

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO EXTRATO ALCOÓLICO DE PRÓPOLIS¹

GUILHERME ZANGEROLIMO GONSALES², RICARDO DE OLIVEIRA ORSI², PATRÍCIA RODRIGUES², SILVIA REGINA CUNHA FUNARI², LÍDIA MARIA RUV CARELLI BARRETO³

¹Recebido para publicação em 18/03/05. Aceito para publicação em 23/09/05.

²Departamento de Produção e Exploração Animal, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, UNESP, Campus de Botucatu, 18618-000, Botucatu, SP, Brasil.

³Universidade de Taubaté, UNITAU, Centro de Estudos Apícolas, Rua Quatro de Março 432, Centro CEP 12 020.270, Taubaté, SP, Brasil.

RESUMO: O objetivo do presente trabalho foi avaliar parâmetros físico-químicos de vinte e duas amostras de própolis, provenientes dos Estados de Goiás, Paraná e São Paulo. Para isto, extratos alcoólicos de própolis (EAP) foram preparados (30 gramas de própolis em 100 mL de etanol 70%) e as seguintes análises realizadas: extrato seco (%), pH, flavonóides totais (%) e propriedade antioxidante (segundos). Foram observadas variações entre os EAP, sugerindo a necessidade de padronização nas técnicas de produção de própolis bem como capacitação técnica dos produtores quanto às boas práticas de produção.

Palavras-chave: análises físico-químicas, própolis, qualidade.

PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS OF ETHANOLIC EXTRACT OF PROPOLIS

ABSTRACT: The goal of this study was to investigate the physical-chemical parameters of propolis samples from Goiás, Paraná and São Paulo State (twenty two samples). Ethanolic extracts of propolis (EEP) were prepared (30 g of propolis in 100 mL of ethanol 70%) and the analysis performed were dry residue (%), pH, flavonoids contents (%) and antioxidant property (seconds). Differences were observed between the EEP suggesting a necessity of standardization propolis production as well as technical qualification of producers.

Key words: physical-chemical, propolis, quality.

INTRODUÇÃO

A própolis é um material resinoso, encontrado em tons que variam do amarelo-esverdeado, passando pelo marrom-avermelhado ao negro. Este material apresenta aroma forte, característico e possui forte propriedade adesiva, representando um conjunto complexo de substâncias (30% de ceras; 55% de resinas e bálsamos; 10% de óleos voláteis e cerca de 5% de pólen) e impurezas mecânicas (THOMSON, 1990). Na própolis encontram-se compostos do grupo dos flavonóides, aldeídos aromáticos,

ácidos fenólicos, ácidos orgânicos, minerais, vitaminas, aminoácidos, entre outros (MARCUCCI, 1998; CASTRO, 2001).

As abelhas elaboram a própolis a partir de secreções de árvores, flores, folhas e pólen, recebendo ainda a adição de substâncias excretadas pelo metabolismo glandular das abelhas (BURDOCK, 1998). De acordo com a origem botânica da resina coletada pelas abelhas, alguns componentes químicos podem variar em concentração, ou mesmo estarem ausentes em uma das amostras (BANKOVA *et al.*, 1992;

BANKOVA *et al.*, 1999), o que poderia refletir diferenças nas características físico-químicas e, conseqüentemente, na qualidade da própolis (KOO e PARK, 1996; PARK *et al.*, 2000; TEIXEIRA *et al.*, 2003).

Os primeiros trabalhos que investigaram a qualidade da própolis foram os realizados por IVANOV (1980), BANKOVA *et al.* (1992), Bonvehi e Coll (1994) e BONVEHI *et al.* (1994). No Brasil, utilizam-se as normas do “Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Extrato de Própolis”, presentes na normativa N°. 03, de 19 de Janeiro de 2001 do Ministério da Agricultura e Abastecimento (BRASIL, 2001), que visa manter a qualidade do extrato alcoólico de própolis brasileiro e determinar os requisitos mínimos de qualidade destinada ao comércio nacional.

Entretanto, grande parte dos pequenos produ-

tores produz e comercializa o extrato alcoólico de própolis no comércio informal. Como a procura pela própolis tem crescido nos últimos anos, principalmente pelo interesse da população pelos “produtos naturais”, o presente trabalho teve como objetivo realizar um levantamento indireto da qualidade da própolis produzida de forma artesanal por apicultores, através das características físico-químicas dos respectivos extratos alcoólicos de própolis.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram obtidas amostras de própolis provenientes de apiários localizados no Estado de São Paulo, Goiás e Paraná, cedidas gentilmente por apicultores que comercializavam, de forma informal, o extrato alcoólico de própolis (Quadro 1).

Quadro 1. Procedência das amostras de própolis e modo de coleta

Nº Amostra	Região	Estado	Cidade	Modo
1	Sudeste	São Paulo	São Manoel	Raspa
2	Sudeste	São Paulo	Botucatu	Raspa
3	Sudeste	São Paulo	Botucatu	Placa
4	Sudeste	São Paulo	Botucatu	Raspa
5	Sudeste	São Paulo	Botucatu	Raspa
6	Sudeste	São Paulo	Piracaia	Raspa
7	Sudeste	São Paulo	Piracaia	Tela
8	Sudeste	São Paulo	Anhembi	Raspa
9	Sudeste	São Paulo	St. Antonio de Sorocaba	Raspa
10	Sudeste	São Paulo	Pardinho	Raspa
11	Sudeste	São Paulo	Piapara	Raspa
12	Sudeste	São Paulo	Olímpia	Raspa
13	Sudeste	São Paulo	Olímpia	Tela
14	Sudeste	São Paulo	Buri	Raspa
15	Sudeste	São Paulo	Itaporanga	Raspa
16	Sudeste	São Paulo	Itatinga	Raspa
17	Sudeste	São Paulo	Itatinga	Raspa
18	Sudeste	São Paulo	Itatinga	Raspa
19	Sudeste	São Paulo	Itatinga	Raspa
20	Sul	Paraná	Campo Largo	Raspa
21	Sul	Paraná	Curitiba	-
22	Centro-Oeste	Goiás	Goiânia	Raspa

As amostras de própolis foram trituradas e, posteriormente, soluções alcoólicas de própolis preparadas na proporção de 30% (30 gramas de própolis em 100 mL de álcool etílico a 70%). As soluções permaneceram ao abrigo da luz, sob agitação frequente, durante sete dias. Decorrido este período, as soluções foram filtradas (ORSI *et al.*, 2000).

As análises físico-químicas foram realizadas no Setor de Apicultura do Departamento de Produção e Exploração Animal da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, UNESP, Campus de Botucatu.

Determinação do Teor de Extrato Seco(%)

Foi determinada segundo metodologia descrita em CUNHA *et al.* (2004).

pH

O pH das amostras foi medido com o auxílio de pHgâmetro digital modelo Tecnopon mPA 210.

Teor de Flavonóides Totais (%)

Foi determinado por ensaio espectrofotométrico segundo metodologia descrita por POPOVA *et al.* (2005).

Propriedade Antioxidante (segundos)

Foi determinado segundo metodologia descrita por ANÔNIMO (1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises físico-químicas dos Extratos Alcoólicos de Própolis estão representados no Quadro 2.

Quadro 2. Extrato Seco (%ES), pH, Flavonóides Totais (%FL) e Propriedade Antioxidante (PA em segundos) dos extratos alcoólicos de própolis

Amostra	%ES	pH	%FL	PA (s)
1	12,18	5,0	0,62	5"09"
2	14,13	5,0	0,59	15"56"
3	11,41	5,0	0,58	24"75"
4	13,47	5,0	0,60	12"50"
5	15,02	5,0	0,55	10"37"
6	13,02	5,0	0,57	10"47"
7	8,64	5,0	0,55	30"75"
8	16,87	5,0	0,05	3'38"69"
9	14,88	5,0	0,62	10"84"
10	11,95	5,0	0,55	15"44"
11	15,56	5,0	0,54	39"50"
12	12,95	5,0	0,53	1'04"87"
13	8,05	5,0	0,59	5"72"
14	12,12	5,0	0,57	4"00"
15	8,95	5,0	0,63	16"90"
16	13,18	5,0	0,57	7"06"
17	14,52	5,0	0,55	5"16"
18	15,86	6,0	0,53	1'15"72"
19	11,52	5,0	0,59	11"35"
20	13,52	4,0	0,49	5"65"
21	14,13	5,0	0,53	8"10"
22	15,94	5,0	0,24	4'14"62"
Legislação	Mín. 11%	-	Mín. 0,25%	Máx. 22s

Com relação ao teor de Extrato Seco (%) das amostras de EAP, este variou de 8,05% para a amostra 13 (Olimpia,SP) até um máximo de 16,87% para a amostra 8 (Anhembi,SP) (Quadro 2). Pode-se verificar que as amostras 7, 13 e 15 (Piracaia,SP, Olimpia,SP e Itaporanga,SP, respectivamente) encontraram-se abaixo dos valores mínimos permitidos pela legislação (mínimo de 11%).

SATO (2002) obteve valores de extrato seco variando de 1,36% em uma amostra de própolis do Paraná até 95,29% em uma amostra de São Paulo e, PARK *et al.* (2000) encontrou valores na faixa de 54,00% e 65,00% para amostras provenientes da região Sudeste do Brasil.

As amostras 6 (método da raspa) e 7 (método da tela) foram produzidas no mesmo apiário (Piracaia,SP), bem como as amostras 12 (raspa) e 13 (tela) produzidas em Olimpia,SP. Pode-se observar que houve diferença entre os métodos utilizados para a produção da própolis. As amostras produzidas por tela plástica (7 e 13) apresentaram valores de extrato seco (8,64 e 8,05, respectivamente) menores que as produzidas por raspa (6 e 12) (13,02 e 12,95, respectivamente), sugerindo que o método de coleta pode interferir na qualidade da própolis (Quadros 1 e 2).

Com relação ao pH das amostras de EAP, pode-se verificar que 91% apresentaram pH de 5,0, enquanto 4,5% apresentaram pH 4,0 (amostra 20 de Campo Largo,PR) e 4,5% pH 6,0 (amostra 18 de Itatinga,SP) (Quadro 2). SATO (2002) encontrou valores de pH para amostras de EAP variando de 3,0 a 5,7, demonstrando que o pH do extrato de própolis tende a ser ligeiramente ácido.

Os teores de flavonóides (%) nas amostras de EAP variaram de 0,05 (amostra 8 de Anhembi/SP) a 0,63 (amostra 15 de Itaporanga,SP) (Quadro 2). De acordo com a legislação em vigor no Brasil, a porcentagem mínima de flavonóides no extrato alcoólico de própolis é de 0,25%. Pode-se observar que 9,9% das amostras (amostras 8 de Anhembi,SP e 22 de Goiânia,GO) apresentam valores inferiores a 0,25% e, portanto fogem da qualidade exigida para comercialização. Não foi observada relação entre o método de produção de própolis utilizado e o conteúdo de flavonóides presentes nas amostras.

WOISKY e SALATINO (1998) e MARCUCCI *et al.* (1998)

encontraram valores baixos de flavonóides em amostras de própolis brasileiras (0,83% e 0,84%, respectivamente). Também TOMAS-BARBERÁN *et al.* (1993) observaram baixos valores de flavonóides em amostras de própolis da Venezuela.

Por outro lado, KUJUMGIEV *et al.* (1999) encontrou altos teores de flavonóides (42%) na própolis da Bulgária. Estes resultados estão de acordo com BRACHO *et al.* (1996) e GONZALES e BERNAL (1997), que afirmam que as própolis dos trópicos são pobres em flavonóides.

KOSALEC *et al.* (2005), analisando extratos alcoólicos de própolis da Croácia, encontraram teores de flavonóides totais variando de 0,78 a 18,92%, sugerindo que os EAP comercializados necessitam de maior fiscalização, uma vez que os teores de flavonóides totais apresentaram grande variação.

Com relação à propriedade antioxidante dos EAP, 7 amostras (correspondente a 31,7% das amostras) apresentaram valores acima do máximo estabelecido pela legislação, que é de 22 segundos, indicando baixa capacidade antioxidante (Quadro 2).

Esta alta porcentagem de amostras com índice de oxidação maior que 22 segundos pode estar relacionada com o teor de umidade relativa do ar, que poderia favorecer a oxidação natural da própolis durante sua produção (BASTOS, 2001). Entretanto, os resultados de MANRIQUE (2001) demonstraram que a propriedade antioxidante da própolis não foi influenciada pela umidade do ar. Provavelmente, a alta porcentagem de amostras que fogem do limite permitido em legislação, quanto à propriedade antioxidante, seja devido a conservação do produto.

CONCLUSÕES

Estes resultados demonstram a necessidade de padronização nas técnicas de produção de própolis bem como capacitação técnica dos produtores quanto às boas práticas de produção e comercialização da própolis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANONIMO. Regulamentos técnicos para fixação de identidade e qualidade de própolis. **Mensagem Doce**, v.52, p.13-14, 1999.

- BANKOVA V. et al.. Phytochemical evidence for the plant origin of Brazilian propolis from São Paulo State. **Zeitschrift Naturforschung**, v.54, p.401-5, 1999.
- BANKOVA, V. et al.. Propolis produced in Bulgaria and Mongolia phenolic compounds and plant origin. **Apidologie**, Les Ulis, v.23, p.79-85, 1992.
- BASTOS, E.M. **Origem botânica e indicadores de qualidade da "própolis verde" produzida no Estado de Minas Gerais, Brasil**. 2001. 137 f. Tese (Doutorado)- Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2001.
- BONVEHI, J.S.; COLL, F.V.V. Phenolic composition of propolis from China and South América. **Zeitschrift Naturforschung**, v.49, p. 712-718, 1994.
- BONVEHI, J.S.; COLL, F.V.V.; JORDA, R.E. The composition, active components and bacteriostatic activity of propolis in dietetics. **Journal American Oil Chemistry Society**, v.71, p.529-32, 1994.
- BRACHO, J.; ROSADO, A.; PINO, J. Estudio de la composición química del propóleo cubano mediante cromatografía de gases. In: IV SIMPOSIO DE PROPÓLEOS y III DE APITERAPIA, La Habana, Cuba. 1996. 45 p.
- BRASIL. Ministério de Agricultura e do Abastecimento. Instrução normativa N.º 3, de 19 de janeiro de 2001. Diário Oficial da União, Brasília, D.F. 23 de jan 2001, Seção 1, p. 18-23. <http://www.extranet.agricultura.com.br>
- BURDOCK, G.A. Review of the biological properties and toxicity of bee propolis. **Food Chemistry Toxicology**, v.36, p.347-363, 1998.
- CASTRO, S.L. Propolis: biological and pharmacological activities. Therapeutic uses of this bee-product. **ARBS**, v.3, p.49-83, 2001.
- CUNHA, I.B. et al. Factors that influence the yield and composition of brazilian propolis extracts. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.15, p.964-70, 2004.
- GONZÁLEZ, A.R.; BERNAL, R. **Própoleos: Un camino hacia la salud**. La Habana: Ed. Pablo de la Torriente, 1997. 132 p.
- IVANOV, T. Composition and physicochemical properties of propolis. **Zeitschrift Nauki**, v.17, p.96-103, 1980.
- KOO, M.H.; PARK, Y.K. Investigação do teor de flavonóides nas pr opolis comerciais. **Revista Brasileira de Apicultura**, v.73, p.6-7, 1996.
- KOSALEC, I. et al. Flavonoid analysis and antimicrobial activity of commercially available propolis products. **Acta Pharmacology**, v.55, p.423-30, 2005.
- KUJUMGIEV, A. et al.. Antibacterial, antifungal and antiviral activity of propolis of different geographic origin. **Journal of Enthonopharmacology**, v.64, p.235-40, 1999.
- MANRIQUE, A.J. **Seleção de abelhas africanizadas para a melhoria na produção de pr opolis**. 2001. 108 f. Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista, Ribeirão Preto, 2001.
- MARCUCCI, M. et al. Chemical Composition of Brazilian from São Paulo State. **Zeitschrift Naturforschung**, v.53, p.117-9, 1998.
- ORSI, R.O. et al.. Immunomodulatory action of propolis on macrophage activation. **Journal Venom. Animal Toxins**, v.6, p.205-19, 2000.
- PARK, Y.K; IKEGAKI, M.; ALENCAR, S.M. Classificação das pr opolis brasileiras a partir de suas características físico-químicas e propriedades biológicas. **Mensagem Doce**, v.58, p.2-7, 2000.
- POPOVA, M. et al.. Antibacterial activity if Turkish propolis and its qualitative and quantitative chemical composition. **Phytomedicine**, v.12, p.221-8, 2005.
- SATO, P. M. **Inter-relações das características físicas, químicas e biológicas de pr opolis das regiões sul e sudeste do Brasil**. 2002. 51 f. (Monografia) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2002.
- TEIXEIRA, E. W. et al. Indicadores da origem botânica da pr opolis: importância e perspectivas. **Boletim da Indústria Animal**, Nova Odessa, v.60, p.83-106, 2003.
- THOMÁS-BARBERÁN, F. A. et al.. Phytochemical evidence for the botanical origin of tropical propolis from Venezuela. **Phytochemistry**, Oxford, v.34, p.191-6, 1993.
- THOMSON, W. Propolis. *Medical Journal of Australia*, v.153, p.654, 1990.
- WOISKY, R.; SALATINO, A. Analysis of propolis: some parameters and procedures for chemical quality control. **Journal of Apicultural Research**, Bucharest, v37, p.99-105, 1998.