

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL PROPÓLEO DE LA REGIÓN DEL BAJO CAUCA ANTIOQUEÑO (ANTIOQUIA, COLOMBIA)

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PROPOLIS FROM THE REGION OF BAJO CAUCA ANTIOQUEÑO (ANTIOQUIA, COLOMBIA)

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA PRÓPOLIS DA REGIÃO DE BAJO CAUCA, ANTIOQUEÑO (ANTIOQUIA, COLÔMBIA)

JESÚS DAVID VILORIA B.¹, JESÚS HUMBERTO GIL G.², DIEGO LUÍS DURANGO R.³,
CARLOS MARIO GARCÍA P.⁴

RESUMEN

*El propóleo es una sustancia resinosa colectada por las abejas *Apis mellífera* de diferentes exudados de las plantas. En el presente trabajo se evaluaron las características organolépticas y fisicoquímicas de 18 muestras de propóleo provenientes de tres apiarios ubicados en la región del Bajo Cauca Antioqueño (Colombia). Las muestras fueron colectadas en tres periodos por los métodos de malla y raspado. La caracterización fisicoquímica del propóleos se realizó de acuerdo con los protocolos recomendados por el Ministerio de Agricultura de Brasil. Los resultados de la caracterización organoléptica revelaron diferencias en los perfiles*

Recibido para evaluación: 01/11/2011. **Aprobado para publicación:** 07/2/2012

- 1 M.Sc. Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad Nacional de Colombia. Laboratorio de Productos Naturales.
- 2 Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Colombia-sede Medellín. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Departamento de Ingeniería Agrícola y los Alimentos.
- 3 Magíster en Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Colombia-sede Medellín. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.
- 4 Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Colombia-sede Medellín. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

Correspondencia: jhgilg@unal.edu.co

sensoriales de las muestras. El contenido de material extractable en etanol (EEP), ceras, material insoluble, humedad, cenizas y punto de fusión de los propóleos evaluados variaron desde 6,5 a 25,8%; 2,0 a 33,6%; 45,1 a 94,1%; 1,3 a 8,2%; 0,9 a 2,3%, y 58 a 81°C, respectivamente. Mediante la representación biplot se observó una correlación directa entre el contenido de ceras y el EEP, y una relación inversa para el contenido de material insoluble; además, se estableció que los propóleos colectados por el método de raspado presentaron los mayores contenidos de humedad, ceras y EEP, y bajos porcentajes de material insoluble.

ABSTRACT

Propolis is a resinous substance collected by Apis mellifera bees from exudates of plants. In the present study, organoleptic and physicochemical characteristics of 18 samples of propolis from three apiaries located in the region of Bajo Cauca Antioqueño (Colombia) were evaluated. The samples were collected in three different periods by methods of mesh and scraping. The physicochemical characterization of propolis was performed according to protocols recommended by the Brazilian Ministry of Agriculture. The results obtained showed differences in the sensorial profiles of the samples analyzed. The content of alcohol extractable materials (EEP), waxes, insoluble material, moisture, ash and melting point of the tested propolis varied from 6,5 to 25,8%; 2,0 to 33,6%; 45,1 to 94,1%; 1,3 to 8,2%; 0,9 to 2,3%, and 58 to 81°C, respectively. The biplot representation showed a direct correlation between the wax and EEP content, and an inverse relationship with the content of insoluble material. Additionally, it was also established that propolis samples collected by scraping method showed the highest moisture, waxes and EEP contents and the lowest percentages of insoluble material.

RESUMO

A própolis é uma substância resinosa colhida pelas abelhas Apis mellifera de diferentes exudatos de plantas. No presente estudo, avaliou se as características organolépticas e físico-químicas de 18 amostras de própolis, de três apiários localizados na região do Bajo Cauca - Antioqueño (Colômbia), e obtidas durante três períodos por métodos de tela plástica e raspagem. A caracterização físico-química da própolis foi realizada segundo os protocolos recomendados pelo Ministério da Agricultura do Brasil. Os resultados revelaram diferenças nos perfis organolépticos sensoriais das amostras. O conteúdo do material extraído com etanol (EEP), ceras, material insolúvel, umidade, cinzas e ponto de fusão das amostras testadas apresentaram uma variação de 6,5 a 25,8%; 2,0 a 33,6%; 45,1 a 94,1%; 1,3 a 8,2%; 0,9 a 2,3%; e de 58 a 81 ° C, respectivamente. Através da representação biplot se observou uma correlação direta entre o conteúdo de ceras e o EEP e uma relação inversa com o conteúdo do material insolúvel, além, estabeleceu que a própolis coletada pelo método da raspagem mostrou o maior teor de umidade, ceras e EEP e baixos teores de material insolúvel.

PALABRAS CLAVES:

Parámetros de calidad, Métodos de recolección, Material extractable en etanol.

KEYWORDS:

Quality parameters, Collection methods, Alcohol extractable materials.

PALAVRAS CHAVE:

Parâmetros de qualidade, Métodos de coleta, Material extraído em etanol.

INTRODUCCIÓN

El propóleo es una sustancia resinosa natural recolectada por las abejas *Apis mellifera*, a partir de las exudaciones de árboles y plantas [1]. Estas sustancias pueden ser modificadas por la adición de secreciones salivares proporcionadas por las abejas [2]. Debido a que la composición química del propóleo es compleja, puede ser difícil comparar muestras de diferente origen mediante una norma generalizada. En particular, la composición del propóleo depende de la flora circundante al sitio de recolección, y es adecuado determinar la fuente vegetal próxima de la colmena para correlacionar los componentes activos presentes en sus resinas y estimar la proporción de estos en el propóleo [3]. En algunos países ha sido posible asociar la composición química del propóleo con la flora botánica [4]; sin embargo en Colombia, donde existe una gran variedad de especies vegetales para la obtención de las resinas, son escasos los estudios en esta dirección. De otro lado, al propóleo se le atribuyen variados usos en la medicina tradicional y alternativa, ya que posee una gran variedad de propiedades terapéuticas, entre las cuales se pueden mencionar la capacidad antibacteriana [5, 6], antifúngica [7, 8] y antioxidante [9, 10, 11], entre otras. El empleo de este producto apícola en diferentes industrias como la de alimentos y farmacéutica ha generado la necesidad de implementar parámetros de calidad y normalización. En Suramérica países como Argentina [12] y Brasil [13], poseen normativas para la calidad del propóleo; en particular, Brasil es líder en la producción y exportación de este producto y son referentes en el mundo en el conocimiento del propóleo.

En Colombia, la comercialización del propóleo ha sido relegada a la venta de tinturas en tiendas naturistas, como componente de algunos productos cosméticos, y como suplemento dietario en la industria de los alimentos. No obstante, el uso del propóleos en productos para el cuidado de la salud y la alimentación exige su normalización. Pese a que algunos estudios preliminares indican que el propóleo colombiano posee una actividad biológica importante, la poca divulgación ha limitado su aprovechamiento, haciéndose imperiosa la caracterización del propóleo en Colombia, con el fin de establecer medidas de calidad y de clasificación del propóleo crudo obtenido de diferentes regiones apícolas.

El presente trabajo se realizó con el fin de obtener información sobre algunos parámetros fisicoquímicos

del propóleo recolectado en la región del Bajo Cauca antioqueño (Antioquia, Colombia), como parte de una iniciativa para realizar protocolos de calidad requeridos para la tipificación de este producto de la colmena, y suministrar un valor agregado que le permitirá incentivar la actividad apícola como una alternativa productiva para la región.

MÉTODO

Muestras de los propóleos

En inmediaciones de los municipios de Zaragoza, El bagre y Caucasia (región del Bajo Cauca Antioqueño) se instalaron tres apiarios de investigación denominados Llanta Azul (LA), Doña María (DM) y Coco Hondo (CH), cada uno conformado por 30 colmenas. El muestreo se efectuó en forma aleatoria en diferentes colmenas hasta obtener una muestra compuesta. El propóleo se cosechó empleando dos métodos de recolección: raspado (R) y malla (M) y durante tres periodos: junio-agosto 2009 (1), agosto- noviembre 2009 (2) y marzo-mayo 2010 (3); en los periodos 1 y 3 hubo predominio de lluvias y en el periodo 2 prevaleció el tiempo seco. En total se obtuvieron 18 muestras (3x2x3). Las muestras se rotularon de acuerdo a su procedencia (LA, DM o CH), época de recolección (1,2 o 3) y método de cosecha (R o M); por ejemplo, LA-1R. En el área de recolección del propóleo predominan las especies vegetales *Acacia mangium*, *Mimosa pigra* y matorrales. Una vez colectado el material, se almacenó en frascos ámbar y se conservó a -18°C hasta su análisis.

Caracterización organoléptica

El aspecto, la consistencia, el color, el olor y el sabor se determinaron mediante pruebas comparativas con un banco de muestras de propóleos que sirvieron como referencia, y a las cuales se les asignó un atributo y una escala de valoración de acuerdo con lo descrito en la normativa salvadoreña para la calidad del propóleo crudo [14] y por Lozina y colaboradores [4], con algunas modificaciones. Para evaluar el aspecto y olor se emplearon escalas de 5 niveles de la siguiente manera: **aspecto:** masa redonda con brillo (1), masa irregular con poco brillo (2), trozos irregulares opacos (3), trozos irregulares con brillo (4), polvo o granulado (5); **olor:** inodoro (1), resinoso (2), resinoso suave (3), resinoso aromático (4) y resinoso muy aromático

(5). Para la evaluación de los atributos consistencia y sabor se utilizó una escala de 4 niveles; **consistencia:** muy blanda (1), blanda (2), poco blanda (3), dura (4); **sabor:** picante (1), dulce (2), amargo (3) e insípido (4). El aspecto y el color se determinaron por observación visual y la consistencia por presión de la muestra con los dedos.

Caracterización fisicoquímica

Todos los análisis se realizaron por triplicado y los resultados fueron expresados en porcentajes, excepto el punto fusión (°C).

Determinación de pérdida de peso (humedad). Se determinó empleando el método termogravimétrico. Se pesó aproximadamente 1,00 g del propóleo crudo en una cápsula de porcelana previamente tarada, y se colocó en una estufa a 105°C por tres horas; posteriormente, se dejó enfriar en un desecador hasta obtener un peso constante (dos pesadas sucesivas no deben diferir en más \pm 5 mg) [15].

Determinación de cenizas. Se pesó alrededor de 1,00 g del propóleo crudo en un crisol previamente tarado y se sometió a calcinación en una mufla a 550°C por tres horas. Posteriormente, se dejó el conjunto en el desecador hasta obtener un peso constante [15].

Determinación de ceras y material extractable en etanol (EEP). El porcentaje de ceras y EEP se determinó por gravimetría de acuerdo con los protocolos estipulados en la Norma del Ministerio de Agricultura de Brasil [13] con breves modificaciones. El propóleo crudo se depositó en un dedal de celulosa y se procedió a realizar la extracción soxhlet durante seis horas empleando etanol al 96%v/v como solvente. Posteriormente, el extracto etanólico se enfrió a -22°C durante 24 h. Las ceras precipitadas se eliminaron mediante filtración, en papel Whatman No1; el precipitado ceroso retenido en el papel filtro se secó en estufa hasta alcanzar un peso constante a una temperatura no mayor de 45°C. La diferencia de peso se expresó como porcentaje de ceras (p/p). Finalmente, se eliminó el solvente del filtrado por evaporación en un rotaevaporador; el residuo obtenido se expresó como porcentaje de extractables con etanol.

Determinación de material insoluble. El residuo insoluble retenido en el dedal de celulosa al final del proceso de la extracción soxhlet, se llevó a estufa a 37°C hasta peso

constante. El contenido de material no extractable, se expresó en porcentaje (p/p).

Punto de fusión. Se siguió la metodología descrita por Chaillou y colaboradores [16]; para la determinación se empleó un fusiómetro.

Análisis estadístico

Puesto que tanto los apiarios como los periodos son factores aleatorios y para cada combinación de estos se evaluaron los dos niveles del método de recolección, se tiene un diseño en bloques completos al azar con nueve repeticiones. La correspondiente Anava se realizó mediante el procedimiento Mixed del software SAS, versión 9.00, con nivel de confianza del 95 %. También se obtuvo una representación HJ-Biplot [17] para las 5 variables y las 18 observaciones, utilizando una rutina elaborada en el software Matlab, versión 7.6.0.32.

RESULTADOS

Caracterización organoléptica

Los resultados de la caracterización de los diferentes atributos organolépticos se presentan en el cuadro 1. El 38,89% de los propóleos presentaron un aspecto granulado, predominantemente aquellos obtenidos por el método de malla. Un 27,78% de las muestras correspondió al aspecto de trozos irregulares y opacos, principalmente aquellas obtenidas por el método de raspado. La ausencia de brillo en algunas de las muestras puede estar relacionada con la fitogeografía y la oxidación externa que sufre la resina [4]. Los análisis de consistencia realizados a las diferentes muestras indicaron que el 66,67% son poco blandas y el 33,33% duras.

Los olores dominantes en el propóleo fueron resinoso suave y resinoso aromático, correspondiendo a un 44,45% y 33,34%, respectivamente. Con respecto al sabor, un 72,22% de los propóleos presentaron sabor insípido y un 27,78% sabores amargos. Los resultados indican que los propóleos del Bajo Cauca en su mayoría no presentan sabores claramente definidos. El color que prevaleció en las muestras estudiadas fue marrón oscuro (72,23%), seguido de café oscuro con tintes amarillos (16,67%).

Cuadro 1. Características organolépticas del propóleo procedente de la Región del Bajo Cauca antioqueño cosechados por los métodos de malla (M) y raspado (R).

Muestra*	Aspecto	Consistencia	Olor	Sabor	Color
LA-1R	Trozo irregulares opacos	Poco blanda	Resinoso aromático	Insípido	Marrón oscuro
LA 1M	Granulado	Poco blanda	Resinoso suave	Insípido	Marrón oscuro
DM-1R	Trozos irregulares opacos	Poco blanda	Resinoso suave	Amargo	Marrón oscuro
DM-1M	Granulado	Poco blanda	Resinoso aromático	Amargo	Marrón oscuro
CH-1R	Trozos irregulares opacos	Poco blanda	Resinoso suave	Insípido	Marrón oscuro
CH-1M	Granulado	Poco blanda	Resinoso suave	Insípido	Marrón oscuro con tintes amarillos
LA-2R	Masa irregulares con poco brillo	Dura	Resinoso aromático	Amargo	Marrón oscuro
LA 2M	Granulado	Poco blanda	Resinoso muy aromático	Insípido	Marrón oscuro
DM-2R	Masa irregular con poco brillo	Dura	Resinoso muy aromático	Insípido	Marrón oscuro con tintas rojizos
DM-2M	Masa irregular con poco brillo	Poco blanda	Resinoso muy aromático	Insípido	Marrón oscuro
CH-2R	Trozos irregulares opacos	Dura	Resinoso muy aromático	Amargo	Marrón oscuro
CH-2M	Granulado	Poco blanda	Resinoso aromático	Insípido	Marrón oscuro con tintas rojizos
LA-3R	Trozos irregulares con brillo	Dura	Resinoso aromático	Insípido	Marrón oscuro
LA 3M	Trozos irregulares con brillo	Poco blanda	Resinoso suave	Insípido	Marrón oscuro
DM-3R	Masa irregular con poco brillo	Dura	Resinoso suave	Insípido	Marrón oscuro
DM-3M	Granulado	Poco blanda	Resinoso suave	Insípido	Marrón oscuro con tintes amarillos
CH-3R	Trozos irregulares opacos	Dura	Resinoso suave	Insípido	Marrón oscuro
CH-3M	Granulado	Poco blanda	Resinoso aromático	Amargo	Marrón oscuro con tintes amarillos

*Las dos primeras letras indican el apiario de procedencia de la muestra; los números hacen referencia a los periodos de recolección (1-3) y las letras R y M a los métodos de recolección: raspado y malla, respectivamente.

Caracterización fisicoquímica

Los resultados de las determinaciones fisicoquímicas se presentan en el cuadro 2. Los propóleos de la región del Bajo Cauca antioqueño, presentaron porcentajes de humedad relativamente bajos, y se encuentran dentro de los límites establecidos por normas internacionales

(<10%) [12]. Asimismo, se observó que las muestras cosechadas en el periodo 3 presentaron el promedio de humedad más bajo (2,58%), seguido de los periodos 1 y 2 (3,14% y 3,46% respectivamente).

Adicionalmente, se detectó un efecto estadísticamente significativo del método de extracción del propóleo

Cuadro 2. Resultados del análisis fisicoquímico del propóleo procedente de la Región del Bajo Cauca antioqueño cosechados por los métodos de malla (M) y raspado (R)

Muestras *	Parámetros					
	Humedad (%)	Cenizas (%)	EEP (%)	Ceras (%)	Materiales insolubles (%)	Punto de fusión (°C)
LA-1R	3,48 ± 0,28	1,68 ± 0,15	9,06 ± 0,32	2,00 ± 0,80	88,24 ± 0,92	59-62
LA 1M	4,43 ± 0,12	1,88 ± 0,05	11,20 ± 4,26	2,76 ± 1,49	89,82 ± 1,61	71-73
DM-1R	4,21 ± 0,08	1,88 ± 0,08	7,90 ± 1,40	14,90 ± 2,58	81,01 ± 5,14	78-81
DM-1M	2,54 ± 0,10	1,41 ± 0,08	11,44 ± 2,20	10,82 ± 5,62	80,80 ± 3,55	60-62
CH-1R	2,62 ± 0,34	1,23 ± 0,07	12,80 ± 0,58	9,85 ± 3,23	81,69 ± 3,11	60-63
CH-1M	1,53 ± 0,13	1,53 ± 0,14	10,42 ± 2,31	5,52 ± 0,82	94,10 ± 3,53	61-63
LA-2R	5,48 ± 0,14	2,33 ± 0,16	21,49 ± 2,64	31,03 ± 3,66	45,14 ± 6,26	59-61
LA 2M	1,62 ± 0,46	0,96 ± 0,05	13,14 ± 0,74	11,74 ± 4,62	79,40 ± 6,96	60-62
DM-2R	2,69 ± 0,25	1,12 ± 0,47	11,77 ± 2,36	10,34 ± 3,53	67,01 ± 2,47	60-62
DM-2M	1,35 ± 0,40	1,05 ± 0,02	16,01 ± 3,97	9,98 ± 4,73	83,72 ± 3,90	59-61
CH-2R	8,18 ± 0,32	2,00 ± 0,11	24,30 ± 0,19	33,60 ± 4,08	36,53 ± 0,60	59-61
CH-2M	1,46 ± 0,10	0,94 ± 0,11	17,73 ± 2,58	21,67 ± 4,23	70,13 ± 4,50	59-61
LA-3R	3,65 ± 0,11	1,99 ± 0,09	25,84 ± 1,27	5,30 ± 0,20	48,09 ± 6,35	58-61
LA 3M	1,80 ± 0,22	0,92 ± 0,17	12,52 ± 3,85	5,96 ± 1,14	72,55 ± 0,56	58-61
DM-3R	2,59 ± 0,16	1,91 ± 0,28	18,98 ± 2,70	17,41 ± 3,61	67,85 ± 4,28	59-61
DM-3M	2,08 ± 0,16	2,04 ± 0,49	6,46 ± 1,85	8,28 ± 2,11	85,12 ± 4,81	59-61
CH-3R	3,12 ± 0,41	1,31 ± 0,30	20,44 ± 3,80	17,80 ± 0,63	68,07 ± 0,53	58-61
CH-3M	2,21 ± 0,30	0,91 ± 0,06	8,79 ± 1,15	17,48 ± 1,62	79,56 ± 0,19	58-61
NORMATIVA**	< 10% ⁺	≤ 5%	≥35%	≤ 25%	≤ 40%	-

*Las dos primeras letras indican el apiario de procedencia de la muestra; los números hacen referencia a los periodos de recolección (1-3) y las letras R y M a los métodos de recolección: raspado y malla, respectivamente.

**Reglamento técnico para la fijación de identidad y calidad de propóleos del Ministerio de Agricultura de Brasil [13].

+IRAM-INTA del Instituto Argentino de Normalización-Subcomité de productos agroalimentarios del NOA, [12].

sobre el porcentaje de humedad ($p = 0,024$). La media en el porcentaje de humedad del propóleo extraído mediante raspado (4,00%), supera el valor obtenido para las muestras recolectadas por malla (2,11%).

La humedad es un indicador del manejo y ambiente en que se ha producido y cosechado el propóleo [18]; además, un aumento de éste parámetro puede incidir en el crecimiento de hongos, algunos de los cuales producen toxinas perjudiciales para la salud humana [7]. Por otra parte, se observó que los valores en el porcentaje de humedad de los propóleos obtenidos en diferente periodo fue semejante; estos resultados están en concordancia con los reportados por Agra y colaboradores [1] quienes indican que las

precipitaciones pluviométricas no influyeron en el contenido de humedad del propóleos de Paraiba (Brasil).

El contenido de cenizas encontrado en los propóleos (<3%), indica que las muestras cumplen con la normatividad internacional (<5 %) [13]. Además, se observó que no hay diferencias en el contenido de cenizas entre los propóleos colectados en diferente periodo; sin embargo, el porcentaje medio más bajos de cenizas se encontró en el segundo periodo (1,31%). Según los análisis estadísticos, el efecto del método de cosecha sobre el porcentaje de cenizas no alcanzó a ser significativo ($p = 0,068$). A nivel muestral, el contenido medio de cenizas fue superior en el propóleo extraído mediante raspado (1,72%). La determinación de cenizas

es especialmente importante para las muestras crudas de propóleo, debido a que está asociado con las propiedades terapéuticas del producto [19] y puede indicar la presencia de minerales originados desde sustancias agregadas al propóleo por la abeja, como arcilla y tierra. Los valores obtenidos son similares a los presentados por Agra y colaboradores [1]; quienes indicaron porcentajes por debajo de 1,7% para muestras de Paraíba (Brasil) evaluadas en diferentes periodos de colección; e inferiores a los reportados por Sousa *et al.* [2], cercanos al 10,9% para muestras colectadas en Brasil durante 12 meses.

El contenido de resinas (EEP), es el principal parámetro de calidad del propóleo bruto, debido a que en esta fracción se encuentran los compuestos a los que se atribuye la actividad biológica [20]. En los propóleos evaluados se encontró que los contenidos de EEP estuvieron por debajo del valor sugerido en la normativa de Brasil (mínimo 35%) [13]. El valor promedio de EEP obtenido en el periodo 2 (16,85%) fue superior al encontrado en la primera y tercera cosecha, 13,87 y 10,34%, respectivamente. El efecto de los métodos de recolección sobre el porcentaje de EEP, no fue significativo ($p=0,081$). Sin embargo, a nivel muestral, el contenido medio de EEP fue superior en el propóleo extraído mediante raspado. Por su parte, los porcentajes de resinas presentados en esta investigación, son inferiores a los reportados por Cunha *et al.* [21], quienes indicaron valores del 57,6% para muestras colectadas en la región Sureste de Brasil. El bajo contenido de EEP, probablemente se encuentre asociado a que las especies vegetales circundantes a la colmena no son abundantes en resinas y bálsamos [16]. Además, Agra y colaboradores [1] asocian la cantidad de sólidos solubles en etanol al clima; indicando que esta se ve aumentada en la fase inicial y final del invierno.

Otro parámetro que influye en la calidad del propóleo es el contenido de ceras; en general, los porcentajes de ceras presentados en el EEP estuvieron dentro de los parámetros exigidos por la normativa brasilera ($<25\%$) [13], exceptuando las muestras de LA-2R (31,03%) y CH-2R (33,60%) (cuadro 2). El alto contenido de cera, se puede atribuir a que las abejas durante la propolización mezclan las resinas con ceras para llenar los orificios de los marcos en la colmena o en las trampas tipo malla. Se observó que las muestras

colectadas en el periodo 1 presentaron porcentajes medios de ceras más bajos (6,04%) que en el periodo 3 (12,46%) y 2 (17,36%). Por otra parte, se detectó un efecto estadísticamente significativo del método de extracción sobre las ceras ($p=0,048$). La media del porcentaje de ceras en el propóleo extraído mediante raspado (15,80%), supera al presentado para el propóleo obtenido mediante el método de malla en un 5,34%. Usualmente, un aumento del contenido de ceras en el EEP podría ser asociado a una baja calidad de la tintura, debido a que las sustancias que se obtienen en esta fracción corresponden a compuestos de naturaleza no polar, a los cuales no se les ha atribuido una actividad biológica; sin embargo, diversos estudios han reportado la presencia de compuestos bioactivos en esta fracción, especialmente alcoholes triterpénicos, incluyendo α -amirina, β -amirina, lupeol y sus respectivos acetatos; a los cuales se ha asociado propiedades antimicrobianas [22]; Particularmente en algunos propóleos caracterizados en Colombia, se ha reportado la presencia de compuestos de esta naturaleza lipofílica [7,23]. Es posible que el propóleo del Bajo Cauca antioqueño presente similitudes en el perfil químico con los propóleos de otras regiones de Antioquia en los que predominan compuestos alifáticos, probablemente tipo triterpenos [4].

El promedio del contenido de ceras obtenido en este estudio, es inferior a los presentados por Palomino *et al* [7], y Chaillou *et al* [16], quienes reportaron valores de 72,34% y 30,04%, respectivamente, cuando emplearon el solvente *n*-hexano para la extracción de ceras. Asimismo, Agra y colaboradores [1]; reportaron porcentajes entre el 12,2–15,6% en las muestras colectadas en invierno, y 8,5–23,0% para las cosechadas en época de verano; los autores indicaron que el alto contenido de ceras en las época de verano se dio por la escasez de fuentes de resinas y las abejas aumentaron la producción de ceras en el propóleo colectado en ese periodo. En concordancia con estos resultados, en el presente estudio las ceras se vieron aumentadas en el periodo 2 y ligeramente disminuidas en los periodos 1 y 3.

La fracción de material no extractable (o insoluble) es una de las características físicas visibles y no deseadas en el propóleo; un contenido elevado disminuye la calidad del propóleo crudo. Las muestras evaluadas, estuvieron por encima del valor sugerido en las

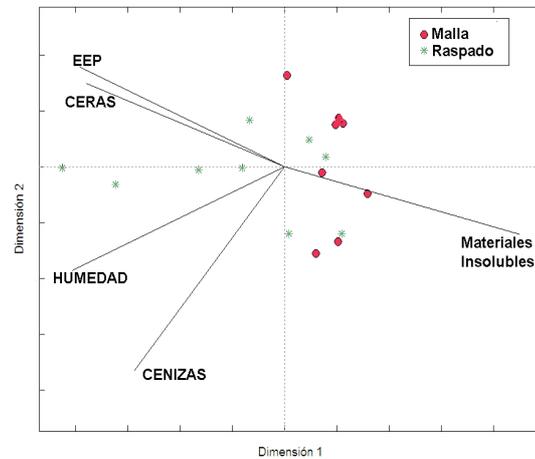
normativas de referencia (<40%), [13]; exceptuando la muestra colectada por raspado durante el segundo periodo en el apiario CH, el cual presentó valores de 36,53%. Un menor contenido de impurezas representa mayor calidad del propóleo. En promedio los valores más elevados de material insoluble se presentaron en el primer periodo (85,8%), seguido del tercero (69,1%) y segundo (61,0%), respectivamente. Por otra parte, se detectó un efecto estadísticamente significativo del método de cosecha sobre la variable material insoluble ($p= 0,0034$). La media de componentes insolubles en el propóleo obtenido mediante el método de malla (81,68%) supera la alcanzada en los cosechados por el método de raspado en un 16,84%. Esto posiblemente se debe a que las abejas cuando depositan las resinas en las mallas incluyen restos de plantas, animales u otros residuos que se adhieren en el proceso de sellado de las mallas para cosechar propóleo [18]. Además, el uso de mallas tiene la desventaja que las abejas mezclan el propóleo con cera [24], disminuyendo la calidad del producto. Por otra parte, el material insoluble es referido únicamente a la fracción no extractable en etanol; este hecho no permite vislumbrar el contenido neto de materiales insolubles, debido a que algunas sustancias como las ceras pueden quedar retenidas en este residuo, ya que la extracción con solventes orgánicos de naturaleza polar solo extrae una cantidad baja de ceras.

Se presentaron valores bajos para el punto de fusión (entre 58–81°C); sin embargo, se encuentran en el rango determinado frecuentemente para propóleos, <100°C [16]. Los porcentajes medios más bajos se presentaron en el periodo 3. El punto de fusión está relacionado con el contenido de ceras y a su vez con la textura del material crudo.

La Figura 1, presenta la correlación de las cinco variables evaluadas (humedad, cenizas, EEP, ceras y material insolubles) de acuerdo con el método de recolección.

Puede observarse que los parámetros, ceras, EEP y material insoluble están estrechamente relacionados. Los dos primeros se relacionan de manera directa, mientras que la variable material insoluble correlaciona inversamente con las otras dos. Los propóleos obtenidos por el método de raspado, presentaron los mayores contenidos de ceras y EEP, y bajos contenidos

Figura 1. Biplot de variables evaluadas en propóleos



de componentes insolubles en comparación con el propóleo cosechado de mallas. Por otra parte, las variables humedad y cenizas se correlacionan directamente, observando una tendencia a que sus contenidos sean mayores en los propóleos extraídos mediante el método de raspado.

CONCLUSIONES

Los propóleos proveniente de la región del Bajo Cauca antioqueño presentaron características organolépticas y fisicoquímicas variables, las cuales en su mayoría cumplen con los valores predeterminados por las normativas internacionales de calidad para el propóleo expuestas por el IRAM-INTA (Instituto Argentino de Normalización), el Ministerio de Agricultura de Brasil (Reglamento técnico para la fijación de identidad y calidad de propóleos) y la norma salvadoreña para la calidad del propóleo crudo; sin embargo, se exceptúan el contenido de extracto etanólico y de material insoluble. Aunque estadísticamente el periodo de recolección y los apiarios son condiciones aleatorias, descriptivamente se puede inferir que el segundo periodo de cosecha presentó mejores valores con respecto a la calidad del propóleo, en el cual se observaron menores porcentajes de material insoluble y cenizas, y mayor contenido de EEP. Asimismo, el análisis multivariado indicó que los propóleos colectados por el método de raspado, en la región del Bajo Cauca antioqueño, presentaron el mayor porcentaje de ceras y EEP, y un menor contenido de material insoluble.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se realizó gracias a la financiación otorgada por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de Colombia, la Universidad Nacional de Colombia y la empresa Colmenares del Trópico S.A.S a través del proyecto 003-2008C3783-3453.

REFERENCIAS

- [1] AGRA, R., RODRIGUES, E., MARCUCCI, M., RAMALHO, A., DOMINGUES, N. and ESFRAM, W. Características físico-químicas e atividade antimicrobiana de extratos de própolis da Paraíba, Brasil. *Ciência Rural*, 36, 2006, p. 1842-1848.
- [2] SOUSA, J., FURTADO, N., JORGE R., SOARES, A. and BASTOS, J. Perfis físico-químico e cromatográfico de amostras de própolis produzidas nas microrregiões de Franca (SP) e Passos (MG), Brasil. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 17 (1), 2007, p. 85-93.
- [3] BANKOVA, V.S., DE CASTRO, S.L. and MARCUCCI, M.C. Propolis: recent advances in chemistry and plant origin. *Apidologie*, 31, 2000, p. 3-15.
- [4] LOZINA, L., PEICHOTO, M., ACOSTA, O. y GRANERO G. Estandarización y Caracterización Organoléptica y Físico-Química de 15 Propóleos Argentinos. *Lat. Am. J. Pharm.*, 29, 2010, p.102-10.
- [5] CARDOSO, R., MABONI, F., MACHADO, G., ALVES, S.H. and DE VARGAS, A.C. Antimicrobial activity of propolis extract against *Staphylococcus coagulase positive* and *Malassezia pachydermatis* of canine otitis. *Veterinary Microbiology*, 142, 2010, p. 432–434.
- [6] POPOVA, M., TRUSHEVA, B., ANTONOVA, D., CUTAJAR, S., MIFSUD, D., FARRUGIA, C., TSVETKOVA, I., NAJDESKIN, H. and BANKOVA, V.I. The specific chemical profile of Mediterranean propolis from Malta. *Food Chemistry*, 126 (3), 2011, p. 1431–1435.
- [7] PALOMINO, L., MARTINEZ, J., GARCÍA, C., GIL, J. y DURANGO, D. Caracterización Físicoquímica y Actividad Antimicrobiana del Propóleos en el Municipio de La Unión (Antioquia, Colombia). *Rev. Fac. Nal. Agr. Medellín*, 63, 2010, p. 5373- 83.
- [8] YANG, S.Z., PENG, L.T., SU, X.J., CHEN, F., CHENG, Y.J., FAN, G., PAN, S.Y. Bioassay-guided isolation and identification of antifungal components from propolis against *Penicillium italicum*. *Food Chemistry*, 127 (1), 2011, p. 210-215.
- [9] GREGORIS, E. and STEVANATO, R. Correlations between polyphenolic composition and antioxidant activity of Venetian propolis. *Food and Chemical Toxicology*, 48 (1), 2010, p. 76–82.
- [10] LASKAR, R., SK, I., ROY, N. and BEGUM, N. Antioxidant activity of Indian propolis and its chemical constituents. *Food Chemistry*, 122, 2010, p. 233–237.
- [11] PALOMINO, L., GARCÍA, C., GIL, J., ROJANO, B., and DURANGO, D. Determinación del contenido de fenoles y evaluación de la Actividad antioxidante de propóleos recolectados en el Departamento de Antioquia (colombia). *Vitae*, 16, 2009, p. 388-395.
- [12] ARGENTINA. IRAM-INTA. INSTITUTO ARGENTINO DE NORMALIZACIÓN-SUBCOMITÉ DE PRODUCTOS AGROALIMENTARIOS DEL NOA. 2004. Norma 15935-1 Scheme 1. Buenos Aires, Argentina.
- [13] BRASIL. MINISTERIO DE AGRICULTURA DE BRASIL-APACAME. Reglamento técnico para fijar la identidad y calidad de propóleos. *Revista Mensagem Doce* 52., 1999.
- [14] SALVADOR. CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA, CONACYT. Norma salvadoreña obligatoria: calidad de propóleo crudo NSO. 65.19.02:03. Diario oficial, San Salvador, 2003.
- [15] A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists A.O.A.C. Official Methods of Analysis. 15th Edition, Washington D.C.1990.
- [16] CHAILLOU, L.L., HERRERA, H.A. and MAIDANA, J.F. Estudio del propóleos de Santiago del estero, Argentina. *Ciencia e Tecnología de Alimentos*, 24, 2004, p. 11-15.
- [17] GALINDO, M.P. Una alternativa de representación simultánea: H-J-biplot. *Questiô*, 10, 1986, p.13-23.
- [18] YOONG A. Caracterización físico-química del propóleo de la Escuela Agrícola Panamericana y su efecto antioxidante en aceite de soya [tesis Ingeniería Agroindustrial]. Valle del Yeguaré (Honduras): Universidad Zamorano, 2004, 62 p.
- [19] SOSA LÓPEZ, A., MAIDANA, J., SUBOVSKY, M.J. and CASTILLO, A.E. Características organolépticas y físicas de propóleos del nordeste argentino. Congreso internacional de propóleos. Buenos Aires (Argentina): 2000, p.111.
- [20] ARRATE, L. Propóleo, el “antibiótico” natural de la colmena. *Sustrai: Revista Agropesquera*, 85, 2008, p. 56-61.

- [21] CUNHA, I., SAWAY, A., CAETANO, F., SHIMIZU, M., MARCUCC, M., DREZZA, F. POVIA, G. and CARVALHO, P. Factors that Influence the Yield and Composition of Brazilian Propolis Extracts. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15 (6), 2004, p. 964-970.
- [22] CUSTODIO, A., FERREIRAB, M., NEGRI, G. and SALATINO, A. Clustering of comb and propolis waxes based on the distribution of aliphatic constituents. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(3), 2003, p. 354-357.
- [23] MENESES, E.A., DURANGO, D. and GARCÍA, C.M. Antifungal activity against postharvest fungi by extracts from Colombian propolis. *Química Nova*, 32, 2009, p. 2011-2017.
- [24] MANRIQUE, J. 2000. Producción de propóleo. Fonaiap 66. [online]. Available: http://sian.inia.gov.ve/repositorio/revistas_tec/FonaiapDivulga/fd66/texto/propoleo.htm [citado 20 de Junio de 2011].