

IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS DA PRÓPOLIS VERDE

Arnaldo SCHEFFER¹; Wallace Ribeiro CORREA²; Tamiris Rocha Fanti RAIMUNDO³

RESUMO

A própolis é um produto de abelha produzido por *Apis mellifera*, composta principalmente de resinas vegetais. Apresenta-se a composição química complexa e os seus principais componentes bioativos são os flavonoides e uma ampla variedade de compostos fenólicos. Portanto, este estudo teve como objetivo identificar e quantificar os marcadores iônicos, característicos da própolis verde. A identificação e quantificação foi realizada por UPLC-MS, e permitiu identificar 13 substâncias que mostraram concentrações muito semelhantes ao controle da própolis verde, justificando assim futuras prospecções da borra de própolis.

Palavras-chave: *Apis mellifera*; bioativos; potencial farmacológico.

1. INTRODUÇÃO

A própolis é um produto de abelha produzido por *Apis mellifera*, composta principalmente de resinas de plantas coletadas de diferentes partes da planta como broto, botão e exudatos resinosos que são transformados na presença de enzimas de abelhas. Ele é usado para fechar pequenas aberturas e proteger contra microrganismos invasores (ANKOVAA *et al.*, 2000).

Várias atividades terapêuticas que envolvem a própolis têm sido observadas experimentalmente, tanto *in vitro* e *in vivo*, incluindo antitumoral (FROZZA *et al.*, 2013), antioxidante (MELLO E HUBINGER, 2012), anti-inflamatório (SZLISZKA *et al.*, 2013) e hepatoprotector (V AMBARDEKAR *et al.*, 2012).

Segundo Correa *et al.*, 2016 impressões digitais MS mostram que as substâncias bioativas da própolis verde ainda permanecem nos resíduos da própolis mesmo depois da

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – *Campus* Inconfidentes/MG
Email: arnaldoscheffer123@gmail.com

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – *Campus* Inconfidentes/MG
Email: wallace.correa@ifsuldeminas.edu.br

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – *Campus* Inconfidentes/MG
Email: tamirisrfanti@hotmail.com

extração, além de demonstrar que a borra de própolis ainda apresenta atividades biológicas. Verificando-se a falta de uso de borras de própolis verde, este estudo teve como objetivo verificar e quantificar a composição química deste resíduo da própolis, no intuito de obter uma aplicação prática para o produto.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

As amostras de própolis verde e borras de própolis verde foram coletadas em 2014 e fornecidas para o IFSULDEMINAS no município de cidade de Inconfidentes (Minas Gerais, Brasil), após a exploração convencional.

Extratos

Cento e cinquenta gramas de resíduo da própolis foi triturado e extraiu-se em 1000 ml de etanol PA, à temperatura ambiente. Após esse período, a solução extraída foi filtrada e o solvente foi retirado e a partir da solução com um evaporador rotativo, obtendo-se o extrato bruto de borras de própolis.

UPLC-ESI(-) impressões digitais – MS / MS e ESI(-)

As análises cromatográficas das soluções etanólicas dos extratos de borra de própolis secas (1 mg/mL) foram realizadas num cromatógrafo UPLC Acquity acoplada com um espectrômetro de massa TQD Acquity (Waters Micromass-Manchester, Inglaterra), com uma fonte de ESI. Utilizou-se uma coluna C18 Waters Acquity BEH (2,1 milímetros x 50 mm x 1,7 M de tamanho de partícula). A ionização ESI em modo de íon negativo foi utilizado sendo compostos identificados por comparação dos seus espectros de fragmentação ESI-MS/MS com os dados da literatura (SAWAYA *et al.*, 2011).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Inserção direta ESI (-) - MS impressões digitais das amostras de extrato de própolis verde e borras de própolis verde, identificou certo marcador de íons característicos de própolis verde brasileira nas duas amostras de acordo com os dados publicados (SAWAYA *et al.*, 2011), (Figura 1).

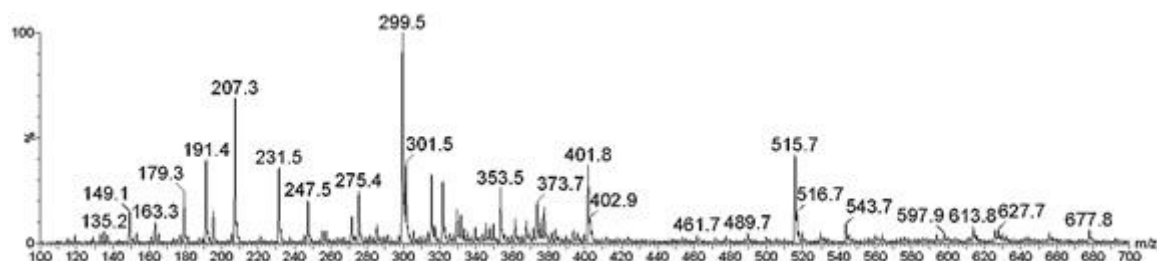


Figura 1 - ESI (-) - MS impressão digital do extrato etanólico de borra de própolis verde.

A Inserção direta da espectrometria de massa de impressões digitais (ESI (-) - MS) (SAWAYA *et al.*, 2011) tem provado ser um método rápido e confiável para a caracterização própolis, no entanto, quantificar extrato de própolis verde e borras de própolis verde, separação cromatográfica foi usado para evitar erros de identificação. A análise quantitativa dos extratos por UPLC mostrou um perfil cromatográfico típico de extrato de própolis em metanol e permitiu a confirmação e quantificação de 13 substâncias fenólicas (Tabela 1).

Tabela 1 - Substâncias fenólicas quantificadas no extrato de própolis

[M-H]- <i>m/z</i>	Nome	Tempo de retenção	Concentração (mg/mL)	
			Borra de própolis	Própolis verde
163	p-coumaric acid	2.58	1.83	1.91
179	caffeic acid	2.07	1.68	1.98
231	3-[4-hydroxy-3-(oxo-butenyl)-phenyl acrylic] acid	4.82	2.31	2.67
247	3,4-dihydroxy-5-prenylcinnamic acid	3.52	1.74	1.80
299	3,4-diplenyl-4-hydroxycinnamic acid	5.30	2.06	2.12
299	Kaempferide	6.34	3.01	3.40
301	Dihydrokaempferid	4.24	1.82	1.99
315	3-hydroxy-2,2-dimethyl-8-prenyl-2H-1-benzopyran- 6-propenoic acid	5.73	2.05	2.46
353	3-caffeoylquinic acid	1.58	1.67	1.68
353	5-caffeoylquinic acid	1.93	1.84	2.02
361	15-acetoxy-cupressic acid	3.79	1.71	1.72
515	4,5-dicaffeoylquinnic acid	2.97	1,73	2.07
515	3,4-dicaffeoylquinic acid	3.00	2,39	2.64

As concentrações presentes em ambas às amostras mensuradas, com base na curva de calibração do ácido cafeico, apresentam valores muito semelhantes indicando grande

concentração de compostos naturais na amostra de borra quando comparada com o controle. Assim podem-se justificar futuras prospecções e aplicações para a borra de própolis já que esses resultados demonstram a presença dos constituintes ativos na borra de própolis verde.

4. CONCLUSÕES

A análise cromatográfica por UPLC-ESI (-) - MS / MS, descobriram que o método de extração realizada por pequenos apicultores brasileiros não é eficaz, já que as concentrações dos íons marcadores da borra ficaram muito próximas das concentrações encontradas na própolis. Desta forma verifica-se a necessidade de futuras prospecções e aplicações para a borra de própolis.

5. REFERÊNCIAS

- ANKOVAA, V. S. B., ASTROB, S. L. D. E. C., & ARCUCCIC, M. C. M. (2000). Review article Propolis: recent advances in chemistry and plant origin, 31, 3–15.
- CORREA, Wallace Ribeiro et al. ESI-MS fingerprinting of residues of green propolis, and evaluation of their antioxidant and antimicrobial activities. *Journal of Apicultural Research*, p. 1-7, 2016.
- FROZZA, C. O. D. S., GARCIA, C. S. C., GAMBITO, G., DE SOUZA, M. D. O., MELLO, B. C. B. S., & HUBINGER, M. D. (2012). Antioxidant activity and polyphenol contents in Brazilian green propolis extracts prepared with the use of ethanol and water as solvents in different pH values. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(12), 2510–2518.
- SAWAYA, A. C. H. F., BARBOSA DA SILVA CUNHA, I., & MARCUCCI, M. C. (2011). Analytical methods applied to diverse types of Brazilian propolis. *Chemistry Central journal*, 5(1), 27.
- SZLISZKA, E., KUCHARSKA, A. Z., SOKOL-LETOWSKA, A., MERTAS, A., CZUBA, V AMBARDEKAR, R., R MAHADIK, K., R PARADKAR, A., & M HARSULKAR, A. (2012). Enhancement of Hepatoprotective Efficacy of Propolis by Fabrication of Liposomes, as a Platform Nano-Formulation for Multi-Component Natural Medicine. *Current Drug Delivery*, 9(5), 477–486.