org/10.1002/pca.2681>
16. GUTIÉRREZ, J. M.; HADDI, Z.; AMARI, A.; BOUCHIKHI, B.; MIMENDIA, A.; CETÓ, X.; VALLE, M. D. Hybrid electronic tongue based on multisensory data fusion for discrimination of beers. **Sensors and Actuators B**, v. 177, p. 989-996, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.110>
17. KAJDŽANOSKA, M.; GJAMOVSKI, V.; STEFOVA, M. HPLC-DAD-ESI-MSn identification of phenolic compounds in cultivated strawberries from Macedonia. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 181-194, 2010. <http://dx.doi.org/10.20450/mjcce.2010.165>
18. KOOLEN, H. H. F.; SILVA, F. M. A.; GOZZO, F. C.; SOUZA, A. Q. L.; SOUZA, A. D. L. Antioxidant, antimicrobial activities and characterization of phenolic compounds from buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) by UPLC-ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 51, p. 467-473, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.039>

19. LEDESMA-ESCOBAR, C. A.; PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO, M. D. L. Characterization of lemon (*Citrus limon*) polar extract by liquid chromatography–tandem mass spectrometry in high resolution mode. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 50, p. 1196-1205, 2015. <https://doi.org/10.1002/jms.3637>
20. LI, A.; WEI, P.; HSU, H.-C.; COOKS, R. G. Direct analysis of 4-methylimidazole in foods using paper spray mass spectrometry. **Analyst**, v. 138, p. 4624-4630, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3AN00888F>
21. MAZZOTTI, F.; DONNA, L. D.; TAVERNA, D.; NARDI, M.; AIELLO, D.; NAPOLI, A.; SINDONA, G. 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.07.012>
22. MIKULIC-PETKOVSEK, M.; SCHMITZER, V.; SLATNAR, A.; STAMPAR, F.; VEBERIC, R. 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, p. 776-785, 2015. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6897>
23. MINIGHIN, E. C.; ANASTÁCIO, L. R.; MELO, J. O. F.; LABANCA, R. A. Açai (*Euterpe oleracea*) and its contributions to achieve acceptable daily intake of essential fatty acids. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, e760986116, 2020. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i8.6116>
24. OLIVEIRA, C. T.; RAMOS, A. L. C. C.; MENDONÇA, H. O. P.; CONSENZA, G. P.; SILVA, M. R.; FERNANDES, C.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F.; FERREIRA, A. V. M.; ARAUJO, R. L. B. 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, p. e366984822, 2020. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i8.4822>
25. OZCAN, S.; SENYUVA, H. Z. Improved and simplified liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry method for the analysis of underivatized free amino acids in various foods. **Journal of Chromatography A**, v. 1135, p. 179-185, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.039>
26. PEREIRA, H. V.; AMADOR, V. S.; SENA, M. M.; AUGUSTI, R.; PICCIN, E. Paper spray mass spectrometry and PLS-DA improved by variable selection for the forensic discrimination of beers. **Analytica Chimica Acta**, v. 940, p. 104-112, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.08.002>
27. RAMOS, A. L. C. C.; MENDES, D. D.; SILVA, M. R.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F.; ARAÚJO, R. L. B.; LACERDA, I. C. A. 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, e318974008, 2020. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i7.4008>
28. RAMOS, A. S.; SOUZA, R. O. S.; BOLETI, A. P. A.; BRUGINSKI, E. R. D.; LIMA, E. S.; CAMPOS, F. R.; MACHADO, M. B. Chemical characterization and antioxidant capacity of the araçá-pera (*Psidium acutangulum*): An exotic Amazon fruit. **Food Research International**, v. 75, p. 315-327, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.06.026>
29. RIBEIRO, E. M. Atividade antioxidante e polifenóis totais do fruto de cagaita (*Eugenia dysenterica* DC) com e sem casca. Rio de Janeiro: Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011. 77 p. (Dissertação, Mestrado em Ciências Farmacêuticas).

30. RIBEIRO, E. M. G.; CARVALO, L. M. J.; ORTIZ, G. M. D.; CARDOSO, F. S. N.; VIANA, D. S.; CARVALHO, J. L. V.; GOMES, P. B.; TEBALDI, N. M. An overview on cagaita (**Eugenia dysenterica** DC) macro and micro components and a technological approach. In: MUZZALUPO, I. Food Industry. Rijeka: Viktorija Zgela, p. 3-22, 2013.
31. ROESLER, R.; CATHARINO, R. R.; MALTA, L. G.; EBERLIN, M. N.; PASTORE, G. Antioxidant activity of *Annona crassiflora*: Characterization of major components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 104, p. 1048-1054, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.017>
32. SERVILLO, L.; GIOVANE, A.; BALESTRIERI, M. L.; BATA-C SERE, A.; CAUTELA, D.; CASTALDO, D. Betaines in fruits of citrus genus plants. **Journal of Food Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 9410-9416, 2011. <https://doi.org/10.1021/jf2014815>
33. SILVA, E. B. M.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F.; TAKAHASHI, J. A.; ARAÚJO, R. L. B. de. Physicochemical characterization, antioxidant activity and fingerprints of industrialized "detox" mixed beverages by paper spray mass spectrometry. **Química Nova**, v. 43, n. 3, p.319-324, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170490>
34. SILVA, M. R.; FREITAS, L. G.; SOUZA, A. G.; ARAÚJO, R. L.; LACERDA, I. C.; PEREIRA, H. V.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F. 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. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190002>
35. SILVA, N. A.; RODRIGUES, E.; MERCADANTE, A. Z.; ROSSO, V. V. Phenolic compounds and carotenoids from four fruits native from the Brazilian Atlantic Forest. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 5072-5084, 2014. <https://doi.org/10.1021/jf501211p>
36. SILVA, V. D. M.; ARQUELAUA, P. B. F.; SILVA, M. R.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F.; FANTE, C. A. Use of paper spray-mass spectrometry to determine the chemical profile of ripe banana peel flour and evaluation of its physicochemical and antioxidant properties. **Química Nova**, v. 43, n. 5, p. 579-585, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170521>
37. SILVA, V. D. M.; MACEDO, M. C. C.; SANTOS, A. N.; SILVA, M. R.; AUGUSTI, R.; LACERDA, I. C. A.; MELO, J. O. F.; FANTE, C. A. Bioactive activities and chemical profile characterization using paper spray mass spectrometry of extracts of Lindl. leaves. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 34, p. 1, 2020. <https://doi.org/10.1002/rcm.8883>.
38. SIQUEIRA, E. M. A.; ROSA, F. R.; FUSTINONI, A. M.; SANT'ANA, P.; ARRUDA, S. F. Brazilian savanna fruits contain higher bioactive compounds content and higher antioxidant activity relative to the conventional red delicious apple. **Plos One**, v. 8, n. 8, p. 1-7, 2013. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0072826>
39. SNEHA, M.; DULAY, M. T.; ZARE, R. N. Introducing mass spectrometry to first-year undergraduates: Analysis of caffeine and other components in energy drinks using paper-spray mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 418, p. 156-161, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.09.019>
40. SUN, J.; LIANG, F.; BIN, Y.; LI, P.; DUAN, C. Screening Non-colored phenolics in red wines using liquid chromatography/ultraviolet and mass spectrometry/mass spectrometry libraries. **Molecules**, v. 12, p. 679-693, 2007. <https://doi.org/10.3390/12030679>

41. TAVERNA, D.; DONNA, L. D.; BARTELLA, L.; NAPOLI, A.; SINDONA, G.; MAZZOTTI, F. Fast analysis of caffeine in beverages and drugs by paper spray tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, p. 3783-3787, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9468-1>
42. TAVERNA, D.; DONNA, L. D.; MAZZOTTI, F.; POLICICCHIO, B.; SINDONA, G. High-throughput determination of Sudan Azo-dyes within powdered chili pepper by paper spray mass spectrometry. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 48, p. 544-547, 2013. <https://doi.org/10.1002/jms.3181>
43. TEODORO, J. A. R.; PEREIRA, H. V.; SENA, M. M.; PICCIN, E.; ZACCA, J. J.; AUGUSTI, R. Paper spray mass spectrometry and chemometric tools for a fast and reliable identification of counterfeit blended Scottish whiskies. **Food Chemistry**, v. 237, p. 1058-1064, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.062>
44. WANG, H.; LIU, J.; COOKS, R. G.; OUYANG, Z. Paper spray for direct analysis of complex mixtures using mass spectrometry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 877-880, 2010. <https://doi.org/10.1002/anie.200906314>
45. WU, S.-B.; DASTMALCHI, K.; LONG, C.; KENNELLY, E. J. Metabolite Profiling of jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) and other dark-colored fruit juices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 7513-7525, 2012. <https://doi.org/10.1021/jf301888y>
46. ZHI-PING, Z.; XIAO-NING, L.; YA-JUN, Z. Ambient ionization-paper spray ionization and its application. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 42, n, 1, p. 145-152, 2014. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(13\)60706-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(13)60706-9)