

LUIS EDUARDO SILVA NASCIMENTO

**JAMBU (*Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen) HIDROPÔNICO E CONVENCIONAL: UMA COMPARAÇÃO BASEADA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação do Centro de Ciência Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Renata Dias de Mello Castanho Amboni

Florianópolis  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Nascimento, Luis Eduardo Silva  
Jambu (*Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen)  
hidropônico e convencional : uma comparação baseada  
nas propriedades físico-químicas e composição  
fitoquímica / Luis Eduardo Silva Nascimento ;  
orientadora, Renata Dias de Mello Castanho Amboni,  
2019.  
129 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias,  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos,  
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

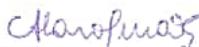
1. Ciência dos Alimentos. 2. *Acmella oleracea*  
(L.) R.K. Jansen. 3. Sistemas de cultivos. 4.  
Perfil metabólico . 5. Composição físico-química. I.  
Amboni, Renata Dias de Mello Castanho. II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

**JAMBU (*Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen)  
HIDROPÔNICO E CONVENCIONAL: UMA COMPARAÇÃO  
BASEADA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E  
COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA**

**Por**  
**Luis Eduardo Silva Nascimento**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Alimentos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos.

Florianópolis, 21 de fevereiro de 2019.



---

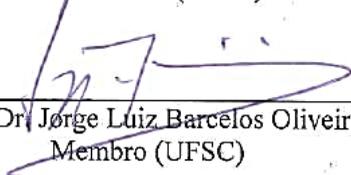
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Ana Carolina de Oliveira Costa  
Coordenadora do programa

**Banca Examinadora:**



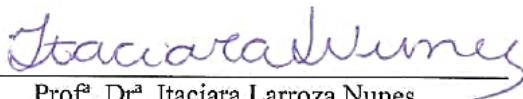
---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Renata Dias de Mello Castanho Amboni  
Orientadora (UFSC)



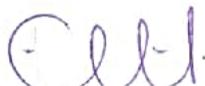
---

Prof. Dr. Jorge Luiz Barcelos Oliveira  
Membro (UFSC)



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Itaciara Larroza Nunes  
Membro (UFSC)



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Edna Regina Amante  
Membro (UFSC)



Aos meus amados pais, *Diana Silva* e *Geraldo Nascimento*  
e ao meu grande e pequeno irmão *Otávio Henrique*.



## AGRADECIMENTOS

À **Santíssima Trindade** por todas as bênçãos e por ter guiado os meus passos nessa jornada.

À **Nossa Senhora de Nazaré, São João Paulo II** e todos os meus outros **amigos santos** que estão no céu que incessantemente intercederam por mim e fizeram que minha caminhada nesse projeto pudesse ser uma forma contemplativa do Amor e Providência de Deus na minha vida.

Aos meus queridos pais, **Diana** e **Geraldo**, que nunca me deixaram faltar amor e atenção mesmo distantes de mim fisicamente por mais de 3.000 km e ao meu amado irmão **Otávio Henrique** por todo o companheirismo e alegrias que me renovava durante os recessos acadêmicos para continuar seguindo nesse caminho.

À minha orientadora professora **Renata Amboni** pelas contribuições, ensinamentos e todas as demais considerações para que esse trabalho pudesse ser realizado da melhor forma possível. Muito obrigado!

À **Universidade Federal de Santa Catarina**, por meio do **Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos e seus docentes e funcionários** pela oportunidade concedida para a realização de mais uma etapa acadêmica.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior** (CAPES) pela disponibilidade da bolsa de estudos para a realização desse estudo.

Ao professor **Jorge Barcelos** que abriu as portas do seu laboratório (Laboratório de Hidroponia - UFSC) para que literalmente a semente desse trabalho fosse plantada. Agradeço também a toda equipe técnica do seu laboratório por todo suporte gentilmente prestado em todos os períodos necessários.

À professora **Maique Biavatti** que gentilmente disponibilizou por meio do laboratório de Cromatografia (UFSC) a estrutura necessária para a realização das análises cromatográficas, e agradeço também aos seus orientandos, **Larissa Faqueti** e **Layzon Lemos**, e ao professor

**Sandjo Louis** por toda dedicação e disposição para que as análises LC/MS fossem realizadas.

Ao **Jefferson Mota** por ter disponibilizado o espaço no campo experimental para o cultivo em solo do jambu e por ter prestado gentilmente o auxílio na parte agronômica do cultivo em solo.

Aos meus **familiares** que com certeza foram importantes nesse processo e acreditaram na minha capacidade de dar mais esse passo.

Aos amigos e parceiros que a pós-graduação me deu a oportunidade de conhecer, entre eles, **Emanuela, Iria e Denise**. Obrigado por todos os momentos de convívios e ajuda sempre que necessário. Com certeza, vocês contribuíram para que o mestrado se tornasse mais leve. Na oportunidade, também agradeço a todas as colegas de convivência diária do Laboratório de Frutas e Hortaliças.

À **Nathalia Arriola** que por muitos momentos estava comigo nos laboratórios me auxiliando e sanando muitas das dúvidas que surgiam. Muito obrigado pela amizade, disposição, paciência e pelos valiosos ensinamentos passados que com certeza levarei comigo.

Meu coração é imensamente grato a Deus pelo **Grupo de Oração Universitário (GOU/UFSC)** no qual foi minha família aqui em Florianópolis. Muitas amizades foram feitas durante esses dois anos que guardo/guardarei com muito zelo. Além de terem sido essenciais nessa minha jornada, vocês também foram o rosto vivo de Deus nessa minha caminhada, mostrando o amor e cuidado que Ele teve comigo nesse mestrado.

Aos meus **amigos no Pará** que sempre quando retornei ao estado durante esses dois anos, eram responsáveis pelo “*restart*” para mais um novo ciclo de estudos.

Aos professores da banca da defesa do meu mestrado - **Itaciara Nunes, Vivian Burin, Jorge Barcelos, Edna Amante (titulares e suplente)** por todas as contribuições que foram realizadas para o aperfeiçoamento dessa dissertação.

À **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária** (Embrapa Amazônia Oriental) que gentilmente identificou e depositou em seu acervo o espécime do jambu estudado nesse trabalho.

À **Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina** (EPAGRI) por meio do **Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina** (CIRAM) por ter disponibilizado todos os dados meteorológicos utilizados nesse trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que por algum momento passaram pelo meu processo de mestrando, desde as professoras que fizeram minha carta de recomendação para o processo seletivo, até as pessoas que me ensinaram ou contribuíram para a realização dessa pesquisa. Muito obrigado a todos. Agradeço a Deus pela vida de cada um de vocês.



“Tu podes sonhar coisas grandes, mas sozinho é perigoso, porque poderás cair no delírio da onipotência. Mas com Deus não tenhas medo, vai em frente, sonhe grande.

Queridos jovens: não ao medo. Sejam peregrinos na estrada de seus sonhos. Arrisquem nesta estrada, não tenham medo. Porque serão vocês a realizar os seus sonhos, porque a vida não é uma loteria, a vida se constrói. E todos nós temos a capacidade de fazer isso.

O pessimismo te coloca para baixo, não te deixa fazer nada. E o medo te torna pessimista. Nada de pessimismo. Arriscar, sonhar e ir em frente.”

(Papa Francisco, 2018)



## RESUMO

A espécie *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, conhecida popularmente como jambu, é nativa da região amazônica brasileira, principalmente do estado do Pará. A composição fitoquímica desse vegetal apresenta ampla variedade de constituintes químicos, entre eles, os compostos fenólicos e as alcaloides. A composição bioativa e físico-química dos vegetais pode ser influenciada diretamente pelo sistema de cultivo, além das condições geográficas de plantio. O objetivo desta pesquisa foi caracterizar a composição físico-química e identificar o perfil metabólico utilizando cromatografia líquida de ultra eficiência acoplado a espectrômetro de massas da alta resolução com analisadores quadrupolo acoplado a tempo de voo com fonte de ionização por eletronebulização (UPLC-ESI-QToF-MS/MS) do jambu cultivado experimentalmente no sistema hidropônico e convencional na região sul do Brasil (Florianópolis/SC) durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018. As folhas de jambu cultivado em sistema hidropônico apresentaram significativamente ( $p < 0,05$ ) maiores teores de lipídeos, proteínas, cinzas, nitrato e minerais (K, Ca, Mg, S, Fe e Mn). Além disso, foi observada diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as folhas de jambu das diferentes sistemas de cultivo em relação aos teores de ácido ascórbico, clorofilas, e carotenoides, indicando que o sistema de cultivo pode influenciar diretamente a produção destes constituintes. Quando comparado as diferentes partes aéreas do jambu, as folhas foram as que apresentaram significativamente ( $p < 0,05$ ) maiores teores de compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides totais (FT) e capacidade antioxidante (CA) tanto no sistema hidropônico, como no sistema convencional. Entre as amostras dos sistemas de cultivos, o jambu convencional apresentou maiores valores de CFT, FT e CA em todas as partes anatômicas (folhas, caules e inflorescência), com exceção da inflorescência de cultivo hidropônico, que apresentou maiores valores de FT e das folhas e inflorescências hidropônicas que apresentou maiores valores de CA que as amostras do sistema de cultivo convencional. A partir da espectrometria de massas de alta resolução, foi possível obter 45 íons, sendo 41 identificados, sendo que os principais grupos metabólicos foram de ácidos fenólicos, flavonoides glicosilados e alcaloides. Dentre os 41 metabólitos identificados, 31 foram relatados pela primeira na espécie *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, dos quais 5 são possíveis novos compostos, nunca identificados na literatura. A partir da desreplicação do extrato do jambu por UPLC/MS<sup>n</sup> foi possível concluir que alguns marcadores químicos são exclusivos de certas partes

do jambu – inflorescência, caule ou folha – ou de um determinado sistema de cultivo. Assim, foi possível concluir que as amostras hidropônicas apresentaram maiores valores de metabólitos primários, bem como, a maioria dos minerais apresentou seu maior teor também em amostras hidropônicas. Em relação aos CFT, FT e atividades antioxidantes (ABTS•<sup>+</sup> e FRAP), as amostras do sistema de cultivo convencional apresentaram os maiores valores. O *screening* realizado por UPLC-MS<sup>n</sup> permitiu a identificação de novos metabólitos nunca antes relatados na espécie. Dessa forma, esse estudo apresentou que de acordo com o interesse, seja ele para estudo científico ou para recomendação de consumo, determinado sistema de cultivo ou parte anatômica do jambu pode ser escolhido de acordo com a necessidade de se obter certa composição físico-química e/ou fitoquímica.

**Palavras-chave:** *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, sistema de cultivo; perfil metabólico, cultivo sem solo, composição físico-química; UPLC-ESI-QToF-MS/MS.

## ABSTRACT

The *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, also known as jambu, is a native plant from the Brazilian Amazon region, mostly over the state of Pará. This herb's phytochemical composition holds a wide variety of chemical components, such as phenolic compounds and alkaloids. Vegetables' bioactive and physicochemical compositions are held by the cultivation system and the geographic conditions of planting site. This research's primary objective was to classify the physicochemical composition of this specific plant, as well as its metabolic profile using ultrahigh performance liquid chromatography coupled to a high-resolution mass spectrometer with electrospray ionization/quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-ESI-QToF-MS/MS). The plants used for these tests were experimentally cultured in both the conventional and the hydroponic system, down in Florianópolis, SC, from October 2017 until January 2018. Jambu leaves cultivated in this system presented a higher quantity of lipids, proteins, ashes, nitrate and minerals such as K, Ca, Mg, S, Fe and Mn ( $p < 0.05$ ). Furthermore, a significant variation was observed in the jambu leaves grown differently, especially in the case of ascorbic acid, chlorophyll and carotenoids ( $p < 0.05$ ), suggesting that diverse cropping arrangements can affect the production of many constituents. When comparing distinct aerial parts, the jambu leaves presented a higher quantity of total phenolic components (TPC), total flavonoids (TF) and antioxidant capacity (AC) in both hydroponic and conventional growth systems ( $p < 0.05$ ). Considering the conventional growth system, the jambu presented higher TPC, TF and AC scores in all its anatomical parts (leaves, stems and flowers). On the other hand, the inflorescence of hydroponic culture's revealed elevated concentration of TF, as well as the AC from the leaves and inflorescence of the same crop. In this study, 45 ions were obtained from high resolution mass spectrometry, of which 41 were identified. The main metabolic groups were phenolic acids, glycosylated flavonoids and alkaloids. 31 of the identified ions were reported by the first time in *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, while 5 of them are suggested to be new compounds, not listed by literature. Following the dereplication of jambu extract by UPLC/MS<sup>n</sup>, it is concluded that some of the chemical markers come exclusively from certain parts of the jambu anatomy, also related to the cultivation system. Thus, it is declared that hydroponic samples carry raised up quantities of primary metabolites, as well as most minerals. Considering the TPC, TF and antioxidant activities (ABTS<sup>•+</sup> and FRAP), samples

from the conventional growth method held higher results. The screening performed by ULPC-MS<sup>n</sup> allowed the identification of new metabolites, so far unlisted in literature. Varying on its interest, for studies or consumption orientation, certain cultivation systems or specific parts of the jambu must be chosen to obtain specific physicochemical components or phytochemistry.

**Keywords:** *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen; cultivation system; metabolic profiling; soilless cultivation; physicochemical composition; UPLC-ESI-QToF-MS/MS.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Jambu com inflorescência amarela	33
<b>Figura 2</b> - Jambu com inflorescência roxa	34
<b>Figura 3</b> - Pontos de análise colorimétrica na folha de jambu	56
<b>Figura 4</b> - Comparação do perfil metabólico do extrato de <i>Acmella oleracea</i> (L.) R.K. Jansen por UPLC-ESI-QToF/MS em ESI(+) cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.	78
<b>Figura 5</b> - Comparação do perfil metabólico do extrato de <i>Acmella oleracea</i> (L.) R.K. Jansen por UPLC-ESI-QToF/MS em ESI(-) cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.	79
<b>Figura 6</b> – Proposta de mecanismo de fragmentação para 6-hidroxi- <i>N</i> -isobutiloct-2-en-7-inamida (pico 25, $m/z$ 210,1486 $[C_{12}H_{19}NO_2+H]^+$ ).	96
<b>Figura 7</b> - Atribuição dos picos identificados em cromatogramas UPLC-ESI-QToF/MS BPI representativos do extrato de inflorescências de <i>Acmella oleracea</i> (L.) R.K. Jansen do cultivo convencional, nos modos de ionização positivos (A) e negativos (B).	97
<b>Figura 8</b> - Mecanismo de fragmentação proposto para <i>N</i> -isobutildeca-2,8-dien-6-inamida (pico 43, $m/z$ 220,1703 $[C_{14}H_{21}NO+H]^+$ ).	98



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Composição química de vegetais cultivados no sistema hidropônico e convencional. 45
- Tabela 2** - Composição química aproximada de folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC. 61
- Tabela 3** - Macro e microminerais presentes nas folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC e dados de minerais de jambu reportados na literatura. 65
- Tabela 4** – Teores totais de carotenoides, clorofilas *a*, *b* e total presente nas folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC. 67
- Tabela 5** - Parâmetros de Luminosidade ( $L^*$ ) e cromaticidade ( $a^*$  e  $b^*$ ) em folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC. 70
- Tabela 6** – Teores de compostos fenólicos totais e flavonoides totais em folhas, caules e inflorescências de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC. 72
- Tabela 7** - Capacidade antioxidante (poder redutor férrico (FRAP) e captura do radical  $ABTS^{\bullet+}$ ) totais em folhas, caules e inflorescência de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC. 74
- Tabela 8** – Coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) entre Compostos Fenólicos Totais (TPC), Flavonoides Totais (FT) e capacidade antioxidante (FRAP e  $ABTS^{\bullet+}$ ) de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC. 76

**Tabela 9** - Compostos caracterizados em extratos de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen por análise de UPLC-ESI-QToF MS e MS/MS cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABTS <sup>•+</sup>	Ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (do inglês <i>2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)</i> )
Al	Alumínio
AlCl <sub>3</sub>	Cloreto de Alumínio
AM	Estado do Amazonas
AR	Ácido Araquidônico
As	Arsênio
AS	Ácido Salicílico
ATT	Acidez Total Titulável
B	Boro
Ba	Bário
BPI	Cromatograma do pico base (do inglês <i>base peak ion chromatogram</i> )
b.s.	Base seca
Ca	Cálcio
CCA	Centro de Ciências Agrárias
Cd	Cádmio
CFT	Compostos fenólicos totais
CIRAM	Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina
CL	Clorofila
CL <sub>a</sub>	Clorofila <i>a</i>
CL <sub>b</sub>	Clorofila <i>b</i>
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Da	Dalton
DFT	Cultivo em Água Profunda (do inglês <i>Deep Film Technique</i> )
dS/m	Decisiemens por metro
EAG	Equivalentes de Ácido Gálico
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPAGRI	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
ER	Equivalentes de Rutina
ET	Equivalente de Trolox
ESI	Ionização por eletronebulização (do inglês <i>Electrospray Ionization</i> )
Fe	Ferro

FeCl <sub>3</sub>	Cloreto férrico
FRAP	Poder de Redução do Íon Ferro (do inglês <i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i> )
FT	Flavonoides totais
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Merúrio
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
K	Potássio
LabHidro	Laboratório de Hidropônia
LC	Cromatografia Líquida (do inglês <i>Liquid Chromatography</i> )
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MG	Estado de Minas Gerais
Mg	Magnésio
MJ	Metil Jasmonato
Mn	Manganês
MS	Espectrometria de Massas (do inglês <i>Mass Spectrometry</i> )
M + H	Massa da substância acrescida de um hidrogênio
M – H	Massa da substância sem um átomo de hidrogênio
m/v	Porcentagem de fração, massa/volume
m/z	Razão <i>massa/carga</i>
Na	Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NaNO <sub>2</sub>	Nitrito de Sódio
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Sódio
n.d.	Não detectado
NFT	Sistema de Fluxo Laminar de Nutrientes (do inglês <i>Nutrient Film Technique</i> )
Ni	Níquel
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
P	Fósforo
PA	Estado do Pará
Pb	Chumbo
PH	Proteína Harpina
PVDF	Fluoreto de polivinilideno (do inglês <i>Polyvinylidene difluoride</i> )
QToF	Quadrupolo acoplado a tempo de voo (do inglês <i>Quadrupole-Time of Flight</i> )
rpm	Rotação Por Minuto

S	Enxofre
SC	Estado de Santa Catarina
SP	Estado de São Paulo
Sr	Estrôncio
SST	Sólidos Solúveis Totais
TPTZ	2,4,6-Tris(2-Piridil)-s-Triazina (do inglês <i>2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine</i> )
Tr	Tempo de Retenção
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UPLC	Cromatografia Líquida de Ultra Performance (do inglês <i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i> )
UV-Vis	Ultravioleta-visível
V	Vanádio
W/m <sup>2</sup>	Watt por metro quadrado
v/v	Porcentagem de fração volumétrica, volume/volume
Zn	Zinco



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	27
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	31
<b>2.1</b>	<b>JAMBU (<i>Acmella oleracea</i> (L.) R.K. Jansen)</b>	31
2.1.1	Aspectos gerais do jambu	31
2.1.2	Aspectos botânicos	32
2.1.3	Composição fitoquímica e propriedades funcionais	34
<b>2.2</b>	<b>SISTEMA DE CULTIVO</b>	36
2.2.1	Sistema de cultivo em solo	36
2.2.1.1	<i>Propriedades fitoquímicas dos vegetais cultivados em solo</i>	38
2.2.2	Sistema de cultivo hidropônico	39
2.2.2.1	<i>Propriedades fitoquímicas dos vegetais hidropônicos</i>	42
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	51
<b>3.1</b>	<b>Localização da área experimental</b>	51
<b>3.2</b>	<b>Germinação das amostras</b>	51
<b>3.3</b>	<b>Solução nutritiva</b>	52
<b>3.4</b>	<b>Sistemas de cultivo</b>	52
3.4.1	Hidroponia	52
3.4.2	Cultivo em solo	52
<b>3.5</b>	<b>Amostragem</b>	53
<b>3.6</b>	<b>Análises físico-químicas das folhas de jambu</b>	53
3.6.1	Composição química aproximada	53
3.6.2	Determinação dos teores de nitratos e nitritos	53
3.6.3	Determinação de macro e microminerais	54
3.6.4	Acidez total titulável (ATT) e potencial hidrogeniônico (pH)	54
3.6.5	Determinação dos carotenoides totais e clorofilas	54
3.6.6	Determinação do ácido ascórbico	55
3.6.7	Cor instrumental	55
<b>3.7</b>	<b>Análises realizadas nas folhas, caules e inflorescências do jambu</b>	56
3.7.1	Preparação do extrato	56
3.7.2	Determinação dos compostos fenólicos totais (CFT)	57
3.7.3	Determinação dos Flavonoides Totais (FT)	57
3.7.4	Ensaio das atividades antioxidantes	57
3.7.4.1	<i>Método de redução do íon Ferro (FRAP - Ferric Reducing Antioxidant Power)</i>	57
3.7.4.2	<i>Método de captura do radical livre ABTS•<sup>+</sup></i>	58
3.7.5	Identificação qualitativa do perfil metabólico dos extratos de <i>Acmella oleracea</i> (L.) R.K. Jansen por UPLC-ESI-QToF-MS e MS/MS	58

<b>3.8</b>	<b>Análise estatística</b>	59
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	61
<b>4.1</b>	<b>Análises físico-químicas das folhas de jambu</b>	61
4.1.1	Composição química aproximada	61
4.1.2	Teores de nitratos e nitritos	62
4.1.3	Teores de macro e microminerais	63
4.1.4	Acidez total titulável (ATT) e potencial hidrogeniônico	66
4.1.5	Teores de carotenoides totais e clorofilas	67
4.1.6	Teores de ácido ascórbico	69
4.1.7	Cor instrumental	69
<b>4.2</b>	<b>Análises realizadas nas folhas, caules e inflorescências do jambu</b>	70
4.2.1	Teores de Compostos Fenólicos Totais (CFT) e Flavonoides Totais (FT)	70
4.2.2	Atividades antioxidantes (FRAP e ABTS <sup>•+</sup> )	73
4.2.3	Identificação qualitativa do perfil metabólico por UPLC-ESI-QToF-MS e MS/MS	76
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	101
	<b>REFERÊNCIAS</b>	103
	<b>APÊNDICES</b>	123
	<b>APÊNCIDE A</b> - Cultivo hidropônico da <i>Acmella oleracea</i> (L.) R.K. Jansen utilizando o método de substrato com suporte de argila e perlita expandida e casca de arroz sob proteção de estufa.	124
	<b>APÊNCIDE B</b> - Cultivo convencional da <i>Acmella oleracea</i> (L.) R.K. Jansen com espaçamento de 0,3 m x 0,3 m em unidade experimental de 4,0 m x 1,0 m.	125
	<b>APÊNDICE C</b> - Características químicas do solo do sistema de plantação da <i>Acmella oleracea</i> (L.) R.K. Jansen.	126
	<b>ANEXO</b>	127
	<b>ANEXO A</b> - Identificação do espécime <i>Acmella oleracea</i> (L.) R.K. Jansen e número de tombamento no acervo do herbário da EMBRAPA Amazônia Oriental, Belém (PA).	128

## 1 INTRODUÇÃO

O jambu (*Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen) é uma hortaliça não-convencional nativa da região amazônica, principalmente encontrada no estado do Pará (BRASIL, 2010), e é considerada uma espécie relevante dentro de sua família botânica, Asteraceae (BESSADA; BARREIRA; OLIVEIRA, 2015). O seu uso é amplamente difundido na medicina tradicional amazônica, como por exemplo, no tratamento de males da boca e garganta (LORENZI; MATOS, 2008), além de ser muito utilizado na culinária paraense, principalmente nos pratos típicos da região (HOMMA et al., 2014).

Pela grande diversidade em que o uso do jambu apresenta para a indústria, pode-se futuramente haver a necessidade de cultivos em áreas maiores do que as existentes hoje para o mercado industrial como potencial comprador (GUSMÃO, 2016). Devido a maior produção de jambu ser na região norte do Brasil, esse vegetal apresenta uma rentabilidade financeira para a população dessa região. Porém, não há índices oficiais mercadológicos dos preços e consumo do jambu, mas sabe-se que o preço da comercialização na região norte do Brasil varia de acordo com a época do ano, quando próximo a eventos festivos o preço alcança altas cotações no mercado, já que é muito utilizado em pratos regionais. (BRASIL, 1997; HOMMA et al. 2014; MEDEIROS, 2014).

De acordo com sua classificação botânica, o jambu é considerado uma planta herbácea perene, atingindo altura em torno de 30 a 40 cm. O cultivo geralmente é realizado em temperaturas acima de 25 °C, podendo ser feito a partir de sementes ou estacas, que possuem baixas exigências nutricionais para o crescimento. Em uma única planta, a colheita pode ser realizada com cortes nos ramos, permitindo várias colheitas sem precisar renovar o vegetal (BRASIL, 2010).

As características fitoquímicas desse vegetal mostram ampla variedade de compostos bioativos, como polifenóis e suas subclasses de flavonoides e taninos (ABEYSIRI et al., 2013), carotenoides (BORGES et al., 2015), vitaminas (BRASIL, 2010), entre outros, os quais são conhecidos por possuírem atividade antioxidante (WOOTTON-BEARD; RYAN, 2011), além de terem altos teores de alcaloides (SILVEIRA et al., 2016). Todas essas substâncias podem estar associadas a efeitos benéficos para a saúde, como por exemplo, efeito neuroprotetivo (SUWANJANG et al., 2017), atividade vaso dilatadora, antioxidante (WONGSAWATKUL et al., 2008), efeito anestésico (FREITAS-BLANCO et al., 2016), ação diurética (RATNASOORIYA

et al., 2004) e atividade antimalárica (SPELMAN et al., 2011). Todos estes estudos foram realizados em testes com células *in vitro* ou em animais modelos de laboratório.

É importante destacar que as propriedades fitoquímicas dos vegetais podem ser influenciadas pelo tipo de cultivo. O sistema de cultivo convencional do jambu apresenta a principal forma de cultivo para comercialização, sendo a maioria cultivado sem uso de defensivos agrícolas, podendo assim, gerar maior teor de compostos antioxidantes, devido as plantas precisarem criar seu próprio mecanismo de defesa contra fatores ambientais abióticos e bióticos (BERNACCHIA; PRETI; VINCI, 2016; HOMMA et al., 2011). Por outro lado, no cultivo hidropônico, os vegetais estão menos suscetíveis aos estresses ambientais, por estarem cultivados em condições controladas desejáveis para o seu crescimento. Estudos demonstram que de maneira geral, o cultivo hidropônico promove melhores propriedades sensoriais e um melhor controle homogêneo sobre as propriedades fitoquímicas dos vegetais (DOUGLAS, 1987; NGUYEN; MCINTURF; MENDOZA-CÓZATL, 2016; OLIVEIRA, 2014).

Além das influências que o sistema de cultivo pode causar na composição dos vegetais, as condições de plantio, tais como solo e o clima, as condições geográficas do local de cultivo, e o período de colheita em relação à maturação, são variáveis que podem afetar as características físico-químicas dos vegetais (BERNACCHIA; PRETI; VINCI, 2016).

Para compreender a influência do sistema de cultivo na composição metabólica do vegetal, técnicas espectrofotométricas são utilizadas, entretanto, são necessárias técnicas mais robustas como métodos cromatográficos instrumentais acoplados a espectrômetros de massas para conhecer a composição química com exatidão e eficiência (GRANATO et al., 2018).

Entretanto, não há relatos na literatura (pesquisado na base de dados Scopus até dezembro de 2018) sobre o conhecimento fitoquímico específico de cada parte aérea (flor, caule e jambu) do jambu da espécie *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivado no sistema hidropônico, bem como não existem informações do cultivo dessa espécie amazônica em condições geográficas da região Sul do Brasil. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi caracterizar a composição físico-química e identificar o perfil metabólico utilizando cromatografia líquida de ultra eficiência acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução com analisadores quadrupolo em tempo de voo com fonte de ionização eletronebulização (UPLC-ESI-QToF-MS/MS) do jambu cultivado experimentalmente no

sistema hidropônico e convencional na região sul do Brasil (Florianópolis/SC).



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 JAMBU (*Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen)

#### 2.1.1 Aspectos gerais do jambu

*Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, conhecida no Brasil principalmente como jambu, foi identificada entre uma das espécies de grande relevância de sua família botânica, Asteraceae, que possui cerca de 25.000 espécies distribuídas aproximadamente entre 1000 gêneros botânicos (BESSADA ; BARREIRA; OLIVEIRA, 2015). A espécie *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen é nativa da região Amazônica brasileira, principalmente do estado do Pará (LORENZI; MATOS, 2008) tendo condições de crescimento em clima tropical, podendo também ser chamado de agrião-do-pará, agrião-do-norte e entre outras denominações populares que variam de acordo com a região do país onde é encontrado (HOMMA et al., 2014).

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, o jambu é classificado como uma hortaliça não-convencional ou tradicional, devido a sua distribuição limitada, restrita a determinadas localidades ou regiões do Brasil, exercendo grande influência na alimentação e na cultura de populações tradicionais (BRASIL, 2010).

Na medicina tradicional amazônica, as folhas e inflorescências do jambu são utilizadas para tratamentos de males da boca e garganta, além de tuberculose e litíase pulmonar, anestésico para dor de dente e como estimulante de apetite. O chá das folhas e inflorescências é utilizado contra anemia, escorbuto, dispepsia e como estimulante da atividade estomáquica (LORENZI; MATOS, 2008). Além da medicina tradicional, a hortaliça é largamente utilizada na culinária paraense em pratos típicos como o pato no tucupi, tacacá, arroz paraense, pizzas, pastéis, saladas cruas, cervejas e cachaças (HOMMA et al., 2014).

Entre as peculiaridades presentes na ingestão da hortaliça, o jambu chama atenção por possuir um sabor pungente muito apreciado, devido a presença da amida espilantol, que proporciona grande salivação e sensação anestésica nos lábios e na parte interna da boca quando consumidas as folhas, inflorescências e/ou caules (LORENZI; MATOS, 2008; POLTRONIERI; POLTRONIERI; MULLER, 1998).

Apesar do cultivo do jambu não possuir uma cadeia produtiva organizada relacionada a outras hortaliças consideradas convencionais, como o coentro (*Coriandrum sativum* L.), o jambu apresenta uma

rentabilidade para populações da região norte do país (MEDEIROS, 2014) que pode ser facilmente encontrado para a venda de forma in natura nas feiras e supermercados, ou pode ser encontrado na forma pré-cozida onde já são retiradas as raízes, os caules mais grossos, folhas com defeitos e outras impurezas (HOMMA et al. 2014).

A maior produção de jambu na região norte do Brasil – a maior produtora de jambu - é nos períodos de festas comemorativas, como no Círio de Nazaré e nas festas dos finais de ano, porém não há índices oficiais mercadológicos dos preços e consumo do jambu, mas sabe-se que o preço da comercialização na região norte do Brasil varia de acordo com a época do ano, quando próximo a eventos festivos o preço alcança altas cotações no mercado, já que é muito utilizado em pratos regionais. (BRASIL, 1997; HOMMA et al. 2014).

### 2.1.2 Aspectos botânicos

*Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen também pode ser encontrada com outras denominações nos quais suas sinônimas aceitas são: *Spilanthes oleracea* var. *fusca* (Lam.) DC., *Bidens fusca* Lam., *Cotula pyretharia* L., *Pyrethrum spilanthus* Medik., *Spilanthes acmela* var. *oleracea* (L.) C.B. Clarke ex Hook. F., *Spilanthes fusca* Lam., *Isocarpa pyretharia* (L.) Cass., e *Bidens fervida* Lam. (LORENZI; MATOS, 2008).

De acordo com sua classificação botânica, o jambu é uma planta herbácea perene, que possui características morfológicas de pequeno porte, atingindo altura em torno de 30 a 40 cm, com caule cilíndrico, carnoso, rastejante e ramificado. Suas folhas são longopeciouladas, de disposição oposta, ovadas, dentadas e de ápice agudo. A inflorescência é em capítulo globoso terminal ou axial, com flores hermafroditas, que são consideradas de autopolinização, ocorrendo quando o estilete cresce e ultrapassa as anteras e ao despontar no exterior dos estigmas já se encontra cheio de pólen. O fruto é um aquênio de tamanho reduzido, com pericarpo de cor cinza escuro, parcialmente envolvido por páleas membranosas. As sementes têm formato achatado e tamanho pequeno. Em 1g de fruto, mesmo com impurezas (restos de inflorescência), contam-se cerca de 2.000 sementes (BRASIL, 1997; BRASIL, 1999; BRASIL, 2010).

As condições climáticas naturais para o crescimento dessa hortaliça requer preferencialmente clima quente e úmido com temperaturas preferencialmente acima de 25 °C. O seu cultivo pode ser realizado através de suas sementes ou pelo enraizamento de estacas de

ramos, sendo uma planta rústica e com baixa exigência nutricional, tendo tolerância ao ataque de pragas e doenças. A produção dos ramos em uma planta pode ser feita durante quatro a seis meses, até se ter a necessidade de renovar o vegetal. As colheitas podem ser realizadas com cortes nos ramos permitindo várias colheitas em um mesmo plantio (BRASIL, 2010).

Em relação às necessidades para o cultivo, o jambu apresenta comportamento de cultivo idêntico em condições de clima tropical e subtropical. Em estudos realizados no Brasil Central, em locais com altitude de 1.100 metros e clima classificado como úmido e mesotérmico, com temperaturas anuais médias entre 15 °C e 20 °C, o jambu apresentou ótimo crescimento vegetativo e constante. Na Amazônia, com temperaturas elevadas e umidade relativa em torno de 90%, o jambu também apresentou um bom desenvolvimento e florescimento constante (BRASIL, 1997).

Existem diversas variedades de jambu com diferenças morfológicas, que podem ser observadas sem necessidade de equipamentos de identificação. O jambu mais utilizado e também o caracterizado neste trabalho é o que possui inflorescência amarela (Figura 1), que tem como característica a predominância de clorofila nos ramos. Também há variedades de jambu que possuem os ramos com predominância de pigmentos antociânicos e com inflorescência com halo de cor roxeada no ápice (Figura 2), possuindo folhas verdes mais escuras em comparação com as folhas do jambu com inflorescência amarela (HOMMA et al., 2011; GUSMÃO, 2016).

**Figura 1** - Jambu com inflorescência amarela



Fonte: Autor (2019).

**Figura 2** - Jambu com inflorescência roxa



Fonte: Autor (2019).

### 2.1.3 Composição fitoquímica e propriedades funcionais

O jambu é conhecido por ser uma hortaliça que apresenta uma ampla composição fitoquímica responsável por diversos benefícios para a saúde humana. Estudos têm relatado essas propriedades químicas com efeitos associados em animais modelos de laboratório ou em célula *in vitro* como agente gastroprotetor inibindo úlceras gástricas (NASCIMENTO et al., 2013), efeito antinociceptivo (NOMURA et al., 2013), efeito neuroprotetivo (SUWANJANG et al., 2017), atividade vaso dilatadora e antioxidante (WONGSAWATKUL et al., 2008), efeito anestésico (FREITAS-BLANCO et al., 2016), ação diurética (RATNASOORIYA et al., 2004), atividade antimalárica (SPELMAN et al., 2011), ação anti-inflamatória, antimicrobiana (GUPTA; PATEL; RAVINDRA et al., 2012) e agente estimulante sexual (SHARMA et al., 2011). Além de apresentar esses efeitos medicinais, o jambu também apresenta propriedades com características semelhantes a produtos da indústria química, como a atividade larvicida (SIMAS et al., 2013), atividade inseticida (MORENO et al., 2012) e ação controladora sobre carrapatos (OLIVEIRA et al., 2016).

Na composição química do jambu são encontrados diversos tipos de minerais, sendo eles os macrominerais: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S), e microminerais: boro (B), cobre (Cu), ferro (Fe) e zinco (Zn), onde nas folhas do jambu podem ser encontrados os maiores teores desses minerais (BORGES; GOTO; LIMA, 2013), entretanto, a quantidade desses microelementos pode variar de acordo com a variedade da espécie ou o tipo de cultivo (SOUTO, 2016).

Além dos minerais, são encontrados outros compostos bioativos que apresentam potencial antioxidante e que são responsáveis pelas atividades medicinais do jambu. Abey Siri et al. (2013) em estudo da composição fitoquímica qualitativa de folhas, inflorescência e caule do jambu, identificaram diversas classes desses constituintes, como os compostos fenólicos, alcalóides, flavonóides, saponinas, glicosídeos esteróides e taninos, enquanto que Borges et al. (2015) identificaram também a presença de carotenoides.

Nas folhas de jambu podem ser encontrados os maiores teores de compostos fenólicos quando comparados com as outras partes do jambu (inflorescência e caule) (ABEYSIRI et al., 2013; BORGES et al., 2015). Navarro-González et al. (2015) caracterizaram quinze fenólicos presentes na inflorescência do jambu (*Spilanthes oleracea*), sendo que os flavonóis se destacaram como compostos majoritários, seguidos de antocianinas e ácido hidroxicinâmico. Prachayasittikul et al. (2009) identificaram seis compostos fenólicos presentes na parte aérea (folha, inflorescência e caule) dessa hortaliça (*Spilanthes acmella* Murr.).

No jambu, os flavonoides podem apresentar teores diferentes de acordo com a parte do vegetal e com a cultivar, como observado por Borges et al. (2015), que avaliaram as folhas e as inflorescências das cultivares Nazaré e Jambuarana da espécie de jambu *Acmella oleracea*, mostrando que as folhas apresentaram os maiores teores de flavonoides. Esses compostos são utilizados pelos vegetais na ação defensiva contra insetos invasores e micro-organismos, e apresentam alta capacidade antioxidante (GOULD; LISTER, 2010), que pode ser atribuído a diversos compostos de sua classe (ANDERSEN; JORDHEIM, 2006).

No jambu, podem ser encontrados vários pigmentos naturais, como as clorofilas, carotenoides e antocianinas (BORGES et al., 2015; GUSMÃO, 2016; SILVA, 2015), que apresentam devido sua estrutura química, propriedades antioxidantes. A concentração destes compostos pode variar de acordo com condições de cultivo, espécie e/ou cultivar, e a parte (flor, caule, inflorescência) do vegetal (BORGES et al., 2015).

Outro metabólito secundário muito estudado no jambu devido suas propriedades biológicas é o composto espilantol (*N*-isobutil-2(E),6(Z),8(E)-decatrienamida), encontrado principalmente nas inflorescências (DIAS et al., 2012). Algumas moléculas do grupo das *N*-alquilamidas no qual o espilantol faz parte, têm sido identificadas em diversas pesquisas utilizando o jambu como a matriz de estudos (BOONEN et al., 2010).

O ácido ascórbico conhecido como vitamina C integra também a composição fitoquímica do jambu, desempenhando função importante

na atuação como efeito antioxidante (MONTECINOS et al., 2007), atuação enzimática e redução de riscos de doenças crônicas (LIU et al., 2015). Silva (2015) encontrou maior teor de vitamina C na parte aérea (folha, inflorescência e caule) do jambu (14,00 mg/100 g – massa fresca) do que em outros vegetais verdes como espinafre (*Tetragonia expansa*) (2,40 mg/100g – massa fresca), alface (*Lactuca sativa* L.) americana (11,00 mg/100 g) e roxa (13,5 mg/100 g), alfavaca (*Ocimum basilicum* L.) (quantidade traço) e caruru (*Amaranthus deflexus* L.) (5,4 mg / 100g) (TACO, 2011).

A presença de diversos metabólitos secundários na composição de vegetais gera um sistema de antioxidantes ativos (BAGNIEWSKA-ZADWORNA et al., 2008). Esses antioxidantes possuem a capacidade de atuar estabilizando os radicais livres no organismo humano (KAUR; KAPOOR, 2001), agindo de diferentes formas para a defesa do organismo (NIKI; NOGUCHI, 2000).

Devido a peculiar composição química do jambu, várias empresas têm utilizado como matéria prima para a produção de produtos e processos na indústria alimentícia, farmacológica e química, como pode ser observado em base de dados de patente brasileira (INPI, 2017) em pedido de patente como produtos cosméticos (nº pedido: PI 0500886-7 B1), bioadesivo como anestésico tópico associado à dor e/ou inflamação (nº pedido: BR 10 2014 022486 6 A2) e licor de jambú e seu processo de produção (nº pedido: BR 10 2013 004315 0 A2). Também é possível encontrar em base internacional, por exemplo, uso para repelentes contra mosquito (nº pedido: JP2017066110 (A) desinfetante para farmácias (nº pedido: CN105028501 (A), entre outros (ESPACENET, 2017).

Pela grande diversidade em que o uso do jambu apresenta para as indústrias, pode futuramente haver a necessidade de cultivos em áreas maiores do que as existentes hoje para o mercado industrial, podendo surgir a necessidade de plantios exclusivos de jambu em grandes propriedades rurais (GUSMÃO, 2016). Além disso, torna-se importante estabelecer o perfil metabólico a partir de técnicas hífenadas, como por exemplo, a cromatografia líquida acoplada e espectrômetro de massas de alta resolução, a fim de se ter o uso racional do extrato fitoquímico do vegetal em futuras aplicações.

## **2.2 SISTEMA DE CULTIVO**

### **2.2.1 Sistema de cultivo em solo**

A importância de ter um solo rico em húmus (decomposição final da matéria orgânica) para melhor produtividade no cultivo em solo já é conhecida pelo homem há mais de 3.000 anos antes de Cristo. Em um período posterior, os agricultores descobriram que a adição de matéria biodegradável no húmus era essencial para manutenção de um material fértil para garantir a produção de alimentos, prática mantida até os meados dos anos cinquenta por todo o mundo, quando surgiu um novo modelo econômico que valorizava principalmente a indústria química e, conseqüentemente, a difusão e fomento de produtos químicos agrícolas (MILANEZ et al., 1986).

No sistema de cultivo convencional (cultivo em solo), existe a possibilidade de serem utilizados diversos tipos de materiais/ produtos como fonte de adubo. Milanez et al. (1986) observaram que diversos tipos de resíduos, seja ele de origem vegetal, animal, urbano e/ou industrial, podem ser fonte de adubo proporcionando o crescimento do vegetal a partir da composição elevada de teores de componentes degradáveis, como o carbono.

No sistema de cultivo do jambu, a agricultura convencional é o principal meio de produção agrícola, sendo poucos os agricultores que utilizam adubação química, pois, o jambu é uma cultura que é resistente a ataques externos (HOMMA et al., 2011). Dessa maneira, caso ocorra ataques de pragas durante o cultivo, o manejo fitossanitário deve ser feito a partir de intervenções pelo homem por métodos de controle biológico, produtos alternativos (GUSMÃO, 2016), por meio de armadilhas ou proteção de redes (ORSINI et al., 2016).

A utilização da agricultura convencional sem uso de defensivos agrícolas pode apresentar vários benefícios, entre elas, ofertar para o consumidor produtos saudáveis sem a presença de contaminantes que podem afetar tanto o consumidor como o produtor; manter a diversidade biológica e preservar as espécies ameaçadas de extinção; estimular a produção de produtos regionais e fazer com que esses possam ser comercializados diretamente entre produtor e consumidor final; incentivo a reciclagem de material orgânico, evitando o uso de materiais de recursos não renováveis para o meio ambiente (BRASIL, 2007a). Outro fator importante da agricultura convencional como a do jambu é que além de melhorar a fertilidade do solo, biodiversidade e outros serviços ecossistêmicos, ela também apresenta potencial em manter e aumentar os rendimentos da produção, por ser uma agricultura que visa preferencialmente não utilizar agentes químicos, como inseticidas (FAO, 2013).

A comercialização desses vegetais convencionais que recebem tratamentos semelhantes ao tratamento do cultivo do jambu, isto é, sem defensivo agrícola, movimentou no mercado internacional em 2015 mais de € 75 bilhões, no qual apresenta um contínuo crescimento em torno de 10 a 30% por ano na maioria dos países e mais de US\$ 5 bilhões por ano no mundo todo (BRASIL, 2017). Em relação ao Brasil, a produção desses vegetais acompanha o crescimento internacional, impulsionado principalmente pela exportação dos seus produtos, crescendo em uma taxa de 30% ao ano. Entretanto, é necessário conhecer a composição química de vegetais que podem sofrer alterações de acordo com as condições em que cultivadas (SUN et al., 2018).

### *2.2.1.1 Propriedades fitoquímicas dos vegetais cultivados em solo*

A produção de vegetais em solo pode estar relacionada com maior concentração de metabólitos secundários. Duas hipóteses são propostas para que este método de produção forneça maior concentração de fitoquímicos, principalmente ácidos orgânicos e compostos fenólicos. Uma hipótese a ser considerada é o impacto de diferentes práticas de fertilização no metabolismo das plantas. Caso os vegetais sejam expostos ao crescimento sem o uso de fertilizantes sintéticos, os vegetais podem ser estimulados a produzirem maiores teores de metabólitos secundários por terem um desenvolvimento adaptado com as condições naturais de crescimento. A segunda hipótese considera que o ambiente estressante para as plantas, como ataques de insetos, ervas daninhas e patógenos, induz algumas respostas no vegetal, fazendo com que estes, sintetizem maior concentração de compostos químicos naturais para sua defesa, como, os compostos fenólicos (WINTER; DAVIS, 2006).

Em uma revisão sobre o conceito de qualidade nutricional, Orsini et al. (2016), avaliaram a concentração de vitamina, antioxidantes e minerais, mostrando que o acúmulo destes compostos pode estar funcionalmente ligado ao estresse abiótico (compostos físicos e químicos de um ambiente) e biótico (efeitos causados por organismos vivos) em que os vegetais são submetidos.

Entretanto, vale ressaltar que as concentrações dos compostos em vegetais podem ser influenciadas por diversos fatores, como condições geográficas do plantio, solo, clima, espécie e/ou cultivar, e o período de colheita em relação à maturação do vegetal (BERNACCHIA; PRETI; VINCI, 2016).

A variedade do jambu e a quantidade de adubação, seja orgânica ou química, aplicada no plantio apresentaram fatores que podem

influenciar nos teores de nutrientes. Em outro estudo comparativo das cultivares Jambuarana e Nazaré, porém cultivadas entre o cultivo orgânico e convencional, foram analisados os teores de compostos fenólicos totais, carotenoides e flavonoides nas folhas e inflorescência das cultivares. A variedade Nazaré apresentou os maiores valores pelo sistema orgânico. Enquanto que a variedade Jambuarana apresentou no sistema convencional os maiores valores de compostos bioativos (BORGES et al., 2015).

Diversos estudos têm demonstrado que a composição de metabólitos primários e secundários dos vegetais depende de diversos fatores, como a prática de manejo de cultivo, características genótípicas e disponibilidade dos nutrientes durante o cultivo (BHATTACHARYA et al., 2017; KAPUSTA-DUCH; LESZCZYŃSKA, 2012; PERTUZATTI et al., 2015; PICCHI et al., 2012). Existem várias técnicas agrícolas que visam o controle da disponibilidade desses nutrientes, entre elas, o cultivo hidropônico, que utiliza quantidade de nutrientes para o crescimento de acordo com a necessidade do vegetal.

A população mundial apresenta uma grande taxa de crescimento, necessitando conseqüentemente do aumento da produção de alimentos. Pelo sistema de cultivo de agricultura convencional estar usando em torno de 40% da terra livre de gelo e aproximadamente 70% da água doce disponível no planeta terra, é necessário utilizar métodos alternativos de cultivo para sanar a necessidade alimentar humana. Dessa forma, o sistema de cultivo hidropônico, pode representar uma importante fonte de produção complementar para suprir a demanda mundial de alimentos (BARBOSA et al., 2015; GOMIERO, 2018). Portanto, é importante investigar a influência na composição nutricional e metabólica dos vegetais pelos sistemas de cultivo, de forma especial, o cultivo hidropônico e o cultivo em solo, já que a literatura carece desses tipos de informações (GOMIERO, 2018).

### 2.2.2 Sistema de cultivo hidropônico

Há informações que sistemas semelhantes ao cultivo hidropônico já eram utilizados a milhares de anos pelos Sumérios, habitantes da antiga Mesopotâmia. Na Babilônia, existiam jardins suspensos construídos baseados no princípio do sistema hidropônico, cultivados com substrato composto essencialmente de areia, terra e limo, e a água cai sobre o sistema suspenso de jardins. Os Chineses, também cultivavam jardins flutuantes com o princípio da tecnologia hidropônica

na dinastia Chou (1027-770 a.C.) e as chinampas (jangadas) astecas que flutuavam em águas pantanosas no México (RODRIGUES, 2002).

Apesar de haver empiricamente um sistema de cultivo hidropônico milenar, o início da ciência hidropônica apresentou os primeiros relatos em 1699 na Inglaterra, quando John Woodward iniciou sem querer essa ciência, pois ele cultivou plantas em água, adicionando diferentes tipos de solos de jardim. Os resultados mostraram que certas substâncias derivadas da terra eram responsáveis pelo crescimento da planta. Na França, De Saussure (em 1804) e Boussingault (de 1851 a 1856), mostraram que alguns elementos derivados do solo e gases atmosféricos induziam o crescimento das plantas. Porém, foram os pesquisadores Sachs (1860) e Knop (1861 à 1865) os responsáveis pelas experiências clássicas reconhecidas como o verdadeiro início da, estes elaboraram soluções sintéticas de nutrientes essenciais para planta em água (HARRIS, 1992).

No Brasil, o cultivo hidropônico comercial surgiu somente por volta de 1990, sendo Shiguero Ueda e Taknor Sekine pioneiros dessa tecnologia no país, onde Shiguero desenvolveu um projeto piloto de cultivo. Em 1991 havia 5 mil pessoas com interesse nessa técnica de cultivo já em caráter comercial, porém, só havia dois produtores comerciais no Brasil (RODRIGUES, 2002).

A definição de hidroponia pode ser considerada como um sistema de cultivo onde as plantas crescem em solução de água com nutrientes químicos, ou pode ser definido como agricultura em que as plantas crescem em ambiente sem solo (SHEIKH, 2006).

Dentro do sistema hidropônico existem diversos métodos de cultivo, e que a escolha vai depender do objetivo do cultivo, porém, todos possuem o mesmo princípio básico, o crescimento na ausência do solo e matéria orgânica (DOUGLAS, 1987).

Os métodos hidropônicos mais usados são o Sistema de Fluxo Laminar de Nutrientes (NFT) utilizando solução nutritiva circulando em canais, tubos ou calhas onde estão as raízes; cultivo em água profunda (DFT), piscina ou *floating*, no qual a solução nutritiva é contida em um reservatório em forma de piscina, formando uma lâmina de 15 a 20 cm; e a aeroponia, onde a água e os nutrientes são aspergidos sobre o sistema radicular das plantas que estão suspensas. Há também o cultivo hidropônico que utiliza substrato como meio sólido para cultivo, como a argila expandida, perlita, fibra de coco, areia e cascalho (sob-irrigação), que utilizam nutrientes a partir de uma solução nutritiva que os irriga (BRASIL, 2000; HARRIS 1992).

Na ciência hidropônica ao eliminar o solo também podem ser reduzidas doenças provenientes do mesmo, além de evitar o crescimento de ervas daninhas, mantendo um controle sobre as exigências nutritivas que a planta apresenta. Na solução com nutrientes disponibilizadas às plantas, são oferecidos os nutrientes ideais e na proporção correta para ter um bom desenvolvimento da planta (SHEIKH, 2006), gerando vegetais com produção mais rápida (OLIVEIRA, 2014; TAFRESHI et al., 2011).

O ambiente controlado na hidroponia apresenta soluções para o cultivo no solo em relação a diversos aspectos, entre eles, a degradação do solo, perda de fertilidade, uso indiscriminado de insumos químicos e o esgotamento dos recursos hídricos, já que o cultivo no solo consome de 10 a 30 vezes mais água do que os produtos cultivados em hidroponia para a mesma área de cultivo (SHEIKH, 2006), além de dispensar rotação de cultura e utilizar menor área para produção e maior produtividade por área. Entretanto, a hidroponia necessita de mão de obra especializada e possui um elevado custo de instalação (RODRIGUES, 2002).

A utilização dos produtos hidropônicos em ambientes controlados aumenta a qualidade, pureza, bioatividade de nutrientes e produção da matéria-prima, além de produzir plantas de alta qualidade sem adulteração acidental por toxinas do solo ou toxinas ambientais, como metais pesados em solos. Em alguns tipos de vegetais, os metabólitos secundários podem apresentar maiores rendimentos, que podem variar de acordo com algumas partes das plantas, como as folhas (HAYDEN, 2006).

No sistema hidropônico o jambu necessita apenas do manejo fitossanitário e monitoramento sobre a solução nutritiva, fazendo correções quando necessário. Esse manejo fitossanitário é necessário para caso ocorra ataque de pragas (GUSMÃO, 2016). Suas condições de cultivo são condições semelhantes do cultivo de alface, inclusive com relação à solução, podendo ser produzido durante todo o ano. Entre uma das vantagens do jambu hidropônico está a possibilidade de várias colheitas, sem necessitar refazer o plantio, e também a facilidade da venda do jambu sem as raízes, que geralmente não possuem utilidades (HOMMA et al., 2011).

Além da facilidade da separação do tecido radicular dos vegetais, que permite uma separação menos invasiva entre a parte radicular e a parte aérea do tecido vegetal em comparação com o cultivo em solo, o controle de biodisponibilidade de nutriente é outra facilidade que está presente nesse sistema agrícola, pois possui um sistema homogêneo na

disponibilidade desses nutrientes, já que as condições de cultivo são controladas (NGUYEN; MCINTURF; MENDOZA-CÓZATL, 2016).

Em relação ao mercado brasileiro de hidroponia, esses vegetais vêm ganhando seu espaço a cada dia, se destacando pelo atrativo de uma melhor ergonomia e produção em pequenos espaços. O Brasil possui uma posição importante no mercado hidropônico internacional, se destacando por ter a maior quantidade de produtores hidropônicos no mundo, em torno de 4 mil (OLIVEIRA, 2016).

Apesar de haver um grande mercado produtor de vegetais hidropônicos, não existem estatísticas de órgãos oficiais brasileiros sobre essa produção gerada, bem como não há lei específica que regulamente o cultivo de hidropônicos, havendo somente a necessidade de registros específicos à prática essenciais, que serve para qualquer tipo de agricultura, tais como, seguir a legislação referente a fertilizantes minerais na solução nutritiva descrita na Instrução Normativa n° 5 de 23 de fevereiro de 2007 do MAPA (BRASIL, 2007b), entre outras normativas aplicáveis a agricultura em geral.

São vários os motivos que levam os produtores a adotarem a tecnologia hidropônica, entre elas, por ser atrativo financeiramente. A perspectiva para a hidroponia é a sua expansão no mundo todo, aliada aos sistemas de controle ambiental e auxílios dos programas especialistas, incentivando novas tecnologias, trazendo benefícios para a saúde do consumidor e do meio ambiente (MUÑOS et al., 2017; RODRIGUES, 2002).

A hidroponia, além do uso comestível, vem ganhando novas vertentes, principalmente com a promoção de um ambiente mais sustentável, onde pesquisas mostraram o efeito desses vegetais na fitorremediação (descontaminação de água) (CAMARENA-RANGEL; VELÁZQUEZ; SANTOS-DÍAZ, 2015; RUAN et al., 2016), no tratamentos de urina para ser descartada no esgoto (YANG et al., 2015) e na biomonitorização ambiental de águas residuais industriais que contêm metais (PARK et al., 2016). Portanto, esse sistema agrícola apresenta grandes benefícios para que sua produção seja valorizada.

### *2.2.2.1 Propriedades fitoquímicas dos vegetais hidropônicos*

A hidroponia, além de apresentar vantagens na produção de vegetais em condições ambientais adversas, pode ser aliada para aumentar o teor dos seus nutrientes e consequentemente melhorar o valor nutricional, como, os metabólitos secundários (PALERMO et al., 2012; SINKOVIČ et al., 2016).

Sinkovič et al. (2016) compararam a influência da aplicação de nutrientes no sistema hidropônico sobre os compostos fenólicos em cinco variedades de folhas de chicória (*Cichorium intybus* L.) em relação ao cultivo controle feito em solo. Observou-se que os maiores teores de compostos fenólicos foram encontrados no sistema hidropônico, nos quais foram influenciados pelos tipos de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) e pela quantidade aplicada (10, 20 e 30 g/L solução). A maior concentração de fenólicos encontrados em ordem decrescente foram os ácidos hidroxibenzóicos, ácidos hidroxicinâmicos, flavonas e flavonóis, respectivamente.

Em outro estudo, a influência de diferentes elicitores (ácido Araquidônico – AR, ácido Salicílico – AS, proteína Harpina – PH, Metil Jasmonato – MJ) foi avaliada no teor de fitoquímico (polifenol, ácido ascórbico, carotenoide, tocoferol, antocianina) e capacidade antioxidante em duas variedades de alface (*Lactuca sativa* var. capitata) cultivadas em sistema hidropônico. O maior conteúdo de fitoquímicos da alface verde foi encontrado em 7 dias antes da colheita. Na alface vermelha, o maior teor de compostos bioativos ocorreu 15 dias antes da colheita. AR, AS e PH foram os elicitores com maior efeito nas propriedades fitoquímicas e a atividade antioxidante aumentou com a adição destes elicitores (MORENO-ESCAMILLA et al., 2017).

O cultivo hidropônico pode também ser uma opção para pessoas que possuem carência de nutrientes provenientes de alimentos poucos e/ou não consumidos. Bito et al. (2013) avaliaram a aplicação de cianocobalamina (vitamina B<sub>12</sub>) durante o cultivo de folhas de alface. A vitamina B<sub>12</sub>, foi encontrada em quantidade satisfatória no vegetal, sendo uma alternativa para pessoas que não consomem produto de origem animal, onde essa vitamina é encontrada. Em outra pesquisa, a alface foi fortificada com iodo e selênio, e tornou-se como fonte de minerais para pessoas que apresentam consumo insuficiente desses minerais (SMOLEŃ; KOWALSKA; SADY, 2014).

Alguns macronutrientes, como proteínas, fibras dietéticas totais, e lipídeos, além do ácido fítico e isoflavonas foram analisados em quatro variedades de sementes de soja cultivadas em sistema hidropônico e no solo. O maior teor de fibra dietética e lipídeos foram encontrados nas sementes hidropônicas. O ácido fítico foi encontrado em maior quantidade nas sementes hidropônicas, devido a maior disponibilidade de fósforo na solução nutritiva. Pelo fato do sistema NFT da hidroponia não induzir estresse nos vegetais, a concentração de isoflavonas nas sementes cultivadas na hidroponia foi reduzida. Entretanto, o maior teor

de genisteína, uma isoflavona, que apresenta maior atividade biológica, foi encontrado nas sementes hidropônicas (PALERMO et al., 2012).

Kimura e Rodriguez-Amaya (2003) avaliaram os teores de carotenoides de alface produzidos na forma hidropônica e convencional durante o inverno. O método convencional apresentou valores significativamente maiores de  $\beta$ -caroteno, luteína, violaxantina e neoxantina do que a alface hidropônica. A menor exposição do vegetal à luz solar e baixas temperaturas pode ter diminuído o teor de carotenoides nos vegetais hidropônicos. A hidroponia pode influenciar diretamente sobre a produção dos carotenoides. Neste tipo de pigmento natural, dois processos fotossintéticos têm efeito adverso na sua produção, o aumento da biossíntese e a fotodegradação, nos quais são afetados principalmente pela exposição à luz solar e as temperaturas. O cultivo hidropônico é coberto por um teto de polietileno que pode possuir efeito controlador sobre a quantidade de luz e a temperatura que o vegetal está exposto, propiciando efeitos benéficos no verão, pois evita a fotodegradação. Porém, no inverno essa cobertura pode diminuir a exposição à luz solar e reduzir a temperatura, fazendo com que a biossíntese de carotenoides não seja estimulada como em campos abertos (KIMURA; RODRIGUEZ-AMAYA, 2003).

Na Tabela 1 podem ser encontrados alguns estudos comparativos que utilizaram vegetais sob dois sistemas de cultivo diferentes - hidropônico e em solo, onde foi analisada a influência do cultivo em seus diversos tipos de teores químicos.

**Tabela 1** - Composição química de vegetais cultivados no sistema hidropônico e convencional.

VEGETAIS	PROPRIEDADES QUÍMICAS INVESTIGADAS	RESULTADOS	REFERÊNCIAS
morangos ( <i>Fragaria</i> <i>ananassa</i> )	× ácido tocoferol; totais; glicose; sólidos solúveis. ascórbico; fenólicos frutose e	ácido ascórbico, tocoferol, fenólicos totais foram significativamente maiores nas amostras hidropônicas, enquanto que o teor de sólidos solúveis, glicose e frutose foram significativamente maiores em amostras convencionais.	Tretz e Omaye (2015a).
framboesas ( <i>Rubus</i> <i>idaeus</i> )	ácido tocoferol; totais; glicose; sólidos solúveis. ascórbico; fenólicos frutose e	sólidos solúveis e glicose foram significativamente maiores em amostras hidropônicas, enquanto que fenólicos totais, ácido ascórbico e frutose foram significativamente maiores nas amostras convencionais. Tocoferol não apresentou diferença significativa entre amostras.	Tretz e Omaye (2015a).
alface var. red lollo antago; waldman's dark green; red romaine anapolis; butterleaf	ácido ascórbico e tocoferóis totais.	somente a variedade butterleaf apresentou valores significativos maiores de tocoferóis no cultivo convencional. Enquanto para o teor de ácido ascórbico, todas as variedades hidropônicas apresentaram teores significativamente	Buchanan e Omaye (2013).

Continua

			maiores de ácido ascórbico, com exceção da variedade Butterleaf, que apesar de ter apresentado maior valor, não foi significativo em relação ao cultivo convencional.	
alface ( <i>Lactuca sativa</i> L.) com 3 genótipos: lollo rosso cv. Evasion; red oak cv. Jamai; butterhead cv. Dagan	ácido compostos totais.	ascórbico; fenólicos	todos os genótipos apresentaram teores maiores de ácido ascórbico na hidroponia, entretanto, os genótipos lollo rosso e red oak foram os que apresentaram diferenças significativas em relação ao cultivo convencional. O sistema hidropônico apresentou maiores teores significativo de fenólicos totais no genótipo lollo rosso enquanto que para os genótipos lollo rosso e red oak, não foi encontrado diferença significativa entre cultivos.	Selma et al. (2013).
cebola ( <i>Allium cepa</i> L.)	flavonol e minerais.		não houve diferença significativa entre minerais e teor de flavonol.	Thompson et al. (2005).
folhas de alface ( <i>Lactuca sativa</i> L.)	nitrito, açúcares livres.	N-amino e	a parte aérea da alface apresentou maior teor significativo de nitrito no	Cometti et al. (2004).

continua

continuação

			cultivo feito em sistema hidropônico. Enquanto aos teores de açúcares e grupos N-aminos, os teores variaram de acordo com a parte do limbo foliar analisado, não apresentando de forma geral diferença significativa entre os sistemas de cultivo.	
alface crespa	carotenoides: lactucaxantina, caroteno, violaxantina, neoxantina.	$\beta$ -luteína, e	o cultivo em solo apresentou valores significativamente maiores de $\beta$ -caroteno, luteína, violaxantina e neoxantina do que a alface hidropônica.	Kimura e Rodriguez-Amaya (2003).
tomate	cálcio e ferro.		os minerais foram encontrados em maior quantidade no tomate hidropônico.	Douglas (1987).
alface Cv. Brunella	pH, acidez total titulável (ATT), sólidos solúveis totais (SST), compostos fenólicos totais (CFT).		não foi verificada diferença significativa entre os sistemas de cultivo para os valores de pH, SST e CFT. Para a ATT a amostra hidropônica apresentou significativamente maior valor em relação ao cultivo em solo.	Fontana et al. (2018)

continua

continuação			
morango ( <i>Fragaria ananassa</i> Duch.) Cv. Camarosa and Candonga	composição mineral (Ca, Mg, K, P, S, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Ba, Mn, Na, Sr, V, Zn), açúcares totais, acidez total.	foram encontradas diferenças significativas entre amostras. Entretanto, os resultados não se apresentaram constante em um determinado sistema de cultivo.	Akhatou e Recamales (2014)
valeriana ( <i>Valeriana officinalis</i> ) var. common.	óleo essencial total.	sistema hidropônico apresentou significativamente maiores valores de óleo essencial do que no sistema convencional.	Tabatabaie et al. (2007)
verbena ( <i>Lippia citriodora</i> ) var. verbena	óleo essencial total.	não apresentou diferença significativa entre sistemas de cultivo.	Tabatabaie et al. (2007)

Fonte: Autor (2019).

De forma geral, além dos vegetais hidropônicos também apresentarem valores nutricionais satisfatórios, eles apresentam propriedades desejáveis para o mercado consumidor, como a qualidade sensorial e ambiental. Entretanto, ainda existe a necessidade de estudos sobre a composição química dos vegetais hidropônicos por ser uma tecnologia que ainda está em crescimento, podendo ser uma opção de cultivo para ambientes onde o solo não possui condições ideais de plantação contribuindo dessa maneira para uma maior produção de alimentos.



### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Localização da área experimental**

Os cultivos hidropônicos e em solo foram realizados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina (CCA/UFSC) (SC), localizado geograficamente a 27°34'58.97" de latitude sul e 48°30'19.59" de longitude oeste na região Leste do Estado de Santa Catarina, com altitude em torno de 14 m. Durante o período experimental de cultivo, a temperatura mínima do ar foi de 10 °C e máxima de 36,5 °C com média de temperatura mínima de 19,2 °C e máxima de 27,7 °C. A umidade do ar variou de 78,1 a 91,5% com valor médio de 58,5%. A média da radiação solar foi de 252,2 (W/m<sup>2</sup>) com valores mínimos e máximos de 69,8 e 366,2 (W/m<sup>2</sup>), respectivamente. Os dados do clima foram fornecidos gentilmente pela Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina por meio do Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina (EPAGRI/CIRAM).

#### **3.2 Germinação das amostras**

As sementes de jambu foram doadas pelo laboratório de Hidroponia (LabHidro) da UFSC, com boas características fitossanitárias, nas quais foram provenientes da cidade de Belém/PA. O espécime foi identificado e tombado no acervo do herbário da EMBRAPA Amazônia Oriental, Belém (PA) sob o registro 196473 (ANEXO A). As mudas para o cultivo hidropônico e convencional foram produzidas em bandejas de polietileno com 84 células, sendo que em cada célula foram depositadas cinco sementes. Após a emissão de duas folhas definitivas, o desbaste foi realizado deixando uma muda por célula com o objetivo de permitir o melhor desenvolvimento e para o maior controle dos resultados das análises de produtividade. Para a semeadura foi utilizado substrato inerte à base de fibra de coco, que foi hidratado nos 15 primeiros dias com água e nos demais dias foram utilizados solução nutritiva (item 3.3) com condutividade elétrica de 1,5 dS/m. O transplântio para os sistemas de cultivo ocorreu como sugerido por Poltronieri, Poltronieri e Muller (1998), quando após 55 dias as mudas apresentaram 6 folhas definitivas.

### **3.3 Solução nutritiva**

A solução nutritiva utilizada durante a germinação das sementes, e no cultivo hidropônico foi baseada na adição de sais, cujas composições dos fertilizantes minerais mistos para hidroponia foram adquiridas a partir de um complexo de minerais DRIPSOL<sup>®</sup>, que apresentava a seguinte composição: 7,5% de nitrogênio, 9% de pentóxido de difósforo, 30% de óxido de potássio, 4% de magnésio, 0,03% de boro, 0,014% de cobre, 0,15% de ferro, 0,05% de manganês, 0,004% de Molibdênio e 0,085% de zinco com base em 1 kg de massa total. Adicionou-se também fertilizante mineral simples DRIPSOL<sup>®</sup> com composição química de 15,5% de nitrogênio, 18,5% de cálcio, e 25% de óxido de cálcio baseado em massa total de 750 g.

### **3.4 Sistemas de cultivo**

#### **3.4.1 Hidroponia**

O cultivo hidropônico ocorreu em ambiente protegido por estufa no LabHidro/UFSC, utilizando o método hidropônico em substrato como observado no apêndice A, tendo como suporte a argila e perlita expandida e casca de arroz com alimentação de solução nutritiva pelo sistema de pavio (tecido Bidim) (item 3.3) e de condutividade elétrica de 1,7 dS/m. Este sistema de cultivo foi disposto em estufa de 10m x 30m com teto em arco e recoberta com plástico destinado para esse fim e nas laterais são utilizadas telas de nylon com altura de 3 metros.

#### **3.4.2 Cultivo em solo**

No sistema de cultivo em solo, as mudas de jambu foram transplantadas com espaçamento de 0,3m x 0,3m em unidade experimental de 4,0m x 1,0m, que possui levantamento com terra preta, onde foram cultivadas no campo experimental com cobertura morta orgânica de folhas como observado no apêndice B.

O cultivo foi realizado a céu aberto, com irrigação duas vezes ao dia, nas primeiras horas da manhã e no final da tarde. A capina foi realizada manualmente, ocorrendo conforme a necessidade apresentada para evitar o crescimento de vegetação daninha e capim.

O solo foi analisado e caracterizado como solo de textura média (32,9% argila, 19,2% areia e 47,9% de silte), pH 5,6 e 4,9% de matéria

orgânica. As demais características químicas do solo estão disponíveis no apêndice C.

### **3.5 Amostragem**

A amostragem foi realizada da mesma forma para ambos os sistemas de cultivo, colhendo aleatoriamente as amostras. A parte aérea do jambu foi colhida quando 1/3 das plantas tinham emitido seus pendões florais, cortando-os a 7 cm do colo do vegetal, como proposto por Souto (2016). As amostras foram levadas imediatamente ao Laboratório de Frutas e Hortaliças para a higienização com lavagem em água corrente e posteriormente com água deionizada. As folhas, inflorescências e caules foram separados e desidratados em estufa de circulação forçada (De Leo<sup>®</sup>, Porto Alegre, Brasil) ( $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durante período de 12 horas para as folhas, e 24 horas para as folhas e caules. As amostras secas foram trituradas e tamisadas em peneira de 16 mesh. As amostras foram armazenadas em ultrafreezer a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  até o momento das análises.

### **3.6 Análises físico-químicas das folhas de jambu**

Para as análises de umidade, pH, acidez total titulável (ATT), nitrato, nitrito e cor foram utilizadas amostras frescas colhidas antes das análises. Para as demais análises foram utilizadas as amostras desidratadas e moídas armazenadas previamente em ultrafreezer a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **3.6.1 Composição química aproximada**

As amostras de folhas de jambu de ambos os sistemas de cultivo foram analisadas quanto ao teor de umidade, em de estufa a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O teor de cinzas foi determinado gravimetricamente em forno mufla a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A determinação do teor de nitrogênio total foi determinada pelo método de Kjeldahl (fator de conversão 6,25) e o teor de lipídeos foi determinado pelo método de Soxhlet. Todas as análises foram realizadas de acordo com as metodologias descritas pela *Association of Official Analytical Chemists*, seguindo os métodos 925.09, 923.03, 920.87 e 920.85, respectivamente (AOAC, 2005).

#### **3.6.2 Determinação dos teores de nitratos e nitritos**

Os teores de nitrito e nitrato foram determinados espectrofotometricamente a 540 nm, de acordo com as metodologias analíticas oficiais previstas na Instrução Normativa n° 20, de 21 de julho de 1999, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1999). Os resultados foram expressos em mg/100 g em base seca.

### 3.6.3 Determinação de macro e microminerais

Os minerais foram analisados pelo laboratório Terra (Goiânia – GO) segundo a metodologia de Malavolta, Vitti e Oliveira (1997). Os elementos K, Ca, Mg, B, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica. Os minerais P e S foram determinados por métodos espectrofotométricos. Os resultados foram expressos em g/kg em base seca.

### 3.6.4 Acidez total titulável (ATT) e potencial hidrogeniônico (pH)

A ATT foi determinada por titulação com NaOH 0,1 mol/L, com auxílio de um pHmetro, sendo os resultados expressos em mg de ácido oxálico/100 g, segundo método 945.08 da AOAC (2005). O pH foi determinado em potenciômetro previamente calibrado com soluções tampão pH 4,0 e 7,0, de acordo com o método 943.15 da AOAC (2005).

### 3.6.5 Determinação dos carotenoides totais e clorofilas

A determinação de carotenoides totais e clorofilas a, b e total foi baseada no método descrito por Ozerol e Titus (1965) e modificado por Lima et al. (2017). As folhas secas (0,1 g) foram misturadas com 10 mL de metanol durante 24 horas a  $4^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$  em ausência de luz. Os pigmentos foram determinados em espectrofotômetro (Hitachi, U-1800, Tóquio, Japão) utilizando absorbâncias de 470, 651 e 664 nm de acordo com as Equações 1, 2, 3 e 4 e os resultados foram expressos em base seca (mg/100 g).

$$\text{Clorofila a } (\mu\text{g/mL}) = 16,5 \text{ Abs}_{664} - 8,34 \text{ Abs}_{651} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Clorofila b } (\mu\text{g/mL}) = 33,8 \text{ Abs}_{651} - 12,5 \text{ Abs}_{664} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Clorofila total } (\mu\text{g/mL}) = 25,5 \text{ Abs}_{651} + \text{Abs}_{664} \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{Carotenoides totais } (\mu\text{g/mL}) = \frac{1000 \text{ Abs}_{470} - 1,62 \text{ Clorofila } a - 104,69 \text{ Clorofila } b}{221}$$

Equação 4

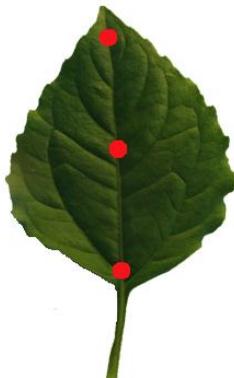
### 3.6.6 Determinação do ácido ascórbico

O teor de ácido ascórbico foi determinado utilizando o método com iodato de potássio, que é baseado na oxidação do ácido ascórbico pelo iodato de potássio, de acordo com método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Os resultados foram expressos em base seca (mg/100 g).

### 3.6.7 Cor instrumental

A determinação da cor instrumental foi baseada de acordo com o método proposto por Lima et al. (2017) com modificações. A cor foi medida em três pontos (dois na extremidade e um no ponto central em relação ao comprimento vertical) da face adaxial (superior) e face abaxial (inferior) da folha, como ilustrado na Figura 3. A análise de cor foi determinada utilizando um colorímetro (Minolta Chroma Meter CR-400, Osaka, Japão), ajustado para operar com iluminante D65 e ângulo de observação de 2 °, previamente calibrado. A escala CIELab foi empregada para calcular os valores dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , onde o parâmetro  $L^*$  representa a luminosidade de preto (0) para branco (100),  $a^*$  representa a variação da coloração da amostra de verde (-) para vermelho (+) e  $b^*$  representa a variação da coloração de azul (-) para amarelo (+). Foram utilizadas 10 plantas para essa análise, sendo que de cada planta, foram coletadas 15 folhas aleatoriamente para a análise de cor.

**Figura 3** - Pontos de análise colorimétrica na folha de jambu



Fonte: Autor (2019).

### **3.7 Análises realizadas nas folhas, caules e inflorescências do jambu**

Foram investigados o perfil metabólico secundário (UPLC-ESI-QToF-MS), Compostos Fenólicos Totais, Flavonoides Totais e Capacidade antioxidante pelos métodos FRAP e ABTS<sup>•+</sup>, das folhas, inflorescências e caule de jambu cultivado em sistema hidropônico e convencional.

#### **3.7.1 Preparação do extrato**

A preparação do extrato foi realizada de acordo com Thomas et al. (2018) com modificações. Foi utilizada amostra desidratada e solução de etanol/água (80:20 v/v) na razão 1:20 (m/v), respectivamente, sendo o extrato colocado em sonicador (Unique, 1650 A, Indaiatuba, Brasil) durante 10 min a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O extrato foi centrifugado (Hermle, Z 200A, Wehingen, Alemanha) a 4000 rpm por 5 min e o sobrenadante foi coletado. Sobre o precipitado, foram adicionados mais 20 mL de etanol 80%, e realizada uma nova extração sob as mesmas condições anteriores de centrifugação. Os sobrenadantes foram combinados para as análises de compostos fenólicos totais, flavonoides totais e atividade antioxidante. Para a análise cromatográfica, o solvente do sobrenadante foi totalmente

rotaevaporado a  $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  e reconstituído com metanol grau HPLC para uma concentração conhecida de  $5\text{ mg/mL}$ , e sequencialmente, filtrado em filtro de seringa PVDF ( $0,22\text{ }\mu\text{m}$ ). Os extratos foram armazenados em congelador a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  até o momento das análises.

### 3.7.2 Determinação dos compostos fenólicos totais (CFT)

O teor de compostos fenólicos das amostras foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu descrito por Singleton e Rossi (1965) com modificações feitas por Arriola et al. (2014). Alíquota de  $1\text{ mL}$  do sobrenadante do extrato foi adicionado em  $4,5\text{ mL}$  de água destilada e  $0,5\text{ mL}$  de reagente de *Folin-Ciocalteu* que foram homogeneizados e deixados em repouso durante 5 minutos. Em seguida, foram adicionados  $4\text{ mL}$  de solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $7,5\%$  (m/v). Após 2 horas, a absorbância foi lida a  $765\text{ nm}$  utilizando espectrofotômetro (Hitachi, U-1800, Tóquio, Japão). A curva de calibração foi construída utilizando ácido gálico ( $y = 15,371x - 0,0369$ ;  $r^2$   $0,999$ ) e os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico por g em base seca (EAG mg/g).

### 3.7.3 Determinação dos Flavonoides Totais (FT)

Os flavonoides totais foram quantificados de acordo com Zhishen, Mengcheng e Jianming (1999) com modificações feitas por Arriola et al. (2014). Foi utilizada uma alíquota de  $500\text{ }\mu\text{L}$  de extrato, adicionada de  $150\text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{NaNO}_2$   $5\%$  (m/v) e deixada em repouso por 5 min. Em seguida, foi adicionada  $150\text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{AlCl}_3$   $10\%$  (m/v) e após 6 min foi adicionado  $1\text{ mL}$  de  $\text{NaOH}$   $1\text{ mol/L}$ . A absorbância do extrato foi lida em  $425\text{ nm}$  em espectrofotômetro (Hitachi, U-1800, Tóquio, Japão). Foi construída uma curva de calibração ( $y = 0,0025x + 0,0082$ ;  $r^2$   $0,999$ ) utilizando rutina e os resultados foram expressos em mg de equivalentes de rutina por g em base seca (ER mg/g).

### 3.7.4 Ensaio das atividades antioxidantes

#### 3.7.4.1 Método de redução do íon Ferro (FRAP - Ferric Reducing Antioxidant Power)

O potencial antioxidante de redução de ferro foi determinado a partir do método descrito por Benzie e Strain (1996) com modificações realizadas por Arriola et al. (2016). O método é baseado na medida direta da habilidade dos antioxidantes (redutores) da amostra em

reduzirem em meio ácido (pH 3,6) o complexo  $\text{Fe}^{3+}$ /tripiridiltiazina (TPTZ) para formar  $\text{Fe}^{2+}$ , de intensa cor azul. Foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  do extrato em 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{FeCl}_3$  (3 mM em 5 mM de ácido cítrico) e incubados a  $37 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Após incubação, foi adicionada uma solução contendo 1,8 mL de TPTZ 1 mM (TPTZ em 50 mM HCl) e, depois de 10 minutos, a absorbância da solução resultante foi medida por espectrofotômetro (Hitachi, U-1800, Tóquio, Japão) a 593 nm. A curva de calibração ( $y = 0,0011x - 0,0547$ ;  $r^2 = 0,997$ ) foi construída utilizando soluções contendo concentrações conhecidas de Trolox (25 – 1000  $\mu\text{M}$ ). O resultado foi expresso em milimol de equivalentes de trolox por g em base seca (mM de ET/g).

#### 3.7.4.2 Método de captura do radical livre $\text{ABTS}^{\bullet+}$

Este método baseia-se na medida da capacidade das amostras em sequestrar o radical  $\text{ABTS}^{\bullet+}$ , de acordo com o método desenvolvido por Re et al. (1999) com modificações feitas por Arriola et al. (2016). Alíquotas de 20  $\mu\text{L}$  do extrato foram adicionadas a 2,0 mL de solução  $\text{ABTS}^{\bullet+}$  diluída (volume igual de solução estoque  $\text{ABTS}^{\bullet+}$  - 7 mmol e persulfato de potássio - 2,45 mmol). A solução (extrato + solução  $\text{ABTS}^{\bullet+}$ ) foi homogeneizada em vortex e mantida em repouso no escuro durante 6 minutos. Logo após, a absorbância da solução foi avaliada a 734 nm em espectrofotômetro (Hitachi, U-1800, Tóquio, Japão), no que foi zerado com etanol 80%. A curva de calibração ( $y = -0,0002x + 0,6133$ ;  $r^2 = 0,998$ ) foi construída utilizando soluções contendo concentrações conhecidas de Trolox (100 – 2000  $\mu\text{M}$ ). Os resultados foram expressos em milimol de equivalentes de trolox por g em base seca (mM ET/g).

#### 3.7.5 Identificação qualitativa do perfil metabólico dos extratos de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen por UPLC-ESI-QToF-MS e MS/MS

As análises UPLC-MS<sup>n</sup> foram realizadas utilizando espectrômetro de massas híbrido Xevo G2-S QToF com fonte de ionização por electrospray (ESI) operando nos modos positivo (ESI+) e negativo (ESI-) e acoplado a um cromatógrafo líquido Waters<sup>®</sup> modelo Acquity UPLC class H (Waters, Manchester, UK), equipado com bomba quaternária e injetor automático. A temperatura do amostrador foi mantida a 15  $^\circ\text{C}$  e os metabólitos foram separados utilizando coluna Hypersil Gold<sup>®</sup> (100  $\times$  2,1 mm, 1,9  $\mu\text{m}$ ) com temperatura de forno a 40

°C e com fase móvel composta por água acidificada com 0,1% ácido fórmico (A) e acetonitrila (B). Foi utilizado um fluxo constante de 0,4 mL/min com gradiente de 0–5 min, 95% (A); 5–10 min 63% (A); 10–12 min 5% (A); 12–12.1 min 95% (A) e mantido por 2 min para acondicionamento da coluna. O volume de injeção foi de 2 µL.

Os espectros de massa foram detectados em faixa de massa de 100 a 1000 Da em um tempo de varredura de 1,0 s. Os parâmetros ESI-MS para o modo positivo foram: voltagem do capilar: 3 kV, voltagem do cone: 40 V, voltagem *source offset*: 80 V, temperatura de dessolvatação: 200 °C, temperatura da fonte: 80 °C, fluxo de gás do cone: 100 L/h, fluxo do gás de dessolvatação 600 L/h e no modo negativo foram os seguintes parâmetros: voltagem do capilar: 3 kV, voltagem do cone: 40 V, voltagem *source offset*: 80 V, temperatura de dessolvatação: 300 °C, temperatura da fonte: 80 °C, fluxo de gás do cone: 30 L/h; fluxo do gás de dessolvatação 600 L/h. A energia de colisão utilizada no MS/MS variou entre 15 e 35 eV. Foi utilizado o padrão leucina encefalina (555,2771 Da) como composto de referência. Os dados obtidos MS/MS foram interpretados utilizando o software *MassLynx V4.1* (Waters®) e foram identificados por comparação dos tempos de retenção, valores de *m/z*, fragmentação e comparados com os dados disponíveis na literatura. Cada amostra foi injetada em três replicatas independentes (n=3) e foram considerados apenas os metabolitos presentes nas 3 replicatas.

### 3.8 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicatas. Foram utilizados a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey considerando um nível de significância de  $p < 0,05$ , sendo os resultados expressos pela média  $\pm$  desvio padrão. Os parâmetros estudados (CFT, FT, FRAP, ABTS•<sup>+</sup>) foram correlacionados pelo coeficiente de correlação de Pearson (*r*). Os dados das análises estatísticas foram calculados utilizando o software STATISTICA, versão 13.3, (StatSoft, Palo Alto, CA, USA; 2017).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises físico-químicas das folhas de jambu

#### 4.1.1 Composição química aproximada

As amostras de folhas dos diferentes sistemas de cultivo apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) em relação aos teores de proteínas, lipídeos e cinzas, como pode ser observado na Tabela 2. Na literatura, não há relato disponível sobre comparação entre amostras da espécie *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivada entre sistema de cultivo hidropônico e convencional na região Sul do Brasil.

**Tabela 2** - Composição química aproximada de folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.

Composição	Sistema de cultivo	
	Convencional	Hidropônico
Umidade (g/100 g)	87,18 ± 0,23 <sup>a</sup>	82,16 ± 0,81 <sup>a</sup>
Proteínas (g/100 g)	2,02 ± 0,28 <sup>b</sup>	3,52 ± 0,53 <sup>a</sup>
Lipídeos (g/100 g)	0,25 ± 0,04 <sup>b</sup>	0,36 ± 0,01 <sup>a</sup>
Cinzas (g/100 g)	1,63 ± 0,11 <sup>a</sup>	2,27 ± 0,12 <sup>b</sup>

Resultados apresentados como média ± Desvio Padrão em base fresca, n = 3;

As médias seguidas por letras diferentes na mesma linha são diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey HSD.

Pires (2016) investigou algumas características físico-químicas da matéria integral (folha, inflorescência e caule) da espécie *Spilanthes oleracea* hidropônica e convencional cultivadas na região norte do Brasil, porém, não disponibilizou informações sobre detalhes do sistema de plantação, nem da parte anatômica da *S. oleracea* que foi analisada, o que dificulta a comparação entre os resultados. Entretanto, neste estudo, Pires (2016) também encontrou valores altos de umidade (90,78 g/100 g para cultivo convencional e 90,84 g/100 g para cultivo hidropônico) não havendo diferença significativa entre o teor de umidade das amostras dos dois sistemas de cultivo.

O teor de proteínas foi significativamente ( $p < 0,05$ ) maior nas folhas de jambu hidropônico. Isto pode ter ocorrido, pois esse sistema de cultivo apresentou maior teor de minerais (item 4.3) na solução nutritiva do que o encontrado no solo (APÊNDICE C). De acordo com Sardar et

al. (2017) e Vajari, Moghadam e Eshghi (2018), a composição química do substrato de cultivo pode influenciar diretamente no teor de proteínas do vegetal sendo que maiores níveis de minerais, como nitrogênio, zinco e boro e bases nitrogenadas no sistema de cultivo, podem estar relacionados com maiores quantidades de proteínas. O mesmo comportamento também foi observado por Pires (2016) que encontrou para as amostras de *S. Oleracea* hidropônica o teor de 3,45 g/100 g e 2,50 g/100 g nas amostras do cultivo convencional.

Da mesma forma como os minerais do sistema de cultivo podem influenciar na concentração de proteínas, pode também influenciar no teor de cinzas das folhas (SOFOULAKI et al., 2018). Sendo assim, o sistema hidropônico apresentou significativamente ( $p < 0,05$ ) maior valor de cinzas, do que as folhas do sistema de cultivo convencional. Estes resultados foram diferentes dos obtidos por Pires (2016), que não observou diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os teores de cinzas das amostras cultivadas em sistema hidropônico e convencional (1,36 e 1,35 g/100 g de amostra fresca, respectivamente). Aguiar et al. (2014) também investigaram o teor de cinzas da matéria integral (folha, inflorescência e caule) da espécie *Spilanthus oleracea* L. convencional cultivada na região norte do país (Manaus - AM), e encontraram valores semelhantes ao deste estudo, 1,41 g/100 g matéria fresca.

Os lipídeos foram os nutrientes encontrados em menor quantidade nas folhas de jambu, com maior teor ( $p < 0,05$ ) no cultivo hidropônico do que no convencional. Novamente, os valores encontrados para as folhas de cultivo convencional foram iguais aos encontrados no estudo de Aguiar et al. (2014), 0,25 g/100 g na amostra integral de jambu. Já Pires (2016) encontrou valores superiores aos encontrados neste estudo, 0,39 e 0,43 g/100 g, na amostra convencional e hidropônica, respectivamente. Os resultados obtidos no presente estudo estão de acordo com o reportado na literatura para vegetais folhosos, que geralmente apresentam baixos teores de lipídeos, variando entre 0,1 e 3,8% (PEREIRA; SINCLAIR, 2001). De acordo com Cros, Martínez-Sánchez e Franco (2007) e Petropoulos et al. (2016), a variação do teor de lipídeos do vegetal pode ser influenciada pelos tipos e quantidades de nutrientes disponíveis para o crescimento do vegetal em cada sistema de cultivo, influenciando em um maior desenvolvimento (densidade) foliar, e conseqüentemente, afetando a composição nutricional lipídica.

#### 4.1.2 Teores de nitratos e nitritos

Os vegetais folhosos que pertencentes à família botânica Asteraceae, apresentam tendência para acumular mais  $\text{NO}_3^-$  nas folhas do que em outras partes do vegetal (COLLA et al., 2018). Para a análise de nitrito, o limite mínimo para quantificação espectrofotométrica não foi atingindo, considerando dessa forma, a presença ou não de elementos traços de nitritos. Para a análise de nitrato, os menores teores foram encontrados nas folhas de jambu de cultivo convencional (13,93 mg/100 g em base seca), o que pode estar relacionado a menores níveis de nitrogênio disponíveis para o crescimento (quando se compara o teor de nitrogênio da solução nutritiva (item 3.3) e a composição química do solo (APÊNDICE C)), bem como com a maior incidência de radiação solar, já que a concentração de  $\text{NO}_3^-$  é diretamente proporcional aos níveis disponíveis de nitrogênio e a baixa luminosidade (COLLA et al., 2018). O elevado teor de  $\text{NO}_3^-$  das folhas cultivadas no sistema hidropônico (740,87 mg/100 g em base seca) está de acordo com a literatura (COLLA et al., 2018).

Há diversos fatores que podem influenciar no acúmulo de altas quantidades de  $\text{NO}_3^-$  no vegetal, por exemplo, a absorção de  $\text{NO}_3^-$  encontrado no sistema de cultivo. Por outro lado, também existem fatores que podem influenciar na diminuição da absorção de  $\text{NO}_3^-$ , entre eles, o horário da colheita e condições ambientais de cultivo.

No Brasil não há legislação para níveis máximos de  $\text{NO}_3^-$  presente em materiais vegetais, porém, a União Européia estabelece níveis de ingestão diária aceitável de 3,7 mg  $\text{NO}_3^-$ /kg de peso corporal por dia (COLLA et al., 2018). Para a análise de nitrito, o limite mínimo para quantificação espectrofotométrica não foi atingindo, considerando dessa forma, a presença ou não de elementos traços de nitritos.

#### 4.1.3 Teores de macro e microminerais

As concentrações dos minerais presentes nas folhas cultivadas em sistema convencional e hidropônico estão apresentadas na Tabela 3. O potássio foi o elemento encontrado em maior concentração para ambos os cultivos, seguido do cálcio, magnésio, fósforo e enxofre, tanto para as folhas cultivadas em sistema convencional quanto hidropônico. Foi observada diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para os teores de K, Ca, Mg, P e S das folhas nos diferentes sistemas de cultivos, sendo que as folhas do cultivo hidropônico apresentaram maiores teores de potássio, cálcio e enxofre, as folhas do cultivo convencional apresentaram maiores teores de magnésio e fósforo. Também foi observada diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os teores dos microminerais entre os diferentes sistemas de

cultivo. Os minerais manganês e ferro foram encontrados em maiores quantidades nas amostras hidropônicas, enquanto que no sistema convencional os elementos zinco e cobre, tiveram prevalência no cultivo.

Os teores de potássio, cálcio e magnésio foram menores que os encontrados por Neves et al. (2019) em folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas em solo e adquiridas em uma feira livre na cidade de Belém (PA), que apresentaram valores de 58,33 g/kg, 25,51 g/kg e 7,34 g/kg de potássio, cálcio e magnésio, respectivamente. Enquanto para os minerais fósforo e enxofre, Borges (2009) analisando as folhas e inflorescência do jambu (*Acmella ciliata* Kunth) cultivado em solo na região sudeste do Brasil (São Manuel – SP), encontrou valores superiores em relação às amostras hidropônicas e convencionais desse trabalho para o elemento fósforo (7,50 g/kg), sendo o valor de enxofre (3,40 g/kg) superior somente à amostra do cultivo convencional.

**Tabela 3** - Macro e microminerais presentes nas folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC e dados de minerais de jambu reportados na literatura.

Minerais (g/Kg)		Sistema de cultivo		Literatura*
		Convencional	Hidropônico	
Macro	Potássio (K)	30,40 ± 1,23 <sup>b</sup>	38,00 ± 0,99 <sup>a</sup>	58,33 <sup>1</sup>
	Cálcio (Ca)	16,40 ± 0,78 <sup>b</sup>	17,60 ± 1,14 <sup>a</sup>	25,51 <sup>1</sup>
	Magnésio (Mg)	6,30 ± 0,03 <sup>a</sup>	5,10 ± 0,1 <sup>b</sup>	7,34 <sup>1</sup>
	Fósforo (P)	5,40 ± 0,70 <sup>a</sup>	3,40 ± 0,08 <sup>b</sup>	7,50 <sup>2</sup>
	Enxofre (S)	1,0 ± 0,01 <sup>b</sup>	4,50 ± 0,07 <sup>a</sup>	3,40 <sup>2</sup>
Micro	Ferro (Fe)	0,17 ± 0,05 <sup>b</sup>	0,20 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,19 <sup>1</sup>
	Manganês (Mn)	0,09 ± 0,07 <sup>b</sup>	0,15 ± 0,05 <sup>a</sup>	0,10 <sup>1</sup>
	Zinco (Zn)	0,07 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,05 ± 0,07 <sup>b</sup>	0,93 <sup>1</sup>
	Cobre (Cu)	0,04 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,01 ± 0,09 <sup>b</sup>	0,02 <sup>1</sup>

Resultados apresentados como média ± Desvio Padrão em base seca, n = 3;

As médias seguidas por letras diferentes na mesma linha são diferenças significativas (p < 0,05) pelo teste de Tukey HSD;

\*Resultados expressos em base seca;

<sup>1</sup>Neves et al. (2018) - folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas em solo no estado do Pará;

<sup>2</sup>Borges (2009) - folhas e inflorescência de *Acmella ciliata* Kunth cultivado em solo no estado de São Paulo).

Em relação aos microelementos, o ferro e o manganês apresentaram a maior concentração no sistema de cultivo convencional e hidropônico, enquanto que o zinco e cobre foram encontrados em menor concentração. Neves et al. (2019) encontraram em folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivada em solo, valores superiores de ferro (0,19 g/kg), zinco (0,93 g/kg) e manganês (0,10 g/kg) quando comparado com ambos os cultivos estudados neste trabalho. Entretanto, quando comparado com o sistema de cultivo convencional, a concentração de cobre (0,02 g/kg) foi inferior apenas para amostras convencionais.

De acordo com Mampholo et al. (2018) e Schulz et al. (2015), a diferença entre as condições de cultivo como, por exemplo, os diferentes teores de minerais disponíveis para o crescimento do vegetal, pode influenciar a concentração final de macro e micro minerais encontrados nos vegetais.

Diferenças entre sistemas de cultivo em solo e sem solo ainda não são exploradas vastamente na literatura. Entretanto, os valores encontrados para os minerais nesse trabalho estão de forma consoante ao conhecimento geral sobre cultivos, como pode ser observado a partir do mineral potássio, onde a literatura apresenta que é o mineral que geralmente se apresenta em maior concentração nos vegetais. Outra definição importante na compreensão da composição de minerais, por exemplo, o teor de cálcio, é a relação da concentração de minerais no vegetal com as condições hídricas das plantas, uma vez que a disponibilidade de água no cultivo em solo e sistema sem solo é fator limitante para a absorção do cálcio pelo vegetal (LÓPEZ et al., 2013).

#### 4.1.4 Acidez total titulável (ATT) e potencial hidrogeniônico

Foi observada diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os resultados de pH e ATT para as folhas cultivadas nos diferentes sistemas, sendo que os valores para o cultivo hidropônico foi de  $6,25 \pm 0,03$  e  $0,17 \pm 0,03\%$  e para o sistema convencional de  $6,30 \pm 0,01$  e  $0,20 \pm 0,00\%$ , para pH e acidez total titulável, respectivamente. Pires (2016) encontrou na *S. oleracea* maiores valores de acidez em amostras hidropônicas (0,31% ácido oxálico) do que em amostras de cultivo convencional (0,26% ácido oxálico). Em relação ao pH, o mesmo autor observou comportamento semelhante a este trabalho, onde os maiores valores foram encontrados no sistema convencional com valor de pH de 6,10, enquanto que para o cultivo hidropônico o valor foi de 6,23.

Provavelmente devido o sistema hidropônico possuir um desenvolvimento/rendimento mais elevado que no sistema convencional (AIRES, 2018; DU TOIT; LABUSCHAGNE, 2007; LI et al., 2018; TREFTZ; OMAYE, 2015b), menores serão os valores de acidez nesse sistema quando comparados com o cultivo convencional, já que o teor ácido diminui de acordo com o desenvolvimento do vegetal, devido a degradação dos ácidos orgânicos (MÉNAGER; JOST; AUBERT, 2004). Dessa forma, o tecido vegetal do jambu quando cultivado pelo sistema convencional apresentou significativamente ( $p < 0,05$ ) valores de pH mais elevados do que no sistema hidropônico.

#### 4.1.5 Teores de carotenoides totais e clorofilas

Os teores de carotenoides totais, clorofilas *a*, *b* e total de folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivada em sistema convencional e hidropônico estão apresentados na Tabela 4. Os teores de carotenoides encontrados nesse trabalho foram inferiores ao reportado por Silva (2015), que encontrou na amostra integral (caule, folha e inflorescências) do jambu (*Spilanthes oleracea* Linn.) cultivado na região sudeste do país (Viçosa – MG) teor de 2,01 mg/100 g em amostra fresca. Já nesse estudo, foram encontrados no sistema convencional teor de carotenoides de  $1,01 \pm 0,25$  mg/100 g enquanto que no cultivo hidropônico foi de  $0,6 \pm 0,2$  mg/100 g, ambos expressos em base seca, não apresentando diferença significativa entre amostras ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 4** – Teores totais de carotenoides, clorofilas *a*, *b* e total presente nas folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.

Determinação	Sistema de cultivo	
	Convencional	Hidropônico
Carotenoides (mg/100 g)	$1,01 \pm 0,06^a$	$0,60 \pm 0,02^a$
Clorofila a (mg/100 g)	$14,33 \pm 0,75^a$	$12,94 \pm 0,20^b$
Clorofila b (mg/100 g)	$11,30 \pm 0,12^b$	$13,84 \pm 0,51^a$
Clorofila total (mg/100 g)	$25,63 \pm 0,86^b$	$26,77 \pm 0,70^a$

Resultados expressos em base seca;

Resultados apresentados como média  $\pm$  Desvio Padrão,  $n = 3$ ;

As médias seguidas por letras diferentes na mesma linha são diferentes significativamente ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey HSD.

Comportamento semelhante a este trabalho foi encontrado por Kimura e Rodriguez-Amaya (2003), que analisaram a influência do cultivo hidropônico e convencional sobre a composição de carotenoides de folhas de alface e observaram maiores valores de carotenoides nas folhas cultivadas em solo. Na literatura são apresentados diversos fatores que podem influenciar a produção de carotenoides na forma geral, como por exemplo, o sistema de cultivo, condições ambientais, radiação solar e temperatura (ROSSI et al., 2008; LAHOZ et al., 2016; KIMURA; RODRIGUEZ-AMAYA, 2003). No sistema hidropônico, a concentração de minerais da solução nutritiva, o tipo de substrato e o efeito de retenção da luz solar pela estrutura da estufa podem influenciar a produção desses compostos (ASADUZZAMAN et al., 2013; KIMURA; RODRIGUEZ-AMAYA, 2003). Já no sistema convencional, um dos principais fatores que influencia, é a condição do solo no qual o vegetal está crescendo. Portanto, o entendimento da influência de ambos os sistemas de cultivos (hidropônico e convencional) na produção de carotenoides se torna limitada, devido haver muitas informações na literatura que divergem enquanto a produção metabólica desses pigmentos em diferentes sistemas de cultivo (LAHOZ et al., 2016).

Outro pigmento presente no jambu é a clorofila e sua maior produção pode estar relacionada diretamente com a maior área foliar do vegetal e a menor intensidade luminosa recebida (XIE; YU; CHENG, 2018; ZHENG; LABEKE, 2018), características estas observadas no sistema hidropônico. Essas afirmações corroboram com os resultados encontrados neste estudo, onde as folhas cultivadas no sistema hidropônico apresentaram maiores teores ( $p < 0,05$ ) totais de clorofila. Outros estudos também afirmam que a produção desses pigmentos pode ser influenciada pela presença de minerais, como fósforo, potássio e bases nitrogenadas (LIU et al., 2010; ROCA et al., 2018).

Em relação às clorofilas *a* e *b*, o sistema convencional apresentou maiores níveis de clorofila *a* do que no cultivo hidropônico, enquanto que o sistema hidropônico apresentou maiores níveis de clorofilas *b* em relação ao cultivo convencional. Os teores de clorofila *a* e *b* podem variar em uma proporção de 3:1 ou 1:1, sendo que essa variação vai depender da espécie e do ambiente de cultivo (ROCA; CHEN; PÉREZ-GÁLVEZ, 2016; YILMAZ; GÖKMEN, 2016). Silva (2015) analisou a amostra integral (caule, folha e inflorescências) do jambu (*Spilanthes oleracea* Linn.) cultivado na região sudeste do país (Viçosa – MG) e observou valores menores do que o encontrado neste trabalho, 6,41 mg/100 g e 2,02 mg/100 g de clorofila *a* e *b*, respectivamente. Essa diferença observada no teor de clorofila pode ocorrer devido a diversos

fatores, tais como, época de cultivo, tipo da cultivar, estágio de maturação, além dos diferentes métodos de extração (YILMAZ; GÖKMEN, 2016).

#### 4.1.6 Teores de ácido ascórbico

O teor de ácido ascórbico pode ser influenciado por diversos fatores, como, condições do meio ambiente, o sistema de cultivo e a própria variedade do vegetal (MARTÍ et al., 2018). Neste trabalho, o sistema convencional apresentou maiores valores significativos ( $p < 0,05$ ) de ácido ascórbico ( $40,81 \pm 0,34$  mg/100 g) em relação ao sistema hidropônico ( $24,09 \pm 1,03$  mg/100 g), o que pode estar relacionado a maior exposição do vegetal convencional à radiação solar, melhorando o conteúdo dessa vitamina (MARTÍ et al., 2018). O menor valor de ácido ascórbico encontrado nas folhas cultivadas no sistema hidropônico pode ter sido influenciado pelo estresse da temperatura, já que este sistema ocorreu em temperaturas levemente mais altas de que no sistema convencional, devido ao cultivo ter sido realizado dentro de uma estufa (MARTÍ et al., 2018). Resultados semelhantes foram reportados por Pires (2016) que observou maior teor de ácido ascórbico no jambu (*S. oleracea*) de cultivo convencional, quando comparado com o cultivo hidropônico, 49,03 mg/100 g e 28,50 mg/100 g, respectivamente.

#### 4.1.7 Cor instrumental

Para todos os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foi observado diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os sistemas de cultivo, tanto para a parte adaxial (superior), como para a parte abaxial (inferior) da lamina foliar como observado na Tabela 5.

**Tabela 5** - Parâmetros de Luminosidade ( $L^*$ ) e cromaticidade ( $a^*$  e  $b^*$ ) em folhas de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivadas durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.

Superfície da folha	Parâmetros	Sistema de cultivo	
		Convencional	Hidropônico
Adaxial	$L^*$	$43,72 \pm 1,83^a$	$37,04 \pm 2,39^b$
	$a^*$	$-16,31 \pm 0,91^a$	$-12,24 \pm 1,92^b$
	$b^*$	$27,54 \pm 1,91^a$	$17,66 \pm 3,24^b$
Abaxial	$L^*$	$54,30 \pm 1,02^a$	$50,00 \pm 1,44^b$
	$a^*$	$-14,00 \pm 0,45^a$	$-12,76 \pm 0,77^b$
	$b^*$	$24,68 \pm 1,22^a$	$19,79 \pm 1,28^b$

Resultados apresentados como média  $\pm$  Desvio Padrão;

As médias seguidas por letras diferentes na mesma linha são diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey HSD.

O parâmetro  $L^*$  foi maior tanto na parte adaxial quanto na face abaxial das folhas de cultivo convencional, indicando dessa maneira, que as folhas cultivadas em solo apresentaram maior luminosidade. No parâmetro  $a^*$ , as folhas cultivadas em solo apresentaram maior tendência para a cor verde do que as folhas cultivadas em sistema hidropônico. Já em relação ao parâmetro  $b^*$ , as folhas hidropônicas apresentaram maior tendência para a cor amarela do que as cultivadas em solo. De acordo com Conesa et al. (2019), tanto o parâmetro  $L^*$  como a tendência de cores do vegetal (parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ ), podem estar ligados diretamente à intensidade luminosa no qual o vegetal está exposto, como pode ser observado tanto na parte adaxial (superior) das folhas como no cultivo convencional onde estão mais expostos a luminosidade solar e possuíram maiores valores de luminosidade  $L^*$ , assim como o maior valor de  $b^*$  esteve diretamente ligado com o maior teor de carotenoides desse trabalho.

## 4.2 Análises realizadas nas folhas, caules e inflorescências do jambu

### 4.2.1 Teores de Compostos Fenólicos Totais (CFT) e Flavonoides Totais (FT)

Os compostos fenólicos, incluindo a sua classe dos flavonoides, são importantes metabólitos vegetais que possuem potencial bioativo para o organismo humano, auxiliando nas propriedades promotoras de

saúde e atuando contra as substâncias dos radicais livres. Em geral, a biossíntese desses metabólitos é influenciada por fatores bióticos e abióticos do meio ambiente (MARTINS; BARROS; FERREIRA, 2016; M'RABET et al., 2017). No presente estudo, os CFT e os FT apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as partes da planta sob o mesmo sistema de cultivo (Tabela 6). Os maiores valores de CFT e FT foram encontrados nas folhas, enquanto os menores valores foram observados nos caules. Embora existam poucos dados na literatura sobre o teor de compostos fenólicos em de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, os resultados desse trabalho foram semelhantes aos relatados por Abeysiri et al. (2013), que investigaram os CFT em folhas, inflorescências e caules cultivados em solo e obtiveram valores variando de 7,59 (folha) a 1,65 (caule) mg EAG/g b.s.

Além disso, o sistema de cultivo no solo forneceu valores significativamente maiores ( $p < 0,05$ ) de CFT e FT do que o sistema hidropônico, com exceção das inflorescências hidropônicas, que apresentaram maiores valores de CFT do que as inflorescências cultivadas em solo. Resultados diferentes foram obtidos por Abeysinghe; Wijerathne; Darmadasa (2014), que investigaram os CFT e FT em folhas de *A. oleraceae* cultivadas em cultivo hidropônico e convencional no Sri Lanka (Ásia), e observaram maiores valores para o sistema hidropônico. Os diferentes valores observados podem ser explicados pelo uso de diferentes solventes (ROMERO-DÍEZ et al., 2018) usados na extração de CFT e FT e as diferentes origens geográficas do cultivo (amostras cultivadas no Sri Lanka) (YUN et al., 2018).

**Tabela 6** – Teores de compostos fenólicos totais e flavonoides totais em folhas, caules e inflorescências de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.

Sistema de cultivo	Partes anatômicas	CFT (mg EAG/g b.s.)	FT (mg ER/g b.s.)
Convencional	Folha	3,19 ± 0,16 <sup>aA</sup>	11,45 ± 0,27 <sup>aA</sup>
	Inflorescência	1,98 ± 0,00 <sup>bB</sup>	5,91 ± 0,25 <sup>bD</sup>
	Caule	1,37 ± 0,07 <sup>cD</sup>	3,80 ± 0,02 <sup>cE</sup>
Hidropônico	Folha	1,95 ± 0,01 <sup>aB</sup>	9,10 ± 0,27 <sup>aB</sup>
	Inflorescência	1,70 ± 0,03 <sup>bC</sup>	7,98 ± 0,05 <sup>bC</sup>
	Caule	0,71 ± 0,02 <sup>cE</sup>	3,38 ± 0,04 <sup>cF</sup>

CFT: Compostos Fenólicos Totais;

FT: Flavonoides Totais

EAG: Equivalente de Ácido Gálico;

ER: Equivalente Rutina;

Resultados apresentados como média ± Desvio Padrão, n = 3;

b.s.: base seca;

Diferentes letras minúsculas sobrescritas na mesma coluna e no mesmo sistema de cultivo indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre diferentes partes do vegetal;

Diferentes letras maiúsculas sobrescritas na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre folha, inflorescência e caule de ambos os sistemas de cultivo.

Os CFT e FT podem estar diretamente relacionados à exposição da planta à luz solar e temperatura de cultivo. Assim, vegetais cultivados em estufa tendem a produzir menor teor metabólico do que plantas cultivadas em campo aberto, pois recebem menor incidência de radiação UV e geralmente apresentam condições de temperaturas elevadas dentro da estufa (PÉREZ-LÓPEZ et al., 2015; PETROPOULOS et al., 2018; SYTAR et al., 2018). Da mesma forma, a concentração minerais presentes na solução nutritiva para o crescimento do vegetal no sistema hidropônico podem afetar a produção de maiores ou menores CFT e FT sob os vegetais cultivados nesse sistema (CHATZIGIANNI et al., 2018; PETROPOULOS et al., 2018). Assim, a produção de metabólitos de plantas pode estar relacionada a vários mecanismos intrínsecos e/ou extrínsecos da planta.

Como observação geral, os métodos colorimétricos para os ensaios de CFT e FT podem ser usados como ferramentas de estimativa química rápida (GRANATO et al., 2018). No entanto, a técnica cromatográfica (UPLC-ESI-QToF/MS-MS) pode ser utilizada para melhor compreender e identificar os (poli) fenóis presente nas matrizes vegetais deste estudo.

#### 4.2.2 Atividades antioxidantes (FRAP e ABTS<sup>•+</sup>)

A capacidade antioxidante (ABTS<sup>•+</sup> e FRAP) apresentou comportamento semelhante aos CFT e FT. Para ambos os sistemas de cultivo os valores diminuíram na seguinte ordem: folhas > inflorescências > caules ( $p < 0,05$ ) (Tabela 7). Para ambos os métodos de antioxidantes, os maiores valores foram encontrados nas amostras cultivadas de forma convencional, com exceção das inflorescências e folhas hidropônicas que apresentaram valores maiores pelo método FRAP. O mesmo comportamento pelo método FRAP foi observado por Abeysinghe, Wijerathne e Dharmadasa (2014) ao analisar folhas de *Acmella oleracea* cultivadas em sistema hidropônico e convencional, que observaram maior valor da capacidade antioxidante pelo método FRAP para as folhas hidropônicas.

**Tabela 7** - Capacidade antioxidante (poder redutor férrico (FRAP) e captura do radical ABTS•<sup>+</sup>) totais em folhas, caules e inflorescência de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.

Sistema de cultivo	Partes anatômicas	Capacidade antioxidante (mM ET/g b.s.)	
		ABTS• <sup>+</sup>	FRAP
Convencional	Folha	23,43 ± 1,42 <sup>aA</sup>	9,43 ± 0,24 <sup>aB</sup>
	Inflorescência	14,17 ± 0,70 <sup>bC</sup>	6,35 ± 0,13 <sup>bC</sup>
	Caule	10,85 ± 0,35 <sup>cD</sup>	4,72 ± 0,04 <sup>cD</sup>
Hidropônico	Folha	16,46 ± 1,21 <sup>aB</sup>	10,77 ± 0,28 <sup>aA</sup>
	Inflorescência	13,69 ± 0,24 <sup>bC</sup>	9,91 ± 0,42 <sup>bB</sup>
	Caule	4,96 ± 0,16 <sup>cE</sup>	3,97 ± 0,10 <sup>cE</sup>

ET: Equivalente Trolox;

Resultados apresentados como média ± Desvio Padrão, n = 3;

b.s.: base seca

Diferentes letras minúsculas sobrescritas na mesma coluna e no mesmo sistema de cultivo indicam diferenças significativas (p <0,05) entre diferentes partes do vegetal;

Diferentes letras maiúsculas sobrescritas na mesma coluna indicam diferenças significativas (p <0,05) entre folha, inflorescência e caule de ambos os sistemas de cultivo.

Os resultados dos ensaios FRAP e ABTS<sup>•+</sup> indicaram que as folhas apresentaram maior capacidade antioxidante. As folhas de jambu contêm mais compostos antioxidantes do que outras partes da planta, como fenólicos, flavonoides, como observado na triagem realizada neste trabalho. Provavelmente, devido a um sinergismo entre esses componentes fitoquímicos, a capacidade antioxidante é maior nas folhas (SAHEBI et al., 2017). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Abeysiri et al. (2013) que avaliaram a atividade antioxidante pelo método FRAP na espécie *Acmella oleraceae* Murr. cultivada em solo no Sri Lanka (Ásia) e observaram valores mais elevados de poder redutor de FRAP na ordem crescente de caules, inflorescências e folhas, respectivamente.

Quando comparados os dois sistemas de cultivo, as amostras do sistema de cultivo convencional apresentaram maiores valores de capacidade antioxidante. Em geral, vegetais cultivados em ambientes estressantes, como por exemplo, no solo, são mais suscetíveis a patógenos e outros estresses ambientais bióticos e/ou abióticos. Assim, o vegetal pode produzir maiores quantidades de metabólitos antioxidantes para sua defesa (ASTANEH et al. 2018; WINTER; DAVIS, 2006). Da mesma forma, a diferença na produção de metabólitos em diferentes partes da planta pode ser atribuída ao papel ecológico que cada parte vegetal desempenha nas plantas, por exemplo, na promoção da defesa do vegetal, ou também, pode estar relacionada à via de regulação da composição bioquímica dos tecidos do vegetal e, conseqüentemente, diferentes níveis de substâncias antioxidantes serão sintetizadas (BERARDI et al., 2016).

O teor de compostos fenólicos totais e flavonoides totais apresentaram elevada correlação com as propriedades antioxidantes ABTS<sup>•+</sup> e FRAP como apresentado na Tabela 8. Os resultados indicam que o teor de CFT e FT apresentaram correlação ligeiramente maior para atividade sequestradora de ABTS<sup>•+</sup> do que a capacidade de redução de íons férricos para ambas as amostras do sistema de cultivo, provavelmente devido à presença de alguns compostos fenólicos e flavonóides específicos que reagiram melhor na desativação do radical ABTS<sup>•+</sup> ou devido a capacidade destes compostos antioxidantes em transferir átomos de hidrogênio e/ou elétrons através de diferentes mecanismos (BANNOUR et al., 2017).

**Tabela 8** – Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre Compostos Fenólicos Totais (TPC), Flavonoides Totais (FT) e capacidade antioxidante (FRAP e ABTS<sup>•+</sup>) de *Acmella oleracea* (L.) R.K.. Jansen cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.

Parâmetros	Sistema de cultivo	
	Convencional	Hidropônico
TPC vs ABTS <sup>•+</sup>	0.997 p < 0.05	0.999 p < 0.05
TPC vs FRAP	1.000 p < 0.01	0.997 p < 0.05
FT vs ABTS <sup>•+</sup>	1,000 p < 0.01	0.999 p < 0.05
FT vs FRAP	0.997 p < 0.05	0.998 p < 0.05

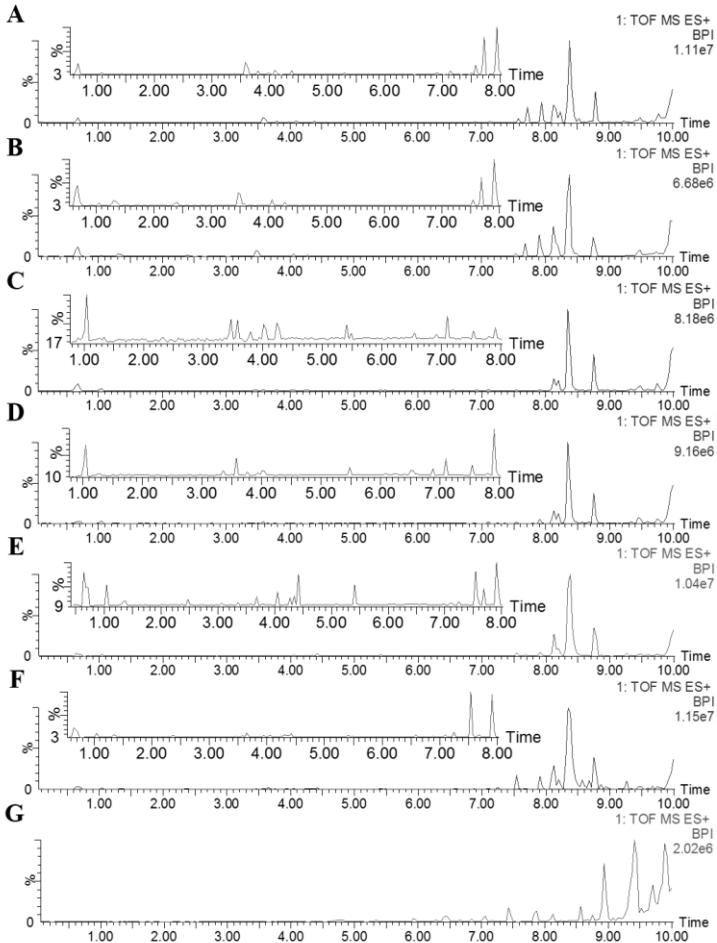
O *screening* baseado em UPLC–ESI–QToF–MS/MS identificou que as alcanidas e compostos fenólicos são os principais metabólitos presentes nas partes aéreas de *Acmella oleracea* (L.) R.K.. Jansen (item 4.2.3). O efeito antioxidante das alcanidas não pode ser excluído, apesar das alcanidas provavelmente não serem os principais compostos bioativos antioxidantes em amostras que possuem grupos fenólicos (DALBY-BROWN et al., 2005). Entretanto, através de um efeito sinérgico, as alcanidas podem aumentar a biodisponibilidade de moléculas que possuem grupos fenólicos, anéis aromáticos ou cadeias de policetídeos, consequentemente aumentando a capacidade antioxidante das substâncias presentes no vegetal (THYGESEN, 2007). Assim, os maiores valores dos coeficientes de Pearson sugerem que fenólicos e flavonóides são moléculas responsáveis pela maior capacidade antioxidante do jambu.

#### 4.2.3 Identificação qualitativa do perfil metabólico por UPLC-ESI-QToF-MS e MS/MS

Análises de UPLC-MS<sup>n</sup> foram efetuadas nos modos de ionização positiva e negativa, e os perfis químicos dos extratos de *A. oleracea* em ambos os modos de ionização estão respectivamente ilustrados nas Figuras 4 e 5. Um total de 45 picos foi obtido, entre os quais 41 metabólitos foram caracterizados principalmente como flavonoides glicosilados (n = 9), ácidos fenólicos (n = 6) e alcanidas (n = 14). Dentre os 41 metabólitos identificados, 31 foram relatados pela primeira vez na espécie *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, dos quais 5 são possíveis compostos novos, nunca identificados na literatura até o momento. Entre os quatro compostos não identificados estão um

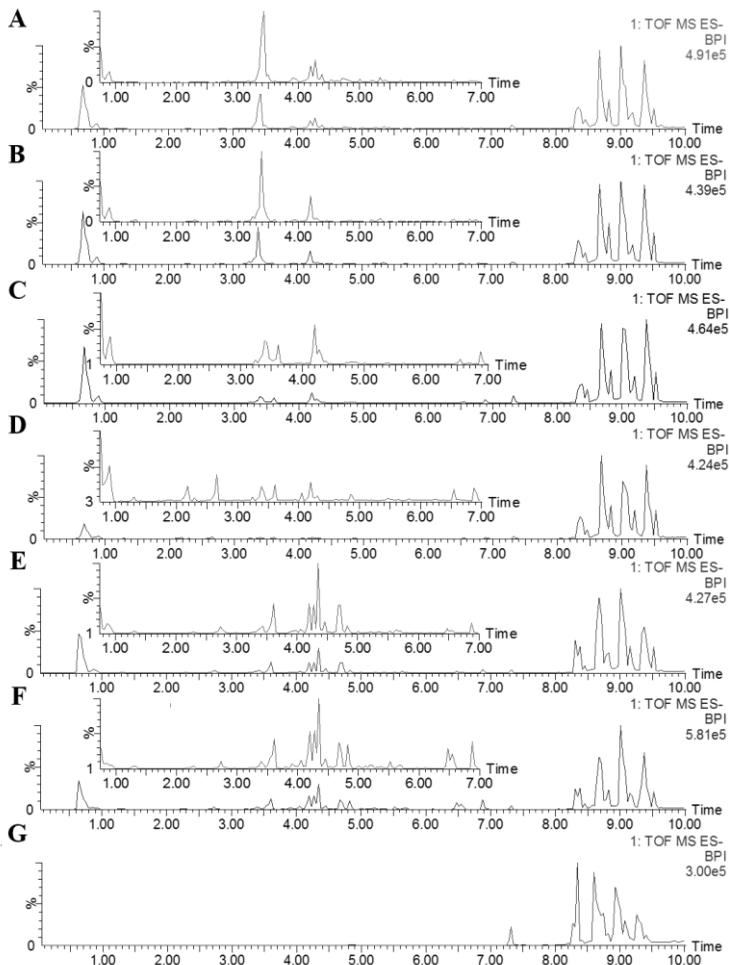
derivado de alcanida, um derivado de ácido fenólico e dois compostos desconhecidos. A informação completa sobre massa e outros detalhes dos compostos caracterizados estão resumidos na Tabela 9.

**Figura 4** - Comparação do perfil metabólico do extrato de *Acemella oleracea* (L.) R.K. Jansen por UPLC-ESI-QToF/MS em ESI(+) cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.



A: folhas do sistema de cultivo convencional; B: folhas do sistema de cultivo hidropônico; C: caules do sistema de cultivo convencional; D: caules do sistema de cultivo hidropônico; E: inflorescências do sistema de cultivo convencional; F: inflorescências do sistema de cultivo hidropônico; e G: branco.

**Figura 5** - Comparação do perfil metabólico do extrato de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen por UPLC-ESI-QToF/MS em ESI(-) cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.



A: folhas do sistema de cultivo convencional; B: folhas do sistema de cultivo hidropônico; C: caules do sistema de cultivo convencional; D: caules do sistema de cultivo hidropônico; E: inflorescências do sistema de cultivo convencional; F: inflorescências do sistema de cultivo hidropônico; e G: branco.

**Tabela 9** - Compostos caracterizados em extratos de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen por análise de UPLC-ESI-QToF MS e MS/MS cultivados durante os meses de outubro/2017 e janeiro/2018 no sistema de cultivo convencional e hidropônico no Centro de Ciências Agrárias (UFSC), Florianópolis – SC.

Pico n°	Identificação proposta	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula molecular	m/z (erro, ppm)		Fragmentos MS/MS		Detecção <sup>e</sup>
				[M+H] <sup>+</sup>	[M-H] <sup>-</sup>	ESI+	ESI-	
1	sacarose	0,68	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	343,1233 (-2,0)	341,1076 (-2,3)	219,0277;	179,0565;	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
				365,1068 (2,2) <sup>a</sup>	381,0806 (1,3) <sup>c</sup>	203,0528;	161,0455;	
				381,0806 (1,6) <sup>b</sup>	3871137 (-0,5) <sup>d</sup>	201,0180;	143,0326;	
						185,0417	119,0354;	
							113,0246;	
							101,0251	
2	xilose	0,89	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	149,0441 (-6,0)	-	131,0410;	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
							120,0179;	
							103,0392	
3	composto não identificado	1,04	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	111,0911 (-9,9)	n.d.	-	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
4	composto não identificado	1,37	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N	120,0820 (5,8)	n.d.	-	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
5	triptofano	2,40	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	205,0979 (1,0)	n.d.	188,0724;	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
						146,0605;		
						118,0647		

continua

								continuação
<b>6</b>	ácido neoclorogênico	2,77	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	n.d.	353,0871 (-0,6)	-	191,0551; 179,0346; 173,0374; 161,0222; 135,0457	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>7</b>	<i>cis</i> -clovamida	3,35	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>7</sub>	n.d.	358,0941(3,9)	-	222,0257; 196,0506; 178,0498; 161,0248	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>8</b>	ácido cafeoil málico	3,39	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	297,0621 (3,7)	295,0462 (2,7)	185,0223; 163,0400; 157,0125	179,0346; 135,0433; 133,0146; 115,0028	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>9</b>	rutina	3,58	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	611,1593 (5,2)	n.d.	303,0489	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>10</b>	<i>trans</i> -clovamida	3,65	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>7</sub>	360,1065 (-5,0)	358,0941 (3,9)	198,0743; 181,0492; 163,0400	222,0440; 196,0563; 178,0526; 161,0274	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>11</b>	quercetina- <i>O</i> -( <i>O</i> -acetil-glicopiranosil-ramnopiranosídeo)	4,00	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> O <sub>17</sub>	653,1735 (2,6)	651,1583 (3,4)	611,1593; 449,1103; 303,0489	609,1524; 447,0977; 446,0853; 301,0367	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH

continua

									continuação
<b>12</b>	miquelianina	4,09	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>13</sub>	n.d	477,0667 (-0,4)	-	301,0367; 151,0024	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH	
<b>13</b>	ácido 2-[3-(3,4-dihidroxi-fenil)-acriloilamino]-3-(4-hidroxi-fenil) propiônico (cafeoil tirosina)	4,09	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub>	n.d.	342,0990 (3,5)	-	298,1099; 206,0410; 180,0633; 178,0498; 163,0417; 161,0248; 135,0457; 119,0488	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH	
<b>14</b>	ácido feruloilmálico isômero 1	4,20	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	333,0571 (-4,5) <sup>a</sup> 349,0317 (-2,6) <sup>b</sup>	309,0636 (8,4)	177,0539	193,0495; 134,0365; 133,0122; 115,0028	FOC; FOH; CC; FLC; FLH	
<b>15</b>	quercetina- <i>O</i> -(glicopiranosil- <i>O</i> -acetil-glucopiranosídeo) (suposta nova quercetina glicosilada)	4,27	C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> O <sub>18</sub>	667,1505 (-0,7)	665,1389 (5,3)	303,0489; 219,0489; 201,0383; 159,0279	447,0933; 301,0367	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH	

continua

								continuação
<b>16</b>	ácido feruloilmálico isômero 2	4,31	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	333,0571 (-4,5) <sup>a</sup> 349,0317 (-2,6) <sup>b</sup>	309,0600 (-3,2)	177,0539	193,0495; 134,0365; 133,0122; 115,0028	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>17</b>	quercetina- <i>O</i> -(glicopiranosil- <i>O</i> -acetil-glicopiranosídeo)	4,35	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> O <sub>18</sub>	669,1646 (4,6)	667,1520 (1,5)	507,1134; 303,0525; 187,0613	625,1416; 300,0285	FOC; FLC; FLH
<b>18</b>	ácido 3,5-di- <i>O</i> -cafeoilquínico	4,48	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	n.d.	515,1200 (1,9)	-	353,0832; 191,0551(PB); 179,0346; 173,0455; 161,0222; 155,0364; 135,0433	FOC; FOH; CC; CH; FLC
<b>19</b>	ácido 4,5-di- <i>O</i> -cafeoilquínico	4,68	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	517,1331 (-2,9)	515,1200 (1,9)	163,0400	353,0832; 191,0551; 179,0346; 173,0455(PB); 161,0222; 155,0364; 135,0433	FLC; FLH

continua

								continuação
<b>20</b>	quercetina- <i>O</i> -( <i>O</i> - di-acetil- glicopiranosil- ramnopiranosídeo)	4,75	C <sub>31</sub> H <sub>34</sub> O <sub>18</sub>	695,1816 (-1,0) 717,1638 (-0,7) <sup>a</sup>	n.d.	653,1683; 611,0734; 449,1103; 303,0489; 187,0613; 127,0398	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>21</b>	quercetina-3- <i>O</i> - (3- <i>O</i> -acetil- $\beta$ - <i>D</i> - glucuronopiranosídeo) isômero 1	4,82	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub>	521,0936 (1,0)	519,0816 (7,9)	303,0489	301,0367; 151,0024	FOC; FOH; CC; FLC; FLH
<b>22</b>	quercetina-3- <i>O</i> - (3- <i>O</i> -acetil- $\beta$ - <i>D</i> - glucuronopiranosídeo) isômero 2	5,01	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub>	n.d.	519,0816 (7,9)	-	301,0367; 151,0024	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>23</b>	quercetina-3- <i>O</i> - (diacetil- glucopiranosídeo) isômero 1	5,22	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>14</sub>	n.d.	547,1088 (0,0)	-	300,0287	FOC; FLC; FLH
<b>24</b>	petasifenol	5,33	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	n.d.	343,0804 (6,7)	-	181,0508; 179,0318; 163,0391; 161,0248; 135,0457; 133,0287	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH

continua

								continuação
<b>25</b>	6-hidroxi- <i>N</i> -isobutiloct-2-en-7-inamida (suposta nova alcanida)	5,41	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	210,1486 (-3,8) 232,1297 (-6,9) <sup>a</sup> 248,1056 (1,2) <sup>b</sup>	n.d	154,1224; 141,1154; 137,0611; 126,0919; 119,0489	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>26</b>	quercetina-3- <i>O</i> -(diacetil-glicopiranosídeo) isômero 2	5,52	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>14</sub>	n.d.	547,1088 (0,0)	-	300,0287	FOC; FLC; FLH
<b>27</b>	ácido 9,12,13-trihidroxi-10,15-octadecadienoico	6,54	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub>	n.d	327,2169 (-0,6)	-	291,1907; 239,1232; 229,1467; 211,1353; 183,1393; 171,1039	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>28</b>	ácido dodecenedioico isômero 1	6,76	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	n.d.	227,1275 (-3,5)	-	183,1393; 111,0850	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>29</b>	éster metílico do ácido <i>O</i> -cafeoil- <i>O</i> -sinapoilquínico não identificado	6,84	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>13</sub>	n.d.	573,1642 (5,9)	-	529,1722; 488,1525; 365,0855; 179,0346; 161,0248	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH

continua

								continuação
<b>30</b>	ácido 9,12,13-trihidroxiocetadec-10-enoico	6,88	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	329,2346 (-0,6)	-	311,2196; 293,2099; 229,1467; 211,1353; 183,1365; 171,1039; 139,1131; 127,1150	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>31</b>	ácido dodecenedioico isômero 2	6,92	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	n.d.	227,1275 (-3,5)	-	183,1393; 111,0786	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>32</b>	<i>N</i> -isobutil-2-nonene-6,8-diinamida isômero 1	7,25	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	204,1384 (-2,5)	n.d.	148,0768; 146,0605; 131,0495; 126,0919; 120,0820; 118,0647; 105,0705; 103,0552	- FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH	
<b>33</b>	<i>N</i> -isobutil-2-nonene-6,8-diinamida isômero 2	7,58	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	204,1384 (-2,5)	n.d.	148,0768; 146,0605; 131,0495;	FOC; FOH; CC; CH; FLC;	

continua

							continuação
						126,0919; 120,0820; 118,0647; 105,0705; 103,0552	- FLH
<b>38</b>	<i>(2E)-N</i> -(2-metilbutil)-2-undeceno-8,10-diinamida	8,53	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO	246,1862 (1,6)	n.d.	176,1082; 159,0820; 131,0870; 117,0712; 105,0705	- FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>39</b>	<i>(2E,7Z)-N</i> -(isobutil)-2,7-tridecadieno-10,12-diinamida	8,60	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO	258,1855 (-1,2)	n.d.	157,1021; 142,0791; 131,0846; 129,0694; 128,0630; 117,0690; 115,0553; 105,0705	- FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>40</b>	<i>(7Z)-N</i> -(isobutil)-7-trideceno-10,12-diinamida	8,68	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO	260,2006 (-3,1)	n.d.	187,1117; 169,1013; 159,1156; 145,1006;	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
							continuação

							continuação	
						130,0774; 117,0690; 105,0705	-	
<b>41</b>	dihidroespilantol não identificado	8,75	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO	224,2002 (-5,4)	n.d.	141,1154; 126,0919; 109,1019	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>42</b>	(2E,6Z,8E)-N-(2-metilbutil)-deca-2,6,8-trienamida	8,79	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO	236,2011 (-1,3)	n.d.	182,1543; 168,1373; 155,1294; 140,1066; 126,0919; 112,0761	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>43</b>	N-isobutildeca-2,8-dien-6-inamida	8,86	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO	220,1703 (0,9)	n.d.	164,1071; 154,1224; 147,0806; 141,1154; 126,0919; 119,0868	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
<b>44</b>	isobutilamida do ácido dodeca-2,4,8,10-tetraenoico	8,93	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO	248,2023 (3,6)	n.d.	n.d.	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH
							continua	

								continuação
45	isobutilamida do ácido decen-2-oico	9,26	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> NO	226,2166 (-2,7)	n.d.	n.d.	-	FOC; FOH; CC; CH; FLC; FLH

<sup>a</sup> íon aduto de sódio [M+Na]<sup>+</sup>; <sup>b</sup> íon aduto de potássio [M+K]<sup>+</sup>; <sup>c</sup> íon aduto clorídrico [M+Cl]<sup>+</sup>; <sup>d</sup> íon aduto de ácido fórmico [M+HCOO]<sup>-</sup>; <sup>e</sup> picos observado nos cromatogramas BPI por UPLC-ESI-QToF/MS do extrato de *A. oleracea* (L.) R.K. Jansen nos modos de ionização positivo e/ou negativo; t<sub>R</sub>: tempo de retenção (min); n.d.: não detectado; PB: pico base; FOC: folhas do cultivo convencional; FOH: folhas do cultivo hidropônico; CC: caules do cultivo convencional; CH: caules do cultivo hidropônico; FLC: inflorescências do cultivo convencional; FLH: inflorescências do cultivo hidropônico.

Os picos 1 ( $t_R$ : 0,68 min,  $m/z$  343,1233  $[C_{12}H_{22}O_{11}+H]^+$  e  $m/z$  341,1076  $[C_{12}H_{22}O_{11}-H]^-$ ) e 2 ( $t_R$ : 0,89 min,  $m/z$  149,0441  $[C_5H_{10}O_5-H]^-$ ) foram tentativamente identificados como unidades de açúcar de sacarose e xilose, respectivamente. Seus padrões de fragmentação estão de acordo com os dados relatados na literatura para esses compostos (XU et al., 2016).

O pico 5 ( $t_R$ : 2,40 min) apresentou em seu espectro MS um íon molecular de  $m/z$  205,0979  $[C_{11}H_{12}N_2O_2+H]^+$  seguido pelo seu fragmento na fonte de  $m/z$  188,0724, o que correspondeu a perda de amônio. Este fragmento de íon em conjunto com  $m/z$  146,0605 e  $m/z$  118,0647 foi consistente com o padrão de massa em tandem reportado para triptofano (LIU et al., 2013).

O pico 6 ( $t_R$ : 2,77 min,  $m/z$  353,0871  $[C_{16}H_{18}O_9-H]^-$ ) foi caracterizado como ácido neoclorogênico com base no diagnóstico de fragmentos de MS/MS de  $m/z$  191,0551 [ácido quínico- $H$ ] $^-$ , 179,0346 [ácido cafeíco- $H$ ] $^-$  e 173,0374 [ácido quínico- $H_2O-H$ ] $^-$ . O ácido neoclorogênico foi previamente obtido em *A. ciliata* (KASPER et al., 2010).

Os picos 7 ( $t_R$ : 3,35 min) e 10 ( $t_R$ : 3,65 min) apresentaram a mesma composição  $[C_{18}H_{17}NO-H]^-$  determinada a partir do íon  $m/z$  358,0941 e mostraram os mesmos íons do fragmento no espectro MS/MS, sugerindo duas estruturas isoméricas. Os seus dados MS<sup>2</sup> no modo negativo deram os fragmentos  $m/z$  222,  $m/z$  178 e  $m/z$  161, correspondendo as perdas de uma porção vinil-catecol (136 Da), uma porção cafeoil (180 Da) e cafeoil mais amônio (197 Da). Adicionalmente, o fragmento correspondente à porção de L-DOPA  $m/z$  196 também foi observado (REGOS et al., 2009). Portanto, os picos 7 e 10 foram caracterizados respectivamente como os isômeros *cis* e *trans* da clovamida (*N*-cafeoil-L-DOPA (3,4-di-hidroxifenilalanina)), pois de acordo com a literatura o isômero *cis* possui menor tempo de retenção em LC-MS do que o isômero *trans* (MASIKE et al., 2017). Além disso, a clovamida também foi previamente identificada em *A. ciliata* (KASPER et al., 2010), embora as geometrias *cis/trans* não tenham sido definidas.

O pico 8 ( $t_R$ : 3,39 min) foi detectado nos modos positivo e negativo, em  $m/z$  297,0621 e 295,0462, respectivamente. Foi designado como ácido cafeoilmálico com base em seu espectro de massa que mostrou, no modo negativo, íons de fragmento correspondentes à eliminação de ácido cafeíco (180 Da), seguido pela perda de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>, 44 Da) para  $m/z$  179,0346 e  $m/z$  135,0433, respectivamente. Os fragmentos  $m/z$  133,0146 e 115,0028

corresponderam ao desprotonado e desidratado da porção málica, respectivamente. Os experimentos MS<sup>2</sup> no modo positivo também permitiram detectar o fragmento do íon  $m/z$  163,0400, característico do grupo cafeoil. Este padrão de fragmentação está de acordo com dados previamente relatados para o ácido cafeoilmálico (VIACAVA et al., 2018).

O pico 9 ( $t_R$ : 3,58 min) apresentou um íon molecular  $m/z$  611,1593 [M+H]<sup>+</sup>, que forneceu uma fórmula molecular equivalente a C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>, consistente com um flavonoide glicosídico. Os seus dados MS/MS mostraram um fragmento de íon  $m/z$  303,0489, produzido após a perda de uma unidade de rutinose (308 Da). A porção aglicona corresponde a quercetina e permite deduzir a estrutura do metabólito como rutina. Este metabólito foi identificado anteriormente em *A. ciliata* (KASPER et al., 2010).

O pico 11 ( $t_R$ : 4,00 min) exibiu íons moleculares  $m/z$  653,1735 [M+H]<sup>+</sup> e  $m/z$  651,1583 [M-H]<sup>-</sup>, nos modos de ionização positivos e negativos, respectivamente. Este composto foi atribuído como um derivado de quercetina-*O*-(*O*-acetil-glicopiranosil ramnopiranosídeo). O espectro MS/MS obtido em modo positivo revelou um fragmento de íon  $m/z$  611,1593, produzido após a perda de um grupo acetil (42 Da), seguido da perda de uma unidade de hexose (162 Da) para fornecer  $m/z$  449,1103. Este íon, por sua vez, produziu  $m/z$  303,0489 após a eliminação de uma unidade de desoxihexose (146 Da), que foi atribuída como quercetina, a aglicona deste metabólito. A falta do íon correspondente a [M+H-desoxihexose]<sup>+</sup> no espectro MS/MS indicou que a hexose foi acoplada à unidade de desoxihexose e sugeriu a unidade de glucopiranosil como o açúcar terminal. No entanto, o padrão de fragmentação não permitiu precisamente a determinação da posição exata do grupo acetil na unidade de hexose nem a ligação osídica entre as duas unidades de açúcar. Além disso, um segundo metabólito (20,  $t_R$ : 4,75 min) foi encontrado estreitamente relacionado com o pico 11. A diferença entre a composição elementar destes dois compostos é C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (42 Da), correspondendo à adição de um grupo acetil. Este metabólito foi atribuído como um derivado de quercetina-*O*-(*O*-di-acetil-glicopiranosil-ramnopiranosídico) do seu espectro de massa, que exibiu um íon  $m/z$  653,1683 formado após a perda de um grupo acetil (42 Da). Os fragmentos restantes deste composto são idênticos ao pico 11. O metabólito 20 parece não ser relatado na literatura e, por essa razão, o isolamento e os experimentos complementares são necessários para confirmar sua estrutura.

Similarmente, o pico 15 ( $t_R$ : 4,27 min) produziu íons moleculares  $m/z$  667,1505  $[M+H]^+$  e 665,1389  $[MH]^-$  correspondendo à fórmula molecular  $C_{29}H_{30}O_{18}$ . Apenas quatro compostos com esta fórmula molecular foram encontrados na literatura, incluindo derivados de glicosídeos de luteolina (HAYASAKA et al., 2018; KAUR, KAUR, 2016; MAJI, BANERJI, 2016; MARÍN et al., 2004). No entanto, dados MS/MS do pico 15 indicaram que este composto é na verdade um derivado de glicosídeo de quercetina, uma vez que seu espectro MS/MS apresentou fragmento de íons  $m/z$  303,0489 e 301,0367, equivalentes à quercetina aglicona nos modos positivo e negativo, respectivamente. A fragmentação no modo negativo também produziu um íon com  $m/z$  447,0933, equivalente a uma unidade de ramnosila ligada a quercetina. A outra parte da estrutura foi deduzida como um ácido glucurônico acetilado, ligado à ramnose, uma vez que os dados MS<sup>2</sup> no modo positivo apresentaram um íon  $m/z$  219,0489, seguido pela perda de água (18 Da) em  $m/z$  201,0383 e perda de ceteno (42 Da) para gerar  $m/z$  159,0279. A inexistência de um fragmento consistente com o ácido glicurônico acetilado diretamente ligado à quercetina, indica que essa porção da molécula está primariamente conectada à unidade ramnose. É a primeira vez que este metabólito é descrito na literatura.

O pico 12 ( $t_R$ : 4,09 min,  $m/z$  477,0667  $[C_{21}H_{18}O_{13}-H]$ ) produziu um fragmento de íon  $m/z$  301,0367 após a eliminação de 176 Da, característica de um grupo glucuronido. Este íon derivado proporcionou  $m/z$  151,0024 por um rearranjo RDA da quercetina aglicona. Com base nos dados supracitados, esse pico foi caracterizado como um derivado da quercetina-*O*-glicuronídeo e, de acordo com o conhecimento da quimiotaxonomia sobre o pico desta espécie, o pico 12 foi atribuído como miquelianina, uma vez que este composto foi previamente obtido de *A. ciliata* (KASPER et al. 2010).

Além disso, os picos 21 ( $t_R$ : 4,82 min) e 22 ( $t_R$ : 5,01 min) apresentam características espectrométricas de massa semelhantes do composto 12. Os valores de massa foram maiores no pico 42 do que no pico 12. O valor correspondeu a um grupo acetil e indicaram que os metabólitos associados aos picos 21 e 22 são isômeros e são derivados acetilados do pico 12. Ambos os isômeros, revelaram seu íon precursor em  $m/z$  519,0816  $[MH]^-$  que também forneceu os mesmos íons fragmentos  $m/z$  301,0367 e  $m/z$  151,0024, indicando derivados de quercetina. A estrutura de ambos os metabólitos foi designada como isômeros da quercetina-3-*O*-(3-*O*-acetil- $\beta$ -*D*-glucuronopiranosídeo), que foi previamente isolado de *A. ciliata* (KASPER et al., 2010).

O pico 13 ( $t_R$ : 4,09 min), com íon precursor  $m/z$  342,0990 [ $C_{18}H_{17}NO_6-H$ ], exibiu os principais fragmentos de íons MS/MS  $m/z$  298,1099 [M-CO<sub>2</sub>]; 206,0410 [M-vinilcatecol]; 178,0498 [M-cafeoil]; 163,0417 [M-tirosina]; 135,0457 [M-tirosina-CO] e  $m/z$  119,0488 [M-cafeoil-CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>]. Além disso, o fragmento  $m/z$  180,0633, correspondente à porção tirosina também foi observado. Com base nas informações supracitadas, em conjunto com as relatadas na literatura (RODRIGUES; SALVA, BRAGAGNOLO, 2015), o pico 13 foi atribuído como cafeoiltirosina.

Os picos 14 ( $t_R$ : 4,20 min) e 16 ( $t_R$ : 4,31 min) foram ionizados em ambos os modos de ionização, exibindo os mesmos íons precursores  $m/z$  333,0571 [M+Na]<sup>+</sup> e 309,0636 [M-H]<sup>-</sup>. A composição elementar (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>) e os íons do fragmento no espectro MS<sup>2</sup> indicaram duas estruturas isoméricas. O íon derivado de  $m/z$  309,0636 observado no espectro MS/MS  $m/z$  193,0495 correspondeu ao ácido ferúlico e as seguintes perdas de um radical metilo (15 Da) e CO<sub>2</sub> (44 Da) proporcionaram  $m/z$  134,0365. Enquanto isso, os fragmentos  $m/z$  133,0122 e  $m/z$  115,0028 sugeriram uma unidade de ácido málico e sua forma desidratada, respectivamente. Esse padrão de fragmentação corroborou a descrição encontrada na literatura (LIN et al., 2011) e permitiu caracterizar os picos 14 e 16 como isômeros do ácido feruloilmálico.

O pico 17 ( $t_R$ : 4,35 min) ionizado em ambos os modos de ionização, exibiu íons moleculares  $m/z$  669,1646 [M+H]<sup>+</sup> e 667,1520 [M-H]<sup>-</sup>. Verificou-se que este metabólito é um derivado da quercetina-*O*-(glicopiranosil-*O*-acetil-glicopiranosídeo) com base no seu padrão de fragmentação. O espectro de MS<sup>2</sup> no modo positivo mostrou um íon  $m/z$  507,1134 formado após eliminação de uma unidade de hexose (162 Da). Além disso,  $m/z$  507,1134 perdeu uma hexose acetilada (204 Da) para produzir  $m/z$  303,0525, que corresponde a quercetina aglicona. Este fragmento indicou que o grupo acetil estava ligado à porção de açúcar. A presença de um íon fragmento no modo negativo  $m/z$  625,1416 foi consistente com a perda do grupo acetil (42 Da) do íon precursor. A fragmentação também indicou que o grupo acetil está ligado à unidade de açúcar (localizada entre a hexose terminal e a genina). No entanto, experimentos adicionais são necessários para confirmar sua estrutura, uma vez que parece ser uma estrutura não relatada com base na pesquisa bibliográfica.

Os picos 18 ( $t_R$ : 4,48 min) e 19 ( $t_R$ : 4,68 min) foram detectados com o mesmo valor de massa  $m/z$  515,1200 [MH]<sup>-</sup> e foram identificados com base na intensidade dos padrões dos fragmentos como ácido 3,5-di-

*O*-cafeoilquínico e ácido 4,5-di-*O*-cafeoilquínico, respectivamente. De acordo com a literatura, o ácido 3,5-di-*O*-cafeoilquínico apresentou como fragmento de íon majoritário  $m/z$  191,0551, enquanto o isômero ácido 4,5-di-*O*-cafeoilquínico apresentou  $m/z$  173,0455 como íon pico base (YU et al., 2018). Esses metabólitos já foram isolados da *A. ciliata* (KASPER et al., 2010).

Os picos 23 ( $t_R$ : 5,22 min) e 26 ( $t_R$ : 5,52 min) apresentaram um íon molecular igual a  $m/z$  547,1088  $[C_{25}H_{24}O_{14}-H]^-$  e apresentaram o mesmo fragmento de íon  $m/z$  300,0287, sugerindo duas estruturas isoméricas derivadas de quercetina. Este fragmento de íon  $m/z$  300 é consistente com a perda radical de 247 Da que corresponde a um radical hexose diacetilado. Dois metabólitos possíveis com composição elementar citada foram encontrados na literatura, a saber: quercetina 3-*O*- $\beta$ -D- (3,6-diacetilglucopiranosídeo) (D'AGOSTINO et al., 1992) e quercetina 3-*O*- $\beta$ -D- (2,6-diacetilglucopiranosídeo) (OLENNIKOV et al., 2017). As estruturas dos picos 23 e 26 foram atribuídas como isômeros da quercetina-3-*O*-(diacetil-glicopiranosídeo), uma vez que os dados do MS<sup>2</sup> não permitiram a determinação da posição exata da ligação glicosídica.

O pico 24 ( $t_R$ : 5,33 min) com um íon precursor  $m/z$  343,0804  $[C_{18}H_{16}O_7-H]^-$  foi identificado como petasifenol de acordo com os seus dados de massa. Seu espectro MS/MS apresentou íons fragmentos  $m/z$  181,0508 e 163,0391 resultantes da perda do grupo cafeoil seguido da eliminação de H<sub>2</sub>O. Os demais íons do fragmento observados  $m/z$  179,0318, 161,0248 e  $m/z$  135,0457 corresponderam a ácido cafeico, desidratado e descarboxilado em ácido cafeico, respectivamente.

Os picos 27, 28, 30 e 31 foram atribuídos como ácidos graxos. Os picos 27 ( $t_R$ : 6,54 min) e 30 ( $t_R$ : 6,88 min) apresentaram íons moleculares  $m/z$  327,2169  $[C_{18}H_{32}O_5-H]^-$  e  $m/z$  329,2346  $[C_{18}H_{34}O_5-H]^-$ , respectivamente. O espectro de massa  $m/z$  327 do pico 27 apresentou íons de fragmento  $m/z$  291,1907, 239,1232, 229,1467, 211,1353 e  $m/z$  171,1039, obtidos de perdas de duas unidades de H<sub>2</sub>O (36 Da), um penta-2-eno mais H<sub>2</sub>O (88 Da), hexa-1,2-dienol (98 Da), hexa-1,2-dienol mais H<sub>2</sub>O (116 Da), e uma molécula de nona-1,6-dieno-3,4-diol (156 Da). Comportamento de fragmentação semelhante foi observado no espectro MS<sup>2</sup> do pico 30 ( $m/z$  329) com perdas de H<sub>2</sub>O, duas H<sub>2</sub>O, um hexa-1-enol, hexa-1-enol mais H<sub>2</sub>O, e um nona-1-eno-3,4-diol, fornecendo os íons menores  $m/z$  311,2196, 293,2099, 229,1467, 211,1353 e 171,1039, respectivamente. Esses padrões de fragmentação estavam de acordo com os dos ácidos graxos relatados na literatura (STREHMEL et al., 2014), sugerindo que dois ácidos graxos C<sub>18</sub>, ou

seja, ácido 9,12,13-trihidroxi-10,15-octadecadienoico e ácido 9,12,13-trihidroxi-octadec-10-enoico, respectivamente para os picos 27 e 30. Os picos 28 ( $t_R$ : 6,76 min) e 31 ( $t_R$ : 6,92 min) apresentaram um íon molecular idêntico  $m/z$  227,1275. Esses achados indicaram a mesma composição elementar  $C_{12}H_{20}O_4$ , sugerindo duas estruturas isoméricas. Esses perfis de MS são descritos na literatura (GÓMEZ-ROMERO et al., 2010) e indicam isômeros do ácido dodecenedioico (ácido traumático). Os espectros MS/MS dos picos 28 e 31 apresentaram os mesmos íons fragmentos  $m/z$  183 e  $m/z$  111, formados a partir das perdas de  $CO_2$  (44 Da) e ácido hexanoico (116 Da) a partir de  $m/z$  227, respectivamente, apoiando a caracterização proposta.

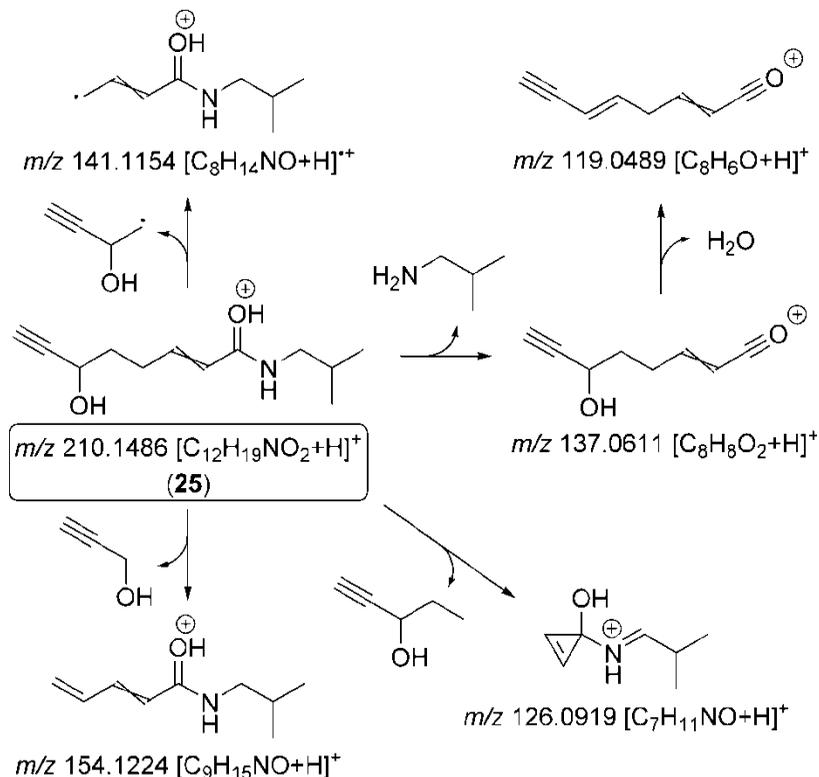
O pico 29 ( $t_R$ : 6,84 min,  $m/z$  573,1642 [ $C_{28}H_{30}O_{13}-H$ ] $^-$ ) forneceu os íons menores no seu espectro  $MS^2$   $m/z$  529,1722 e  $m/z$  365,0855, obtidos a partir das perdas de  $CO_2$  (44 Da) e sinapoil (208 Da), respectivamente. Adicionalmente, fragmentos de íons  $m/z$  179,0346 e  $m/z$  161,0248 também sugeriram a presença de ácido cafeico e unidades de ácido cafeico desidratado, respectivamente. Esses achados sugerem um derivado do éster metílico do ácido *O*-cafeoil-*O*-sinapoilquínico (JAISWAL; KUHNERT, 2011). No entanto, a atribuição da posição exata das unidades de ácido fenólico depende da elucidação estrutural completa.

Os picos 25 e de 32 a 45 foram detectados exclusivamente no modo de ionização positiva e foram caracterizados como alcalóides. As alcalmidas são um grupo de amidas de ácidos graxos insaturados difundidos na família Asteraceae. No genero *Acmella*, estes metabólitos contêm principalmente isobutilamina, sec-butilamina e fenetilamina como fração de bases, derivados respectivamente da biossíntese de valina, isoleucina e fenilalanina. Estas bases são ligadas através de uma função amida a um ácido graxo com uma cadeia lateral  $C_8$  a  $C_{12}$  (GREGGER, 2016; RIOS, 2012).

O pico 25 ( $t_R$ : 5,41 min) foi detectado em modos de ionização positivos como íons de aduto de sódio e potássio protonados com  $m/z$  210,1486 [ $M+H$ ] $^+$ ,  $m/z$  232,1297 [ $M+Na$ ] $^+$  e  $m/z$  248,1056 [ $M+K$ ] $^+$ , correspondente à composição elementar  $C_{12}H_{19}NO_2$ . O espectro  $MS^2$  de  $m/z$  210 proporcionou os fragmentos  $m/z$  154,1244,  $m/z$  137,0611 e  $m/z$  119,0489, obtidos de perdas por clivagem de uma molécula de 2-propinol (56 Da), um grupo isobutilamina (73 Da) e isobutilamina mais  $H_2O$  (91 Da). Adicionalmente, uma fragmentação radical entre  $C_4$ - $C_5$  de  $m/z$  210 também forneceu o cátion radical distônico  $m/z$  141,1154, enquanto um cátion ciclopropeno  $m/z$  126,0919 foi formado por um mecanismo induzido por carga a partir do mesmo íon precursor. Esses

dois cátions são comumente obtidos em experimentos de MS<sup>2</sup> de *N*-isobutila substituídos como íons de produto em seu padrão de fragmentação (HISERODT et al., 2004). Com base no perfil MS/MS acima mencionado, o pico 25 foi atribuído como 6-hidroxi-*N*-isobutiloct-2-en-7-inamida. A Figura 6 ilustra o mecanismo de fragmentação proposto para o pico 25. Esse composto ainda não foi relatado na literatura, e por esse motivo, o isolamento e a elucidação estrutural completa por RMN são necessários para confirmar sua identificação.

**Figura 6** – Proposta de mecanismo de fragmentação para 6-hidroxi-*N*-isobutiloct-2-en-7-inamida (pico 25,  $m/z$  210,1486 [C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>).

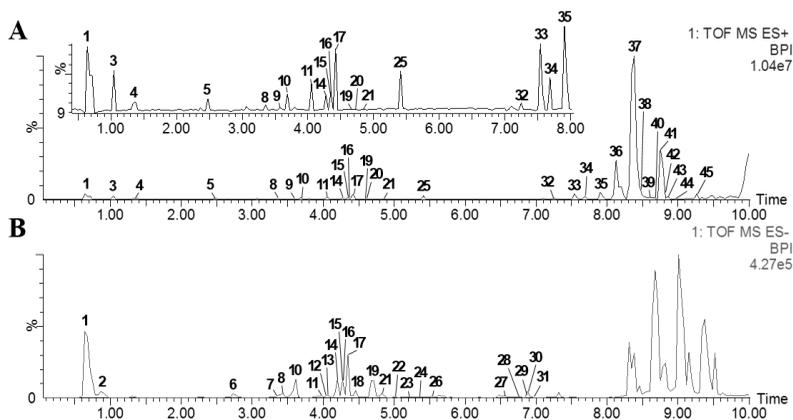


Fonte: Autor (2019).

O pico 37 ( $t_R$ : 8,38 min,  $m/z$  222,1869 [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO+H]<sup>+</sup>) foi o pico mais intenso em cromatogramas positivos de BPI de extratos de *A.*

*oleracea* (Figura 4 e 7) e foi caracterizado como espilantol. O espectro MS/MS apresentou os íons do fragmento correspondentes ao radical distônico e aos cátions ciclopropeno, respectivamente  $m/z$  141,1154 e  $m/z$  126,0919. Além disso, uma perda de penta-1,3-dieno (68 Da), do íon  $m/z$  222, formando  $m/z$  154,1224 foi observada. Espilantol também foi previamente isolado de *A. oleracea* (CHENG et al., 2015) e o perfil de massa observado para o pico 37 está de acordo com os dados relatados (BAE et al., 2010; BOONEN et al., 2010). O pico 41 ( $t_R$ : 8,75 min,  $m/z$  224,2002  $[C_{14}H_{25}NO+H]^+$ ) difere de 37 por 2 Da, sugerindo a falta de uma ligação dupla equivalente na sua estrutura. O seu espectro de MS<sup>2</sup> produziu os fragmentos  $m/z$  141,1154 e 126,0919, correspondendo respectivamente aos radicais distônico e cátions ciclopropeno. Estes achados sugerem uma ligação dupla em C2-C3, correspondendo a um derivado de di-hidroespilantol. No entanto, a segunda posição de insaturação não pôde ser estabelecida. O isolamento e a elucidação estrutural são necessários para confirmar a estrutura exata do pico 41.

**Figura 7** - Atribuição dos picos identificados em cromatogramas UPLC-ESI-QToF/MS BPI representativos do extrato de inflorescências de *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen do cultivo convencional, nos modos de ionização positivos (A) e negativos (B).

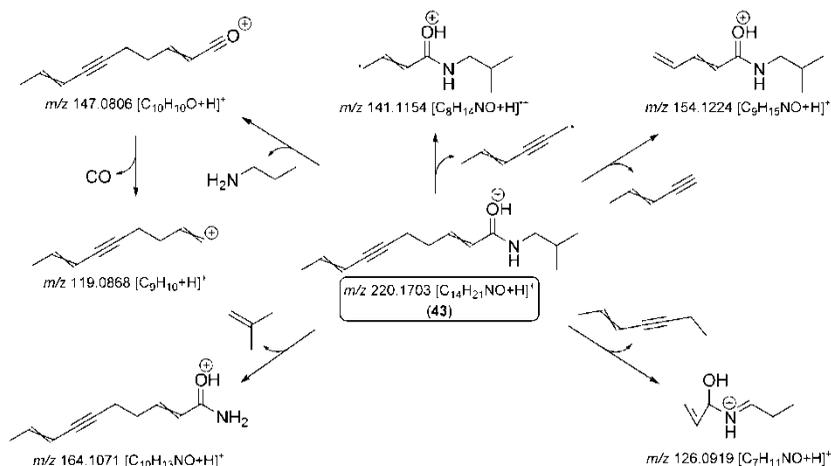


Fonte: Autor (2019).

O pico 43 ( $t_R$ : 8,86 min) apresentou um íon precursor  $m/z$  220,1703  $[C_{14}H_{21}NO+H]^+$ , exibindo dois átomos de hidrogênio a menos quando comparado com a composição elementar do espilantol. O

espectro MS<sup>2</sup> da  $m/z$  220 apresentou íons de produto  $m/z$  164,1071, 154,1244, 147,0806 e 119,0868, formado por perdas neutras de 2-propinol (56 Da), pent-3-en-1-ino (66 Da), um grupo isobutilamina (73 Da) e isobutilamina mais CO (101 Da), respectivamente. Além disso, os íons do fragmento em relação ao radical distônico e os cátions de ciclopropeno também foram detectados em  $m/z$  141,1154 e  $m/z$  126,0919, respectivamente. Com base nos dados supracitados e no mecanismo de fragmentação proposto apresentado na Figura 8, o pico 43 foi atribuído como *N*-isobutildeca-2,8-dien-6-inamida. Como encontrado na literatura, este composto foi relatado como derivado sintético do ácido deca-2,8-dien-6-inóico (CROMBIE et al., 1963), e é descrito pela primeira vez como um produto natural. No entanto, isolamento e elucidação estrutural do pico 43 são necessários para confirmar a estrutura proposta.

**Figura 8** - Mecanismo de fragmentação proposto para *N*-isobutildeca-2,8-dien-6-inamida (pico 43,  $m/z$  220,1703 [C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO+H]<sup>+</sup>).



Fonte: Autor (2019).

Os picos 32 ( $t_R$ : 7,25 min) e 33 ( $t_R$ : 7,58 min) apresentaram o mesmo íon precursor  $m/z$  204,1384 nos seus espectros de MS, correspondendo a C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO e sugerindo dois isômeros. O espectro MS/MS de  $m/z$  204 forneceu fragmentos  $m/z$  148,0768, 131,0495 e  $m/z$  103,0552, formado por perdas de 2-metilpropenona (56 Da), grupo isobutilamina (73 Da) e isobutilamina mais CO (101 Da), adicionalmente ao cátion ciclopropeno  $m/z$  126,0919. Este padrão de

fragmentação é relatado na literatura (BAE et al., 2010) e sugere que os picos 32 e 33 são isômeros de *N*-isobutil-2-nonene-6,8-diinamida. Curiosamente, este composto já encontrado previamente em *A. oleracea* (GREGER et al., 1985).

O pico 34 ( $t_R$ : 7,72 min,  $m/z$  268,1346  $[C_{17}H_{17}NO_2+H]^+$ ) foi caracterizado como *N*-fenetil-2,3-epoxi-6,8-nonadiinamida. O seu espectro de massa em série proporcionou um fragmento  $m/z$  105,0705 correspondente ao 2-feniletan-1-ilio, sugerindo um grupo *N*-feniletilamina. Os dados de MS e MS/MS observados para o pico 34 corresponderam aos relatados na literatura (BOONEN et al., 2010). Além disso, a caracterização da *N*-fenetil-2,3-epoxi-6,8-nonadiinamida também foi baseada na quimiotaxonomia para o gênero *Acmella*, uma vez que este composto foi obtido anteriormente de *A. ciliata* (MARTIN; BECKER, 1985) e descrito para *A. oleracea* (MONROE et al., 2016).

Os picos 35 ( $t_R$ : 7,94 min,  $m/z$  230,1553  $[C_{15}H_{19}NO+H]^+$ ), 36 ( $t_R$ : 8,13 min,  $m/z$  232,1702  $[C_{15}H_{21}NO+H]^+$ ), 38 ( $t_R$ : 8,53 min,  $m/z$  246,1862  $[C_{16}H_{23}NO+H]^+$ ), 39 ( $t_R$ : 8,60 min,  $m/z$  258,1855  $[C_{17}H_{23}NO+H]^+$ ), 40 ( $t_R$ : 8,68 min,  $m/z$  260,2006  $[C_{17}H_{25}NO+H]^+$ ) e 42 ( $t_R$ : 8,79 min,  $m/z$  236,2011  $[C_{15}H_{25}NO+H]^+$ ) foram designados respectivamente como (2*E*,5*Z*)-*N*-isobutilundeca-2,5-dieno-8,10-diinamida (pico 35), (*E*)-*N*-isobutilundec-2-eno-8,10-diinamida (pico 36), (2*E*)-*N*-(2-metilbutil)-2-undeceno-8,10-diinamida (pico 38), (2*E*,7*Z*)-*N*-(isobutil)-2,7-tridecadieno-10,12-diinamida (pico 39), (7*Z*)-*N*-(isobutil)-7-trideceno-10,12-diinamida (pico 40) e (2*E*,6*Z*,8*E*)-*N*-(2-metilbutil)-deca-2,6,8-trienamida (pico 42). Curiosamente, os espectros de MS/MS para os picos 38 e 42 sugeriram a presença da porção *N*-2-metilbutil amina em vez do grupo *N*-isobutil amina observado para as outras alcamidas caracterizadas. Adicionalmente, a caracterização foi corroborada pelos dados de quimiotaxonomia, pois todos estes seis compostos foram previamente isolados de *A. oleracea* (CHENG et al., 2015; NAKATANI; NAGASHIMA, 1992) e seus perfis de massa (de acordo com o padrão de fragmentação mencionado acima) estão de acordo com os relatados na literatura (BAE et al., 2010; BOONEN et al., 2010; MUDGE et al., 2011).

Os picos 44 ( $t_R$ : 8,93 min) e 45 ( $t_R$ : 9,26 min) apresentaram íons precursores  $m/z$  248,2023  $[C_{16}H_{25}NO+H]^+$  e  $m/z$  226,2166  $[C_{14}H_{27}NO+H]^+$  e foram classificados como isobutilamida do ácido dodeca-2,4,8,10-tetraenoico (MARTIN; BECKER, 1985; MUDGE et al., 2011) e isobutilamida do ácido decen-2-oico (ROSARIO et al., 1996), respectivamente. Além disso, o composto 44 foi previamente descrito para *A. oleracea* (MONROE et al., 2016).



## 5 CONCLUSÃO

Os jambus produzidos nos diferentes sistemas de cultivos apresentaram composição físico-química e fitoquímica peculiar para cada sistema. Nas amostras do sistema de cultivo hidropônico, os valores de lipídeos, proteínas, cinzas e nitrato foram significativamente maiores ( $p < 0,05$ ) quando comparados com as amostras do cultivo convencional. A maioria dos minerais analisados apresentou significativamente ( $p < 0,05$ ) maiores teores nas amostras do cultivo hidropônico. A composição metabólica dos compostos fenólicos totais (CFT) e flavonoides totais (FT) apresentaram maiores teores em amostras de jambu cultivado no sistema convencional, com exceção das inflorescências hidropônicas que apresentaram maiores teores de FT, sendo estes resultados altamente correlacionados com a capacidade antioxidante (FRAP e ABTS<sup>+</sup>) do jambu. Quando comparados as diferentes partes anatômicas de cada sistema de cultivo, as folhas foram as que apresentaram os maiores teores CFT, FT e capacidade antioxidante por ambos os métodos de avaliação, com exceção das folhas hidropônicas avaliadas pelo método de FRAP. A partir da desreplicação do extrato do jambu por UPLC-ESI-QToF-MS/MS foi possível concluir que alguns marcadores químicos são exclusivos de certas partes do jambu – flor, caule ou folha – ou de um determinado sistema de cultivo, nos quais esses compostos foram: quercetina-*O*-(glicopiranosil-*O*-acetil-glicopiranosídeo), ácido 3,5-di-*O*-cafeoilquínico, ácido 4,5-di-*O*-cafeoilquínico, quercetina-3-*O*-(diacetil-glicopiranosídeo) isômero 1, quercetina-3-*O*-(diacetil-glicopiranosídeo) isômero 2 e *N*-fenetil-2,3-epoxi-6,8-nonadiinamida. Vale ressaltar que o composto epilantol foi o metabólito que apresentou a maior intensidade de pico em todas as amostras analisadas. Dentre os 45 íons obtidos, foi possível identificar 41, sendo 31 compostos relatados pela primeira na espécie *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, onde as principais classes dos compostos identificados foram as alcamidas, ácidos fenólicos e flavonoides glicosilados. De acordo com os compostos metabólicos, 5 são possíveis novas substâncias, nunca mencionadas na literatura, nas quais foram identificadas como quercetina-*O*-(*O*-di-acetil-glicopiranosil-ramnopiranosídico), 6-hidroxi-*N*-isobutiloct-2-en-7-inamida, *N*-isobutildeca-2,8-dien-6-inamida, quercetina-*O*-(glicopiranosil-*O*-acetil-glicopiranosídeo) (suposta nova quercetina) e o seu derivado quercetina-*O*-(glicopiranosil-*O*-acetil-glicopiranosídeo). Dessa forma, esse estudo apresentou que de acordo com o interesse, seja ele para estudo científico ou para recomendação de consumo, determinado sistema de cultivo ou parte anatômica do jambu pode ser

escolhido de acordo com a necessidade de se obter certa composição físico-química e/ou fitoquímica.

## REFERÊNCIAS

- ABEYSINGHE, D. C.; WIJERATHNE, S. M. N. K.; DARMADASA, R. M. Secondary metabolites contents and antioxidant capacities of *Acmella oleraceae* grown under different growing systems. **World Journal of Agricultural Research**, v. 2, n. 4, p. 163-167, 2014.
- ABEYSIRI, G. R. P. I. et al. Screening of phytochemical, physico-chemical and bioactivity of different parts of *Acmella oleraceae* Murr. (Asteraceae), a natural remedy for toothache. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 852–856, 2013.
- AGUIAR, J. P. L. et al. Biodisponibilidade do ferro do jambu (*Spilanthes oleracea* L.): estudo em murinos. **Revista Pan-Amazônica de Saúde**, v. 5, n. 1, p. 19-24, 2014.
- AIRES, A. Hydroponic Production Systems: Impact on Nutritional Status and Bioactive Compounds of Fresh Vegetables, In: ASADUZZAMAN, Md. (Org.). **Vegetables - Importance of Quality Vegetables to Human Health**. IntechOpen, 2018, p. 55-66.
- AKHATOU, I.; RECAMALES, Á. F. Influence of cultivar and culture system on nutritional and organoleptic quality of strawberry. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, p. 866-875, 2014.
- ANDERSEN, Ø. M.; JORDHEIM, M. The anthocyanins. In: ANDERSEN, Ø. M.; MARKHAM, K. R (Org.). **Flavonoids: chemistry, biochemistry, and applications**. Boca Raton: Taylor & Francis e-Library, 2006. cap. 10, p. 471-552.
- AOAC INTERNATIONAL. Official Methods of Analysis. Gaithersburg. 18 ed. 2005.
- ARRIOLA, N. D. A. et al. Encapsulation of aqueous leaf extract of *Stevia rebaudiana* Bertoni with sodium alginate and its impact on phenolic content. **Food Bioscience**, v. 13, p. 32–40, 2016.
- ARRIOLA, N. A. et al. Potential of nanofiltration for the concentration of bioactive compounds from watermelon juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 2052–2060, 2014.

- ASADUZZAMAN M. et al. Growing carrots hydroponically using perlite substrates. **Scientia Horticulturae**, v. 159, p. 113-121, 2013.
- ASTANEH, R. K. et al. Effect of selenium application on phenylalanine ammonia-lyase (PAL) activity, phenol leakage and total phenolic content in garlic (*Allium sativum* L.) under NaCl stress. **Information Processing in Agriculture**, v. 5, n. 3, p. 339-344, 2018.
- BAE, S. S. et al. A validated liquid chromatography–electrospray ionization–mass spectrometry method for quantification of spilanthol in *Spilanthes acmella* (L.) Murr. **Phytochemical Analysis**, v. 21, p. 438-443, 2010.
- BAGNIEWSKA-ZADWORNA, A. et al. Phenolic compound localisation in *Polypodium vulgare* L. rhizomes after mannitol-induced dehydration and controlled desiccation. **Plant Cell Reports**, v.27, n.7, p.1251-1259, 2008.
- BANNOUR, M. et al. Phenolic profiling and antioxidant capacity of *Calligonum azel* Maire, a Tunisian desert plant. **Food Research International**, v. 101, p. 148-154, 2017.
- BARBOSA, G. L. et al. Comparison of land, water, and energy requirements of lettuce grown using hydroponic vs. conventional agricultural methods. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, p. 6879-6891, 2015.
- BENZIE, I. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, p. 70-76, 1996.
- BERARDI, A. E. et al. Evolutionary correlations in flavonoid production across flowers and leaves in the Iochrominae (Solanaceae). **Phytochemistry**, v. 130, p. 119-127, 2016.
- BERNACCHIA, R.; PRETI, R.; VINCI, G. Organic and conventional foods : differences in nutrients. **Italian Journal of Food Science**, v. 28, n. 4, p. 565–579, 2016.
- BESSADA, S. M. F.; BARREIRA, J. C. M.; OLIVEIRA, M. B. P. P. Asteraceae species with most prominent bioactivity and their potential

applications: a review. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 604–615, 2015.

BHATTACHARYA, R. D. et al. Phytochemical and pharmacological evaluation of organic and non-organic cultivated nutritional *Centella asiatica* collected after different time intervals of harvesting. **South African Journal of Botany**, v. 112, p. 237–245, 2017.

BITO, T. et al. Production and characterization of cyanocobalamin-enriched lettuce (*Lactuca sativa* L.) grown using hydroponics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 16, p. 3852–3858, 2013.

BOONEN, J. et al. LC-MS profiling of N-alkylamides in *Spilanthes acmella* extract and the transmucosal behaviour of its main bio-active spilanthol. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 53, n. 3, p. 243–249, 2010.

BORGES, L. da S. et al. Antioxidant compounds of organically and conventionally fertilized jambu (*Acmella oleracea*). **Biological Agriculture and Horticulture**, v. 32, n. 3, p. 149–158, 2015.

BORGES, L. S. **Biomassa, teores de nutrientes, espilantol e atividade antioxidante em plantas de jambu (*Acmella ciliata* Kunth) sob adubações mineral e orgânica**. 2009. 108 p. Dissertação (Pós-graduação de Agronomia), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2009.

BORGES, L. da S.; GOTO, R.; LIMA, G. P. P. Exportação de nutrientes em plantas de jambu, sob diferentes adubações. **Ciências Agrárias**, v. 34, n. 1, p. 107-116, 2013.

BRASIL. Decreto nº 6.323, de 27 de dezembro de 2007. Regulamenta a Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003, que dispõe sobre a agricultura orgânica, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. Poder Executivo, Brasília, DF, 28 dezembro 2007a. p. 2.

BRASIL. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Oficial da FAO apresenta seminário sobre agricultura orgânica. 2017. Disponível em: <

<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/25511299/oficial-da-fao-apresenta-seminario-sobre-agricultura-organica>>. Acessado em: 15 agosto 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 5, de 23 de fevereiro de 2007. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. 01 março 2007b. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Hortalças não convencionais da Amazônia**. Cardoso, M. O. (Org.). Brasília: EMBRAPA-SPI, 1997. 150p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA Amazônia Oriental. **Programa de melhoramento genético e de adaptação de espécies vegetais para a Amazônia oriental**. Belém: 1999. 137p. (Série Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 16).

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Princípios de hidroponia**. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2000. 27p. (Série Embrapa Hortaliças. Circular Técnica, 22).

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e Cooperativismo. **Manual de hortalças não-convencionais**. Brasília: Mapa/ACS, 2010. 92 p.

BUCHANAN, D. N.; OMAYE, S. T. Comparative study of ascorbic acid and tocopherol concentrations in hydroponic- and soil-grown lettuces. **Food and Nutrition Sciences**, v. 4, n. 10, p. 1047–1053, 2013.

CAMARENA-RANGEL, N.; VELÁZQUEZ, A. N. R.; SANTOS-DÍAZ, M. del S. Fluoride bioaccumulation by hydroponic cultures of camellia (*Camellia japonica* spp.) and sugar cane (*Saccharum officinarum* spp.). **Chemosphere**, v. 136, p. 56–62, 2015.

CHATZIGIANNI, M. et al. Impact of nitrogen source and supply level on growth, yield and nutritional value of two contrasting ecotypes of

*Cichorium spinosum* L. grown hydroponically. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, p. 1615-1624, 2018.

CHENG, Y. B. et al. Alkylamides of *Acmella oleracea*. **Molecules**, v. 20, p. 6970-6977, 2015.

COLLA, C. et al. Nitrate in fruits and vegetables. **Scientia Horticulturae**, v. 237, p. 221-238, 2018.

COMETTI, N. N. et al. Compostos nitrogenados e açúcares solúveis em tecidos de alface orgânica, hidropônica e convencional. **Horticultura Brasileira**, v. 22, n. 4, p. 748-753, 2004.

CONESA, A. et al. Changes in the content of chlorophylls and carotenoids in the rind of Fino 49 lemons during maturation and their relationship with parameters from the CIELAB color space. **Scientia Horticulturae**, v. 243, p. 252-260, 2019.

CROMBIE, L., KRASINSKI, A., MANZOOR-I-KHUDA, M. Amides of vegetable origin. Part X. The stereochemistry and synthesis of affinin. **Journal of the Chemical Society**, p. 4970-4976, 1963.

CROS V.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, J. J.; FRANCO, J. A. Good yields of common purslane with a high fatty acid content can be obtained in a peat-based floating system. **HortTechnology**, v. 17, n. 1, p. 14-20, 2007.

D'AGOSTINO, M., et al. Flavonol glycosides from *Tagetes elliptica*. **Phytochemistry**, v. 31, p. 4387-4388, 1992.

DALBY-BROWN et al. Synergistic antioxidative effects of alkamides, caffeic acid derivatives, and polysaccharide fractions from *Echinacea purpurea* on in vitro oxidation of human Low-Density Lipoproteins. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 9413-9423, 2005.

DIAS, A. M. A. et al. Spilanthal from *Spilanthes acmella* flowers, leaves and stems obtained by selective supercritical carbon dioxide extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, n. 9, p. 62-70, 2012.

DOUGLAS, J. S. **Hidroponia: Cultura sem Terra**. São Paulo: Nobel, 1987. p. 2, 86, 114-115.

DU TOIT, A. G. A.; LABUSCHAGNE, M. T. A comparison between hydroponics systems and pots for growing wheat in the greenhouse. **South African Journal of Plant and Soil**, v. 24, n.2, p. 120-123, 2007.

ESPAENET [Base de dados – Internet]. European Patent Office; 2017. Disponível em: <  
[https://worldwide.espacenet.com/searchResults?ST=singleline&locale=en\\_EP&submitted=true&DB=&query=ACMELLA+SPILANTHES](https://worldwide.espacenet.com/searchResults?ST=singleline&locale=en_EP&submitted=true&DB=&query=ACMELLA+SPILANTHES) >  
Acesso em: 09 agosto 2017.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Organic supply chains for small farmer income generation in developing countries – Case studies in India, Thailand, Brazil, Hungary and Africa**. EDWARDSON, W.; SANTACOLOMA, P. (Org.). Roma: FAO, 2013. cap. 1, 2.

FONTANA, L. et al. Physicochemical characterization and sensory evaluation of lettuce cultivated in three growing systems. **Horticultura Brasileira**, v. 36, p. 20-26, 2018.

FREITAS-BLANCO, V. S. et al. Development and evaluation of a novel mucoadhesive film containing *Acmella oleracea* extract for oral mucosa topical anesthesia. **PLoS One**, v. 11, n. 9, p. 1-18, 2016.

GÓMEZ-ROMERO, M., SEGURA-CARRETERO, A., FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.. Metabolite profiling and quantification of phenolic compounds in methanol extracts of tomato fruit. **Phytochemistry**, v. 71, p. 1848-1864, 2010.

GOMIERO, T. Food quality assessment in organic vs. conventional agricultural produce: findings and issues. **Applied Soil Ecology**, v. 123, p. 714–728, 2018.

GOULD, K. S.; LISTER, C. Flavonoid functions in plants. In: ANDERSEN, Ø. M.; MARKHAM, K. R (Org.). **Flavonoids : Chemistry, Biochemistry, and Applications**. Boca Raton: Taylor & Francis e-Library, 2006. cap. 8, p. 397-442.

- GRANATO, D. et al. Antioxidant activity, total phenolics and flavonoids contents: should we ban *in vitro* screening methods? **Food Chemistry**, v. 264, p. 471-475, 2018.
- GREGER, H. Alkamides: a critical reconsideration of a multifunctional class of unsaturated fatty acid amides. **Phytochemistry Reviews**, v. 15, p. 729-770, 2016.
- GREGER, H., HOFER, O., WERNER, A. New amides from *Spilanthes oleracea*. **Monatshefte für Chemie**, v. 116, p. 273-277, 1985.
- GUPTA, N.; PATEL, A. R.; RAVINDRA R. P. Design of Akkalkara (*Spilanthes acmella*) formulations for antimicrobial and topical anti-inflammatory activities. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 3, n. 4, p. 161-170, 2012.
- GUSMÃO, S. A. L. De. Jambu: da Amazônia para o mundo. **Agrofoco**, n. 3, p. 18-19, 2016.
- HAYASAKA, N. et al. Absorption and metabolism of luteolin in rats and humans in relation to *in vitro* anti-inflammatory effects. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, p. 11320-11329, 2018.
- HAYDEN, A. L. Aeroponic and hydroponic systems for medicinal herb, rhizome, and root crops. **HortScience**, v. 41, n. 3, p. 536-538, 2006.
- HARRIS, D. **Hydroponics: The Complete Guide to Gardening Without Soil**. Cidade do Cabo: New Holland. 1992. p. 18, 23.
- HISERODT, R. D. Proposed mechanisms for the fragmentation of doubly allylic alkenamides (tingle compounds) by low energy collisional activation in a triple quadrupole mass spectrometer. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 15, p. 1462-1470, 2004.
- HOMMA, A. K. O. et al. Etnocultivo do jambu para abastecimento da cidade de Belém, estado do Pará. In: HOMMA, A. K. O. et al. (Org.). **Extrativismo Vegetal na Amazônia: História, Ecologia, Economia e Domesticação**. 1 ed. Brasília: Embrapa, 2014. cap. 25, p. 331-343.

HOMMA, A. K. O. et al. Etnocultivo do jambu para abastecimento da cidade de Belém, estado do Pará. **Amazônia: Ciência e Desenvolvimento**, v. 6, n. 12, p. 125–142, 2011.

INPI [Base de dados – internet]. Instituto Nacional da Propriedade Industrial; 2016. Disponível em: <  
<https://gru.inpi.gov.br/pePI/jsp/patentes/PatenteSearchBasico.jsp> >. Acesso em: 09 agosto 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. (Org.). São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 103-104.

JAISWAL, R., KUHNERT, N. How to identify and discriminate between the methyl quinates of chlorogenic acids by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Mass Spectrometry**, v.46, p. 269-281, 2011.

KAPUSTA-DUCH, J.; LESZCZYŃSKA, T. Comparison of vitamin C and  $\beta$ -carotene in cruciferous vegetables grown in diversified ecological conditions. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 22, n. 1, p. 167–173, 2013.

KASPER, J., MELZIG, M.F., JENETT-SIEMS, K., New phenolic compounds of *Acmella ciliata*. **Planta Medica**, v. 76, p. 633-635, 2010.

KAUR, B., KAUR, N. Metabolic fingerprinting of different populations of *Phyllanthus niruri* L. from Punjab using electrospray ionization mass spectrometry (ESI–MS). **Medicinal Chemistry Research**, v. 25, p. 2798-2821, 2016.

KAUR, C.; KAPOOR, H. C. Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium’s health. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 703–725, 2001.

KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of hydroponic leafy vegetables. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 2603-2607, 2003.

LAHOZ, I. et al. Influence of high lycopene varieties and organic farming on the production and quality of processing tomato. **Scientia Horticulturae**, v. 204, p. 128-137, 2016.

LIMA, A. et al. Cooking impact in color, pigments and volatile composition of grapevine leaves (*Vitis vinifera* L. var. Malvasia Fina and Touriga Franca). **Food Chemistry**, v. 221, p. 1197-1205, 2017.

LIN, L. Z. et al. UHPLC-PDA-ESI/HRMS/MS<sup>n</sup> analysis of anthocyanins, flavonol glycosides, and hydroxycinnamic acid derivatives in red mustard greens (*Brassica juncea* Coss variety). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 59, p. 12059-12072, 2011.

LI, Q. et al. Growth responses and root characteristics of lettuce grown in aeroponics, hydroponics, and substrate culture. **Horticulturae**, v. 4, n. 35, p. 1-9, 2018.

LIU, M. H. et al. Rapid separation and identification of multiple constituents in traditional Chinese medicine formula Shenqi Fuzheng injection by ultra-fast liquid chromatography combined with quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis**, v. 74, p. 141-155, 2013.

LIU, W. et al. The effect of different N, P, K rates on photosynthesis rate and chlorophyll content of leaves of walnut saplings. **Acta Horticulturae**, v. 861, p. 283-288, 2010.

LIU, F. et al. Higher transcription levels in ascorbic acid biosynthetic and recycling genes were associated with higher ascorbic acid accumulation in blueberry. **Food Chemistry**, v. 188, n. 1, p. 399-405, 2015.

LÓPEZ, A. et al. Physical characteristics and mineral composition of two pepper cultivars under organic, conventional and soilless cultivation. **Scientia Horticulturae**, v. 150, p. 259-266, 2013.

LORENZI, H., MATOS, F. J. A. **Plantas Mediciniais no Brasil: Nativas e Exóticas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2008. p.113.

MAJI, A.K., BANERJI, P. Phytochemistry and gastrointestinal benefits of the medicinal spice, *Capsicum annuum* L.(Chilli): a review. **Journal of Complementary and Integrative Medicine**, v. 13, p. 97-122, 2016.

MA, L.; YATES, S. R. A review on structural elucidation of metabolites of environmental steroid hormones via liquid chromatography-mass spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 109, p. 142-153, 2018

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Metodologia para Análise de Elementos em Material Vegetal. In:\_\_\_\_. **Avaliação do Estado Nutricional das Plantas: Princípios e Aplicações**. Piracicaba: Potafos, 1997. cap. 6.

MAMPHOLO, B. M. et al. Variety-specific responses of lettuce grown in a gravel-film technique closed hydroponic system to N supply on yield, morphology, phytochemicals, mineral content and safety. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 17, n. 11, p. 2447-2457, 2018.

MARÍN, A. et al. Characterization and quantitation of antioxidant constituents of sweet pepper (*Capsicum annuum* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3861-3869, 2004.

MARTÍ, R. et al. Polyphenol and L-ascorbic acid content in tomato as influenced by high lycopene genotypes and organic farming at different environments. **Food Chemistry**, v. 239, p. 148-156, 2018.

MARTIN, R., BECKER, H. Amides and other constituents from *Acmella ciliata*. **Phytochemistry**, v. 24, p. 2295-2300, 1985.

MARTINS, N.; BARROS, L.; FERREIRA, I. C. F. R. *In vivo* antioxidant activity of phenolic compounds: facts and gaps. **Trends in Food Science & Technology**, v. 48, p. 1-12. 2016.

MASIKE, K. et al. A metabolomics-guided exploration of the phytochemical constituents of *Vernonia fastigiata* with the aid of pressurized hot water extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. **Molecules**, v. 22, p. 1200, 2017.

MEDEIROS, G. K. C. Q. **Estudo comparativo da influência da adubação química e orgânica nos parâmetros de cultivo das**

**hortaliças jambu (*Acmella oleracea* L.R.K. Jansen) e coentro (*Coriandrum sativum* L).** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Ciências Naturais e Tecnologia, Universidade do Estado do Pará. Belém, 2014.

MÉNAGER, I.; JOST, M.; AUBERT, C. Changes in physicochemical characteristics and volatile constituents of strawberry (Cv. Cigaline) during maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 1248–1254, 2004.

MILANEZ, A. I. et al. **Adubação Orgânica: Nova Síntese e Novo Caminho para a Agricultura.** São Paulo: Ícone, 1986. p. 15-16, 19, 30.

MONTECINOS, V. et al. Vitamin C is an essential antioxidant that enhances survival of oxidatively stressed human vascular endothelial cells in the presence of a vast molar excess of glutathione. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 282, n. 21, p. 15506–15515, 2007.

MORENO-ESCAMILLA, J. O. et al. Effect of different elicitors and preharvest day application on the content of phytochemicals and antioxidant activity of butterhead lettuce (*Lactuca sativa* var. capitata) produced under hydroponic conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 26, p. 5244–5254, 2017.

MORENO, S. C. et al. Bioactivity of compounds from *Acmella oleracea* against *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) and selectivity to two non-target species. **Pest Management Science**, v. 68, n.3, p. 386-393, 2012.

MONROE, D. et al. LC-HRMS and NMR analysis of lyophilized *Acmella oleracea* capitula, leaves and stems. **Journal of Natural Products**, v.6, p. 116-125, 2016.

M'RABET, Y. et al. Profiling of phenolic compounds and antioxidant activity of *Melia azedarach* L. leaves and fruits at two stages of maturity. **Industrial Crops & Products**, v. 107, p. 232-243, 2017.

MUDGE, E. et al. Analysis of alkylamides in *Echinacea* plant materials and dietary supplements by ultrafast liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 8086-8094, 2011.

- MUÑOZ, P. et al. Combination of greenhouse and open-field crop fertigation can increase sustainability of horticultural crops in the Mediterranean region. In: International Symposium on New Tehnologies and Management for Greenhouses, 2017. **Anais ... Acta Horticulturae**, 2017, p. 627-634.
- NAKATANI, N., NAGASHIMA, M. Pungent alkamides from *Spilanthes acmella* L. var. *oleracea* Clarke. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 56, p. 759-762, 1992.
- NASCIMENTO, A. M. et al. Gastroprotective effect and structure of a rhamnogalacturonan from *Acmella oleracea*. **Phytochemistry**, v. 85, p. 137–142, 2013.
- NAVARRO-GONZÁLEZ, I. et al. Nutritional composition and antioxidant capacity in edible flowers: characterization of phenolic compounds by HPLC-DAD-ESI/MS<sup>n</sup>. **International Journal of Molecular Sciences**, v.16, n. 1, p. 805-822, 2014.
- NEVES, D. A. et al. Chemical and nutritional characterization of raw and hydrothermal processed jambu (*Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen). **Food Research International**, v. 116, p. 1144-1152, 2019.
- NGUYEN, N. T.; MCINTURF, S. A.; MENDOZA-CÓZATL, D. G. Hydroponics: a versatile system to study nutrient allocation and plant responses to nutrient availability and exposure to toxic elements. **Journal of Visualized Experiments**, n. 113, p. 1–9, 2016.
- NIKI, E.; NOGUCHI, N. Evaluation of antioxidant capacity. What capacity is being measured by which method? **IUBMB Life**, v.50, n. 4-5, p. 323-329, 2000.
- NOMURA, E. C. O. et al. Antinociceptive effects of ethanolic extract from the flowers of *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen in mice. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 150, n. 2, p. 583–589, 2013.
- OLENNIKOV, D. N., et al. Isorhamnetin and quercetin derivatives as anti-acetylcholinesterase principles of marigold (*Calendula officinalis*) flowers and preparations. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 8, p. 1685, 2017.

- OLIVEIRA, J. B. Avanços tecnológicos da hidropônia brasileira. In: OLIVEIRA, J. L. B.; MINUZZI, R. B. (Org.). **Avanços no Cultivo Hidropônico de Hortaliças de Folhas e Frutos**. Florianópolis: Tribo da Ilha. 2016. p 18-19.
- OLIVEIRA, J. L. B. Produção hidropônica de alface em 32 dias. In.: OLIVEIRA, J. L. B.; MINUZZI, R. B. (Org.). **Tecnologia e Inovação no Cultivo Hidropônico em Ambiente Protegido**. 2014. Florianópolis: Tribo da Ilha. 2014 p. 79.
- OLIVEIRA, P. R. et al. Cytotoxic effects of extract of *Acmella oleraceae* (Jambu) in *Rhipicephalus Microplus* female ticks. **Microscopy Research and Technique**, v.79, n. 8, p. 744-753, 2016.
- ORSINI, F. et al. “Physiological quality” of organically grown vegetables. **Scientia Horticulturae**, v. 208, p. 131–139, 2016.
- OZEROL, N. H.; TITUS, J. F. The determination of total chlorophyll in methanol extracts. **Transactions Illinois State Academy of Sciences**, v. 58, p. 15–19, 1965.
- PALERMO, M. et al. Hydroponic cultivation improves the nutritional quality of soybean and its products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 250–255, 2012.
- PARK, J. et al. The sensitivity of an hydroponic lettuce root elongation bioassay to metals, phenol and wastewaters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 147–153, 2016.
- PEREIRA, C.; SINCLAIR, A. J. The  $\alpha$ -linolenic acid content of green vegetables commonly available in Australia. **International Journal for Vitamin and Nutrition Research**, v. 71, n. 4, p. 223-228, 2001.
- PÉREZ-LÓPEZ, U. et al. Interacting effects of high light and elevated CO<sub>2</sub> on the nutraceutical quality of two differently pigmented *Lactuca sativa* cultivars (Blonde of Paris Batavia and Oak Leaf). **Scientia Horticulturae**, v. 191, p. 38-48, 2015.
- PERTUZATTI, P. B. et al. Carotenoids, tocopherols and ascorbic acid content in yellow passion fruit (*Passiflora edulis*) grown under different

cultivation systems. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 259-263, 2015.

PETROPOULOS, S. et al. Phytochemical composition- and bioactive compounds of common purslane (*Portulaca oleracea* L.) as affected by crop management practices. **Trends in Food Science & Technology**, v. 55, p. 1-10, 2016.

PETROPOULOS, S. Nutrient solution composition and growing season affect yield and chemical composition of *Cichorium spinosum* plants. **Scientia Horticulturae**, v. 231, p. 97-107, 2018.

PICCHI, V. et al. Phytochemical content in organic and conventionally grown Italian cauliflower. **Food Chemistry**, v. 130, n. 3, p. 501-509, 2012.

PIRES, I. V. **Caracterização físico-química, composição centesimal, de compostos bioativos e capacidade antioxidante do jambu (*Spilanthes oleracea*) in natura procedente do cultivo convencional e de hidroponia**. 2016. 48 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Alimentos), Centro de Ciências Naturais e Tecnologia, Universidade do Estado do Pará, Belém, 2016.

POLTRONIERI, M. C.; POLTRONIERI, L. S.; MULLER, N. R. M. **Cultivo do jambu (*Spilanthes oleracea* L.)**. Belém: EMBRAPA-CPATU, 1998. 6 p. (Série EMBRAPA-CPATU. Recomendacoes básicas, 39).

PRACHAYASITTIKUL, V. et al. Bioactive metabolites from *Spilanthes acmella* Murr. **Molecules**, v. 14, n. 2, p. 850-867, 2009.

RATNASOORIYA, W. D. et al. Diuretic activity of *Spilanthes acmella* flowers in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 91, n. 2, p. 317-320, 2004.

REGOS, I., URBANELLA, A., TREUTTER, D. Identification and quantification of phenolic compounds from the forage legume sainfoin (*Onobrychis viciifolia*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 5843-5852, 2009.

RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved abts radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 98, p. 1231–1237, 1999.

RIOS, M. Y., Natural Alkamides: Pharmacology, Chemistry and Distribution, in: VALLISUTA, O. (Org.). **Drug Discovery Research in Pharmacognosy**. InTech, 2012.p. 107-144.

ROCA, L. F. et al. Nitrogen status affects growth, chlorophyll content and infection by *Fusicladium oleagineum* in olive. **Crop Protection**, v. 109, p. 80-85, 2018.

ROCA, M.; CHEN, K.; PÉREZ-GALVEZ, A.: Chlorophylls. In: CARLE, R.; SCHEWEIGGERT, M. R. (Org.). **Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages: Industrial Applications for Improving Food Color**. 1. ed. Woodhead Publishing, 2016. p. 125-158.

RODRIGUES, L. R. F. **Técnicas de Cultivo Hidropônico e Controle Ambiental no Manejo de Pragas, Doenças e Nutrição Vegetal em Ambiente Protegido**. Jaboticabal: Funep, 2002. p. 8, 12, 16, 24-47.

RODRIGUES, N.P., SALVA, T.D.J.G., BRAGAGNOLO, N. Influence of coffee genotype on bioactive compounds and the *in vitro* capacity to scavenge reactive oxygen and nitrogen species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 4815-4826, 2015.

ROMERO-DÍEZ, R. et al. Phenolic characterization of aging wine lees: correlation with antioxidant activities. **Food Chemistry**, v. 259, p. 188-195, 2018.

ROSARIO, S.L., DA SILVA, A.J.R., PARENTE, J.P. Alkamides from *Cissampelos glaberrima*. **Planta Medica**, v. 62, p. 376-377, 1996.

ROSSI, F. et al. Health-promoting substances and heavy metal content in tomatoes grown with different farming techniques. **European Journal of Nutrition**, v. 47, p. 266-272, 2008.

RUAN, X. et al. Hydroponic removal of organic contaminants from water by using ryegrass and organobentonites simultaneously. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 333–337, 2016.

SAHEBI, M. et al. Profiling secondary metabolites of plant defence mechanisms and oil palm in response to *Ganoderma boninense* attack. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 122, p. 151-164, 2017.

SARDAR, H. et al. Agro-industrial residues influence mineral elements accumulation and nutritional composition of king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*). **Scientia Horticulturae**, v. 225, p. 327-334, 2017.

SCHULZ, M. et al. Chemical composition, bioactive compounds and antioxidant capacity of juçara fruit (*Euterpe edulis* Martius) during ripening. **Food Research International**, v. 77, p. 125-131, 2015.

SELMA, M. V. et al. Sensory quality, bioactive constituents and microbiological quality of green and red fresh-cut lettuces (*Lactuca sativa* L.) are influenced by soil and soilless agricultural production systems. **Postharvest Biology and Technology**, v. 63, n. 1, p. 16–24, 2012.

SHARMA, V. et al. *Spilanthes acmella* ethanolic flower extract : LC – MS alkylamide profiling and its effects on sexual behavior in male rats. **Phytomedicine**, v. 18, n. 13, p. 1161–1169, 2011.

SHEIKH, B. A. Hydroponics: key to sustain agriculture in water stressed and urban environment. **Pakistan Journal of Agriculture Agricultural Engineering and Veterinary Sciences**, v. 22, n. 2, p. 53–57, 2006.

SILVA, A. E. **Jambu (*Spilanthes oleracea* Linn.) minimamente processado: compostos bioativos e caracterização físico-química, microbiológica e sensorial**. 2015. 76 p. Dissertação (Pos-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

SILVEIRA, N. et al. A new alkamide with an endoperoxide structure from *Acmella ciliata* (Asteraceae) and its *in vitro* antiplasmodial activity. **Molecules**, v. 21, n. 6. p.765, , 2016

SYTAR, O. et al. Shift in accumulation of flavonoids and phenolic acids in lettuce attributable to changes in ultraviolet radiation and temperature. **Scientia Horticulturae**, v. 239, p. 193-204, 2018.

SIMAS, N. K. et al. Acetylenic 2-phenylethylamides and new isobutylamides from *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen, a Brazilian spice with larvicidal activity on *Aedes aegypti*. **Phytochemistry Letters**, v. 6, n. 1, p. 67-72, 2013.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144-158, 1965.

SINKOVIČ, L. et al. Leaf phenolic fingerprints of chicory cultivars (*Cichorium intybus* L.) hydroponically forced in different nutrient solutions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 346–352, 2016.

SMOLEŃ, S.; KOWALSKA, I.; SADY, W. Assessment of biofortification with iodine and selenium of lettuce cultivated in the NFT hydroponic system. **Scientia Horticulturae**, v. 166, p. 9–16, 2014.

SOFLOULAKI, K. et al. Metals and elements in sardine and anchovy: species specific differences and correlations with proximate composition and size. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 329-338, 2018.

SOUTO, G. C. **Desempenho agrônômico a acúmulo de nutrientes pela planta de jambu**. 2016. 47p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Mossoró, 2016.

SPELMAN, K. et al. The traditional medicine *Spilanthes acmella*, and the alkylamides spilanthol and undeca-2E-ene-8,10-diynoic Acid Isobutylamide, demonstrate *in vitro* and *in vivo* antimalarial activity. **Phytotherapy Research**, v. 25, n. 7, p. 1098-1101, 2011.

STREHMEL, N. et al. Profiling of secondary metabolites in root exudates of *Arabidopsis thaliana*. **Phytochemistry**, v. 108, p. 35-46, 2014.

SUN, J. et al. Comparison of greenhouse and open field cultivations across China: soil characteristics, contamination and microbial diversity. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1509-1516, 2018.

SUWANJANG, W. et al. Neuroprotective effect of *Spilanthes acmella* Murr. on pesticide-induced neuronal cells death. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 10, n. 1, p. 35-41, 2017.

TABATABAIE, S. J. et al. Evaluation of Valerian and Lemon Verbena Production Using Different Soilless and Soil Cultivations under Glasshouse. In: VIII International Symposium on Protected Cultivation in Mild Winter Climates: Advances in Soil and Soilless Cultivation under Protected Environment. **Anais. Acta Horticulturae**, 2007. p. 465-470.

TACO, **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. 4. ed. Campinas: NEPA- UNICAMP, 2011. 161 p.

TAFRESHI, S. A. H. et al. Rapid germination and development of *Taxus baccata* L. by *in vitro* embryo culture and hydroponic growth of seedlings. **In Vitro Cellular and Developmental Biology - Plant**, v. 47, n. 5, p. 561-568, 2011.

THOMAS, M. et al. Characterization of industrial broccoli discards (*Brassica oleracea* var. *italica*) for their glucosinolate, polyphenol and flavonoid contents using UPLC MS/MS and spectrophotometric methods. **Food Chemistry**, v. 245, p.1204–1211, 2018.

THOMPSON, L. et al. Flavonol content and composition of spring onions grown hydroponically or in potting soil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 7, p. 635–645, 2005.

THYGESEN, L. et al. Antioxidant activity of cichoric acid and alkamides from *Echinacea purpurea*, alone and in combination. **Food Chemistry**, v. 101, p. 74-81, 2007.

TREFTZ, C.; OMAYE, S. T. Nutrient analysis of soil and soilless strawberries and raspberries grown in a greenhouse. **Food and Nutrition Sciences**, v. 6, n. 9, p. 805–815, 2015a.

TREFTZ, C.; OMAYE, S. T. Comparison between hydroponic- and soil-grown raspberries (*Rubus idaeus*): viability and sensory traits. **Food and Nutrition Sciences**, v. 6, p. 1533-1540, 2015b.

VAJARI, M. A.; MOGHADAM, J. F.; ESHGHI, S. Influence of late season foliar application of urea, boric acid and zinc sulfate on nitrogenous compounds concentration in the bud and flower of Hayward kiwifruit. **Scientia Horticulturae**, v. 242, p. 137-145, 2018.

VIACAVA, G. E. Polyphenolic profile of butterhead lettuce cultivar by ultrahigh performance liquid chromatography coupled online to UV-visible spectrophotometry and quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 260, p. 239-273, 2018.

XIE, H.; YU, M.; CHENG, X. Leaf non-structural carbohydrate allocation and C:N:P stoichiometry in response to light acclimation in seedlings of two subtropical shade-tolerant tree species. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 124, p. 146-154, 2018.

XU, H. Comprehensive qualitative ingredient profiling of Chinese herbal formula Wu-Zhu-Yu decoction via a mass defect and fragment filtering approach using high resolution mass spectrometry. **Molecules**, v. 21, p. 664, 2016.

WINTER, C. K.; DAVIS, S. F. Organic foods. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 9, p. 117-124, 2006.

WONGSAWATKUL, O. et al. Vasorelaxant and antioxidant activities of *Spilanthes acmella* Murr. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, n. 12, p. 2724-2744, 2008.

WOOTTON-BEARD, P. C.; RYAN, L. Improving public health?: the role of antioxidant-rich fruit and vegetable beverages. **Food Research International**, v. 44, n. 10, p. 3135-3148, 2011.

YANG, L. et al. Application of hydroponic systems for the treatment of source-separated human urine. **Ecological Engineering**, v. 81, p. 182-191, 2015.

YILMAZ, C.; GÖKMEN, V. Chlorophyll. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F (Org.). **Encyclopedia of Food and Health**. 1. ed. Academic Press, 2016. p. 37-41.

YU, F. Simultaneous quantification of eight organic acid components in *Artemisia capillaris* Thunb (Yinchen) extract using high-performance liquid chromatography coupled with diode array detection and high-resolution mass spectrometry. **Journal Food Drug Analysis**, v. 26, p. 788-795, 2018.

YUN, D. et al. Metabolomics approach for understanding geographical dependence of soybean leaf metabolome. **Food Research International**, v. 106, p. 842-852, 2018.

ZHENG, L.; LABEKE, M. V. Effects of different irradiation levels of light quality on Chrysanthemum. **Scientia Horticulturae**, v. 233, p. 124-131, 2018.

ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 555–559, 1999.

## **APÊNDICES**

**APENCIDE A** - Cultivo hidropônico da *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen utilizando o método de substrato com suporte de argila e perlita expandida e casca de arroz sob proteção de estufa.



**APENCIDE B** - Cultivo convencional da *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen com espaçamento de 0,3 m x 0,3 m em unidade experimental de 4,0 m x 1,0 m.



**APÊNDICE C** - Características químicas do solo do sistema de plantação da *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen.

Zn mg/dm <sup>3</sup>	Cu mg/dm <sup>3</sup>	Mn mg/dm <sub>3</sub>	Fe mg/d m <sup>3</sup>	S mg/dm <sub>3</sub>	B mg/dm <sub>3</sub>	P mg/dm <sub>3</sub>	K mg/dm <sub>3</sub>	Mg cmolc/d m <sup>3</sup>	Ca cmolc /dm <sup>3</sup>	C.E. mS/cm	
8,0	2,9	6,4	>5000	>20,0	0,3	15,2	72,0	1,6	7,0	0,17	
H + Al cmolc/d m <sup>3</sup>	CTC pH7.0 cmolc/dm <sup>3</sup>	% Saturação na CTC a pH7.0				Relações				C (%)	N (%)
2,51	11,28	Bases	K	Ca	Mg	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K	C/N	2,84	0,23
		77,73	1,63	61,98	14,11	4,39	37,97	8,64	12		

Zn - Zinco; Cu - Cobre; Mn - Manganês; Fe - Ferro; S - Enxofre; B - Boro; P - Fósforo; K - Potássio; Mg - Magnésio; Ca-Cálcio; C.E. - Condutividade Elétrica; H - Hidrogênio; Al - Alumínio; CTC - Capacidade de Troca de Cátions; C - Carbono; N - Nitrogênio.

## **ANEXO**

**ANEXO A** - Identificação do espécime *Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen e número de tombamento no acervo do herbário da EMBRAPA Amazônia Oriental, Belém (PA).



