

CONSTITUINTES VOLÁTEIS DE PRÓPOLIS PIAUIENSE

Raimundo Nonato Soares Torres, José Arimatéia Dantas Lopes, José Machado Moita Neto e Antônia Maria das Graças Lopes Citó*

Departamento de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Campus Ministro Petrônio Portela, 64049-550 Teresina – PI, Brasil

Recebido em 11/9/06; aceito em 27/9/07; publicado na web em 19/3/08

THE VOLATILE CONSTITUENTS OF PROPOLIS FROM PIAUI. The essential oils of five samples obtained in different regions of the state of Piauí were analyzed by GC-MS. Ninety-one volatile constituents were tentatively identified and eight were positively identified. The principal components obtained from each sample were: 1,8-cineole, exo-fenchol, terpin-4-ol and fenchone (Teresina), α -pinene, caryophyllene oxide, β -pinene and α -copaene (Pio IX), (*E*)-caryophyllene, α -copaene, α -pinene, caryophyllene oxide and δ -cadinene (Campo Maior), (*E*)-caryophyllene, α -gurjunene and β -selinene (Pedro II) and (*E*)-caryophyllene, α -gurjunene, δ -cadinene and α -copaene (Lagoa de São Francisco). The five samples presented differences in the chemical composition of volatile fractions. The studies pointed out the need of characterizing propolis from Piauí by geographic regions and by seasons (drought and rainy periods).

Keywords: propolis; volatile compounds; Piauí.

INTRODUÇÃO

Própolis é um material resinoso complexo, produzido pelas abelhas a partir de exsudatos extraídos de brotos e botões florais de diversas plantas, misturados a ceras e secreções salivares das abelhas, usado por elas para reparar os favos de mel, impedir o crescimento de microorganismos e embalsamar invasores da colméia.¹ A própolis tem sido utilizada no tratamento de muitas doenças na medicina popular. Devido às suas propriedades, tem também ampla aplicação nas indústrias alimentícia e de cosméticos.² Tais propriedades incluem atividades antibacteriana,³ antiviral,⁴ fungicida,⁵ citotóxica,⁶ antiinflamatória,⁷ imunomodulatória,⁸ antioxidante⁹ e antitumoral,¹⁰ entre outras.

A composição química da própolis é variada, tendo sido identificados mais de 300 compostos em amostras de própolis de diferentes regiões.¹¹ Nos países de clima temperado, os constituintes predominantes são compostos polifenólicos, principalmente flavonóides agliconas e ésteres de ácidos aromáticos.¹² Vários estudos evidenciam que a própolis destas regiões se origina, principalmente, do exsudato de botões florais de plantas da espécie *Populus* (choupo).¹³ Nos países de clima tropical, onde há uma grande diversidade de formações vegetais, existem própolis de diferentes composições químicas. No Brasil, por exemplo, são descritas propriedades biológicas e composição química distintas para diferentes amostras coletadas em várias partes do país.¹⁴

Estudos sobre constituintes químicos de própolis venezuelana, cubana, chilena e brasileira¹⁵⁻²¹ relatam quantidades representativas de benzofenonas polipreniladas e poliisopreniladas, além de lignanas e derivados do ácido cinâmico. Vários estudos sobre a composição química da própolis produzida no Brasil foram desenvolvidos nos últimos anos, demonstrando que compostos fenólicos derivados do ácido cinâmico (ácidos diidrocinâmico, *p*-cumárico, ferúlico e caféico), inclusive derivados mono e diprenilados do ácido *p*-cumárico, são os seus constituintes principais, ao lado de benzopiranos e de alguns compostos terpenóides.²² Alguns

triterpenos, particularmente derivados tipo cicloartano também encontrados em *Mangifera indica*, foram isolados de própolis piauiense.²³ A própolis também contém, em menor proporção, constituintes voláteis e ceras de abelhas.¹³ Compostos voláteis, mesmo presentes em baixas concentrações, podem dar valiosas informações sobre a própolis como, por exemplo, acerca da sua atividade antimicrobiana²⁴ e das classes de compostos presentes na fração volátil dos exsudatos vegetais utilizados na sua elaboração, contribuindo, portanto, para a identificação da origem botânica da própolis.

Nas zonas temperadas do hemisfério norte as abelhas coletam a própolis apenas no verão (incluindo o final do inverno e o início do outono: aproximadamente 4 meses) e por isso as variações sazonais na composição química da própolis são insignificantes. No Brasil, entretanto, a própolis é coletada durante todo o ano e, portanto, existem variações sazonais na sua composição. Estas variações são importantes para a aplicação prática da própolis, orientando a sua coleta para as estações onde existe uma maior concentração de compostos biologicamente ativos. Por outro lado, as variações sazonais podem fornecer informações acerca das plantas utilizadas como fonte da própolis brasileira.²²

Existem grandes variações na composição qualitativa das frações voláteis da própolis de zonas temperadas e de regiões tropicais. A própolis de regiões de clima temperado pode ser classificada em dois tipos, conforme o constituinte volátil majoritário seja o β -eudesmol ou o benzoato de benzila.²⁵ Nos países de clima tropical existem grandes diferenças na composição química dos voláteis de própolis obtidos a partir de diferentes localidades, dificultando a sua caracterização.

Estudos sobre óleos essenciais de própolis brasileira indicaram a existência de diferenças significativas na sua composição qualitativa, embora em todos eles a presença de sesquiterpenos tenha sido acentuada e, quase sempre, predominante. Constituíram exceções importantes amostras de própolis de Pacajus (CE) e Picos (PI), nas quais ocorreu uma predominância não usual de hidrocarbonetos alifáticos saturados, além de uma amostra de Prudentópolis (PR), que apresentou monoterpenos como a classe dominante, sendo o *p*-

*e-mail: gracito@ufpi.br

cimen-8-ol o seu constituinte majoritário (11,4%).^{26,27} Os sesquiterpenos predominaram, também, em uma amostra de própolis búlgara do tipo β -eudesmol²⁶ e em duas amostras originárias das Ilhas Canárias (Espanha).²⁸ Nas amostras de própolis das Ilhas Canárias o nerolidol e o espatulenol foram os sesquiterpenos de maior ocorrência, seguidos do ledol e do (*E*)-cariofileno. O nerolidol (12,3%) e o espatulenol (10,4%) foram também os constituintes majoritários de uma amostra de própolis produzida por abelhas indígenas sem ferrão da espécie *Tetragona clavipes* em Prudentópolis (PR).²⁷

A constituição dos compostos voláteis de própolis depende, também, das espécies de abelhas que a elaboraram. Os compostos voláteis da própolis oriunda de abelhas *Apis mellifera* e abelhas sem ferrão *Melipona beechei* da mesma região (península de Yucatán, no México) foram comparados, tendo sido identificados 120 substâncias, 21 delas presentes apenas na própolis de *A. mellifera* e outras 15 encontradas unicamente na própolis de *M. beechei*.²⁹ Observaram-se diferenças acentuadas na composição de cada amostra, embora a vegetação existente nas regiões onde elas foram coletadas seja similar, o que indica que diferentes espécies de abelhas apresentam preferência por variadas fontes botânicas para a elaboração da própolis.

No município de Castelo do Piauí foram registradas 42 espécies de abelhas em área de cerrado rupestre, sendo que 32 delas pertencem à família Apidae, abelhas caracterizadas pelo hábito alimentar generalista e, portanto, aptas a substituir seu pasto melífero conforme a disponibilidade dos recursos vegetais.³⁰ Verificou-se que abelhas *A. mellifera* mantêm-se em atividade durante todo o ano, a despeito das condições ambientais adversas durante a estação seca, enquanto que os meliponídeos diminuem ou suspendem seus trabalhos neste período.

O presente trabalho concentrou-se em amostras de própolis do Piauí, estado que se destaca, atualmente, entre os maiores produtores de mel do Brasil e cuja localização geográfica o torna ímpar no que se refere à ocorrência de formações vegetais específicas (cerrado, caatinga, matas de cocais) e áreas de ecótonos. O principal objetivo foi investigar a composição da fração volátil do óleo essencial de amostras de própolis piauiense, utilizando a microdestilação como técnica de extração e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas como técnica de identificação.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Foram selecionados para estudo os seguintes municípios: Teresina (apiário do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Piauí, localizado em área de cobertura de vegetação secundária com enxertia de cajueiros e mangueiras, espécies cuja eflorescência se dá nos meses de agosto e setembro); Pio IX, situado no sudeste do estado do Piauí, em região caracterizada por mata de transição entre o cerrado e a caatinga e contendo extensas plantações de caju nas vizinhanças do apiário; Campo Maior, Pedro II e Lagoa de São Francisco, estes últimos localizados em área de transição entre o cerrado e a mata de cocais.

A maior produção de própolis ocorre nos primeiros meses após a estação das chuvas, época em que a maioria das espécies vegetais nativas floresce. Por esta razão, as amostras de própolis bruta foram coletadas entre junho e setembro. Em cada localidade foram realizadas duas coletas: a primeira no ano de 2004 e a segunda no ano de 2006.

Todas as amostras foram mantidas sob refrigeração (entre -10 e -5 °C), visando evitar perdas dos constituintes mais voláteis.

Obtenção dos compostos voláteis

As amostras de própolis (8 g de cada) foram submetidas à microdestilação por 3 h.^{24,29} Os constituintes orgânicos foram extraídos com diclorometano (3 x 15 mL); em seguida, a água residual eventualmente presente na fase orgânica foi eliminada pela adição de sulfato de sódio anidro em quantidade suficiente para tornar o extrato límpido. Após a eliminação do solvente em evaporador rotativo, à temperatura ambiente, os óleos essenciais obtidos foram mantidos sob refrigeração (4 °C) até a análise.³¹

Cromatografia gasosa/espectrometria de massas

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso marca Shimadzu modelo GC-17A, acoplado a um espectrômetro de massas GCMS QP5050A equipado com coluna capilar de sílica fundida J&W Scientific DB-5 (50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura do filme). As condições de operação foram as seguintes: injetor a 220 °C, interface a 240 °C e coluna programada para operar a 60 °C, com elevação de temperatura na taxa de 3 °C min⁻¹, até 240 °C. Utilizou-se hélio como gás de arraste, mantido ao fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹.

A aquisição dos espectros de massas foi feita na faixa de 40 a 350 daltons pelo método de ionização por impacto de elétrons, com energia de ionização de 70 eV e fonte de íons a 200 °C.

Identificação dos compostos voláteis

Os constituintes voláteis foram, na sua maioria, tentativamente identificados por comparação dos espectros de massas obtidos com os registros da biblioteca computacional Wiley229 e pela determinação experimental dos índices de Kováts, aplicando-se uma série homóloga de n-alcenos nas mesmas condições usadas para a injeção dos óleos essenciais. Os valores assim obtidos foram, então, comparados com os índices de Kováts disponíveis na literatura.³² A identificação definitiva de alguns constituintes voláteis foi realizada pela co-injeção de padrões químicos aos óleos essenciais. Somente as identificações baseadas nos dados de espectrometria de massas associada à coeluição dos óleos com compostos padrões foram consideradas definitivas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise dos óleos essenciais das cinco amostras de própolis estudadas estão descritos na Tabela 1.

A análise dos espectros de massas obtidos por meio da técnica de CG-EM associada à comparação dos índices de Kováts calculados experimentalmente com os disponíveis na literatura permitiu identificar tentativamente 91 compostos voláteis e detectar 2 sesquiterpenos monooxigenados ($M^+ = 220$ e $M^+ = 222$). A adição de padrões de terpenos permitiu a identificação definitiva de 8 constituintes: α -pineno, canfeno, sabineno, β -pineno, limoneno, linalool, mentol e *alo*-aromadendreno.

Todos os óleos apresentaram monoterpenos, sesquiterpenos, aldeídos e ácidos graxos. Unicamente na própolis de Campo Maior não foi detectada a presença de hidrocarbonetos alifáticos saturados.

As classes de compostos predominantes em cada amostra (em % de área relativa) foram:

em Teresina

Nas amostras de própolis coletadas em Teresina, a classe de substâncias com maior ocorrência foi a dos monoterpenos oxigenados. Entre os seus principais constituintes encontram-se o 1,8-cineol (~24%), *exo*-fenchol (~11%), terpinen-4-ol (~8%) e fenchona (~6%).

Tabela 1. Compostos voláteis tentativamente e definitivamente identificados em amostras de própolis do estado do Piauí (% do íon corrente total)

Composto	IK _{experimental}	IK _{literatura}	TER	PIX	CMA % Área ⁽ⁿ⁾	PII	LSF
Hidrocarbonetos monoterpênicos			10,07	44,08	9,74	1,88	7,73
α -tujeno	931	931	0,66	-	-	-	-
α -pineno [‡]	935-941	939	1,08	34,38	6,60	0,31	1,81
Canfeno [‡]	952	953	-	-	0,13	-	-
Sabineno [‡]	974-976	976	0,68	0,32	-	-	-
β -pineno [‡]	979-980	980	1,73	7,73	1,94	-	3,78
Mirceno	988	991	-	0,13	-	-	-
α -felandreno	1006-1007	1005	-	0,13	0,33	0,37	-
Δ -3-careno	1011-1013	1011	0,68	0,16	-	0,31	1,41
α -terpineno	1016-1019	1018	1,10	0,11	0,21	-	-
<i>p</i> -cimeno	1023-1026	1026	0,35	0,13	0,22	0,12	-
Limoneno [‡]	1030-1031	1029	0,33	-	0,31	0,77	-
γ -terpineno	1057-1062	1062	2,35	0,25	-	-	-
Terpinoleno	1087-1090	1088	-	0,74	-	-	0,73
Monoterpenos oxigenados			52,39	14,80	18,02	10,01	5,86
1,8-cineol	1032-1034	1033	23,98	1,76	3,95	2,23	1,99
hidrato de <i>cis</i> -sabineno	1066	1068	0,46	-	-	-	-
óxido de <i>cis</i> -linalool	1073-1075	1074	-	0,18	0,58	0,42	0,66
Fenchona	1088	1087	6,23	-	-	-	-
óxido de <i>trans</i> -linalool	1090	1088	-	-	1,13	0,46	-
hidrato de <i>trans</i> -sabineno	1098	1097	0,45	-	-	-	-
Linalool [‡]	1098-1100	1098	-	2,67	1,61	0,45	0,74
<i>exo</i> -fenchol	1114-1117	1117	11,27	-	3,18	0,87	-
α -canfolenal	1128	1125	-	1,92	0,61	-	-
<i>trans</i> -pinocarveol	1143	1139	-	3,90	2,51	-	0,54
Cânfora	1145-1148	1143	0,66	-	-	-	-
Pinocarvona	1165	1162	-	-	0,80	-	-
Borneol	1168-1169	1165	0,72	0,48	0,70	-	-
<i>p</i> -menta-1,5-dien-8-ol	1165-1169	1166	-	-	-	4,97	0,31
Mentol [‡]	1173	1173	-	-	-	-	0,69
Terpinen-4-ol	1176-1181	1177	7,66	0,88	1,21	-	0,39
<i>p</i> -cimen-8-ol	1186	1183	-	-	-	0,19	-
α -terpineol	1189-1194	1189	0,96	1,08	1,25	0,42	0,91
Mirtenol	1194	1194	-	0,84	-	-	-
Verbenone	1204-1208	1204	-	0,46	-	-	0,33
<i>trans</i> -carveol	1219-1223	1217	-	0,63	0,49	-	-
Hidrocarbonetos sesquiterpênicos			15,99	17,90	43,34	46,96	53,38
α -cubebeno	1349-1354	1351	-	1,06	1,96	0,95	1,39
α -ylangeno	1378	1372	-	-	-	-	0,18
α -copaeno	1376-1382	1376	1,32	5,12	7,53	3,55	4,07
β -bourboneno	1383-1387	1384	0,51	0,90	2,33	1,63	2,34
β -elemeno	1396	-	-	-	0,15	-	-
Cipereno	1404	1398	-	-	-	-	0,99
α -gurjuneno	1407-1417	1409	0,65	2,57	2,37	7,22	5,49
<i>cis</i> - α -bergamoteno	1418	1415	0,29	-	-	-	-
(<i>E</i>)-cariofileno	1418-1426	1418	3,43	2,61	12,20	11,72	17,42
β -gurjuneno	1426-1434	1432	-	0,13	0,26	0,29	0,34
<i>trans</i> - α -bergamoteno	1431-1440	1436	-	1,43	0,66	0,12	-
Aromadendreno	1444-1447	1439	0,74	-	-	0,10	1,01
(<i>Z</i>)- β -farneseno	1443	1443	-	-	-	0,29	0,59
α -humuleno	1458-1462	1454	1,21	-	1,95	3,32	3,70
(<i>E</i>)- β -farneseno	1456-1462	1458	0,72	-	0,26	-	-
<i>Alo</i> -aromadendreno [‡]	1461-1469	1461	0,25	1,94	2,26	1,47	2,14
γ -muuroleno	1477-1482	1477	0,37	-	1,30	1,83	1,04
Germacreno D	1482-1483	1480	0,31	-	0,92	1,13	-

Tabela 1. continuação

Composto	IK _{experimental}	IK _{literatura}	TER	PIX	CMA % Área ^(a)	PII	LSF
Hidrocarbonetos sesquiterpênicos			15,99	17,90	43,34	46,96	53,38
β -selineno	1485-1494	1485	0,92	0,32	0,96	6,67	3,95
α -selineno	1497-1499	1494	1,63	-	0,60	1,38	2,55
Epizonareno	1503	1497	0,47	-	-	-	-
α -muuroleno	1497-1506	1499	0,28	0,50	1,68	1,50	-
α -bulneseno	1501	1505	-	0,14	-	-	-
γ -cadineno	1512-1521	1513	0,11	0,34	0,23	0,33	0,99
δ -cadineno	1522-1530	1524	2,35	0,84	5,17	3,22	4,74
Cadina-1,4-dieno	1535-1538	1532	0,43	-	0,21	-	-
α -calacoreno	1544-1546	1542	-	-	0,34	0,24	0,45
Sesquiterpenos oxigenados			0,40	8,14	9,78	6,27	4,36
Espatuleno	1577-1580	1576	-	-	2,50	1,54	-
Óxido de cariofileno	1587-1590	1581	0,24	7,88	6,26	4,73	4,06
Viridiflorol	1593-1597	1590	-	0,26	0,15	-	0,30
M ⁺ =220	1632	-	-	-	0,37	-	-
1-epi-cubenol	1635	1627	0,16	-	-	-	-
M ⁺ =222	1662	-	-	-	0,50	-	-
Ácidos e ésteres			8,13	1,28	5,03	14,88	14,03
Ácido pentanóico	870	-	-	-	-	0,45	-
Ácido hexanóico	970-979	-	0,28	-	-	3,26	9,70
Hexanoato de etila	997	996	-	-	-	-	1,79
Ácido heptanóico	1072	-	-	-	-	1,05	-
Ácido octanóico	1171-1177	-	-	-	-	1,19	0,67
Ácido nonanóico	1272	-	-	-	-	-	0,24
Acetato de 2-feniletila	1253-1261	1256	-	0,32	-	-	-
Ácido decanóico	1365-1368	-	-	-	-	0,26	0,17
Ácido dodecanóico	1561-1564	-	-	-	-	0,87	0,49
Ácido tetradecanóico	1760	-	-	-	-	0,38	-
Hexadecanoato de metila	1926	1927	-	-	-	0,26	0,18
Ácido hexadecanóico	1960-1964	-	7,85	0,41	1,29	3,87	0,79
Hexadecanoato de etila	1993-1995	1993	-	0,55	1,68	1,86	-
Ácido 9-octadecenóico	2139	-	-	-	-	1,02	-
9-octadecenoato de etila	2160	-	-	-	2,06	-	-
Ácido octadecanóico	2162	-	-	-	-	0,41	-
Álcoois, fenóis, aldeídos e cetonas			4,15	7,10	12,40	7,34	6,87
Furfural	828	830	0,13	-	0,46	-	-
Heptanal	899-900	899	0,57	-	0,07	-	-
Benzaldeído	958-960	961	-	1,23	1,92	-	-
6-metil-5-hepten-2-ona	983-984	985	0,28	-	-	0,50	-
Octanal	1000-1002	1001	0,38	0,16	0,32	1,37	0,55
Álcool benzílico	1035	1032	-	2,62	1,00	-	-
Fenil etanal	1043	1043	-	-	0,20	0,29	-
Acetofenona	1065	1065	-	-	-	-	0,67
Nonanal	1100-1104	1102	0,50	-	1,23	3,04	2,52
Feniletanol	1112-1115	1110	-	3,09	1,12	-	-
Etilfenol	1165-1166	-	2,13	-	5,03	-	0,54
Decanal	1204-1205	1204	0,16	-	1,05	2,14	2,59
Hidrocarbonetos alifáticos			1,97	-	0,28	0,15	0,58
Heneicosano	2100	2100	0,30	-	-	-	0,58
Tricosano	2300	2300	1,67	-	0,28	0,15	-

Tabela 1. continuação

Composto	IK _{experimental}	IK _{literatura}	TER	PIX	CMA % Área ⁽ⁿ⁾	PII	LSF
Outros			1,38	-	1,32	1,69	-
Naftaleno	1186	1179	0,21	-	-	-	-
2,3-diidrobenzofurano	1216	-	-	-	1,32	-	-
Lactona do ácido 5-hidroxi-dec-2-enóico	1267-1276	-	1,17	-	-	1,69	-
Não identificados			5,52	6,70	0,09	10,52	7,19

IK_{experimental} = Índices de retenção relativos calculados a partir de uma série homóloga de *n*-alcanos como padrões. IK_{literatura} = Índices de Kováts sobre coluna DB-5. TER = Teresina; PIX = Pio IX; CMA = Campo Maior; PII = Pedro II; LSF = Lagoa de São Francisco.

‡Compostos definitivamente identificados com base nos dados de espectrometria de massas associados à coeluição dos óleos essenciais com padrões químicos. ⁽ⁿ⁾ = média das duplicatas.

em Pio IX

Os óleos essenciais das amostras de própolis de Pio IX foram caracterizados pela predominância de hidrocarbonetos mono-terpênicos. O α -pineno (~34%) foi o principal constituinte, seguido do óxido de cariofileno (~8%), β -pineno (~8%) e α -copaeno (~5%).

em Campo Maior

Os hidrocarbonetos sesquiterpênicos foram os constituintes com maior ocorrência na fração volátil das amostras de própolis de Campo Maior, que apresentou o (*E*)-cariofileno (~12%) como constituinte majoritário. Outros compostos cujas ocorrências foram elevadas foram o α -copaeno (~8%), α -pineno (~7%), óxido de cariofileno (~6%) e δ -cadineno (~6%).

em Pedro II

Os hidrocarbonetos sesquiterpênicos constituíram a classe de compostos predominantes no óleo essencial da própolis de Pedro II, destacando-se o (*E*)-cariofileno (~12%), α -gurjuneno (~7%) e β -selineno (~7%) como constituintes principais.

em Lagoa de São Francisco

Os hidrocarbonetos sesquiterpênicos predominaram entre os constituintes voláteis das amostras de própolis de Lagoa de São Francisco. O (*E*)-cariofileno foi, também nas amostras de própolis desta localidade, o composto majoritário (~17%). Outros hidrocarbonetos sesquiterpênicos cujas ocorrências relativas foram elevadas foram o α -gurjuneno (~6%) e δ -cadineno (~5%), compostos encontrados também entre os constituintes principais das amostras de própolis de Campo Maior e Pedro II.

Dentre as cinco amostras analisadas neste trabalho, em três delas os sesquiterpenos foram os constituintes predominantes (Campo Maior, Pedro II e Lagoa de São Francisco). No entanto, os principais constituintes destas amostras diferem dos constituintes majoritários das amostras de própolis coletadas nas regiões sul e sudeste do Brasil (2*Z*,6*E*-farnesol, nerolidol e espatulenol),^{26,27} bem como dos compostos predominantes na fração volátil da própolis oriunda das Ilhas Canárias (nerolidol, espatulenol, ledol e (*E*)-cariofileno).²⁸ Dentre estes constituintes, o espatulenol e o (*E*)-cariofileno foram encontrados nas amostras de própolis analisadas neste trabalho, este último presente em todas as amostras piauienses. O ledol e o nerolidol, no entanto, estão ausentes em todas as amostras.

O sesquiterpeno oxigenado 2(*Z*),6(*E*)-farnesol e as acetofenonas mono e dipreniladas, encontradas entre os principais constituintes voláteis de própolis de Rio Claro (SP), Prudentópolis (PR) e Li-

meira (SP),²⁶ estão completamente ausentes nas amostras de própolis piauiense em estudo, o que indica que as plantas visitadas pelas abelhas para produção da própolis nas regiões sul e sudeste do Brasil diferem acentuadamente daquelas presentes em regiões apícolas do estado do Piauí.

Os ésteres identificados nas amostras de própolis analisadas são, em geral, ésteres metílicos e etílicos, sendo esta uma das diferenças entre a própolis de regiões tropicais e a de regiões temperadas, que apresentam ésteres cujos componentes alcoólicos contêm de 2 a 5 átomos de carbono.³³

O palmitato de metila e o sesquiterpeno germacreno D, identificados pela primeira vez em própolis por Bankova *et al.*,²⁶ estão presentes nas amostras de própolis piauiense. O germacreno D foi encontrado em três delas, estando ausente nas amostras de Pio IX e Lagoa de São Francisco, enquanto que o palmitato de metila foi encontrado nas amostras de Pedro II e Lagoa de São Francisco.

Os estudos acerca da composição química dos óleos essenciais de própolis brasileira aqui citados^{26,27} não indicaram a existência de um perfil químico característico para a sua fração volátil. As amostras de própolis analisadas neste trabalho também não seguem um padrão definido quanto à composição química dos seus constituintes voláteis, embora nas amostras de Campo Maior, Pedro II e Lagoa de São Francisco o composto de maior ocorrência tenha sido o (*E*)-cariofileno.

Os compostos predominantes na própolis de abelhas sem ferrão da Península de Yucatán (México) foram o α -pineno, (*E*)-cariofileno, espatulenol, óxido de cariofileno, β -bourboneno, β -pineno, α -copaeno e *trans*-verbenol, enquanto que para as abelhas melíferas os principais constituintes foram o α -pineno, ácido palmítico e *trans*-verbenol.²⁹ Relacionando-se estes dados com os obtidos neste estudo, observamos que cinco destes compostos foram encontrados em todas as amostras analisadas (α -pineno, (*E*)-cariofileno, óxido de cariofileno, β -bourboneno e α -copaeno). O α -pineno, constituinte majoritário da própolis de *A. mellifera* e *M. beecheii*, foi, também, o composto de maior ocorrência na amostra de Pio IX e um dos compostos predominantes na amostra de Campo Maior. O ácido palmítico foi encontrado em todas as amostras em estudo e o β -pineno está presente em quatro delas. O *trans*-verbenol, por sua vez, não foi detectado em nenhuma das amostras.

Se, por um lado, muitos dos compostos encontrados na própolis da Península de Yucatán, notadamente aqueles pertencentes à própolis elaborada pelas abelhas sem ferrão, estão presentes na maioria das amostras de própolis piauiense, por outro lado, diversas substâncias encontradas em proporções menores estão ausentes em todas as amostras coletadas no estado do Piauí. Embora os diferentes métodos de isolamento possam, também, contribuir para

o surgimento de diferenças observadas no perfil das frações voláteis, estas variações na composição da própolis tropical de diferentes regiões são compatíveis com a ampla gama de espécies botânicas existentes nestas regiões e dependem, principalmente, das condições edafoclimáticas e dos hábitos alimentares das abelhas.

Ao contrário do que foi observado em amostras de própolis de zonas temperadas, as quais são classificadas em apenas dois tipos em função do constituinte volátil majoritário (β -eudesmol ou benzoato de benzila),²⁵ nas regiões de clima tropical existem grandes diferenças na composição das frações voláteis da própolis obtida a partir de diferentes localidades. Isto se deve, principalmente, a dois fatores: em primeiro lugar, em função da existência, nos países tropicais, de várias plantas utilizadas pelas abelhas como fontes para a elaboração da própolis; em segundo lugar, devido a sua produção ocorrer durante quase todo o ano, podendo haver mudanças nas fontes botânicas da própolis conforme a estação do ano.²²

Em estudo anterior sobre o óleo essencial da própolis produzida em Pio IX, coletada no mês de abril, foram identificados 17 constituintes voláteis, sendo 5 monoterpênicos (12,37%) e 12 sesquiterpênicos (81,49%).³⁴ Os constituintes majoritários foram o óxido de cariofileno (13,53%), o viridiflorol (12,45%) e o (*E*)-cariofileno (12,20%). Observam-se importantes diferenças entre estes resultados e os obtidos no presente trabalho, para a própolis de Pio IX. Considerando-se que o método de isolamento usado na extração dos compostos voláteis foi o mesmo (micro-destilação) e que foram empregadas as mesmas condições experimentais, as variações observadas sugerem a existência de diferentes fontes vegetais utilizadas pelas abelhas na elaboração da própolis nos dois períodos: abril, estação chuvosa e fria e agosto, estação quente e seca. Segundo Costa,³⁰ no período chuvoso a maioria das abelhas visitam ervas e subarbustos, enquanto que no período seco as espécies lenhosas são as principais fontes de néctar, pólen e resinas para as abelhas, mostrando assim a alternância de pasto floral entre as estações.

Entre os 93 constituintes tentativamente identificados e os 8 constituintes definitivamente identificados nas amostras de própolis piauiense em estudo, somente 14 foram encontrados em todas elas: α -pineno, α -terpineol, 1,8-cineol, α -copaeno, β -bourboneno, α -gurjuneno, (*E*)-cariofileno, *alo*-aromadendreno, β -selineno, γ -cadineno, δ -cadineno, óxido de cariofileno, ácido hexanóico e octanal. Ao todo, 32 compostos estão presentes unicamente em uma das cinco amostras de própolis. Esta diversidade de composição química das frações voláteis das amostras de própolis analisadas sugere a influência das formações vegetais associadas aos biomas e ecótonos onde as amostras foram coletadas.

CONCLUSÕES

As amostras de própolis das cinco localidades piauienses apresentaram diferenças no que se refere à composição química de suas frações voláteis. Dependendo da região de coleta, houve predominância de mono ou sesquiterpênicos. Quando comparamos os constituintes das amostras com predominância de uma determinada classe de terpenos, observamos que, em geral, ocorrem variações qualitativas na sua composição, o que inviabiliza o estabelecimento de um perfil químico característico para as amostras de própolis piauiense.

Este trabalho aponta para a necessidade de caracterização da própolis piauiense por biomas e ecótonos, distinguindo-se, em cada caso, as estações da seca e das chuvas.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os dados originais das duas determinações que geraram as médias apresentadas na Tabela 1 estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre e gratuito.

AGRADECIMENTOS

Ao LAPETRO/UFPI pelas análises de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Ghisalberti, L. E.; *Bee World* **1979**, *60*, 59.
- Matsuda, S. H.; *Food Food Ingr. J. Jap.* **1994**, *160*, 64.
- Park, Y. K.; Koo, M. H.; Abreu, J. A. S.; Ikegaki, M.; Cury, J. A.; Rosalen, P. L.; *Curr. Microbiol.* **1998**, *36*, 24; Nieva Moreno, M. I.; Isla, M. I.; Cudmani, N. G.; Vattuone, M. A.; Sampietro, A. R.; *J. Ethnopharmacol.* **1999**, *68*, 97; Sforcin, J. M.; Fernandes Jr, A.; Lopes, C. A. M.; Bankova, V.; Funari, S. R. C.; *J. Ethnopharmacol.* **2000**, *73*, 243; Koo, H.; Rosalen P. L.; Cury, J. A.; Ambrosano, G. M. B.; Murata, R. M.; Yatsuda, R.; Ikegaki, M.; Alencar, S. M.; Park, Y. K.; *Curr. Microbiol.* **2000**, *41*, 192; Popova, M.; Silici, S.; Kaftanoglu, O.; Bankova, V.; *Phytomedicine* **2004**, *12*, 221; Garedeu, A.; Schmolz, E.; Lamprecht, I.; *Thermochim. Acta* **2004**, *422*, 115.
- Serkedjjeva, J.; Manolova, N.; *J. Nat. Prod.* **1992**, *55*, 294; Dobrowolski, J. W.; Vohora, S. B.; Sharma, K.; Shah, S. A.; Naqvi, S. A. H.; Dandiya, P. C.; *J. Ethnopharmacol.* **1991**, *35*, 77.
- Kujumgiev, A.; Tsvetkova, I.; Serkedjjeva, Yu.; Bankova, V.; Christov, R.; Popov, S.; *J. Ethnopharmacol.* **1999**, *64*, 235; Murad, J. M.; Calvi, S. A.; Soares, A. M. V. C.; Bankova, V.; Sforcin, J. M.; *J. Ethnopharmacol.* **2002**, *79*, 331.
- Banskota, A. H.; Tezuka, Y.; Prasain, J. K.; Matsushige, K.; Saiki, I.; Kadota, S.; *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 896; Banskota, A. H.; Tezuka, Y.; Midorikawa, K.; Matsushige, K.; Kadota, S.; *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 1277.
- Krol, W.; Scheller, S.; Czuba, Z.; Matsuno, T.; Zydowicz, G.; Shani, J.; Mos, M.; *J. Ethnopharmacol.* **1996**, *55*, 19; Nagaoka, T.; Banskota, A. H.; Tezuka, Y.; Midorikawa, K.; Matsushige, K.; Kadota, S.; *Biol. Pharm. Bull.* **2003**, *26*, 487; Blonska, M.; Bronikowska, J.; Pitsz, G.; Czuba, Z. P.; Scheller, S.; Krol, W.; *J. Ethnopharmacol.* **2004**, *91*, 25.
- Orsi, R. O.; Funari, S. R. C.; Soares, A. M. V. C.; Calvi, S. A.; Oliveira, S. L.; Sforcin, J. M.; Bankova, V.; *J. Venom. Anim. Toxins* **2000**, *6*, 1; Sá-Nunes, A.; Faccioli, L. H.; Sforcin, J. M.; *J. Ethnopharmacol.* **2003**, *87*, 93; Orsi, R. O.; Sforcin, J. M.; Funari, S. R. C.; Bankova, V.; *Int. Immunopharmacol.* **2005**, *5*, 359; Sforcin, J. M.; Orsi, R. O.; Bankova, V.; *J. Ethnopharmacol.* **2005**, *98*, 301.
- Hegazi, A. G.; Abd El Hady, F. K.; *Z. Naturforsch., C: J. Biosci.* **2002**, *57*, 395; Nieva Moreno, M. I.; Isla, M. I.; Sampietro, A. R.; Vattuone, M. A.; *J. Ethnopharmacol.* **2000**, *71*, 109; Burda S.; Oleszek, W.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 2774; Russo, A.; Longo, R.; Vanella, A.; *Fitoterapia* **2002**, *73S1*, S21.
- Chen, Y.-J.; Shiao, M.-S.; Hsu, M.-L.; Tsai, T.-H.; Wang, S.-Y.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 5615; Banskota, A. H.; Nagaoka, T.; Sumioka, L. Y.; Tezuka, Y.; Awale, S.; Midorikawa, K.; Matsushige, K.; Kadota, S.; *J. Ethnopharmacol.* **2002**, *80*, 67; Nagai, T.; Inoue, R.; Inoue, H.; Suzuki, N.; *Food Chem.* **2003**, *80*, 29; Ahn, M.-R.; Kumazawa, S.; Hamasaka, T.; Bang, K.-S.; Nakayama, T.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 7286; Kumazawa, S.; Hamasaka, T.; Nakayama, T.; *Food Chem.* **2004**, *84*, 329; Russo, A.; Cardile, V.; Sanchez, F.; Troncoso, N.; Vanella, A.; Garbarino, J. A.; *Life Sci.* **2004**, *76*, 545.
- Marcucci, M. C.; *Quim. Nova* **1995**, *26*, 83; Pereira, A. S.; Seixas, F. R. M. S.; Aquino Neto, F. R.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 321; Usia, T.; Banskota, A. H.; Tezuka, Y.; Midorikawa, K.; Matsushige, K.; Kadota, S.; *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 673.
- Bankova, V.; Dyulgerov, A.; Popov, S.; Evstatieva, L.; Kuleva, L.; Pureb, O.; Zamjanjan, Z.; *Apidologie* **1992**, *23*, 79; Markham, K. R.; Mitchel, K. A.; Wilkins, A. L.; Daldy, J. A.; Lu, Y.; *Phytochemistry* **1996**, *42*, 205.
- Bankova, V. S.; de Castro, S. L.; Marcucci, M. C.; *Apidologie* **2000**, *31*, 3.
- Pereira, A. S.; Nascimento, E. A.; Aquino Neto, F. R.; *Z. Naturforsch., C: J. Biosci.* **2002**, *57*, 721.
- Tomas-Barberan, F. A.; Garcia-Viguera, C.; Vit-Olivier, P.; Ferreres, F.; Tomas-Lorente, F.; *Phytochemistry* **1993**, *34*, 191.
- Aga, H.; Shibuya, T.; Sugimoto, T.; Kurimoto, M.; Nakajima, Sh.; *Biosci., Biotechnol., Biochem.* **1994**, *58*, 945.
- Bankova, V.; Marcucci, M. C.; Simova, S.; Nikolova, N.; Popov, S.; *Z. Naturforsch., C: J. Biosci.* **1996**, *51*, 277.

18. Valcic, S.; Montenegro, G.; Timmermann, B. N.; *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 771.
19. Cuesta-Rubio, O.; Cuellar, A. C.; Rojas, N.; Castro, H. V.; Rastrelli, L.; Aquino, R.; *J. Nat. Prod.* **1999**, *62*, 1013.
20. Cuesta-Rubio, O.; Frontana-Urbe, B. A.; Ramírez-Apan, T.; Cárdenas, J.; *Z. Naturforsch., C: J. Biosci.* **2001**, *57c*, 372.
21. Trusheva, B.; Popova, M.; Naydenski, H.; Tsvetkova, I.; Rodriguez, J. G.; Bankova, V.; *Fitoterapia* **2004**, *75*, 683.
22. Bankova, V.; Boudourova-Krasteva, G.; Popov, S.; Sforcin, J. M.; Funari, S. R. C.; *Apidologie* **1998**, *29*, 361.
23. Silva, M. S. S.; Citó, A. M. G. L.; Chaves, M. H.; Lopes, J. A. D.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 801.
24. Melliou, E.; Sratis, E.; Chinou, I.; *Food Chem.* **2007**, *103*, 375.
25. Petri, G.; Lembercovics, E.; Fölalvári, M. Em *Flavors and Fragrances: a World Perspective*; Lawrence, B.M.; Mookherjee, B. D.; Willis, B. J.; eds. Elsevier: Amsterdam, 1988.
26. Bankova, V. S.; Christov, R. S.; Kujumgiev, A.; Marcucci, M. C.; Popov, S.; *Z. Naturforsch., C: J. Biosci.* **1995**, *50*, 167.
27. Bankova, V. S.; Christov, R. S.; Popov, S.; Marcucci, M. C.; Tsvetkova, I.; Kujumgiev, A.; *Fitoterapia* **1999**, *70*, 190.
28. Bankova, V. S.; Christov, R. S.; Delgado-Tejera, A.; *Phytochemistry* **1998**, *49*, 1411.
29. Pino, J. A.; Marbot, R.; Delgado, A.; Zumárraga, C.; Sauri, E.; *J. Essent. Oil Res.* **2006**, *18*, 53.
30. Costa, J. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Piauí, Brasil, 2005.
31. Costa, F. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Piauí, Brasil, 2004.
32. Adams, R. P.; *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy*, 2nd ed., Allured Publishing Corporation: Illinois, 1995.
33. Greenaway, W.; Scaysbrook, T.; Whatley, F.; *Flavor Fragrance J.* **1988**, *4*, 173.
34. Sousa, S. A. A.; Citó, A. M. G. L.; Lopes, J. A. D.; *Rev. Bras. Pl. Med.* **2006**, *8*, 1.