

## Influencia de la zona de cultivo y procesamiento de la yerba mate sobre su contenido de polifenoles totales y capacidad antioxidante

### Effects of growing and processing location on polyphenol content and antioxidant capacity of yerba mate (*Ilex paraguariensis*)

G. Escalada, L. A. Brumovsky, V. G. Hartwig

#### Resumen

Se estudiaron los efectos de la zona de cultivo, tipo de secado y época de cosecha sobre el contenido de polifenoles totales (CPT) y sobre la Capacidad Antioxidante (CAO) en yerba mate (YM). Los métodos de Folin-Ciocalteu y de reducción del radical DPPH se usaron para evaluar CPT y CAO respectivamente. Las medias de CPT y CAO resultaron 21,58 g EAC%ms y 26,40 g EAA%ms (masa seca) respectivamente. No se halló efecto del origen ni del tipo de secado sobre el CPT. El CPT para el inicio de la zafra fue superior en un 4,5 % respecto del valor para el final de la zafra. Los tipos de secado inciden de distinta forma sobre la CAO según se trate del inicio o del final de la zafra (fase de desarrollo del cultivo) En el secado tipo barbacuá no se detectaron variaciones significativas en la CAO, mientras que en los secadores tipo cinta y tubular, se encontraron valores mayores de CAO al inicio de la zafra que al final de la misma.

Si se quiere obtener extractos de YM con altos CPT y CAO se debe trabajar con materia prima cosechada al inicio de zafra.

Palabras clave: Fase de desarrollo, compuestos fenólicos, capacidad antioxidante, DPPH.

#### Abstract

The effects of growing location, drying process and harvest time on the total polyphenol content (TPC) and the antioxidant capacity (AOC) of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) were investigated. The Folin-Ciocalteu method and the DPPH assay, respectively, were used to evaluate the TPC and the AOC. The averages resulted 21,58 g chlorogenic acid equivalents % of dry matter (dm) and 26,40 g ascorbic acid equivalents % dm for TPC and AOC respectively. The TPC was only influenced by the harvest time; at the early harvest it resulted 4.5% higher than that at the end of the harvest (related to developmental stage). The effect of harvest time on the AOC depended on the drying process: in the traditional discontinuous bed driers, called "barbacua", no differences on AOC were found, but in the continuous rotary driers and in the belt driers the AOC at the early harvest resulted higher than that at the end of the harvest. For the obtention of yerba mate extracts enriched in TPC and with high AOC, the use of raw material obtained at the early harvest is recommended.

Key words: Developmental stage, phenolic compounds, antioxidant capacity, DPPH

#### Introducción

La yerba mate (YM) es un producto cuyo consumo se halla ampliamente difundido como una costumbre arraigada en todos los niveles sociales de los países consumidores y desempeña un importante papel socio-económico en la región productora (compuesta principalmente por la zona noreste de Argentina, Brasil y Paraguay) movilizand o a los sectores de producción primaria, industrial y comercial.

Los compuestos fenólicos constituyen un amplio grupo de sustancias químicas, considerados metabolitos secundarios de las plantas. Existe un creciente interés en el estudio

de los polifenoles, ya que muchos de ellos son clasificados como antioxidantes los cuales son muy utilizados como conservantes en la industria alimenticia pero además poseen importancia nutricional ya que pueden prevenir o reparar el daño causado por el oxígeno a las células de los tejidos vivos [1].

Se detectaron 28 compuestos fenólicos diferentes en extractos de YM, representados mayoritariamente por compuestos del grupo de los ácidos hidroxicinámicos, principalmente derivados de ácidos hidroximanoilquínicos: i-mono-ésteres de ácido quínico con ácido cafeico: específicamente isómeros del ácido cafeoilquínico: ácido

5-o-cafeoilquínico (ácido clorogénico), ácido 3-o-cafeoilquínico (ácido neoclorogénico) y ácido 4-o-cafeoilquínico (ácido criptoclorogénico); ii- di-ésteres de ácido quínico con ácido cafeico: específicamente isómeros del ácido dicafeoilquínico representados por los ácidos 3,4 dicafeoilquínico, 3,5 dicafeoilquínico (ácido isoclorogénico) y 4,5 dicafeoilquínico [2]. A la presencia de estos compuestos se le atribuye una probada capacidad antioxidante (CAO) in vitro equivalente o superior a la de la vitamina C y vitamina E [2-5].

La cosecha de la YM (denominada zafra) se extiende por un período de aproximadamente 6 meses. La zafra comienza entre los meses de abril y mayo (inicio de zafra; IZ) y culmina en el mes de septiembre (fin de zafra; FZ). Como regla general se evita cosechar cuando la planta se encuentra en etapa de brotación, floración o fructificación. Este cultivo presenta un crecimiento monopodial y rítmico con dos ciclos de brotación, que se dan en los meses de marzo a mayo y de septiembre a diciembre [6].

El período de mayor brotación se da entre los meses de septiembre a diciembre; entre enero y marzo las hojas se hallan en una etapa de maduración intermedia en la que una parte de las hojas han alcanzado su ciclo de crecimiento y otra parte aun no lo ha alcanzado, mientras que durante los meses de junio a julio las hojas se encuentran prácticamente maduras, es decir con su ciclo de crecimiento completo [6,7].

La especie *Ilex* es considerada de baja selectividad en cuanto a exigencias nutricionales [8]; en tanto que su composición química, como la de todo producto agrícola puede variar significativamente con el tipo de suelo, clima, época, edad de la planta y las hojas, dimorfismo sexual y características genéticas. En la literatura se reportan diferencias significativas en el contenido de minerales (N, P, Ca y Mg) en hojas de yerba mate de diferentes procedencias geográficas en Brasil [8]; mayores contenidos de polifenoles y menores contenidos de minerales en extractos de YM provenientes de plantas que crecen expuestas a la luz solar (típicas condiciones dadas en los cultivares de YM, "yerbales") que los provenientes de plantas que crecen a la sombra (típicas condiciones dadas en plantas nativas) [9,10].

Da Croce [7] evaluó el efecto de la época de cosecha y de las regiones geográficas de procedencia en Brasil sobre varias características físico-químicas de la YM. El hallazgo más relevante fue un efecto significativo de la época de cosecha sobre el contenido de cafeína ( $p \leq 0,05$ ): siendo este más bajo en los meses de brotación (meses de mayor crecimiento vegetativo, septiembre a diciembre) y aumentando a medida que las hojas maduran. El efecto significativo de la procedencia geográfica brasileña y de las prácticas culturales (cultivos nativos y plantaciones) sobre el contenido de metilxantinas (específicamente cafeína y teobromina) y sobre los ácidos clorogénico y cafeico han sido reportado en varios estudios [11,12].

El proceso de industrialización primario consta de tres etapas: el zapecado, el secado y una molienda gruesa (denominada canchado) con la que se obtiene la yerba mate canchada. En general existe un alto grado de uniformidad en el tipo de zapecado llevado a cabo [13]. El secado es la etapa que sigue a la etapa del zapecado, tiene por objetivo reducir el contenido de humedad de la yerba mate desde el 29-34 % (base húmeda, bh) hasta aproximadamente 5 % bh. En general en Argentina las condiciones de trabajo en los establecimientos industriales difieren mucho entre sí, ya sea en el tipo de secadero utilizado, la temperatura del aire y/o el tiempo de residencia. Actualmente se utilizan tres tipos de secado: secado tipo barbacuá, secado tipo cinta y secado rotatorio o tubular [14]. En los secaderos tipo barbacuá el material se seca durante 6 a 24 h sobre un lecho de ramas (0,8 a 1,2 m de altura); se trata de secaderos discontinuos con flujo de gases de combustión de leña y aire a través de dicho lecho, con temperaturas entre 60 y 90 °C [15]. En los secaderos cinta el lecho de hojas (alturas entre 0,7 a 1 m) es transportado a baja velocidad de un extremo al otro del secadero (longitudes de hasta 30 m y 5 m de ancho) sobre una malla móvil perforada en contacto con aire caliente y gases de combustión de leña, con un tiempo de residencia que varía entre 2 y 6 h y con temperaturas entre 80 y 130 °C [14,15]. En los secaderos rotatorios el material se seca en tambores rotatorios durante 10-20 min a temperaturas superiores a los 200 °C, con la salvedad de que en algunos modelos las ramas no toman contacto directo con los gases de combustión sino únicamente con aire caliente (secaderos neumáticos) [14,15].

En la bibliografía se reportan muchos cambios físico-químicos que se producen en la materia prima a lo largo del procesamiento y que guardan relación directa con la calidad y el valor nutritivo del producto comercial [16-21]; siendo por lo general las etapas de zapecado y secado las de mayor incidencia.

En lo referente a los polifenoles, Valerga *et al.*, [22] afirman que el CPT en muestras a la salida del zapecador es aproximadamente 22 veces mayor respecto al de las hojas frescas, y que este se mantiene sin variaciones significativas en las etapas sucesivas al zapecado. López *et al.*, [23], reportan que la CAO disminuye significativamente durante el zapecado, pero luego se mantiene constante durante el secado y el estacionamiento acelerado. Los ácidos clorogénicos forman parte de la composición de diversas especies vegetales y sus frutos. El contenido total de derivados de cafeoil (ácido clorogénico, ácido cafeico, y ácidos mono y dicafeoilquínicos) en hojas frescas de *Ilex paraguariensis* reportado por Isolabella *et al.*, [23] es de aproximadamente 6% en peso seco (determinado por HPLC). El único informe encontrado sobre la variación cuantitativa de derivados cafeoilicos durante cada una de las etapas del proceso de industrialización de yerba mate informa un aumento del contenido de metilxantinas (cafeína y teobromina) luego del zapecador y una disminución

del mismo luego del secado para mantenerse constante durante el estacionamiento [24]. Parte de estos resultados concuerdan con Schmalko *et al.*, [25] quienes informan que la pérdida más significativa de cafeína (alrededor del 20%) ocurre durante la etapa de secado. En el mismo informe [24] también se reporta un aumento del contenido totales de compuestos cafeoilicos (ácido clorogénico e isómeros del ácido isoclorogénico: ácido 3,4 dicafeoilquinico, ácido 3,5 dicafeoilquinico y dicafeoilquinico) durante el zapeado respecto de la hoja fresca (no tan evidente como en [22]) y otro aumento aunque menos pronunciado durante el secado para mantenerse constante durante el estacionamiento; mientras que el contenido de ácido cafeico se mantuvo constante a lo largo de dichas etapas. Pareciera ser que la extracción de cafeína y de ácido 5-cafeoilquinico es más efectiva a partir de hojas de yerba mate procesadas secas debido a la disrupción celular y al impacto mecánico al que fueron expuestas [26].

Por lo expuesto la zona de procedencia de la materia prima (dentro de la provincia de Misiones), el tipo de secado y la época de cosecha podrían afectar tanto al contenido de polifenoles totales (CPT) como a la CAO de los extractos de YM. Los objetivos del presente trabajo fueron evaluar los efectos del origen de la materia prima, del tipo de secado y de la época de cosecha, sobre el CPT y la CAO de la YM canchada.

## Materiales y metodos

### Selección de las zonas productoras y de los establecimientos yerbateros

En base a la distribución geográfica de los establecimientos productores de YM, en la Provincia de Misiones se definieron 4 orígenes (Figura 1): zona sur: comprende los departamentos de Apóstoles, Concepción de la Sierra y San Javier; Banda latitudinal: S28° 08' 17" - S27° 45' 00"; zona centro: departamentos de Candelaria, L. N. Alem, Oberá, San Ignacio, 25 de Mayo, Caingúas, Guaraní, y parte de Gral. San Martín; Banda latitudinal: S27° 45' 00" - S26° 55' 00"; zona centro-norte: departamentos de Montecarlo, San Pedro y parte de Eldorado; Banda latitudinal: S26° 55' 00" - S26° 22' 00"; zona norte: departamentos de Iguazú y Gral. Manuel Belgrano; Banda latitudinal: S26° 22' 00" - S25° 30' 00".

La selección de los 19 establecimientos yerbateros se llevó a cabo de acuerdo a su ubicación geográfica, el tipo de proceso de secado utilizado y la procedencia del material acopiado (Tabla 1). La totalidad de los establecimientos muestreados procesaban material procedente de la misma zona geográfica en que se encuentran ubicados.

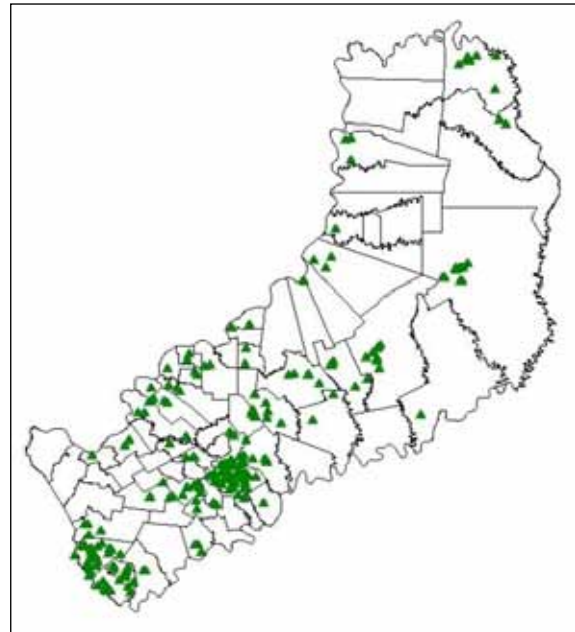


Figura 1. Mapa de Misiones con la ubicación de los establecimientos yerbateros existentes.

### Materia prima

Se tomaron 2 muestras de yerba mate canchada (yerba mate seca, molido grueso) en cada establecimiento industrial, una al inicio de la zafra (meses de abril-mayo de 2009) y otra al final de la zafra (septiembre de 2009).

Para cada muestra se realizó un cuarteo sucesivo y posterior remoción manual de las fracciones de hoja y palo. Se utilizó la fracción de hoja molida que atraviesa una malla de 500 micrómetros de apertura nominal.

### Extracciones y dilución

Los extractos de YM se prepararon por duplicado mezclando la muestra ( $0,200 \pm 0,001$  g) con metanol (70 % v/v; 5 mL; 70 °C) y almacenando en un baño termostático (70 °C; 10 min). Luego de alcanzar la temperatura ambiente cada extracto fue centrifugado (10 min) y los sobrenadantes fueron recolectados. El paso de extracción se repitió dos veces y los sobrenadantes fueron mezclados y el volumen de dicha mezcla fue ajustado (10 mL; con metanol, 70 % v/v) a temperatura ambiente [27]. Para la determinación de CPT se usó una dilución acuosa 1:100 y para CAO se usó una dilución acuosa 1:25 o 1:30.

**Tabla 1.** Zonas geográficas y tipos de secado de los establecimientos muestreados.

Establecimiento	Secado	Origen
1	Cinta	Sur
2	Cinta	Sur
3	Barbacuá	Sur
4	Barbacuá	Sur
5	Tubular	Sur
6	Cinta	Centro
7	Cinta	Centro
8	Barbacuá	Centro
9	Barbacuá	Centro
10	Tubular	Centro
11	Tubular	Centro
12	Cinta	Centro-Norte
13	Cinta	Centro-Norte
14	Barbacuá	Centro-Norte
15	Barbacuá	Centro-Norte
16	Tubular	Centro-Norte
17	Cinta	Norte
18	Cinta	Norte
19	Tubular	Norte

#### Determinación del contenido de polifenoles

El CPT fue determinado espectrofotométricamente por duplicado usando ácido clorogénico como estándar, de acuerdo al método de Folin-Ciocalteu [10] y se expresó como g equivalentes a ácido clorogénico en 100 g de muestra seca (g EAC %ms). Brevemente, una alícuota del extracto diluido (1 mL) fue transferida por duplicado a tubos de centrifuga y se agregó el reactivo de Folin-Ciocalteu diluido (5 mL; 10 % v/v; Fluka). Luego se agregó el carbonato de sodio (4 mL; 7,5 % p/v; 99 % pureza, Anedra). Tras un tiempo de incubación de 60 min a temperatura ambiente se midió la absorbancia (765 nm; temperatura ambiente; espectrofotómetro UV/Vis; Espectro SP-2102; cubetas de cuarzo de 10 mm). Como blanco de reactivos se utilizó agua destilada. Se usó una curva de calibración con ácido clorogénico (MP Biomedicals) entre 0-50 µg equivalentes/mL. Como blanco de reactivos se utilizó agua destilada.

#### Determinación de la capacidad antioxidante

Para determinar CAO se aplicó el ensayo de reducción del radical DPPH [28]. Se mezcló por duplicado la muestra, los patrones estándares o el blanco (100 µL) con una solución metanólica de DPPH (3 mL, 100 µM, Sigma). Transcurridos 120 min en oscuridad a  $37 \pm 1$  °C se midió la absorbancia (517 nm; temperatura ambiente, espectrofotómetro UV/Vis; Espectro SP-2102; cubetas de cuarzo de 10 mm) usando metanol puro como blanco (Merck; grado HPLC). La concentración del radical DPPH en el medio fue calculada a partir de una curva de calibración para el rango 10-100 µM. El % de DPPH remanente se calculó como  $\%DPPHR = DPPHee \cdot 100 / DPPHo$  siendo DPPHee la concentración del radical DPPH en el estado estable y

DPPHo la concentración inicial de dicho radical. Como patrones se usaron Trolox (Aldrich); disuelto en metanol, y ácido ascórbico (Sigma Ultra). Los resultados del ensayo se expresaron como equivalentes de ácido ascórbico (AAE) y equivalentes de Trolox (ET) en g/100 g de muestra seca (%ms) a partir de curvas de calibración válidas para el rango 0-1,2 mM.

#### Análisis estadístico

Para el análisis de los datos experimentales se realizó un análisis de varianza y comparación de muestras pareadas (test t). Todas las comparaciones fueron realizadas con un nivel de confianza del 95%. Los datos fueron expresados como media  $\pm$  error estándar (EE).

## Resultados y discusión

Un resumen de los resultados del CPT (expresados en g EAC% ms) y CAO (expresados en g ET y g EAA en % ms) para todas las muestras analizadas se presenta en la tabla 2 mientras que en la figura 2 se visualizan gráficos de medias con barras de error estándar para las tres variables respuesta estudiadas.

El CPT varió entre 19,21 y 24,28 g EAC% ms, con una media global de 21,58 g EAC% ms, la cual coincide razonablemente con el valor de 22,20 g EAC% ms reportado por Brumovsky et al., [29]. la CAO varió entre 29,99 y 44,8 g ET% ms y entre 21,23 y 31,53 g EAA% ms con medias globales de 37,42 g ET% ms y 26,40 g EAA% ms.

Del análisis de varianza de efectos simples realizado no surgen evidencias suficientes para afirmar que el origen y tipo de secado ejerzan un efecto significativo sobre el CPT y sobre la CAO. En cambio la época de cosecha sí ejerce un efecto significativo tanto sobre el CPT como sobre la CAO. La media global del CPT para todos los orígenes y tipos de secado fue de 22,06 g EAC %ms en el inicio de zafra y de 21, 10 g EAC %ms en el final de la zafra. La medias globales de la CAO fueron de 39,74 g ET %ms y 28,01 g EAA %ms en el inicio de la zafra y de 35,10 g ET %ms y 24,78 g EAA %ms en el final de la zafra. Los valores obtenidos permiten afirmar que el CPT y la CAO de YM son mayores al IZ que al final de la misma. Esto podría atribuirse a las distintas condiciones climáticas (temperatura, humedad ambiental, intensidad solar, etc.), a la fase de desarrollo de la planta [6] y a otros factores no identificados que podrían afectar al contenido de polifenoles. Las hojas de *Ilex paraguariensis* cultivadas en yerbales crecen durante aproximadamente seis meses, llegando a los marzo-abril con edades foliares menores a cinco o seis meses [30]. Uno de los factores no identificados podría ser el grado de madurez de las hojas (o edad) ya que en abril-mayo el crecimiento foliar sería entre intermedio y completo (es decir con hojas que completaron su crecimiento foliar y otras que no) mientras que en septiembre la cosecha ya tendría una mayor proporción

de brotes nuevos. Este efecto de la época de mayor tasa de brotación fue observado sobre el contenido de cafeína en muestras de yerba mate; durante meses de brotación

(período de mayor crecimiento vegetativo) el contenido de cafeína es relativamente bajo pero aumenta a medida que la hoja madura [7].

**Tabla 2.** Valores medios  $\pm$  error estándar de CPT y CAO en las muestras analizadas

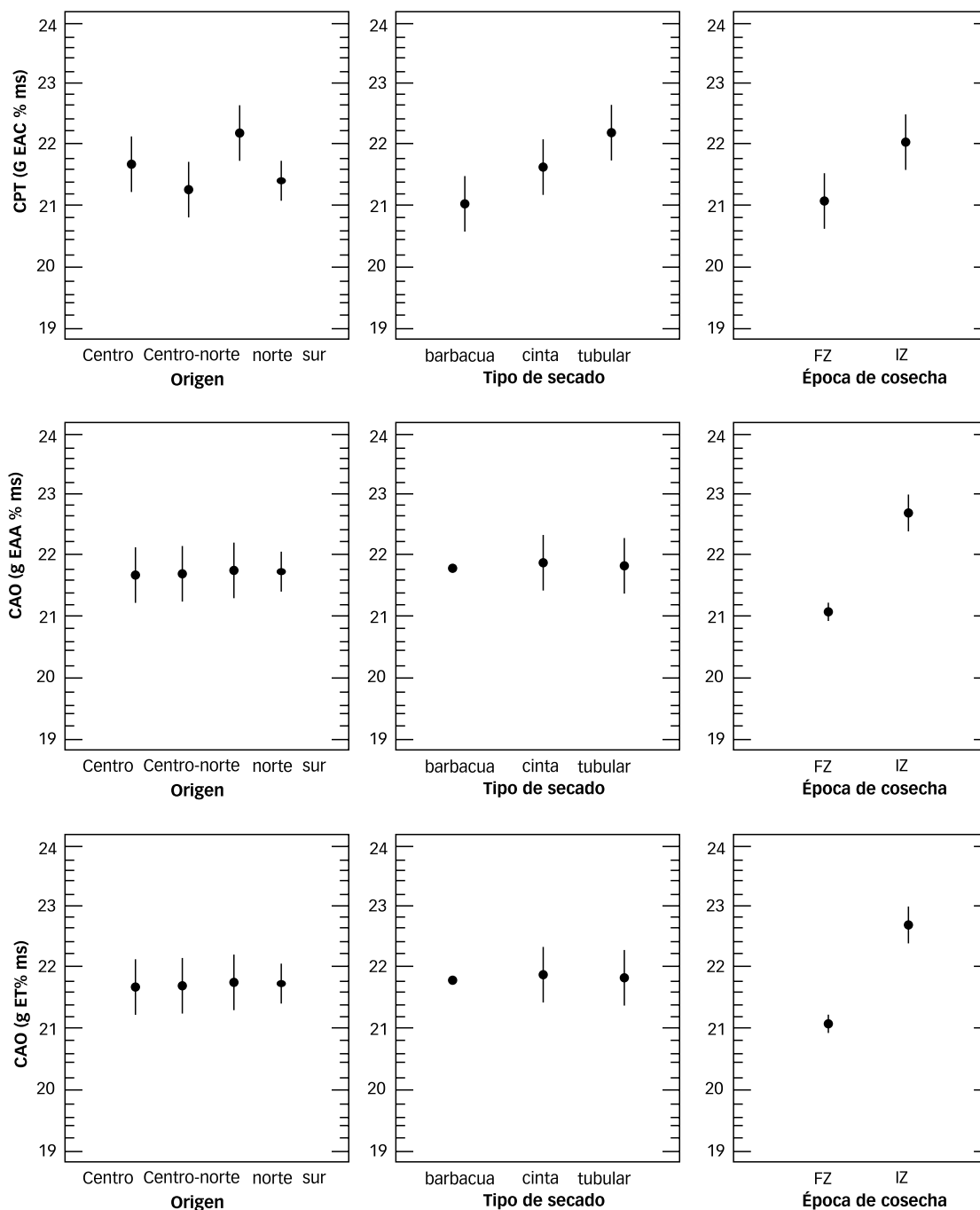
Identificación de muestra	Origen	Secado	Época	CPT	CAO	
					ET	EAA
300	Centro	Cinta	IZ	21,98 $\pm$ 0,69	43,20 $\pm$ 0,46	30,41 $\pm$ 0,31
301	Centro	Cinta	IZ	23,28 $\pm$ 0,17	42,73 $\pm$ 3,37	30,09 $\pm$ 2,34
302	Norte	Cinta	IZ	24,22 $\pm$ 0,06	40,91 $\pm$ 0,10	28,83 $\pm$ 0,07
303	Norte	Cinta	IZ	22,74 $\pm$ 0,18	36,84 $\pm$ 1,95	25,98 $\pm$ 1,35
304	Sur	Tubular	IZ	21,59 $\pm$ 0,25	35,79 $\pm$ 0,19	25,27 $\pm$ 0,13
305	Centro	Barbacuá	IZ	19,73 $\pm$ 0,08	37,22 $\pm$ 1,39	26,26 $\pm$ 0,97
306	Centro	Tubular	IZ	21,31 $\pm$ 0,20	39,75 $\pm$ 2,70	28,02 $\pm$ 1,87
307	Centro-Norte	Cinta	IZ	22,79 $\pm$ 0,02	44,31 $\pm$ 1,22	31,19 $\pm$ 0,85
308	Centro	Tubular	IZ	21,91 $\pm$ 0,50	40,46 $\pm$ 0,46	28,51 $\pm$ 0,32
309	Norte	Tubular	IZ	23,20 $\pm$ 0,20	39,1 $\pm$ 0,25	27,64 $\pm$ 0,12
310	Centro-Norte	Tubular	IZ	23,08 $\pm$ 0,62	44,81 $\pm$ 0,29	31,53 $\pm$ 0,20
311	Centro-Norte	Barbacuá	IZ	22,55 $\pm$ 1,53	37,62 $\pm$ 0,69	26,54 $\pm$ 0,48
312	Sur	Cinta	IZ	21,73 $\pm$ 0,55	42,99 $\pm$ 0,24	30,27 $\pm$ 0,17
313	Centro-Norte	Cinta	IZ	21,77 $\pm$ 0,41	37,84 $\pm$ 2,34	26,69 $\pm$ 1,63
314	Sur	Barbacuá	IZ	21,87 $\pm$ 0,28	37,93 $\pm$ 0,84	26,75 $\pm$ 0,59
315	Centro-Norte	Barbacuá	IZ	21,65 $\pm$ 0,24	35,94 $\pm$ 0,05	25,37 $\pm$ 0,04
316	Sur	Cinta	IZ	20,91 $\pm$ 0,04	41,53 $\pm$ 0,12	29,25 $\pm$ 0,08
317	Centro	Barbacuá	IZ	21,28 $\pm$ 1,25	38,46 $\pm$ 0,54	27,12 $\pm$ 0,38
318	Sur	Barbacuá	IZ	22,09 $\pm$ 0,62	37,69 $\pm$ 0,03	26,58 $\pm$ 0,02
319	Centro-Norte	Cinta	FZ	21,90 $\pm$ 0,51	33,54 $\pm$ 0,88	23,69 $\pm$ 0,61
320	Sur	Cinta	FZ	20,94 $\pm$ 1,08	32,43 $\pm$ 0,80	22,93 $\pm$ 0,55
321	Centro-Norte	Barbacuá	FZ	20,12 $\pm$ 0,57	34,70 $\pm$ 1,10	24,50 $\pm$ 0,77
322	Sur	Barbacuá	FZ	20,79 $\pm$ 0,60	37,01 $\pm$ 0,02	26,12 $\pm$ 0,02
323	Centro-Norte	Barbacuá	FZ	20,08 $\pm$ 1,53	37,26 $\pm$ 0,59	26,29 $\pm$ 0,41
324	Centro-Norte	Cinta	FZ	20,46 $\pm$ 0,59	35,78 $\pm$ 0,40	25,25 $\pm$ 0,27
325	Centro	Cinta	FZ	20,43 $\pm$ 0,20	35,20 $\pm$ 0,98	24,85 $\pm$ 0,68
326	Centro	Cinta	FZ	20,14 $\pm$ 0,20	30,97 $\pm$ 0,88	21,91 $\pm$ 0,61
327	Norte	Tubular	FZ	20,50 $\pm$ 0,80	39,70 $\pm$ 0,61	27,98 $\pm$ 0,42
328	Norte	Cinta	FZ	21,12 $\pm$ 0,15	37,90 $\pm$ 0,19	26,72 $\pm$ 0,13
329	Norte	Cinta	FZ	20,92 $\pm$ 0,10	31,22 $\pm$ 1,97	22,08 $\pm$ 1,37
330	Centro	Barbacuá	FZ	22,48 $\pm$ 1,37	40,52 $\pm$ 0,28	28,55 $\pm$ 0,19
331	Centro-Norte	Tubular	FZ	23,82 $\pm$ 0,20	37,01 $\pm$ 0,51	26,11 $\pm$ 0,35
332	Sur	Tubular	FZ	21,91 $\pm$ 0,32	33,63 $\pm$ 0,86	23,75 $\pm$ 0,60
333	Centro	Tubular	FZ	21,49 $\pm$ 0,05	34,18 $\pm$ 2,35	24,15 $\pm$ 1,63
334	Centro-Norte	Cinta	FZ	24,28 $\pm$ 0,66	32,67 $\pm$ 1,18	23,09 $\pm$ 0,82
335	Centro	Tubular	FZ	20,10 $\pm$ 0,71	30,98 $\pm$ 0,08	21,23 $\pm$ 0,06
336	Sur	Barbacuá	FZ	21,51 $\pm$ 0,96	37,83 $\pm$ 0,62	26,67 $\pm$ 0,43
337	Centro	Barbacuá	FZ	19,65 $\pm$ 0,43	35,41 $\pm$ 0,41	24,99 $\pm$ 0,28

CPT: Contenido de polifenoles totales (g EAC %ms); EAC: equivalentes a ácido clorogénico; ms: masa seca; CAO: Capacidad antioxidante (g ET %ms y g EAA %ms); ET: equivalente a Trolox; EAA: equivalente a ácido ascórbico. Datos expresados como media  $\pm$  error estándar.

Hollovaty *et al.*, [31] evaluaron el CPT (Folin-Ciocalteu) y la CAO (reducción del radical DPPH) de hojas y palos frescos, cosechados en dos épocas del año, noviembre de 2004 (mes dentro del período de brotación con floración) y en septiembre de 2004 (mes dentro del período de mayor madurez de las hojas), y reportaron que no se encontraron diferencias en ambas variables con la época de cosecha,

tanto en las hojas como en los palos ( $p < 0,05$ ).

Figura 2. Gráfico de medias y barras de error estándar (CPT: Contenido de polifenoles totales (g EAC % ms); EAC: equivalentes a ácido clorogénico; ms: masa seca; CAO: Capacidad antioxidante (g ET % ms y g EAA % ms); ET: equivalente a Trolox; EAA: equivalente a ácido ascórbico.)



**Figura 2.** Gráfico de medias y barras de error estándar (CPT: Contenido de polifenoles totales (g EAC % ms); EAC: equivalentes a ácido clorogénico; ms: masa seca; CAO: Capacidad antioxidante (g ET % ms y g EAA % ms); ET: equivalente a Trolox; EAA: equivalente a ácido ascórbico.)

Bortoluzzi *et al.*, [32], reportan un mayor contenido de compuestos fenólicos (ácido clorogénico y ácido gálico) en muestras comerciales obtenidas en octubre (mes dentro del período de mayor tasa de brotación) respecto de las obtenidas en abril (mes intermedio entre los períodos de crecimiento foliar intermedio y completo) de 2004. Esta aparente contradicción puede justificarse mencionando que otros compuestos fenólicos presentes en la YM, especialmente los ácidos dicafeoilquinicos, contribuyen en la determinación del CPT.

No se hallaron evidencias de la existencia de interacciones dobles entre los factores origen-época y entre los factores secado-época para el CPT de las muestras (Tabla

3), por lo que la época de cosecha influye de igual forma en el CPT de la YM de todos los orígenes y de todos los tipos de secado.

**Tabla 3.** Análisis de varianza con interacciones dobles para CPT.

Variable respuesta: CPT (g EAC/100 g ms)			
Fuente	SC	GL	P-Valor
A:origen	3,30	3	0,4844
B:epoca	11,57	1	0,0059
INTERACCIONES			
AB	9,03	3	0,0985
RESIDUOS	39,43	30	
TOTAL (CORREGIDO)	60,67	37	



Variable respuesta: CPT (g EAC/100 g ms)			
Fuente	SC	GL	P-Valor
A:secado	7,13	2	0,0636
B:epoca	6,05	1	0,0308
INTERACCIONES			
AB	6,76	2	0,0726
RESIDUOS	37,96	32	
TOTAL (CORREGIDO)	60,67	37	

No se hallaron evidencias de la existencia de interacción doble entre los factores origen-época para la CAO de las muestras (Tabla 4); por lo tanto la época de cosecha afecta a la CAO de la YM independientemente del origen de las mismas; en cambio se halló interacción significativa entre los factores época y secado para la CAO. Este resultado nos permite afirmar que los diferentes tipos de secado inciden de distinta forma sobre la CAO según sea la fase de desarrollo en que se encuentre la planta. Así, por ejemplo en el secado barbacuá no se detectaron variaciones significativas en la CAO mientras que en los otros dos tipos de secado se halló variación significativa de la CAO según las épocas de zafra, encontrándose valores mayores en el inicio de la zafra, tanto para el secado en cinta como para el secado tubular. Este comportamiento podría deberse a la variación del tratamiento térmico realizado en cada tipo de secado.

**Tabla 4.** Análisis de varianza con interacciones dobles para CAO (ET).

Variable respuesta: CAO (g ET/100 g ms)			
Fuente	SC	GL	P-Valor
A:origen	1,17	3	0,9888
B:epoca	168,67	1	0,0002
INTERACCIONES			
AB	12,00	3	0,7417
RESIDUOS	287,40	30	
TOTAL (CORREGIDO)	505,25	37	

Variable respuesta: CAO (g ET/100 g ms)			
Fuente	SC	GL	P-Valor
A:secado	0,30	2	0,9778
B:epoca	172,21	1	0
INTERACCIONES			
AB	90,13	2	0,0033
RESIDUOS	210,26	32	
TOTAL (CORREGIDO)	505,25	37	

## Conclusiones

No se encontró efecto del origen ni del tipo de secado sobre el CPT de la yerba mate.

El efecto de la época de cosecha influye sobre el contenido de polifenoles totales (CPT) de la YM independientemente del origen y del tipo de secado al que fuera sometida la hoja verde. El CPT para el inicio de zafra es 4,5 % mayor

respecto del valor para el final de zafra correspondiente al año 2009; esto podría deberse a la distribución de edades foliares en el material cosechado.

La época de cosecha (relacionada a la fase de desarrollo del cultivo) afecta a la CAO de la YM independientemente del origen de las muestras.

Los diferentes tipos de secado inciden de distinta forma sobre la CAO según se trate del inicio o del final de la zafra. En el secado tipo barbacuá no se detectaron variaciones significativas en la CAO mientras que en los otros dos tipos de secado (cinta y tubular) se halló variación significativa de la CAO según las épocas de zafra, encontrándose valores mayores en el inicio de la zafra, tanto para el secado en cinta como para el secado tubular.

Si se quiere obtener extractos de YM con altos CPT y CAO se debe trabajar con materia prima cosechada al inicio de zafra.

## Referencias bibliograficas

1. **Mazza, G. y Velioglu Y. S.** *Anthocyanins and other phenolic compounds in fruits of red-flesh apples.* Food Chemistry. 43: p. 113-117.1992.
2. **Bravo, L y Angus, H.T.** *LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (Ilex paraguariensis, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages.* Food Research International. 40: p. 393-405. 2007.
3. **Filip, R; Lotito, S. B. y Ferraro, G.** *Antioxidant activity of Ilex paraguariensis and related species.* Nutrition Research. 20: p. 1437-1446.2000.
4. **Gugliucci, A.** *Antioxidant effects of Ilex paraguariensis: Induction of decreased oxidability of human LDL in vivo.* Biochemical and Biophysical Research Communications. 224: p. 338-344.1996.
5. **Schinella, G.R; Troiani, G. y Dávila V.** *Antioxidant effects of an aqueous extract of Ilex paraguariensis.* Biochemical and Biophysical Research Communications. 269: p. 357-360. 2000.
6. **Silva, M. H. M.; Rakocevic, M.** *Software for interpolation of vegetative growth of yerba mate plants in 3D.* Pesquisa Agropecuária Brasileira, 45: p. 244-251. 2010.
7. **Da Croce, D.M.** *Características fisicoquímicas de extratos de erva-mate (Ilex paraguariensis St. Hil) no estado de Santa Catarina.* Ciencia Florestal. 12(2): p. 107-113. 2002.
8. **Oliva, E.V; Reissmann, C.B; Gaiad, S; Sturion, J.A; De Olivera, E.B; Wisniewski, C y Miaqui, D.P.** *Composicao química foliar de macronutrientes em precedencias de erva-mate Ilex paraguariensis St. Hil.* Actas del IV Congreso Sudamericano de Yerba Mate. Argentina, 5-8/11/2006, p. 285-289. 2006.
9. **Heck, C; Schmalko, M. y Gonzalez de Mejia, E.** *Effect of growing and drying conditions on the phenolic composition of*

- mate teas (*Ilex paraguariensis*). Journal of Agricultural and Food Chemistry. 56: p. 8394-8403. 2008.
10. Jacques, R; Arruda, E; De Oliveira, L.C.S; De Oliveira, A.P; Dariva, C; De Oliveira, J.V. y Carama, E.B. *Influence of agronomic variables on the macronutrient and micronutrient contents and thermal behavior of mate tea leaves (Ilex paraguariensis)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 55: p. 7510-7516. 2007.
  11. Cardozo Junior, E.L; Donaduzzi, C.M; Ferrarese-Filho, O; Friedrich, J.C; Gonela, A y Sturion, J.A. *Quantitative genetic analysis of methylxantines and phenolic compounds in mate progenies*. Pesquisa Agropecuária Brasileira. 45(2): p. 171-177. 2010.
  12. Streit, N.M; Rychcki Hecktheuer, L.H; Weber do Canto, M; Maillmann, C.A; Streck, L; Vey Parodi, T y Pedrolo Canterle, L. *Relation among taste-related compounds (phenolics and caffeine) and sensory profile of erva mate (Ilex paraguariensis)*. Food Chemistry. 102: p. 560-564. 2007.
  13. Núñez, J.C y Känzig, R.G. *Secanza de la Yerba Mate. Erva-Mate: Biología e Cultura no Cone Sul, Editora da Universidade- Universidad Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. Brasil, p. 175-180. 1995.*
  14. Prat Krikum, S. D. *2° Curso de capacitación en producción de yerba mate. La Transformación Primaria. INTA-Estación Agropecuaria Cerro Azul, p. 99-107. 1994.*
  15. Schmalko, M.E. *Estudio y modelado del procesamiento primario de la yerba mate*. Tesis de doctorado de la Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 2005.
  16. Ramallo, L.A; Schmalko, M.E y Känzig, R.G. *Variación de la concentración de ácido ascórbico (Vitamina C) en el procesamiento de la Yerba Mate*. Revista de Ciencia y Tecnología. 1: p. 25-29. 1998.
  17. Escalada, M.A; Mayol, M. y Kolb, N. *Degradación de la cipermetrina bajo la influencia de factores biológicos y de procesamiento*. Jornadas de Investigación Científica 1999 de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. 1999.
  18. Schmalko, M.E; Ramallo, L.A; Ferreyra, D y Berlingheri, R.D. *Degradación del dimetoato en la planta y en el procesamiento de la yerba mate*. Jornadas de Investigación Científica 1999 de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. 1999.
  19. Paredes, A.M; Valdez, E.C y Känzig, R.G. *Variación de los hidratos de carbono durante el zapecado*. Actas del II Congreso Sul-Americano da Erva-Mate, Brasil, 19-23/11/2000, p. 178-181. 2000.
  20. Paredes, A.M; Valdez, E.C; Nuñez, J.C y Känzig, R.G. *Variación de los hidratos de carbono durante el secado de la Yerba Mate*. Actas del II Congreso Sul-Americano da Erva-Mate, Brasil, 19-23/11/00, p. 182-185. 2000.
  21. Esmelindro, M.C; Toniazzo, G; Waczuk, A; Dariva, C y De Oliveira, D. *Caracterização físico-química da erva-mate: Influência das etapas do processamento industrial*. Ciência e Tecnologia de Alimentos. 22(2): p. 193-204. 2002.
  22. Valerga, J; Reta, M y Lanari, C.M. *Selección de la materia prima para la producción de extractos antioxidantes con actividad optima*. Actas del V Congreso Sudamericano de Yerba Mate. Argentina, 5-6/01/2011, p. 303-308. 2011.
  23. López, P; Isolabella, S; Anesini, C; Ferraro, G y Filip, R. *Estudio cuali-cuantitativo por HPLC de los principios activos presentes en los extractos de Ilex paraguariensis (yerba mate) en las diferentes etapas del procesamiento industrial*. Actas del IV Congreso Sudamericano de Yerba Mate. Argentina, 5-8/11/2006, p. 127-131. 2006.
  24. Isolabella, S; Cogoi, L; López, P; Anesini, C; Ferraro, G y Filip, R. *Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (Ilex paraguariensis) processing*. Food Chemistry, 122: p. 695-699.
  25. Schmalko, M.E y Alzamora, S. M. *Colour, chlorophyll, caffeine and water content variation during yerba mate processing*. Drying-Technology. 19: p. 599-610. 2001.
  26. Bastos, D.H.M; Fornari, A.C; Queiroz, Y.S y Torres, E.A. *Bioactive compounds content of chimarrão infusions related to the moisture of yerba mate (Ilex paraguariensis) leaves*. Brazilian Archives of Biology and Technology. 49(3): p. 399-404. 2006.
  27. ISO 14502-1 *"Determination of total polyphenols in tea- Colorimetric method using Folin-Ciocalteu reagent. Part 1"*. 2004
  28. Hartwig, V.G; Brumovsky, L.A; Fretes, R. y Sánchez Boado, L. *Aplicación del ensayo del radical DPPH en extractos de yerba mate*. Actas del XII Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CyTAL). Argentina. 7-9/10/2009.
  29. Brumovsky, L.A; Hartwig, V.G; Alzamora, S.M; Borsini, A y Fretes, R.M. *Evaluación del contenido de polifenoles totales en distintas formas de consumo de yerba mate producidas en Argentina*. Actas del XII Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CyTAL). Argentina. 7-9/10/2009.
  30. Rakocevic, M; Borsato, A.V; Bona, C y Medrado, M.J.S. *Distribuição de estomatos em folhas de diferentes idades de erva-mate cultivada em monocultura e sub-bosque*. Actas del V Congreso Sudamericano de Yerba Mate. Argentina, 5-6/01/2011, p. 45-50. 2011.
  31. Holovatty, S.E. *Contenido de polifenoles totales y capacidad antioxidante durante el procesamiento de la yerba mate*. Tesis de Magíster en Tecnología de los Alimentos. Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. 2007.
  32. Bortoluzzi, A; Pascualato, R; Gueser, G; Cardozo, E; Donaluzi, C. y Mitsui, M. *Cuantificacao de metilxantinas e compostos fenólicos en amostras comerciais de erva-mate (Ilex paraguariensis Saint. Hilaire)*. Actas del IV Congreso Sudamericano de Yerba Mate. Argentina, 5-8/11/2006, p. 143-147. 2006.



Recibido: 17/06/11

Aprobado: 04/11/11

• Gustavo Escalada<sup>1</sup>

Ingeniero químico. (2009- UNaM). Actualmente se desempeña como analista en medio ambiente, seguridad y salud ocupacional en planta MDF.

• Luis Alberto Brumovsky<sup>1</sup>

Ingeniero químico. (1986- UNaM). Magister en Tecnología de los Alimentos (2004-UNaM). Doctor en Ciencias Técnicas (2008-Universidad "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba). Profesor Adjunto Cátedras de: Bromatología y Nutrición, Introducción a las Ciencias de los Alimentos y Química y bioquímica de los Alimentos. FCEQyN. UNaM. Categoría I del programa nacional de incentivo. Coordinador Académico e integrante del Comité Coordinador de la Maestría en Tecnología de los Alimentos. Director de la Carrera de Ingeniería en Alimentos de la FCEQyN. UNaM. Miembro del

Consejo del Departamento de "Ciencia y Tecnología de Alimentos" de la FCEQyN. Director de proyectos de investigación.

• Vanessa Graciela Hartwig<sup>1,2</sup>

Ingeniera química - (2005- UNaM). cursando Doctorado de la Universidad de Buenos Aires en el área Industrias (UBA). Especialista en Gestión de la Producción y al Ambiente (UNaM). Auxiliar Docente de segunda Ad-Honorem en el Laboratorio Central, FCEQyN, UNaM (2004-2006). Beca de Doctorado tipo II. CONICET. Co-Directora de proyectos de investigación.

1. Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones - Félix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones. Argentina.

2. CONICET. Departamento de Industrias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Argentina.