



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA EN LA CANELA
(*Cinnamomum zeylanicum* N) Y EN SUS PRINCIPALES COMPONENTES POR RPE**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
Q. A. SANDRA GUZMÁN AGUIRRE



TUTOR: Dra. Alicia Negrón Mendoza AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE

Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

Presente

Me es grato informarle que la alumna **SANDRA GUZMÁN AGUIRRE**, con número de cuenta 93076191, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: **"Análisis del efecto de la radiación gamma en la canela (*Cinnamomum zeylanicum* N) y en sus principales componentes por RPE"**, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Silvia Bulbulian Garabedian	ININ
Vocal	Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero	Facultad de Química, UNAM
Secretario	M. en C. María de los Ángeles Valdivia López	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	M. en C. Trinidad Martínez Castillo	Facultad de Química, UNAM
Segundo suplente	Dr. Epifanio Cruz Zaragoza	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Nota: Se recuerda a los miembros del Jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.

Este oficio cancela y sustituye al 232 de fecha 10 de marzo de 2006.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cd. Universitaria, D.F. a 13 de noviembre de 2006.

Atentamente.



DR. GUILLERMO DELGADO LAMAS

Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado
Alumno
Expediente
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que por una vez más me da la oportunidad de continuar con mi superación académica, personal y emocional.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, por haberme brindado la oportunidad de desarrollar esta tesis contando siempre con su apoyo y respaldo.

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por su confianza y apoyo no sólo en la dirección de esta tesis sino en todo momento.

A la Dra. Silvia Bulbulian del ININ, al Dr. Juan Manuel Navarrete de la FQ-UNAM, a la M. en C. Ma. de los Ángeles Valdivia de la FQ-UNAM, a la M. en C. Trinidad Castillo de la FQ-UNAM y al Dr. Epifanio Cruz del ICN-UNAM por sus valiosas aportaciones en el desarrollo del presente trabajo.

A la M. en C. Virginia Gómez por su apoyo en el desarrollo de los espectros de RPE y sus valiosos comentarios.

A los técnicos académicos Claudia Camargo y José Luis Reza del Laboratorio de Química de Radiaciones, al Sr. Salvador Ham del taller de vidrio, al Fis. Francisco García de la Unidad de Irradiación del ICN y al personal del laboratorio de cómputo al Fis. Antonio Ramírez, Martín Cruz y Enrique Palacios, por el apoyo recibido durante el desarrollo de la parte experimental.

Al personal de la biblioteca del ICN, por su ayuda en la búsqueda y adquisición de material bibliográfico.

El presente trabajo se desarrolló en el
Laboratorio de Química de Radiaciones y Radioquímica y en la
Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del
Instituto de Ciencias Nucleares de la
Universidad Nacional Autónoma de México.

Índice

	Pág
Abstract	1
Resumen	2
Objetivos	3
Capítulo 1	
Introducción	4
Capítulo 2	
Generalidades	
2.1 Conservación de alimentos	6
2.2 Radiación y tipos de radiaciones	7
2.3 Radiaciones ionizantes	9
2.3.1 Cobalto 60	10
2.3.2 Interacción de la radiación gamma con la materia	11
2.3.2.1 Efecto Fotoeléctrico	12
2.3.2.2 Efecto Compton	13
2.3.2.3 Producción de pares	14
2.3.2.4 Importancia relativa de los efectos	15
2.4 Empleo de las radiaciones ionizantes en alimentos	16
2.4.1 Irradiación de alimentos	16
2.4.2 Unidades de radiación	20
2.5 Mecanismos de acción de radiaciones	20
2.5.1 Efectos directos	21
2.5.2 Efectos indirectos	21
2.6 Factores que determinan la dosis	23
2.7 Irradiación de especias	24
2.7.1 Canela	25
2.7.1.1 Ácido cinámico	27
2.7.1.2 Cinamaldehído	28
2.8 Técnicas de detección de alimentos irradiados	28
2.8.1 Resonancia Paramagnética Electrónica	30

Capítulo 3

Metodología

3.1 Preparación de las muestras para la irradiación en el Gammabeam 651PT	35
3.1.1 Ácido Cinámico	35
3.1.1.1 Espectrofotometría UV del ácido cinámico	35
3.1.1.2 Cromatografía de líquidos de alta resolución del ácido cinámico	36
3.1.1.3 Espectros de RPE del ácido cinámico	36
3.1.2 Cinamaldehído	37
3.1.2.1 Espectros UV del cinamaldehído	37
3.1.2.2 Espectros RPE del cinamaldehído	38
3.1.3 Canela en polvo de procedencia industrial	38
3.1.4 Canela en rama molida en mortero	39
3.1.5 Extractos polar y no polar de la canela	39
3.1.6 Cinética de estabilidad de los productos de radiólisis de la canela	40

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Ácido cinámico	41
4.1.1 Espectros UV del ácido cinámico	41
4.1.2 Cromatogramas HPLC del ácido cinámico	42
4.1.3 Espectros RPE del ácido cinámico	45
4.2 Cinamaldehído	46
4.2.1 Espectros UV del cinamaldehído	46
4.2.2 Espectros RPE del cinamaldehído	47
4.3 Canela	48
4.3.1 Espectro de RPE de la canela irradiada	48
4.3.2 Autooxidación	50
4.3.3 Espectros RPE de los extractos polar y no polar de la canela	52
4.3.3.1 Observaciones	55
4.3.4 Espectro RPE de la canela comercial y canela en rama molida en mortero sin irradiar	56
4.3.5 Cinética de estabilidad de los productos de radiólisis de la canela	59

Conclusiones	62
---------------------	-----------

Anexo 1	65
Anexo 2	66
Anexo 3	67
Anexo 4	68
Anexo 5	71
Anexo 6	85
Bibliografía	88

Índice de Tablas

	Pág
Tabla 1. Métodos de conservación de alimentos	7
Tabla 2. Tipos de radiaciones	8
Tabla 3. Irradiación de alimentos en diferentes países	17
Tabla 4. Alimentos procesados por irradiación a nivel mundial	19
Tabla 5. Clasificación de dosis según su finalidad	20
Tabla 6. Aplicación de la radiación gamma en alimentos	23
Tabla 7. Importación de la canela en México, INEGI 2000	26
Tabla 8. Exportación de la canela en México, INEGI 2000	27
Tabla 9. Métodos físicos para la detección de alimentos irradiados	29
Tabla 10. Dosis de irradiación para el ácido cinámico	36
Tabla 11. Dosis de irradiación para el cinamaldehído	37

Índice de Figuras

	Pág
Figura 1. Espectro electromagnético	8
Figura 2. Poder de penetración de los rayos α , β y γ	9
Figura 3. Decaimiento del ^{60}Co	11
Figura 4. Efecto Fotoeléctrico	12
Figura 5. Efecto Compton	13
Figura 6. Producción de pares	14
Figura 7. Tipos más comunes de interacción de fotones	15
Figura 8. Principales componentes de un espectro RPE	30
Figura 9. Diagrama general de trabajo	34
Figura 10. Espectros UV del ácido cinámico irradiado a diferentes dosis	41
Figura 11. Cromatograma del ácido cinámico sin irradiar	43
Figura 12. Cromatograma del ácido cinámico irradiado D=1kGy	43
Figura 13. Cromatograma del ácido cinámico irradiado D=2.5kGy	44
Figura 14. Cromatograma del ácido cinámico irradiado D=5kGy	44
Figura 15. Espectros de RPE del ácido cinámico irradiado a diferentes dosis	45
Figura 16. Espectros UV del cinamaldehído a diferentes dosis de irradiación	47
Figura 17. Espectros de RPE del cinamaldehído a diferentes dosis de irradiación	48
Figura 18. Espectros de RPE de la canela comercial irradiada a diferentes dosis	49
Figura 19. Concentración de radicales libres de la canela, producidos a diferentes dosis de radiación	50
Figura 20. Etapas principales del mecanismo de oxidación	51
Figura 21. Espectros RPE del extracto no polar a diferentes dosis	53
Figura 22. Espectros RPE del extracto polar a diferentes dosis	55
Figura 23. Espectro RPE de la canela comercial sin irradiar	56
Figura 24. Espectro RPE de la canela en rama sin irradiar	58
Figura 25. Cinética de estabilidad de los productos de radiólisis hasta 15 días	60
Figura 26. Cinética de estabilidad de los productos de radiólisis hasta 290 días	60
Figura A2.1 Esquema del equipo Soxhlet	66
Figura A4.1 Sección de corte del diagrama del edificio del irradiador Gammabeam 651PT	69

Abstract

The treatment of foodstuff by gamma-irradiation has been tested as an adequate technique for improving their hygienic quality and extending their shelf-life. Spices are widely used in the food industry and they are attractive candidates for irradiation. It has been seen that one of the effects of inactivating microorganisms with a minimal chemical is the alteration and it has reliable and sensitive detection methods for identification of radiation processing of the foodstuffs. The aim of the present work is to study the decomposition of some components of cinnamon (cinnamaldehyde and cinnamic acid) and to study by EPR the behavior of the radiation-induced radicals in ground and bark cinnamon. Dose-response curves for the decomposition of cinnamaldehyde and cinnamic acid show that these compounds are sensitive to radiation and at 10 kGy there is about 70% of decomposition. The EPR signals recorded after the exposure to gamma rays is specific enough as compared with those observed with non-irradiated samples. Kinetic of fading on the intensity on the radiation-induced EPR signal from irradiate ground cinnamon at 7.5 kGy shows that the signal remains after days of irradiation and therefore the EPR technique is suitable for detection of irradiated cinnamon.

Resumen

Los alimentos perecederos ocasionan pérdidas económicas para el productor y consumidor. Por ello, se han determinado diferentes métodos de conservación. La radiación ha sido aceptada en las últimas décadas, pero, es necesario un método que permita identificar si el alimento fue o no irradiado, así como la dosis que recibió y la técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE), es empleada para tal propósito. Este trabajo presenta los efectos de la radiación gamma en canela en polvo y canela en rama, así como sus extractos polar y no polar, ácido cinámico y cinamaldehído, componentes de su aceite esencial, expuestos a radiación. Para la irradiación se empleó una fuente de ^{60}Co a diferentes dosis (1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15 kGy) y temperatura ambiente (22°C). Después de la irradiación tanto el ácido cinámico como el cinamaldehído no mostraron señales de producción de radicales libres en el espectro de RPE. La canela molida a diferentes dosis de radiación presenta una relación directamente proporcional en la concentración de radicales libres formados con respecto a la dosis absorbida. En los extractos de la canela, únicamente el extracto polar presentó la señal que indica la presencia de radicales libres, mientras que el extracto no polar no presentó dichas señales. Por otro lado, el espectro de la canela en polvo presenta una señal atribuida al ión Fe^{3+} , la cual no muestra la canela en rama. El análisis de la estabilidad de los productos de radiólisis a 7.5 kGy, seguida también por RPE, presenta la duración de los radicales producidos por la radiación. Con estos resultados se concluye que la técnica de RPE puede ser empleada como una técnica de detección de la canela irradiada y la determinación de la dosis absorbida.

Objetivos

Objetivo general:

Analizar el comportamiento de la canela expuesta a diferentes dosis (1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15 kGy) de radiación gamma.

Objetivos particulares:

- ❖ Analizar el efecto de diferentes dosis de irradiación en una muestra de canela en polvo por resonancia paramagnética electrónica (RPE).
- ❖ Determinar el intervalo de irradiación de la canela por espectrofotometría UV.
- ❖ Determinar el intervalo de irradiación del ácido cinámico y cinamaldehído por espectrofotometría UV.
- ❖ Analizar por cromatografía de líquidos HPLC la presencia de compuestos estables después de haber sido irradiado el ácido cinámico.
- ❖ Evaluar si las señales obtenidas en el espectro de RPE de la canela irradiada corresponden a compuestos de naturaleza polar o no polar.
- ❖ Establecer las diferencias que presentan la canela en polvo molida de forma industrial y la canela en rama molida en mortero sin ser irradiadas.
- ❖ Establecer la cinética de estabilidad de los productos de radiólisis de la canela irradiada a 7.5 kGy

Capítulo I

Introducción

La preservación de alimentos ha sido un campo de interés e investigación. Existen diferentes métodos de preservación de alimentos, desde los más sencillos y antiguos, hasta los que necesitan equipo más sofisticado. La radiación es un método que ha ganado aceptación en las últimas décadas.

Hacia 1896 se hace la primera sugerencia acerca del empleo de la radiación ionizante para destruir microorganismos en los alimentos (Minck, 1990) y las primeras patentes se otorgan en 1905. Dos décadas más tarde se inician los primeros experimentos sobre la irradiación de alimentos destinados a consumo animal (Cruz, 2004; Ramos-Lara, 2004).

A finales de la década de los 50s el uso de la radiación ionizante fue aceptándose y en 1963 la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés) declara que el tocino irradiado es apto para consumo humano, convirtiéndose éste en el primer alimento autorizado.

En la actualidad, 27 países -la mitad de ellos en desarrollo- están aplicando esa tecnología para el tratamiento de alimentos con fines comerciales. Para el caso de México, se construyó la primera planta de irradiación en 1988 para el tratamiento de especias, alimentos secos, frutas, hortalizas y productos médicos (Guevara-Martínez, 2000), en el Centro Nuclear de Salazar ubicado en el estado de México.

Muchos son los alimentos que han sido tratados con irradiación. Entre los que encontramos a la canela, una corteza amarillenta y dulce que debido a que es secada al

sol, se encuentra expuesta a la contaminación por insectos, roedores o pájaros. Entre los principales componentes de la canela se encuentran el ácido cinámico y cinamaldehído. Esta especia es importante por su empleo como estimulante, aromático, aperitivo, astringente, digestivo y ayuda a la secreción del jugo gástrico, así como en el tratamiento de náuseas, vómito, gripe, hipertensión y malestares femeninos. Sin embargo, en la bibliografía no hay suficiente información respecto al efecto que produce la irradiación en esta especia, así como tampoco una técnica que permita la detección de la canela expuesta a este tratamiento. La detección de la irradiación es un factor muy importante, pues es necesario conocer si el alimento ha sido expuesto a irradiación y la dosis recibida. Para la detección existen diferentes métodos basados en principios ya sea físicos, químicos o biológicos, dependiendo del tipo de alimento (Gastélum y col, 2002; Agúndez y col, 2006; Kitis y col, 2005).

Uno de los métodos más empleados debido a su facilidad y rapidez de los resultados es la resonancia paramagnética electrónica RPE, la cual es una técnica cuyo principio es la detección de radicales libres (moléculas que tienen un electrón desapareado en capacidad de aparearse, por lo que son muy reactivos) y debido a que la radiación produce éstos, al ser analizado el alimento se observa la presencia de iones paramagnéticos que pudieron formarse por efecto de la radiación.

Este trabajo, presenta los efectos de diferentes dosis de irradiación gamma (1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15 kGy) en la canela, los principales componentes de su aceite esencial (ácido cinámico y cinamaldehído), sus extractos polar y no polar también expuestos a las mismas dosis, la deferencia entre la canela en polvo de origen comercial y la canela en rama molida en mortero sin haber sido expuestas a irradiación, así como la cinética de estabilidad de los productos de radiólisis de la canela expuesta a una dosis de 7.5kGy.

Capítulo 2

Generalidades

2.1 Conservación de Alimentos

Los alimentos debido a su composición química son por lo general perecederos, por lo que necesitan ciertas condiciones de tratamiento, conservación y manipulación. Esto tiene implicaciones económicas, tanto para los fabricantes debido al deterioro de materias primas y productos elaborados antes de su comercialización, como para distribuidores y consumidores en el deterioro de productos después de su adquisición y antes de su consumo.

El ataque por microorganismos como bacterias y hongos, deterioran los alimentos con rapidez. Las enzimas, que están presentes en todos los alimentos frescos, son sustancias catalizadoras que favorecen la degradación y los cambios químicos que afectan, en especial, la textura y el sabor. El oxígeno atmosférico puede reaccionar con componentes de los alimentos, produciendo rancidez o cambios en su color natural. Igualmente dañinas resultan las plagas de insectos y roedores, que son responsables de enormes pérdidas en las reservas de alimentos. No hay ningún método de conservación que ofrezca protección frente a todos los riesgos posibles durante un periodo ilimitado de tiempo. El enlatado y la congelación, son sólo algunos de los métodos más comúnmente empleados, aunque existen otros métodos tradicionales de conservación como el secado, la salazón y el ahumado. Entre las nuevas técnicas experimentales se encuentran el uso de antibióticos y la exposición de los alimentos a la radiación

ionizante. En la Tabla 1 se presentan algunos de los métodos más comunes para la conservación de alimentos, así como las características de cada uno de éstos.

Tabla 1. Algunos Métodos de conservación de alimentos

Métodos de conservación	Características
Refrigeración	Mantiene los alimentos entre 0 y 5-6°C, inhibiendo durante algunos días el crecimiento microbiano.
Congelación	Impide la multiplicación de los microorganismos. Temperatura mínima de -18°C
Deshidratación	Consiste en reducir a menos del 13% su contenido de agua.
Ebullición	Los alimentos se someten a 95-105°C por tiempo variable, asegura la destrucción de la mayor parte de la flora microbiana.
Esterilización	Destruye en los alimentos todas las formas de vida de microorganismos patógenos o no patógenos (115 -130°C durante 15 - 30 minutos).
Pasteurización	Temperatura entre 63 y 65°C durante 30 minutos, y la pasteurización en caliente, a una temperatura de 72 - 75°C durante 15 minutos
Uperización	En la ultrapasteurización, la temperatura sube hasta 150°C con vapor saturado o seco durante 1 o 2 segundos produciendo la destrucción total de bacterias y sus esporas.
Enlatado	Proceso de conservación por vacío. Riesgo de botulismo
Ahumado	Cocer alimentos lentamente en forma indirecta sobre el fuego
Sustancias Químicos	Adición de conservadores como benzoato de sodio.
Liofilización	Proceso que consiste en la deshidratación de una sustancia por sublimación al vacío.
Radiación	Principalmente rayos gamma

2.2 Radiación y tipos de radiaciones

La emisión electromagnética es comúnmente clasificada según la frecuencia, como: radiofrecuencia, microonda, infrarrojo, visible (luz), ultravioleta, rayos X, rayos alfa, beta y gamma. Existen diferentes tipos de radiación, en la Figura 1 se muestra un espectro del intervalo de frecuencias o longitudes de onda de la radiación electromagnética.

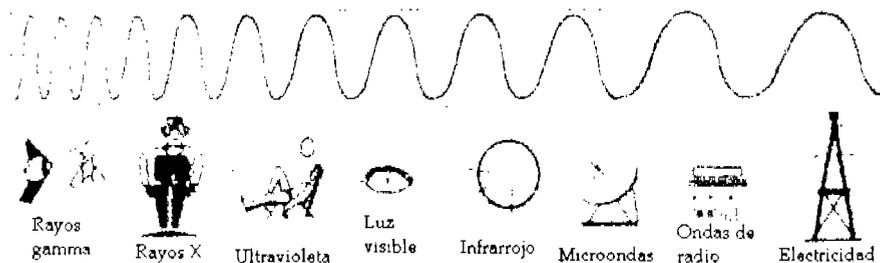


Figura 1. Espectro electromagnético

La Tabla 2 presenta la clasificación de diferentes tipos de radiaciones que existen.

Tabla 2. Clasificación de radiaciones

Ionizantes	Radiación alfa
	Radiación beta
	Protones (partícula)
	Neutrones (partícula)
	Rayos X
	Rayos gamma
No ionizantes	Radiofrecuencia
	Microondas
	Infrarrojo
	Visible
	Ultravioleta

Los rayos α , β , y γ tienen diferentes niveles de energía y difieren en su capacidad para penetrar materiales. Por ejemplo, si damos el valor de 1 al poder de penetración de los rayos α , los rayos β tendrían un valor de 100 y los rayos γ tendrían un valor de 10,000. Mientras los rayos α apenas penetran las capas superficiales de la piel, los rayos β pueden penetrar desde una hoja fina de papel hasta el grosor de un dedo de tejido vivo. Los rayos gamma, son tan energéticos que sólo pueden ser detenidos por materiales densos tales como una pared de concreto, plomo o varios metros de agua (Figura 2).

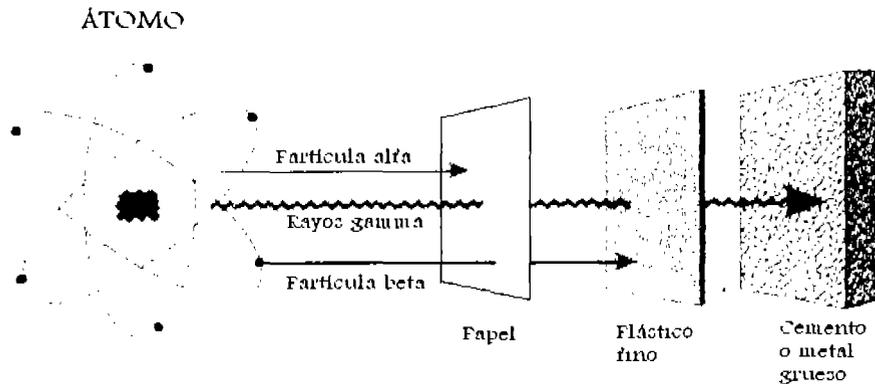


Figura 2. Poder de penetración de los rayos α , β y γ

2.3 Radiaciones ionizantes

Los rayos gamma, igual que los rayos X y los haces de electrones, son radiaciones ionizantes, ya que son capaces de llevar electrones del material -con el que interactúan- fuera de sus órbitas normales, lo que se conoce como ionización. Esto hace que los átomos y moléculas de dicho material expuesto a la radiación ionizante, no sean eléctricamente neutros y por ello busquen electrones que los neutralicen nuevamente. Cuando los átomos o moléculas están cargados eléctricamente, se llaman iones o radicales libres y se dice que se han ionizado. Los radicales libres son moléculas que tienen un electrón desapareado en capacidad de aparearse, por lo que son muy reactivos. El uso de la radiación ionizante es muy amplio y actualmente, las instalaciones como los irradiadores gamma emplean elementos radiactivos producidos en los reactores nucleares, como es el caso del ^{60}Co . Este radioisótopo es empleado principalmente como una fuente de rayos gamma en los procesos de uso industrial o de investigación.

2.3.1 Cobalto 60 (^{60}Co)

El ^{60}Co es la fuente de radiación gamma más empleada en investigación y procesos industriales, el cual es un isótopo radiactivo del ^{59}Co (estable). La reacción nuclear para obtenerlo es la siguiente $^{59}\text{Co} + n \longrightarrow ^{60}\text{Co}$, la cual se representa generalmente como $^{59}\text{Co} (n,\gamma)^{60}\text{Co}$. El radioisótopo producido (de forma metálica) puede alcanzar una actividad entre $1.85 \times 10^{12} \text{Bq}$ y $3.7 \times 10^{12} \text{Bq/g}$, dependiendo del tiempo que permanezca enriqueciéndose en el reactor nuclear (Woods y Pikaev 1994).

Otra fuente de radiación gamma también empleada, pero en menos medida, que el ^{60}Co es el radioisótopo ^{137}Cs . El cesio se presenta en forma de Cs^+ en una sal y es muy soluble en agua, lo que le da una desventaja frente al cobalto, el cual es un óxido insoluble en agua y presenta un alto punto de fusión y resulta muy eficaz como fuente de radiación gamma de alta intensidad, los óxidos de cobalto son encapsulados herméticamente y sometidos a pruebas estándares de calidad internacional.

Las fuentes de este tipo deben estar confinadas en un blindaje adecuado para ofrecer al operador la seguridad que se requiere. Fuentes comprendidas entre los $3.7 \times 10^{12} \text{Bq}$ y los $3.7 \times 10^{14} \text{Bq}$ se emplean con fines de investigación en universidades, laboratorios y procesos industriales, mientras que las del orden de $3.7 \times 10^{13} \text{Bq}$ se emplean en laboratorios de radiología médica.

El ^{60}Co decae al ^{60}Ni emitiendo radiación beta de baja energía y dos rayos gamma de 1.17 y 1.33 MeV. La reacción se representa como: $^{60}\text{Co} \longrightarrow ^{60}\text{Ni} + e^-$.

La Figura 3 muestra el decaimiento del radioisótopo ^{60}Co a ^{60}Ni (estable), así como sus respectivas emisiones beta y gamma. El tiempo de vida media del radioisótopo es de 5.27 años (Navarrete, 1993).

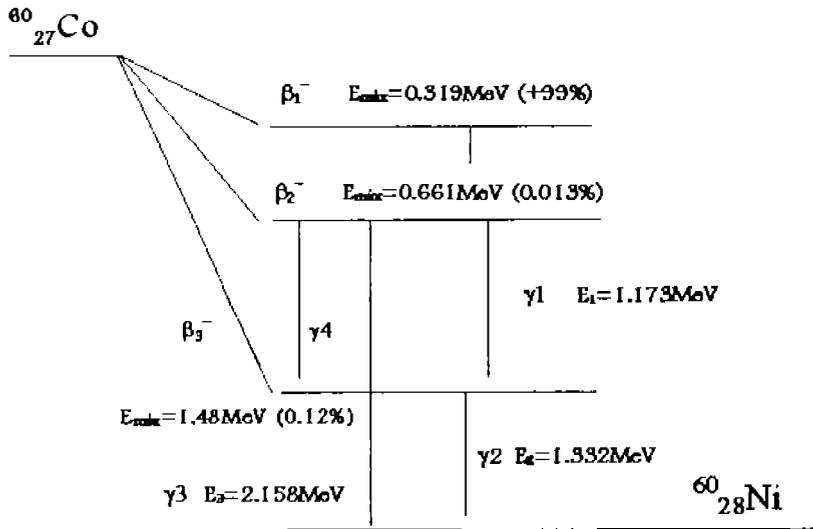


Figura 3. Decaimiento del ^{60}Co (Navarrete y Cabrera, 1993)

2.3.2 Interacción de la radiación gamma con la materia

Los rayos gamma son emitidos por el núcleo, cuando éste se encuentra en un estado excitado y decae a un nivel inferior de energía. Este tipo de radiación no posee carga eléctrica ni masa, por lo que la interacción con la materia no es por atracción o repulsión eléctrica (Navarrete y Cabrera, 1993). Aunque existe un gran número de tipos de interacción de la radiación con la materia, sólo tres tienen importancia en la detección de la radiación y en la protección radiológica.

Los tres mecanismos de interacción de la radiación con la materia son:

2.3.2.1 Efecto Fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico consiste en la absorción completa de la energía del fotón incidente por el átomo, de tal forma que dicha energía es completamente transferida a un electrón, que resulta expulsado de su órbita abandonando el átomo (Figura 4), este electrón así expulsado recibe el nombre de fotoelectrón.

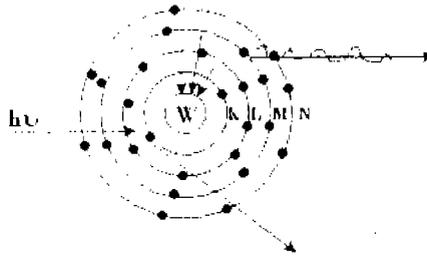


Figura 4. Efecto fotoeléctrico

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{e.a.}$$

Donde:

E_{e^-} = Energía del fotoelectrón

E_{γ} = Energía del rayo y absorbido

$E_{e.a.}$ = energía de amarre del electrón lanzado

El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos. La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, o sea de niveles superiores de energía, emitiendo un rayo X con una energía específica, igual a la diferencia entre energías de amarre de los electrones a ambos niveles de energía.

La probabilidad de que se produzca el efecto fotoeléctrico es directamente proporcional a Z^3 e inversamente proporcional a E_{γ}^3 , por lo que para un material dado se produce una rápida disminución de este efecto al aumentar la energía de los fotones incidentes, salvo en aquellas que corresponden a las energías de enlace de los electrones, en las que se produce un aumento del mismo.

2.3.2.2 Efecto Compton

Cuando un rayo γ tiene una mayor energía que el caso previo, no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes transmitirles su energía, como se representa en la Figura 5.

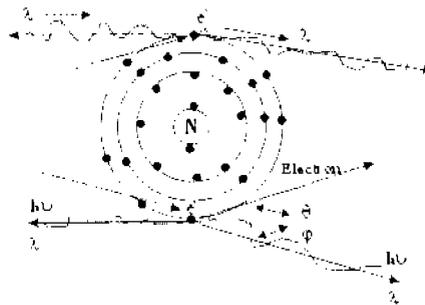


Figura 5. Interacción Compton

La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación:

$$Eg_2 = Eg_1 - E e.a.$$

Donde:

Eg_2 = Energía del rayo dispersado

Eg_1 = energía del rayo incidente

E e.a. = Energía de amarre del electrón lanzado

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por el efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o el electrón Auger, igual que durante el efecto fotoeléctrico. La probabilidad de producción del efecto Compton es proporcional al número atómico Z del material e inversamente proporcional a la energía del fotón incidente.

2.3.2.3 Formación de pares

Cuando la energía del rayo γ incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y produce dos partículas β , una negativa y otra positiva. Como dos partículas β (electrón) son producidas, es necesaria una energía equivalente a ellas. Si la energía del rayo γ inicial es mayor que este valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para neutralizar el par, produciéndose ahora 2 rayos γ y de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación (Figura 6).

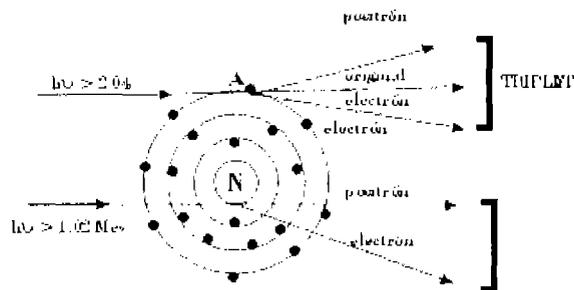


Figura 6. Formación de pares

Para que se pueda producir este efecto, se requiere que el fotón incidente tenga una energía superior a 1,02 MeV, que es el doble de la energía correspondiente a la masa del electrón en reposo. El exceso de energía a dicho valor se utiliza en comunicar energía a las dos partículas.

2.3.2.4 Importancia relativa de los efectos

El efecto fotoeléctrico es el predominante para fotones con energías menores a 60 keV cuando atraviesan aluminio y menores a 600 keV si el plomo es el medio de absorción. En otras palabras, el efecto fotoeléctrico es el modo predominante de interacción para rayos γ o rayos X de baja energía y materiales absorbente de alto número atómico.

El efecto Compton predomina para energías entre 60 keV y 1.5 MeV en aluminio y entre 600 keV y 5 MeV en plomo. Es decir, el efecto Compton es el mecanismo predominante de interacción en el intervalo de energías típicas que emiten los radioisótopos de interés en investigación, reactores nucleares y procesos industriales y para materia orgánica.

La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce el efecto Compton (Figura 7).

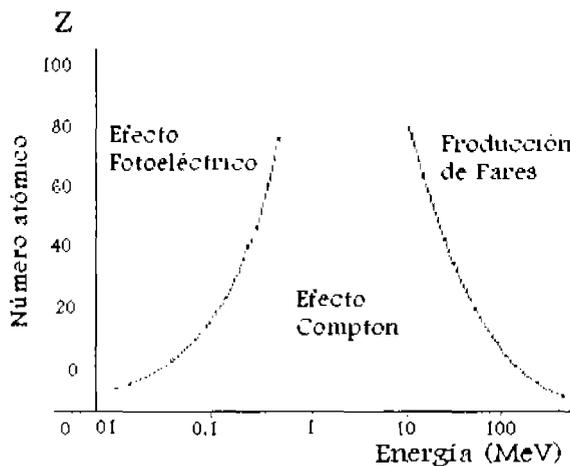


Figura 7. Tipos más comunes de interacción de fotones, Z el número atómico del material absorbente

2.4 Empleo de las radiaciones ionizantes en alimentos

La principal radiación ionizante empleada en la irradiación de alimentos es hoy día los rayos gamma de elementos radiactivos como el ^{60}Co , haces de electrones y rayos X, de energías limitadas.

Para la irradiación de alimentos conviene emplear emisiones que tengan una mayor penetración, de manera que no sólo inactiven a los microorganismos y a las enzimas de la superficie sino que también produzcan los mismos efectos en el interior del alimento. Por lo que generalmente se emplean partículas beta y rayos gamma, para la irradiación de alimentos, siendo éste último el tipo de radiación seleccionada para este trabajo. En el caso de los haces de electrones que se producen por aceleradores, pueden producirse rayos X y el límite superior de energía es de 5 MeV, para ser usados en alimentos. Estos límites son los permisibles en las normas de irradiación de alimentos (NOM-033-SSA1-1993).

2.4.1 Irradiación de alimentos

La irradiación de alimentos se considera principalmente un método de conservación, pero también es una operación unitaria más general, utilizada para producir cambios específicos en los materiales alimenticios, tales como acelerar o retrasar la maduración. Estos efectos ocurren gracias al depósito de una parte de la energía proveniente de la radiación ionizante en el producto. Desde hace unas décadas varios países han empleado la radiación gamma para la conservación de alimentos, la Tabla 3. presenta una reseña de los alimentos que comenzaron a irradiarse en diferentes países.

Tabla 3. Irradiación de alimentos en diferentes Países*

País	Producto irradiado	Año de inicio
Alemania	Cebollas	1985
	Hierbas y especias, ajos y papas en polvo	1987
	Huevo en polvo y fresas	1988
Argentina	Fresas, papas, cebollas, ajos.	1987
Bélgica	Arroz, papas, cebollas, ajos y pimentón.	1980
	Especias, verduras secas y goma arábica.	1983
Brasil	Arroz, papas, cebollas, habas, maíz, carne, especias, papayas, fresas, pescado y derivados, aves de corral.	1985
Chile	Papas, papayas, trigo y productos derivados, fresas, pollos, cebollas, arroz, pescado y derivados, cocos, dátiles, mangos, especias, legumbres.	1983
China	Papas, cebollas, ajos, cacahuates, grano, setas y salsa de soya	1984
	Manzanas.	1985
Dinamarca	Hierbas y especias.	1985
España	Papas y comida destinada a alimentación animal.	1969
	Cebollas.	1975
Estados Unidos de Norteamérica	Trigo	1963
	Papas	1964
	Cerdo	1985
	Enzimas deshidratadas, frutas, verduras secas, hierbas y especias.	1986
	Carnes de ave (frescas y congeladas).	1990
	Comida para astronautas y comida para animales.	1995
Finlandia	Carne de vacuno congelada	1997
	Especias y condimentos deshidratados. Todas las comidas de pacientes que requieren dietas esterilizadas.	1987
Francia	Papas.	1972
	Cebollas y ajos.	1977
	Especias y sustancias aromáticas.	1983
	Goma arábica, cereales, verduras deshidratadas y pollo.	1985
	Frutos secos, ancas de rana congeladas y fresas.	1988
Hungria		1982
	Cebollas y especias (pimentón).	1986

Italia	Papas, cebollas y ajos.	1983
México	Espicias (chile colorado), verduras deshidratadas, cereales, carne congelada. Pescado, cacahuates, coco, crema de cacao y setas deshidratadas	1988
Países Bajos	Setas y carnes congeladas.	1969
	Papas.	1970
	Todas las comidas de pacientes que requieren dietas esterilizadas.	1972
	Cebollas.	1975
	Pollos.	1976
	Espicias y ancas de rana congeladas.	1978
	Arroz y derivados.	1979
	Gambas congeladas.	1980
	Malta, pescado congelado, huevo en polvo y verduras congeladas.	1983
Sudáfrica	Papas, plátanos secos y aguacates.	1977
	Cebollas, ajos, pollos, papaya, mango, fresas, plátanos, lichis, queso en polvo, especias y verduras deshidratadas.	1978
URRS	Papas.	1958
	Granos.	1959
	Frutos secos y concentrados de comida seca.	1966
	Cebollas.	1973

*(http://www.sagan-gca.org/hojared_radiacion/paginas/Radiaci%F3n_de_alimentos.html)

Actualmente existen otros países que han ido adoptando esta medida, así como aumentando tanto el tipo de alimentos procesados como la cantidad de éstos. La Tabla 4. presenta datos actualizados hasta el año 2000 a nivel mundial.

Tabla 4. Alimentos procesados mediante irradiación a escala mundial (Loaharanu, 2000)
(Estimaciones del año 2000; total: 243 000 toneladas métricas)

Pais	Producto irradiado	Cantidad
Alemania	Espicias.	
Argentina	Espicias, vegetales secos, ajo, productos de huevo, suero bovino deshidratado.	740 toneladas.
Bangladesh	Pescado seco, alimentos congelados, legumbres.	229 toneladas.
Bélgica	Pienso para animales de laboratorio, especias, ancas de rana congeladas, camarones, hierbas aromáticas y té.	15 000 toneladas.
Brasil	Espicias	
Canadá	Espicias	3000 toneladas
Chile	Espicias y condimentos, vegetales secos, alimentos congelados (productos del mar).	635 toneladas.
China	Espicias, condimentos de origen vegetal, vino de boniato, patatas, cebollas, vegetales deshidratados, carne refrigerada, alimentos dietéticos, arroz, cereales, harina de trigo, especias.	(ajo, 32 000 toneladas) 72 000 toneladas.
Corea, República de	Patatas, cebollas, ajo, castañas, setas, especias, carne seca, polvo de moluscos, pasta de pimentón rojo, salsa de soja en polvo, fécula para condimentos, vegetales secos, productos de levadura/enzimas, polvo de aloe, productos de ginseng, comidas estériles.	2500 toneladas.
Croacia	Semillas, pimentón rojo molido, raíces de malvasisco, hojas de malvasisco, hojas de abedul, hojas de menta, hojas de tomillo, flores de manzanilla, extracto de hierba de San Juan, extracto de menta, extracto de valeriana.	37 toneladas.
Cuba	Frijoles, cebollas, patatas.	
EEUU	Espicias, productos agrícolas frescos, pollos.	50 000 toneladas
Finlandia	Espicias.	
Francia	Espicias y condimentos de origen vegetal, camarones congelados, ancas de rana, aves (pollos congelados).	25 000 toneladas.
Hungría	Espicias, vegetales secos.	800 toneladas.
Israel	Espicias, condimentos y hierbas.	1000 toneladas.
Japón	Patatas.	20 000 toneladas.
Malasia	Espicias, hierbas e ingredientes secos para alimentos.	
México	Alimentos secos.	4600 toneladas.
Países Bajos	No especificado.	30 000 toneladas.
Perú	Espicias, aditivos alimentarios, piensos.	
Polonia	Espicias, setas y vegetales deshidratados.	300 toneladas.
Reino Unido	Espicias.	
Rep. Checa	Ingredientes secos para alimentos, especias.	850 toneladas
Sudáfrica	Cereales, suero de leche, queso en polvo, vegetales deshidratados y frescos, frutas secas, productos de huevo, pescado, ajo, preparados dietéticos, productos de miel, encurtidos, gelatina, alimentos de vida comercial estable, mezclas de soja, especias y hierbas aromáticas, levadura.	11 492 toneladas
Vietnam	Espicias, hierbas secas.	
Yugoslavia	Espicias.	

Nota: No todos los países presentaron estimaciones.

2.4.2 Unidades de irradiación

La cantidad de radiación absorbida en un alimento se mide en Grays (Gy). Esta unidad representa la cantidad de energía que 1kg de producto recibe de la radiación ionizante.

Un Gy es equivalente a un Joule (unidad de energía) por kg (Potter, 1973). El intervalo habitual para la irradiación de alimentos es generalmente desde 50 hasta 10,000 Gy, dependiendo del alimento en cuestión y del efecto deseado (NOM-033-SSA1-1993).

Desde el punto de vista práctico, hay tres tipos de aplicaciones generales y categorías de dosis para los alimentos tratados con radiaciones ionizantes (Tabla 5).

Tabla 5. Clasificación de dosis según su finalidad (Potter, 1973)

Radurización Dosis baja: menor que 1 kGy	<ul style="list-style-type: none"> ▪ inhibición de germinación ▪ retraso de la maduración ▪ desinfección de insectos
Radicización Dosis media: 1 a 10 kGy	<ul style="list-style-type: none"> ▪ reducción de microorganismos alterantes ▪ reducción de los patógenos no esporulados ▪ retraso de la maduración
Radapertización Dosis alta: 10 a 50 kGy	<ul style="list-style-type: none"> ▪ reducción de microorganismos a niveles de esterilidad

2.5 Mecanismos de acción de las radiaciones

La penetración de las radiaciones ionizantes en los materiales dependerá de la densidad de éstos. En el caso de los productos alimenticios varía de acuerdo con la naturaleza del alimento. Los rayos gamma emiten energías más elevadas (1.12 y 1.3 MeV), por lo que alcanzan una penetración mayor que las partículas beta. La efectividad de las radiaciones depende también de su capacidad de alterar las moléculas y de su potencialidad de ionización. Actualmente las fuentes de energía para la irradiación de alimentos aprobadas por la Administración de alimentos y medicamentos (FDA, por sus

siglas en inglés) son el ^{60}Co y ^{137}Cs (como fuentes de radiación) o los haces de electrones de hasta 10 MeV (Farkas, 1988).

2.5.1 Efectos directos

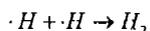
Cuando ocurre la interacción de la radiación ionizante con los alimentos, ocurren choques entre las radiaciones y las partículas del alimento en los niveles molecular y atómico. A nivel atómico hay producción de pares de iones, los cuales resultan cuando la energía de estos choques es suficiente como para desalojar un electrón de una órbita atómica. Mientras los cambios a nivel molecular, ocurren cuando los choques proporcionan energía suficiente para romper enlaces químicos entre átomos; una consecuencia importante de ello es la formación de los radicales libres. La formación de pares de iones, radicales libres, la reacción de radicales libres con otras moléculas y la recombinación de éstos; son los mecanismos por los cuales los microorganismos, las enzimas y los componentes de los alimentos se alteran durante la irradiación.

2.5.2 Efectos indirectos

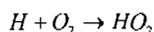
Las radiaciones que interaccionan con una célula o molécula de un alimento específico producen pares de iones y radicales libres, y algo muy parecido sucede cuando las radiaciones de alta energía pasan a través del agua. Las moléculas del agua se alteran, produciendo radicales hidrógeno e hidroxilo, muy reactivos. Así, dos radicales hidroxilos al combinarse forman el peróxido de hidrógeno (Potter, 1973; Draganic, 1971)



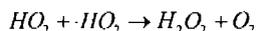
Dos radicales de hidrógeno producen el gas hidrógeno,



Radical de hidrógeno, más oxígeno disuelto, dan un radical de peróxido,



Dos radicales de peróxido producen peróxido de hidrógeno más oxígeno



El peróxido de hidrógeno es un fuerte oxidante y un veneno biológico. Los radicales hidroxilo e hidrógeno son fuertes agentes oxidantes y reductores, respectivamente.

Es indudable que los otros componentes de los alimentos, la mayoría de ellos en soluciones acuosas, resienten más los efectos indirectos producidos por los radicales libres durante la radiólisis del agua. Por ello se ha intentado minimizar los cambios producidos en los alimentos durante la irradiación, al limitar sus efectos indirectos. Por esto se ha recurrido a emplear métodos que han tenido diferentes grados de éxito, de acuerdo con el material alimenticio (Elias, 1977).

Irradiación en estado congelado: Los radicales libres se producen aún en agua congelada, aunque en menor cantidad; debido a que el estado congelado dificulta la difusión de los radicales libres y su migración a los componentes del alimento.

Irradiación en vacío o atmósfera inerte: Un radical hidrógeno que reacciona con oxígeno produce un radical peróxido altamente oxidante. Los radicales peróxido producen peróxido de hidrógeno. Al eliminar el oxígeno del sistema, se reducen al mínimo estas reacciones. Sin embargo, la eliminación del oxígeno y la reducción de estas reacciones también ejerce un efecto protector en los microorganismos, lo cual limita los beneficios de obtenidos.

Introducción de inhibidores de los radicales libres: El ácido ascórbico es un ejemplo de un compuesto que tiene una gran afinidad por los radicales libres. La introducción de ácido ascórbico o de algunos otros materiales a los sistemas alimenticios conduce a la desaparición de los radicales libres mediante la reacción con éstos.

2.6 Factores que determinan la dosis

Los alimentos procesados por irradiación tienen como finalidad la conservación del alimento. Por ello debe hacerse una selección adecuada de la dosis, la cual debe basarse en varios factores. Los más importantes son la seguridad y sanidad del alimento tratado, la resistencia de éste a los daños causados a su calidad organoléptica, la resistencia a los microorganismos presentes en el alimento, a las enzimas y el costo. En la Tabla 6. se presenta el objetivo de la radiación en una lista de alimentos.

Tabla 6. Aplicaciones de la radiación gamma en alimentos (Calderón, 1992)

Alimento	Dosis (kGy)	Causa	Efecto
Dosis bajas			
Papas, cebollas, ajos	0.05 - 0.15	Inhibición de los brotes	Extensión del tiempo de almacenamiento.
Frutas y verduras	0.25 - 1	Retraso de la maduración	Mejora las propiedades de almacenamiento
Frutas	0.2 - 0.7	Muerte y esterilización sexual de insectos	Previene difusión de enfermedades
Carnes	0.3 - 0.5	Dstrucción de parásitos como <i>Trichinella spiralis</i> , <i>Taenia saginata</i> .	Previene enfermedades por parásitos transmitidas por la carne
Dosis medias			
Ciertas frutas y verduras	1 - 3	Reducción de poblaciones de bacterias, mohos y levaduras	Mejora las propiedades de almacenamiento
Carne de vacuno, pollo, pescado	1 - 5	Reducción de poblaciones de microorganismos capaces de crecer en temperaturas bajas	Mejora las propiedades de almacenamiento en frío
Dosis altas			
Carne de vacuno y aves de corral	25 - 45	Dstrucción de organismos esporados y patógenos	Almacenamiento a largo plazo sin refrigeración

2.7 Irradiación de especias

Las hierbas y especias son un ejemplo de la irradiación en los alimentos. Estos productos crecen y se secan al aire. Incluso cuando se cubren con finas películas, los insectos, pájaros o roedores pueden depositar sus excrementos directamente sobre ellos, también, pueden contaminarse por el polvo que es arrastrado por el viento. Una vez desecadas estas hierbas o especias, son un buen hábitat para las bacterias, sin embargo, al combinarse éstas con otros alimentos, con alta humedad, las bacterias suelen crecer de forma exacerbada contaminando así el producto final (Mollins, 2001).

Los componentes que imparten el sabor a las hierbas y especias son aceites esenciales, pero la mayoría de estos aceites son sensibles a la temperatura, lo que complica su tratamiento con calor o vapor de agua. Anteriormente se utilizaba óxido de etileno para la sanitización de las especias, sin embargo el óxido de etileno es un gas tóxico, ataca la capa de ozono, y forma con el aire una mezcla explosiva e inflamable y puede ser un riesgo para la salud de los trabajadores y los consumidores de los productos. A pesar de ello fue el método más utilizado para la eliminación de bacterias en las especias durante muchos años. La mayoría de los consumidores no lo saben, porque nunca hubo indicación de este tratamiento en las etiquetas del alimento. Como el dilema de los patógenos en las hierbas y especias seguía existiendo, los científicos consideraron que la irradiación era el método más efectivo y seguro para su control (Villavicencio, 1998). Actualmente existen diversas hierbas y especias que son tratadas por radiación para su consumo. Entre ellas tenemos a la albahaca, alcaravea, cebolleta, curry, hinojo, enebro, jengibre, cáscara del limón, nuez moscada molida, cúrcuma, paprika, sabia, tomillo, canela, pimienta, orégano, hojas de hierbabuena, manzanilla, etc. cuyas dosis varían de 2 – 10kGy.

2.7.1 Canela

La canela es un ejemplo de especia expuesta a radiación gamma para su esterilización, es una corteza café amarillenta y aromática, de sabor picante y dulce, la cual, por descortezamiento, se separa en tiras que se enrollan sobre sí mismas. Su nombre científico es: *Cinnamomum zeylanicum* Nees. Es originaria del suroeste de Asia tropical, Sri Lanka (antiguo Ceilán), Malasia e Indonesia. Se cultiva en las Antillas y en muchos países orientales. Se usa para aromatizar dulces, pasteles y chocolates (Kirk, 1994).

También es usada como planta medicinal, se emplea como estimulante aromático, aperitivo, astringente, carminativo y digestivo, también a la secreción del jugo gástrico, en el tratamiento de náuseas, vómito, reumatismo, gripe, hipertensión y malestares femeninos. También se le atribuyen propiedades afrodisíacas y acción contra las hemorragias, antirreumática, antiséptica, antidiarréico.

Se considera caliente y tónico para los riñones, sudorífica y eficaz contra asma y síndrome de menopausia. La infusión de una cucharada de canela en polvo se emplea para enjuagues bucales, contra diarrea, problemas estomacales y flatulencia. La infusión de una cucharadita de canela en polvo en una taza de leche con una cucharada de brandy se usa para contrarrestar los efectos del resfriado y gripe (http://www.podernatural.com/Plantas_%20Medicinales/Plantas_C/p_canela.htm).

La composición química de su aceite esencial consiste en cinamaldehído (60 a 75%), acetato de cinamil, alcohol cinámico, eugenol y metil eugenol. El aceite de las hojas tiene casi 80% de eugenol y otras sustancias. No se recomienda su consumo durante el embarazo, en especial el aceite esencial, ya que la canela es un estimulante uterino en

potencia. Utilizarla con precaución en estados febriles. Puede desarrollar reacción alérgica (Kitazuru, 2004).

Por todo lo anterior la canela es una especia importante dentro de la industria de alimentos y farmacia, las Tablas 7 y 8, muestran los datos de la cantidad de canela importada y exportada en México en el año 2000, así como el valor monetario de este intercambio expresado en miles de dólares para importación y miles de pesos para exportación.

Tabla 7. Importación de la canela en México (INEGI, 2000)

País	Cantidad (kg)			Valor en miles de dólares		
	Resto	Maquila	Total	Resto	Maquila	Total
Canela						
Sin triturar	5 363 382	11 125	5 374 507	27 732	23	27 755
China	1 123	-	1 123	9		9
Dinamarca	6 653	-	6 653	44		44
EEUU	35 524	11 125	43 649	202	23	225
India	10 258	-	10 258	50		50
Indonesia	14 000	-	14 000	23		23
Pakistan	192	-	192	1		1
Siria	57 517	-	57 517	374		374
Sri Lanka	5 241 117	-	5 241 117	27 029		27 029
Triturada	241 752	17 553	259 305	439	19	458
Brasil	907		907	3		3
Canadá	2 211		2 211	5		5
EEUU	41 610		41 610	191		191
India	3 221		3 221	10		10
Indonesia	180 230	17 553	197 783	201	19	220
Malasia	3 632		3 632	15		15
Sri Lanka	9 941		9 941	14		14

Tabla 8. Exportación de la canela en México (INEGI,2000)

País	Cantidad (kg)			Valor en miles de pesos		
	Resto	Maquila	Total	Resto	Maquila	Total
Canela						
Sin triturar	7 411	-	7 411	184	-	184
El Salvador	600	-	600	21	-	21
EEUU	2 122	-	2 122	141	-	141
Honduras	4 689	-	4 689	22	-	22
Triturada	7 825	-	7 825	111	-	111
Belice	675	-	675	7	-	7
EEUU	4 310	-	4 310	51	-	51
Guatemala	1 610	-	1 610	21	-	21
Otros países	1 230	-	1 230	32	-	32

En este trabajo se presentan los efectos de la radiación ionizante (rayos gamma) en los principales componentes de la canela: cinamaldehído y ácido cinámico.

2.7.1.1 Ácido Cinámico

Los ácidos cinámicos (caféico, ferúlico, p-cumárico y sináptico) se encuentran raramente libres, ya que por regla general se encuentran presentes en forma de derivados. Así por ejemplo, el ácido caféico se encuentra esterificado con el ácido químico como ácidos clorogénicos, isoclorogénico, neoclorogénico y criptoclorogénico.

Es un químico precursor para la producción de cumarinas, lignanos y fenilpropanoides, los cuales son importantes en la dieta diaria, ya que los lignanos tienen numerosas propiedades biológicas, las que incluyen antimetosis (división celular), fungicidas, antioxidantes. Los lignanos de los conos de pinos y del arbusto creosote han mostrado in Vitro inhibir la reproducción del virus de inmunodeficiencia adquirida. El cinamoflin, un nuevo lignano identificado, inhibe la síntesis de tromboxana, lo cual

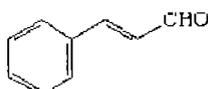
disminuye la producción de tromboxana A₂ y en consecuencia reduce la agregación de plaquetas y la vaso constricción. Los lignanos de la semilla de linaza y otros lignanos son actualmente investigados por sus propiedades anticancerígenas.



Ácido 3-fenil propenoico

2.7.1.2 Cinamaldehído

Aproximadamente el 75% del aceite esencial de la canela es el cinamaldehído el cual se usa como materia prima en las industrias de fragancias y sabores. Es conocido científicamente por ser un compuesto hipotensor, espasmolítico e incrementa el flujo sanguíneo periférico. El cinamaldehído y los vapores del aceite de canela son potentes antimicóticos.



3-fenilpropenal

(Aldehído cinámico)

2.8 Técnicas de detección de alimentos irradiados

El tratamiento de alimentos con radiación ionizante es, como ya se vio, empleado en muchos países. Los beneficios de la irradiación son muchos, entre los que se encuentran la higiene en el manejo de los alimentos, la disminución de la flora microbiana, el retraso de los procesos de maduración en algunos y la aceleración en otros.

Sin embargo, es necesario monitorear los alimentos que han sido irradiados para conocer las dosis a las que fueron expuestos, así como detectar cuales sufrieron este proceso y cuales no, lo cual es importante para informar al consumidor de dichos productos además de cumplir con las normas establecidas para ello. En años recientes se han empleado diversos métodos físicos, químicos y biológicos para la detección de alimentos irradiados. En la Tabla 9. se presentan los métodos físicos empleados para la detección de alimentos irradiados y los alimentos en los cuales se emplea (Delinceé, 2002 y 1998).

Tabla 9. Métodos físicos para la detección de alimentos irradiados (Delinceé, 1998)

Métodos Físicos	Alimento
Cambio en las propiedades físicas Impedancia eléctrica Viscosidad de suspensiones Espectroscopia de IR cercano Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	Papas Pimienta Especies Alimentos que contienen celulosa
Detección de radicales libres Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	Alimentos que contienen azúcar cristalizada Algunos crustáceos Alimentos deshidratados
Luminiscencia Quimioluminiscencia	Algunas especias, hierbas y alimentos deshidratados Pollo congelado y crustáceos
Termoluminiscencia	Alimentos con trazas de silicatos (hierbas y especias)
Métodos Químicos	
Detección de ciclobutanonas Evolución de gas (H_2 , CO posiblemente H_2S y NH_3) Hidrocarburos Hidroperóxidos Proteínas o-Tirosina	Pollo crudo, aguacate, mango, etc. Pollo, huevo Pescado, huevo blanco, mariscos. Pollo, mariscos.
Métodos Biológicos	
DEFT (técnica de filtrado directo de epifluorescencia) DNA (ácido desoxiribonucleico) Germinación Inmunoquímica (ELISA) GNB (cuenta de bacterias gram negativa)	Bulbos Frutos cítricos Pollo, pescado Especies, pollo,

2.8.1 Resonancia Paramagnética Electrónica

En la Tabla 9. se presenta de manera concisa los métodos para la detección de alimentos irradiados basados en principios físicos. Entre ellos está mencionada la Resonancia Paramagnética Electrónica, esta técnica detecta la radiación específica que recibió el alimento y los radicales producidos por efecto de ésta (Delinceé, 1998; Stachowicz, 1998).

La RPE es una técnica no destructiva, altamente sensitiva (10^{-8} M) y selectiva para la detección de radicales libres. Los radicales libres poseen un electrón desapareado y esta característica permite su detección por RPE. El spin electrónico es una consecuencia del dipolo magnético del electrón desapareado del radical libre. Cuando el campo magnético es aplicado, el dipolo eléctrico permite alinear los electrones con o contra este campo, de tal manera que pueden ser detectados por resonancia (Haire, 1997).

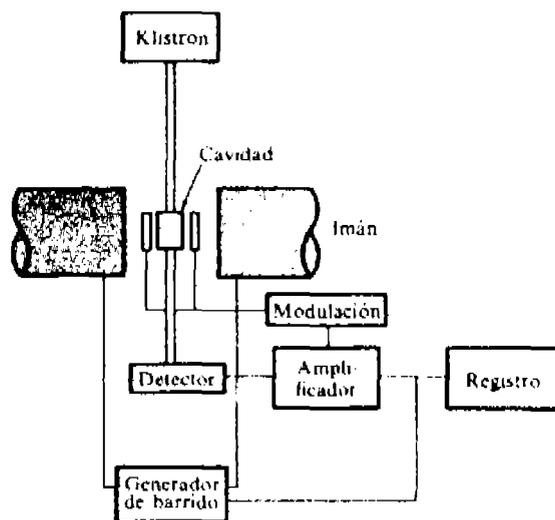


Figura 8. Principales componentes de un espectrómetro RPE (Vidal, 2004)

En la mayoría de los equipos la fuente de radiación electromagnética y el detector se hallan en un accesorio que se denomina “puente de microondas”. La muestra se coloca en el interior de la “cavidad”, una “caja” metálica que permite amplificar las débiles respuestas que proporciona la muestra. La cavidad se sitúa entre dos polos de un electroimán, que permite ajustar la diferencia energética entre los niveles electrónicos a la frecuencia de la radiación incidente. Finalmente, se dispone de un bloque de control que permite coordinar las diferentes unidades y registrar los datos de salida.

En la Figura 8. se presenta un diagrama del equipo que se emplea en la RPE. Las microondas se generan en un oscilador llamado tubo Klystron y se dirigen a la muestra que se investiga mediante una guía de ondas metálica hueca, de tamaño adecuado para contener la longitud de onda de la radiación. En general, el tubo se mantiene vacío para reducir el ensanchamiento de líneas, que de lo contrario se producirán debido a las colisiones. La muestra se mantiene en un recipiente de cuarzo soportado entre los polos de un electroimán. El tubo Klystron normalmente funciona a frecuencias fijas y se hace variar el campo magnético hasta alcanzar la resonancia.

La Tesla (T) es la unidad de densidad de flujo magnético en el sistema internacional de unidades. La antigua unidad, el Gauss (G), equivale a 1×10^{-4} T.

La especie que se investigue en RPE debe tener por lo menos un electrón desapareado para presentar el fenómeno de resonancia, como los metales de transición, especies orgánicas con carga, radicales libres o moléculas que tengan un número impar de electrones.

La teoría de la RPE tiene como base el efecto Zeeman electrónico y la ecuación que proporciona la energía de un electrón orbital en un campo magnético donde B es la densidad del flujo magnético es:

$$E = \mu_B m_l B$$

En resonancia de espín electrónico (REE) es importante el momento magnético que surge del espín del electrón para el cual el número cuántico del espín m_s , tiene los valores posibles $+1/2$ y $-1/2$.

$$E = g \mu_B m_s B$$

El coeficiente g recibe el nombre de "factor g" y para un electrón totalmente libre, el valor promedio de g es de 2.0023 (1.9 a 2.1). Sin embargo, los complejos de los metales d (metales de transición), tienen un intervalo mucho más amplio, que va de 0 a cerca de 4. Como resultado, se pueden efectuar determinaciones precisas de los valores g para identificar radicales. La resonancia se produce a la frecuencia dada por:

$$\nu = g \mu_B B / h$$

Un espectro de resonancia trabaja a diferentes frecuencias pero la mayoría emplea la frecuencia de 9.8GHz que es la que se conoce como banda-X y tiene un campo magnético alrededor de 3400 Gauss y una longitud de onda de 3.2cm. Aunque también es muy conocida la de banda-Q, la cual tiene una longitud de onda de 0.86, campo magnético de 12500Gauss y una frecuencia de 35GHz (Vidal, 2004; Yordanov, 2004).

Capítulo 3

Metodología

Para determinar un intervalo de dosis al cual sería conveniente irradiar la canela sin que esto afectara sus características organolépticas, se decidió irradiar el ácido cinámico y cinamaldehído, componentes de su aceite esencial. Para ello se realizó un análisis por espectrofotometría UV-Vis., seguido de uno mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica y sólo para el caso del ácido cinámico se empleó cromatografía de líquidos de alta presión. Posteriormente se irradió canela en polvo al intervalo de dosis determinado por el ácido cinámico y cinamaldehído (1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15 kGy) y analizada por RPE.

Para continuar se realizaron dos extracciones de la canela en polvo. Uno con metanol para extraer los compuestos polares y el otro con hexano para extraer los compuestos no polares. Con esto, se podría determinar si los radicales producidos son polares o no polares o si eran ambos los que contribuían a las señales que mostraba es espectro de RPE de la canela.

Posteriormente se realizó un análisis también por RPE de la canela en rama sin irradiar molida en mortero de ágata, con la finalidad de observar si había diferencias con respecto a la canela que es molida de manera industrial. Por ultimo se determinó la cinética de estabilidad de los productos de radiólisis a 7.5 kGy. La Figura 9. muestra el diagrama general de la metodología seguida en este trabajo.

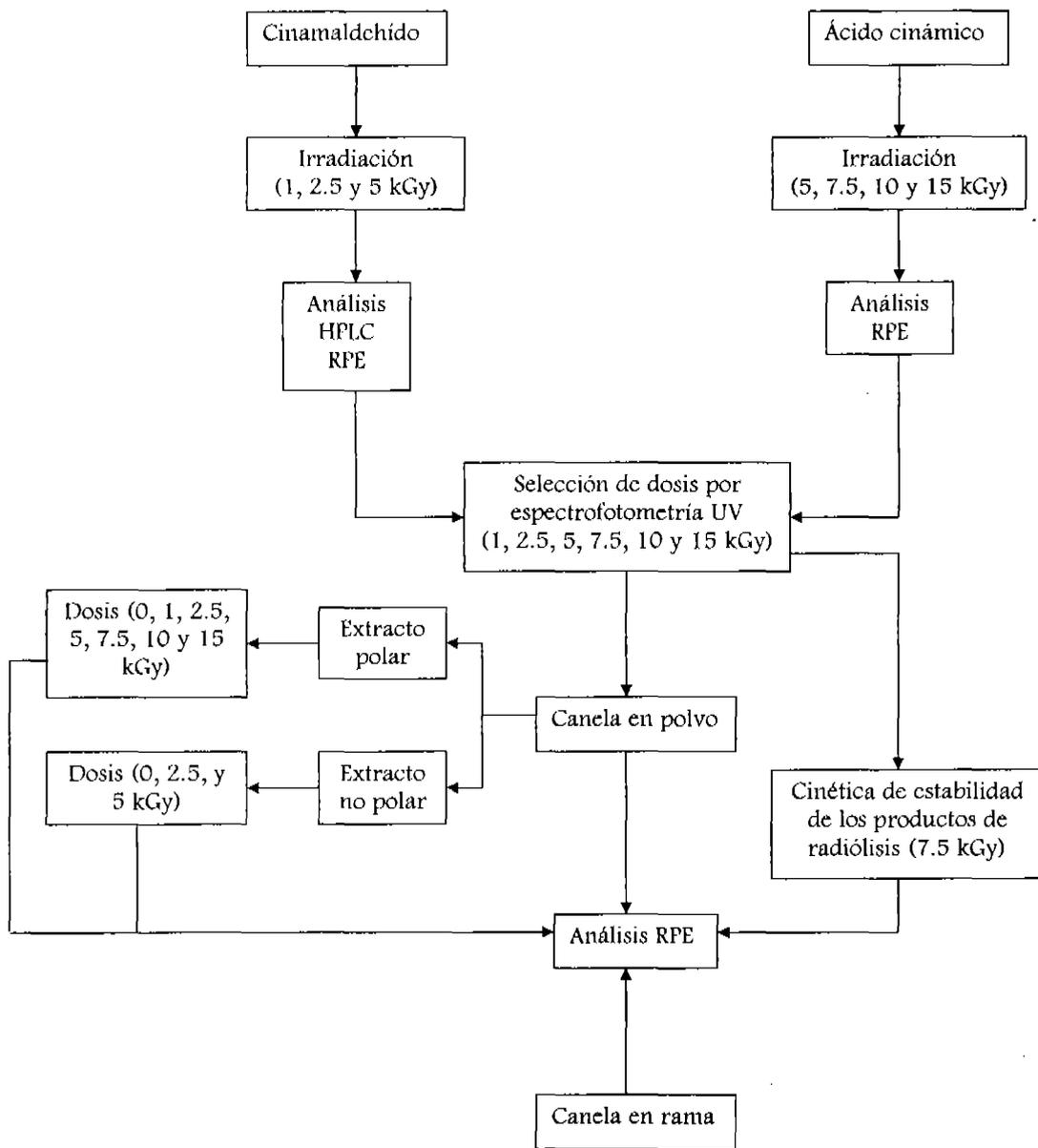


Figura 9. Diagrama general de trabajo

La descripción de los equipos, así como las condiciones de operación de cada uno de los equipos empleados se encuentra citada en el Anexo 4 del presente trabajo.

3.1 Preparación de las muestras para la irradiación en el Gammabeam 651 PT

3.1.1 Ácido Cinámico

El ácido cinámico, un componente del aceite esencial de la canela fue analizado en este trabajo por tres diferentes técnicas: UV, HPLC y RPE. El ácido empleado para los análisis era de origen comercial obtenido por síntesis orgánica.

3.1.1.1 Espectros UV del Ácido Cinámico

Para realizar los espectros UV del ácido cinámico, con el que se determinaría la dosis mínima y máxima a la que sería expuesto, se preparó una solución $3.58 \times 10^{-3} M$ empleando agua/metanol (93:7) como disolventes. Trató de emplearse la menor cantidad de metanol y la mayor de agua para que mecanismos secundarios entre la radiación y el metanol no afectaran los resultados. Una vez preparada la solución de ácido cinámico, ésta fue introducida en viales de vidrio con tapón de rosca y se saturaron con argón por aproximadamente 10 minutos para expulsar el aire presente y posteriormente llevadas a irradiación.

Las dosis a las cuales fueron expuestas las soluciones de ácido cinámico están señaladas en la Tabla 10.

Tabla 10. Dosis de irradiación para el ácido cinámico

Tiempo de exposición (min)	Dosis (kGy)
15	1.0
30	2.5
60	5.0

Al concluir la irradiación, las muestras fueron leídas en el espectrofotómetro UV-Vis para obtener el espectro correspondiente a cada una de las dosis y observar en que dosis se observaría la degradación del ácido cinámico.

3.1.1.2 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución del Ácido cinámico

Para la detección de compuestos que pudieran formarse por efecto de la radiación, se realizó un análisis cromatográfico del ácido cinámico. Para ello se preparó una solución $3.58 \times 10^{-3} \text{M}$ de ácido cinámico empleando una mezcla de agua metanol (93:7) como disolvente. La solución era transferida a jeringas de vidrio tapadas por la punta, para después hacer burbujear gas Argón por aproximadamente 10 min y con ello expulsar el oxígeno presente. Posteriormente las muestras fueron llevadas al gammacam GB651 FT e irradiadas a la dosis señalas en la Tabla 10.

Después de la irradiación la muestra fue analizada por el cromatógrafo de líquidos, inyectando 10 μL de la solución irradiada en las condiciones señaladas en el apartado

3.1.4 Cromatografía de líquidos de alta presión de este mismo trabajo.

3.1.1.3 Espectros de RPE del ácido cinámico

Con la finalidad de detectar el ácido cinámico irradiado, se realizó un análisis por RPE después de ser expuesto a diferentes dosis, con ello se podría observar la producción de radicales libres formados por efecto de la irradiación. Para ello, el ácido cinámico fue

irradiado en estado sólido e introducido en un pequeño vial de vidrio con tapón de rosca y saturado para disminuir la cantidad de aire que pudiera estar presente. Las dosis de exposición del ácido están señaladas en la Tabla 10.

3.1.2 Cinamaldehído

El cinamaldehído, principal componente del aceite esencial de la canela fue analizado por dos diferentes técnicas: UV y RPE. El cinamaldehído empleado para los análisis fue de origen comercial obtenido por síntesis orgánica.

3.1.2.1 Espectros UV del cinamaldehído

Se realizó un análisis con espectrofotometría UV para el cinamaldehído después de ser expuesto a diferentes dosis de irradiación para determinar cual sería la dosis mínima y máxima a la que sería expuesto. Era importante conocer cual sería el intervalo de dosis, ya que se pretendía que la radiación no afectara al dicho compuesto y por lo tanto las características organolépticas de la canela, dicho intervalo está presentado en la Tabla 11 (Wen, 2006).

Tabla 11. Dosis de irradiación para el cinamaldehído

Tiempo de exposición (min)	Dosis (kGy)
15	1.0
30	2.5
60	5.0
90	7.5
120	10.0
180	15.0

Para ello, se prepararon soluciones de $2.6 \times 10^{-2} \text{M}$ empleando metanol/agua (35:65) como disolventes, y se estudió la velocidad de su descomposición al ser expuesto a la irradiación. Las muestras de cinamaldehído fueron introducidas en viales de vidrio con tapón de rosca y se saturaron con argón por aproximadamente 10 minutos para expulsar el aire presente y posteriormente llevadas a irradiación. Las dosis a las que fueron expuestas las muestras se presentan en la Tabla 10. Al concluir la irradiación las muestras fueron cubiertas con papel aluminio para protegerlas de la luz y consecuentemente llevadas al espectrofotómetro UV para determinar los espectros correspondientes a cada dosis.

3.1.2.2 Espectros RPE del cinamaldehído

En la detección del cinamaldehído irradiado se empleó la técnica de RPE, la cual indicaría la producción de radicales libres formados debido a la radiación a la que sería expuesto. Para dicho análisis, el cinamaldehído fue introducido en pequeños viales de vidrio, también saturados con gas argón para disminuir la cantidad de aire presente, para después ser irradiado a las dosis señaladas en la Tabla 11. Posteriormente las muestras fueron trasladadas al Lab. de RPE en el Instituto de Química en las condiciones señaladas en el apartado 3.1.3.

Este intervalo de dosis también fue empleado para las muestras de canela de origen industrial, en rama molida en mortero y los extractos polar y no polar.

3.1.3 Canela en polvo de procedencia industrial

Para determinar si la canela comercial después de ser expuesta a irradiación podía ser detectada por RPE se analizó canela en polvo de marca McCormick^{MR}, la cual es sometida a

un proceso de molienda a nivel industrial. La muestra se almacenó en un lugar fresco a temperatura ambiente. Para su irradiación la canela se introdujo en pequeños viales de vidrio con tapón de rosca, saturados de canela para disminuir el espacio vacío y por lo tanto el aire que pudiera estar presente. Las muestras se sometieron a irradiación en las dosis señaladas en la Tabla 11, protegidas con papel aluminio y posteriormente analizadas por RPE.

3.1.4 Canela en rama molida en mortero

Para observar las diferencias que pudieran presentar la canela molida en forma industrial y la canela en rama molida en mortero después de ser expuestas a irradiación y a las mismas dosis, se realizó un análisis por RPE. Con el cual se verificarían las señales y se compararían para determinar si el proceso de molienda tuviera algún efecto en la canela al ser expuesta a irradiación.

La canela en rama fue molida en un mortero de ágata e introducida en pequeños viales de vidrio con tapón de rosca, los cuales fueron saturados para así disminuir la mayor cantidad de oxígeno presente. Posteriormente expuestas a diferentes dosis de irradiación (Tabla 11) y analizadas por RPE.

3.1.5 Extractos polar y no polar de la canela

Con el fin de determinar si los radicales producidos por efecto de la irradiación en la canela eran de naturaleza polar o no polar, se realizó una extracción por el método de Soxhlet (Anexo 2). Para el extracto polar se empleó metanol como disolvente, mientras que para el no polar se empleó hexano.

Una vez obtenidos los extractos se introdujeron en viales de vidrio con tapón de rosca y se saturaron con argón, haciendo burbujear el gas por aproximadamente 10 minutos, esto, con el objeto de expulsar todo el aire contenido en la solución. Las muestras fueron llevadas a irradiación (Tabla 11) y posteriormente a su análisis por RPE.

3.1.6 Cinética de estabilidad de los productos de radiólisis de la canela

Después de observar el efecto de diferentes dosis de radiación gamma en la canela, se prosiguió a realizar la cinética de los productos de radiólisis para conocer la vida media de éstos. Para ello se determinó que la dosis empleada para realizar dicha cinética sería la de 7.5 kGy pues era a la dosis cuyo espectro se observaba mejor, además de ser el medio del intervalo de entre 5 y 10 kGy que es la dosis mínima y máxima señalada para la canela (Mollins, 2001).

La radiólisis se monitoreó desde que la muestra fue sometida a irradiación que es el día 1 y hasta el día 15 para observar la estabilidad de los radicales libres formados a consecuencia de la irradiación y posteriormente se realizó un monitoreo a los 290 días después de la radiación (Kormaz y Flat, 2000).

Se realizaron 6 mediciones durante los primeros 15 días y obteniéndose para cada una de la determinaciones la concentración de los radicales formados. Esto se realizó mediante la preparación de una solución estándar de la cual se conoce la concentración de los radicales que forma y que además son muy estables como para poder compararlos con la muestra. La preparación de la solución estándar y los valores de la concentración de los radicales se encuentran especificados en el Anexo 3 de éste trabajo.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Ácido cinámico

4.1.1 Espectros UV del ácido cinámico

Para determinar el intervalo de dosis de irradiación al que podía ser expuesto el ácido cinámico sin que se vieran afectadas sus características sensoriales, se irradió en solución acuosa a diferentes dosis (1, 2.5, 4 y 5 kGy) y se analizó por espectrofotometría UV-Vis.

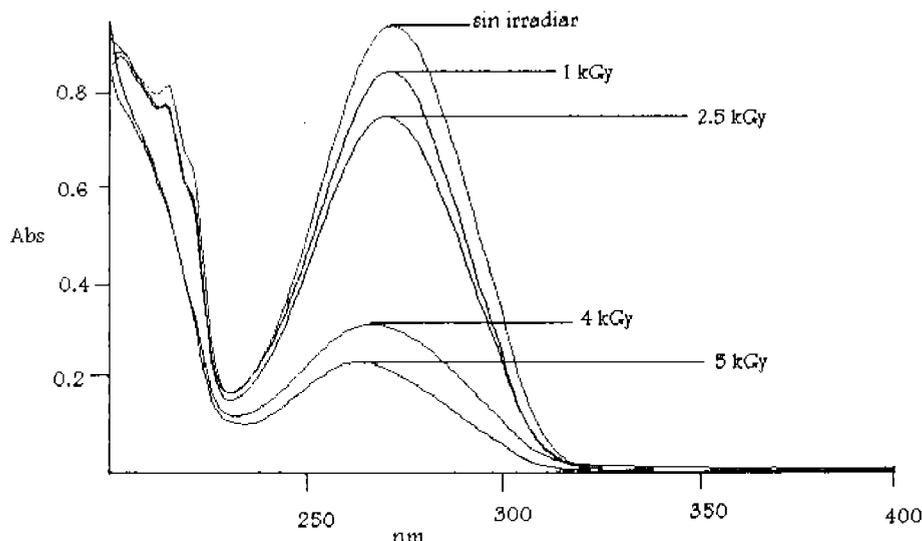


Figura 10. Espectros UV del ácido cinámico irradiado a diferentes dosis (1, 2.5, 4, 5 kGy)

La propuesta de este intervalo de dosis se estableció por lo indicado en la bibliografía, donde señala que las especies no deben exceder un límite de 10 kGy como dosis máxima de irradiación, por lo que se comenzó a irradiar desde una dosis baja (1 kGy) hasta que se observara la degradación del ácido.

En la Figura 10 se presenta el espectro obtenido, en él, se puede observar que a dosis mayores de 5 kGy el ácido cinámico casi ha sido degradado en su totalidad. Con estos resultados puede decirse que este compuesto en solución es muy susceptible a la radiación y pudiera afectar a la canela. Sin embargo, debe recordarse que el ácido cinámico se encontraba en solución acuosa, por lo que los efectos que la radiación tenía sobre él eran de tipo secundarios, es decir, la radiación incide primero sobre las moléculas de agua produciendo en ella ionización, disociación (radicales libres) o excitación de sus moléculas y posteriormente son estos iones los que afectan al compuesto.

Este tipo de procesos radiolíticos pueden favorecerse mediante la incorporación de oxígeno al ambiente, el incremento de la temperatura, el aumento del pH y el contenido, por ello las muestras eran burbujeadas con gas Argón para expulsar la mayor cantidad de oxígeno presente, disminuyendo así la interferencia que éste pudiera causar.

Posteriormente se realizó un análisis cromatográfico y saber si el ácido cinámico al degradarse podría estar formando compuestos que fueran estables y pudieran ser detectados por HPLC.

4.1.2 Cromatogramas HPLC del ácido cinámico

El análisis cromatográfico se realizó con el objeto de observar si debido a la degradación del ácido cinámico se formaban otros compuestos que fueran lo suficientemente estables como para ser detectados por cromatografía de líquidos. Dicho análisis se realizó bajo las condiciones señaladas en el Anexo 4.

Cada análisis se hizo por triplicado, de esta manera no sólo se comprobaba la reproducibilidad de los resultados sino también la estabilidad de los productos que se observaban desde la primera inyección.

Primero se realizó por triplicado la inyección del ácido cinámico en solución acuosa a una concentración de 3.58×10^{-3} M para observar el tiempo y el área del pico que lo representaría y la disminución de dicha área al comenzar su degradación (Figura 11).

Posteriormente se irradió una solución del ácido en la misma concentración y con una dosis de 1 kGy.

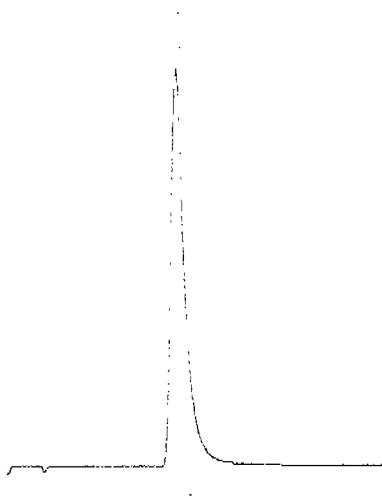


Figura 11. Ácido cinámico sin irradiar

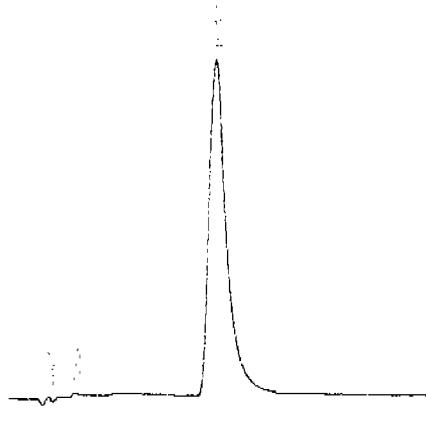


Figura 12. Ácido cinámico irradiado D=1 kGy

La Figura 12. muestra el cromatograma para el ácido cinámico irradiado a 1 kGy. En él se observa que el pico correspondiente al ácido cinámico disminuyó en un 20% por comparación con lo mostrado en la Figura 11 (ácido cinámico sin irradiar). Las dos pequeñas señales registradas a la izquierda de la Figura 11. se desvanecen con el

tiempo, ya que su presencia no se detecta en inyecciones posteriores. Posiblemente se trata de especies formadas cuya vida es muy corta y su presencia no es significativa para efecto de análisis cuantitativo.

La Figura 13. muestra el resultado obtenido cuando se aplica una dosis de 2.5 kGy. Se observa que el área para el ácido cinámico disminuyó en un 52.96% con respecto al área inicial del ácido cinámico sin irradiar (Figura 11).

Nuevamente aparece una pequeña señal a la izquierda que como en el caso anterior desaparece con el tiempo, puesto que no es apreciable en inyecciones posteriores.

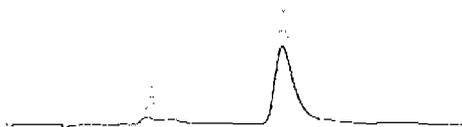


Figura 13. Acido Cinámico irradiado D= 2.5 kGy



Figura 14. Acido Cinámico irradiado D= 5 kGy

La Figura 14. corresponde a la última dosis a la cual se expuso la muestra, 5 kGy, en ella ya no se observa pico alguno. Con base en este resultado se puede decir que el ácido cinámico se ha degradado por completo y los productos de su radiólisis son muy lábiles en las condiciones de estudio.

En todas estas pruebas el ácido cinámico se encontraba en solución acuosa, por lo que nuevamente los efectos producidos en él son de tipo indirectos.

4.1.3 Espectros RPE del ácido cinámico

Posteriormente se determinó hacer un análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica, para observar la presencia de radicales libres que pudieran formarse por efecto de la degradación del ácido cinámico. Debido al efecto Compton se producen radicales libres o especies paramagnéticas por efecto del rompimiento de enlaces en los compuestos. En este sentido la RPE es una técnica muy eficaz para la detección de estas especies paramagnéticas. Para ello ya no fue necesario preparar una disolución acuosa del ácido cinámico, porque con esta técnica es posible realizar el estudio en estado sólido.

La Figura 15 presenta los espectros del ácido cinámico a diferentes dosis de radiación, en él se puede observar que a una dosis comprendida entre 1 kGy y 5 kGy el ácido cinámico no muestra la presencia de radicales libres, esto hace suponer que quizá esta dosis es tan baja que no logra la producción de radicales libres. En caso de que dichos radicales se formen muy probablemente se pierden en el traslado al laboratorio de RPE dada su inestabilidad. Por lo que se puede determinar que los que llegan a formarse son tan inestables que en el traslado de la muestra del Gammabeam 65 IPT al laboratorio de RPE del Instituto de Química, se pierden y no alcanzan a ser detectados.

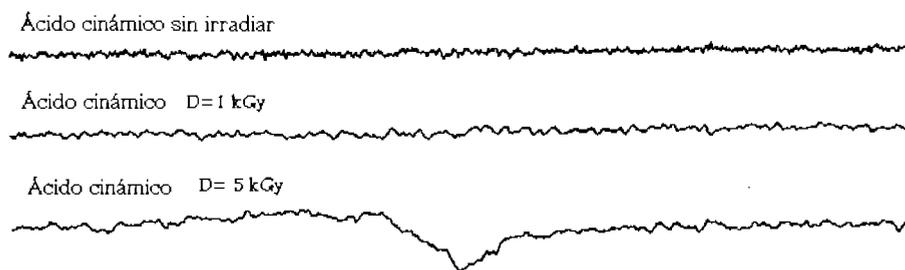


Fig. 15 Espectros RPE del ácido cinámico irradiado a diferentes dosis

En el caso de este estudio, el ácido cinámico se irradió en estado sólido, por lo que el efecto que la radiación gamma tiene sobre él es directo, es decir la irradiación incide directamente sobre la molécula del ácido. Cuando la irradiación se realiza en estado sólido el efecto es más lento, debido a que las moléculas tienen una posición más definida que en estado líquido, la cantidad de radicales que pudieran formarse es menor.

4.2 Cinamaldehído

4.2.1 Espectros UV del cinamaldehído

El cinamaldehído es el componente principal de del aceite esencial de la canela y le confiere sus características organolépticas.

Para establecer un intervalo en el cual la canela permaneciera sin alterar sus características sensoriales, se le hizo un seguimiento al cinamaldehído por espectrofotometría UV después de ser expuesto a diferentes dosis de irradiación (1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15 kGy).

La Figura 16. muestra los espectros UV obtenidos para cada una de las dosis. Se observa que el intervalo óptimo para evitar la degradación del compuesto está comprendida entre 1 y 5 kGy. Después del límite superior (5kGy) se observa una franca degradación del cinamaldehído, aunque algunos trabajos expresen la posibilidad de irradiar la canela en un intervalo de 5-10 kGy, por considerar que la degradación en dicho intervalo, desde el punto de vista cuantitativo, no es tan significativa.

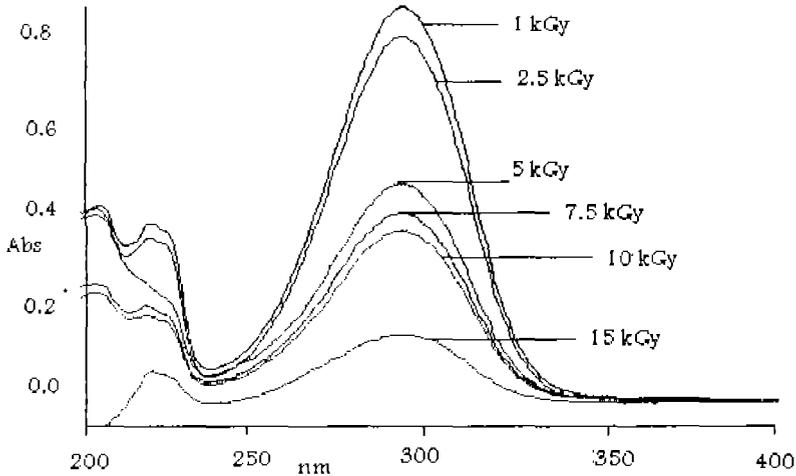


Figura 16. Espectros UV del cinmaldehído a diferentes dosis de irradiación (1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15 kGy)

El efecto de la radiación gamma sobre el cinmaldehído fue de tipo secundario, debido a que se encontraba en una disolución acuosa. Dicha disolución también fue saturada con gas Argón para reducir al mínimo las reacciones secundarias que pudiera provocar la presencia del oxígeno presente.

4.2.2 Espectro de RPE del cinmaldehído

Otro estudio correspondió a la espectrometría de resonancia paramagnética electrónica. Para ello se realizaron espectros de RPE al cinmaldehído después de haber sido irradiado a diferentes dosis, para tener un patrón de comportamiento.

En la Figura 17. se presentan los espectros de RPE del cinmaldehído a diferentes dosis de radiación. Se puede observar que no hay producción de radicales libres porque no aparecen las señales correspondientes.

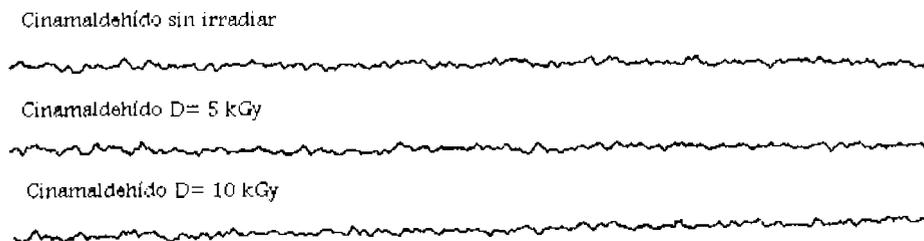


Figura 17. Espectro del cinamaldehído a diferentes dosis

Cuando en la interpretación de la Figura 16. se dice que hay una franca degradación del ácido partir de 5 kGy, se asume que si ocurre la formación de productos como radicales libres puesto que se ha comprobado que la radiación ionizante los produce, sin embargo, en los espectros de RPE no son detectados debido a su inestabilidad y el tiempo que transcurrió entre la toma de muestra y el análisis en el laboratorio, tiempo suficiente para que los radicales que pudieran haberse formado decayeran.

4.3 CANELA

4.3.1 Espectro de RPE de la canela irradiada

Para estudiar el efecto de la radiación gamma sobre la canela, se realizó un análisis de RPE a una muestra de canela molida adquirida comercialmente y expuesta posteriormente a diferentes dosis de irradiación. La Figura 18. muestra el espectro correspondiente a dicho estudio. Este espectro muestra todas las señales de la canela irradiada a diferentes dosis sólo para una mejor apreciación, en el Anexo 5 se encuentran los espectros de cada una de las muestras analizadas. En él se observa que la concentración de radicales libres formados por efecto de la radiación aumenta proporcionalmente con respecto a la dosis absorbida (Polovka, 2006; Milan, 2006) presentando un valor de $g=2.0146$ para la canela sin irradiar, mientras que para las

muestras irradiadas el valor de g se encuentra en el intervalo de $g=2.0043 - 2.0046$, algo también observado por Calucci, (2004) (Anexo 5).

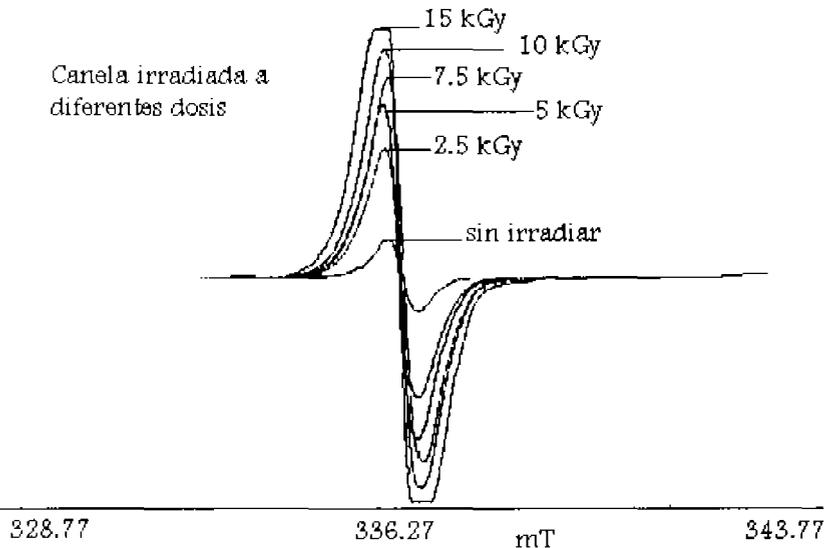


Figura 18. Espectros de RPE de la canela comercial sometida a diferentes dosis de irradiación

Las dosis más altas (10 y 15 kGy) no logran presentarse completamente pues la señal es muy grande y el espectro se satura, por lo que era difícil darle seguimiento a la señal desde su inicio y hasta su desaparición. La Figura 19. muestra la gráfica que relaciona intensidad relativa en correspondencia con la concentración de radicales producidos por la radiación vs. la dosis absorbida. Se observa claramente que al aumentar la dosis incrementa la concentración de radicales, que es la misma interpretación que para la Figura 18.

Para el caso de la canela irradiada en estado sólido los efectos de la radiación son directos, pues no se encuentra en un medio que pueda intervenir en el resultado. Para este análisis no era posible saturar con argón, sino que trató de llenarse el recipiente

por completo para que quedara el menor espacio posible y por tanto la menor cantidad de oxígeno.

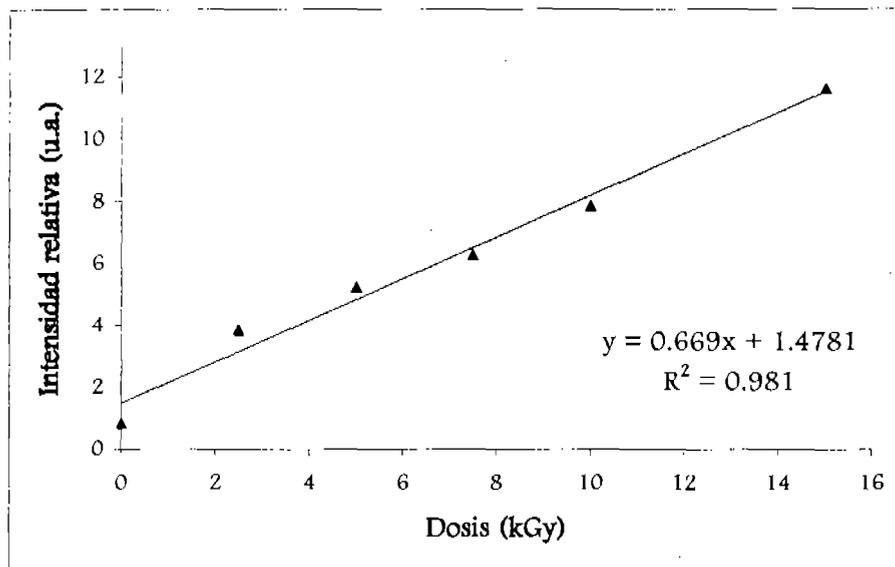


Figura 19. Concentración de radicales libres de la canela, producidos a diferentes dosis de radiación

4.3.2 Autooxidación

La oxidación de un alimento, es una de las principales causas de su deterioro. Lo que tiene como consecuencia pérdidas económicas en la industria alimentaria, debido a la aparición de sabores y olores anómalos deteriorando así su calidad organoléptica y por lo tanto siendo rechazados por el consumidor. Además, las reacciones oxidativas rebajan la calidad nutritiva del alimento y generan ciertos productos de oxidación que pudieran ser tóxicos.

La autooxidación, reacción con el oxígeno molecular vía un mecanismo autocatalítico, es la principal de las reacciones implicadas en el deterioro oxidativo de los lípidos. Los alimentos se pueden oxidar a través de mecanismos enzimáticos o no enzimáticos. La

autooxidación se lleva a cabo por mecanismos en los que participan principalmente radicales libres, cuya participación se muestra en el siguiente mecanismo simplificado, donde se observan las tres etapas principales (Figura 20).

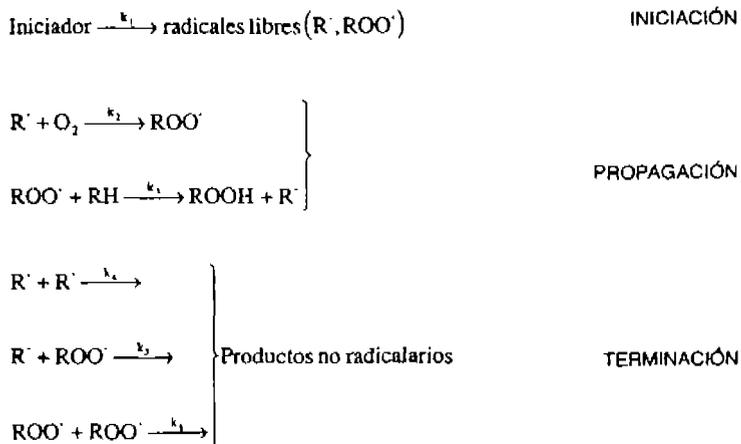


Figura 20. Etapas principales del mecanismo de oxidación

Al emplear radiación en el tratamiento de un alimento, ésta acelera la producción de radicales libres, de manera que además de presentar radicales libres debido al proceso de autooxidación que sufre el alimento, es necesario considerar el incremento de éstos a causa de la irradiación gamma a la cual es expuesto.

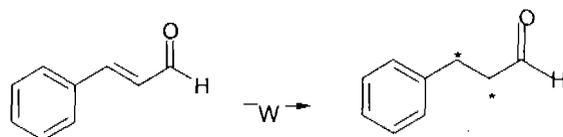
La radiación puede generar radiólisis hemolítica o heterolítica, generando así los radicales libres. Los cuales pueden ser radicales alquilo y aciloxi que pueden reaccionar con compuestos volátiles. La irradiación es importante en la formación de hidrocarburos saturados e insaturados. Así como también causar la polimerización de otros compuestos presentes en el alimento.

Tras la iniciación, la oxidación se propaga por sustracción de átomos de hidrógeno en las posiciones α , relativas a los dobles enlaces que pudieran producir radicales libres R^\cdot . Posteriormente, se fija oxígeno en estas posiciones, dando lugar a la producción de

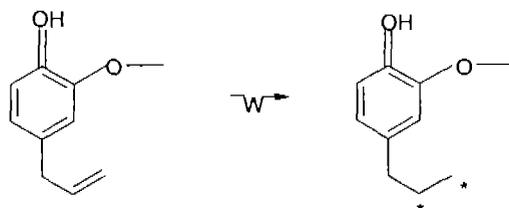
radicales peroxi ROO^* , que a su vez extraen átomos de hidrógeno de los grupos α -metilénicos de otras moléculas (RH), para dar hidroperóxidos (ROOH) y nuevos radicales libres (R^*). Los nuevos radicales libres R^* reaccionan con el oxígeno y la secuencia de reacciones descritas se repite (Fennema, 1999).

La secuencia de la reacción va generalmente acompañada de un desplazamiento de la posición de los dobles enlaces, debido a la estabilización por resonancia de las especies R^* , lo que conduce a la formación de hidroperóxidos isométricos, que presentan enlaces conjugados. Los hidroperóxidos, productos primarios de la autooxidación lipídica, son relativamente inestables. Participan en numerosas y complejas reacciones de degradación e interacción que generan una gran cantidad de compuestos.

Los principales componentes del extracto etéreo de la canela son principalmente 50-80% cinamaldehído, 10% eugenol, 1-11% safrol, 10-15% linalool y alcanfor (Berlitz, 1992), de tal manera que éstos son los compuestos principalmente afectados por la radiación debido a su estructura química.



Cinamaldehído



Eugenol

Cuando una especie es afectada por la radiación, los puntos más susceptibles son los enlaces dobles. Por lo que se determina que es ahí donde inicia el mecanismo de radiólisis en los compuestos que forman el extracto etéreo de la canela.

4.3.3 Espectros de RPE de los extractos polar y no polar de la canela

Para diferenciar los radicales libres producidos en la canela con respecto a su polaridad se procedió a realizar dos extractos. Uno de éstos con metanol para extraer los compuestos polares y el otro con hexano para extraer los compuestos no polares. Con esto, se podría determinar si los radicales producidos son polares o no polares o si eran ambos los que contribuían a las señales que mostraba es espectro de RPE de la canela.

La técnica empleada fue la extracción con Soxhlet especificada en el Anexo 2 del presente trabajo.

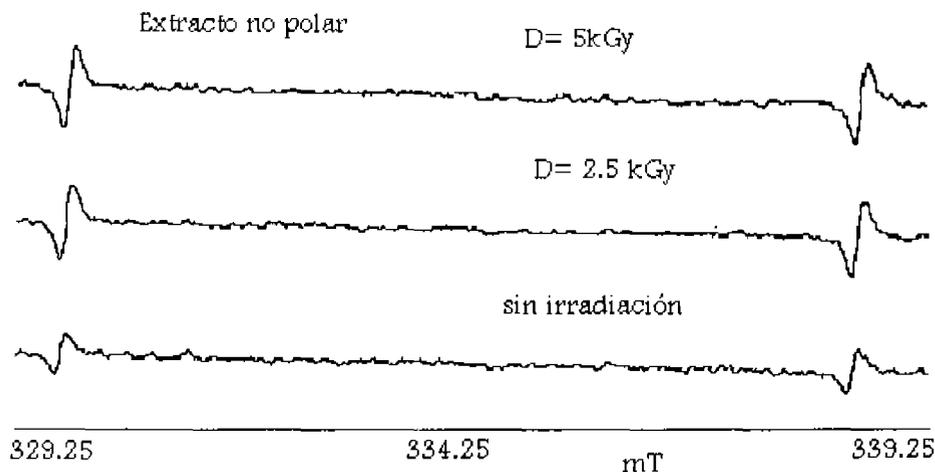


Figura 21. Espectros de RPE del extracto no polar a diferentes dosis

La Figura 21. presenta los espectros obtenidos de RPE del extracto no polar. En esta figura se observa como después de diferentes dosis de radiación gamma el extracto no polar no muestra señales de producción de radicales libres.

De acuerdo con la Figura 19. las señales que revelan la presencia de radicales libres se hacen evidentes desde dosis más bajas (2.5 y 5 kGy) por lo que se pensó que el conjunto de radicales que generan estas señales no pertenecen a este grupo, por lo que se suspendió el estudio del extracto no polar a dosis más altas.

Por otro lado, la Figura 22 muestra el conjunto de espectros de RPE para el extracto polar a diferentes dosis de irradiación, cada uno de los espectros por separado se encuentran en el (Anexo 5). En él se observan señales muy definidas por comparación con la Figura 21. Estas señales corresponden al conjunto de radicales libres producidos de naturaleza polar. Para dosis comprendidas entre 5-10 kGy hay una aparente disminución de la señal que posiblemente se debe a la desaparición de especies formadas a dosis de irradiación bajas (1-5 kGy) en correspondencia con la formación de especies a mayores dosis de irradiación cuya concentración de radicales se incrementa gradualmente.

La señal obtenida para la dosis de 15 kGy se debe a una alta concentración de radicales producidos y además con una mayor estabilidad. El valor de g para estos espectros fue en promedio $g = 2.0043$ manteniéndose constante en las mediciones y con un espacio entre el inicio y final de la señal de 6 mT, resultados muy parecidos a los obtenidos al momento de irradiar la canela en polvo.

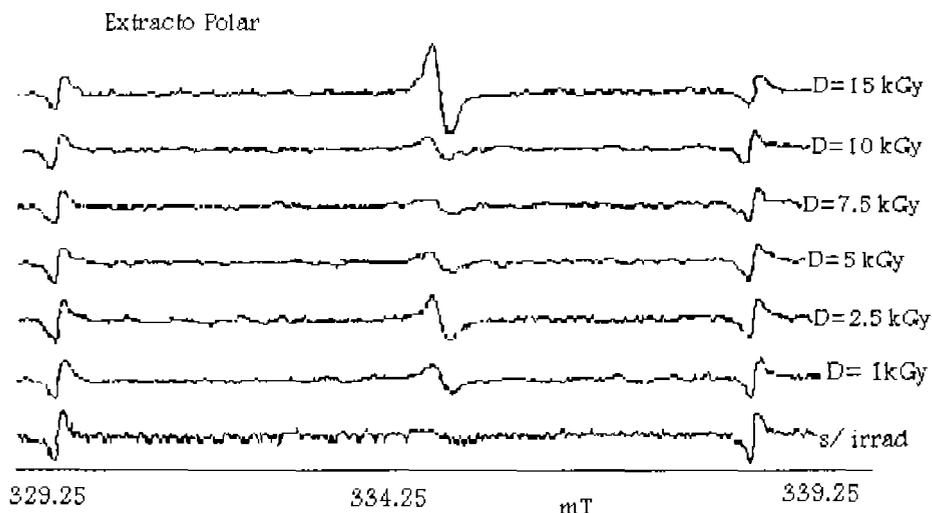


Figura 22. Espectros de RPE del extracto polar a diferentes dosis

El medio donde se encuentra el extracto polar es el metanol, el cual es una especie que igual que el agua también puede ionizarse, disociarse o excitarse por efecto de la radiación. Sin embargo, no hay un estudio que indique con precisión el proceso de radiólisis que sufre el metanol, pues los productos que pudieran formarse son muchos. Y son estos productos los que inciden sobre el extracto de la canela para dar origen a las señales observadas en la Figura 22.

4.3.3.1 Observaciones

No se llevó a cabo un análisis colorimétrico pero se puede decir que desde un punto de vista físico, el color y el aroma no cambian entre una muestra de canela irradiada y una muestra no irradiada, algo también observado por Hsiao y col, (2006).

4.3.4. Espectro de RPE de la canela comercial y canela en rama sin irradiar

Se realizó una prueba adicional con objeto de determinar si el proceso de molienda que sufre la canela antes de su comercialización influye en la formación de los radicales previos a la irradiación. Para tener un patrón de comparación se realizó la misma prueba a una muestra de canela en rama molida en mortero de ágata, considerando las máximas condiciones para evitar la inclusión de impurezas.

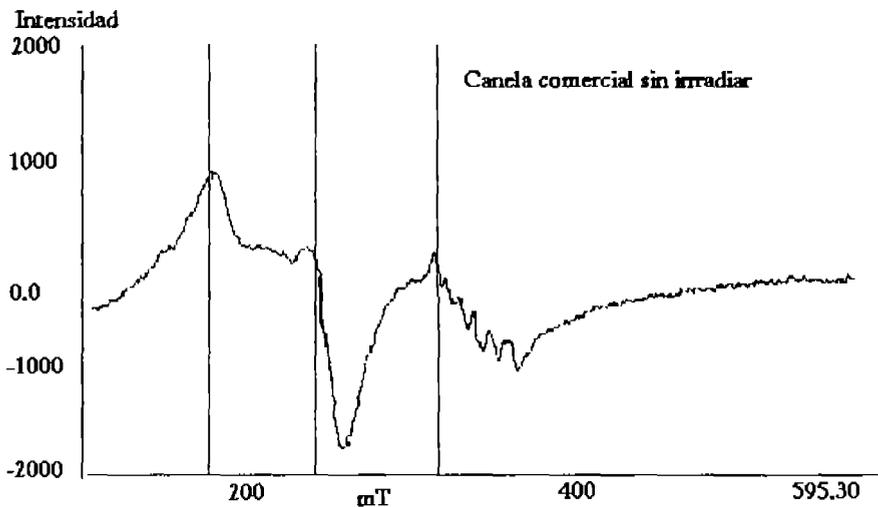


Figura 23. Espectro de RPE de la canela comercial sin irradiar

La Figura 23. muestra el espectro de RPE de la canela comercial sin irradiación. En dicha figura se observan tres señales muy definidas; en el intervalo de 250-300 mT ($g=2.8811$), otra cercana a 200 mT ($g=4.1682$) y la última muy cerca de 340 mT ($g=2.0146$).

La señal para la cual $g= 2.0146$ corresponde a la presencia de radicales ya existentes previos a la irradiación.

De acuerdo con la literatura (Juárez, 2005) el valor de $g=4.1682$ corresponde a la presencia de un metal de transición, en particular el Fe^{3+} . Posteriormente se confirmó la presencia de este ión metálico, debido a que se comparó dicha señal con la obtenida en un espectro de RPE de una sal de Fe^{3+} , mostrando el mismo valor para el factor g .

La señal comprendida entre 250 y 300 mT de campo magnético corresponde a una serie de radicales para los cuales no se establece el origen dada su complejidad y valor de g en el que se ubican, pero no tiene similitud con los radicales formados por irradiación, las figuras que han mostrado la concentración de radicales libres formados por efecto de la radiación gamma se presentan todos ellos en un valor de g promedio de $g=2.004$.

Posteriormente se realizó un espectro de RPE de canela en rama molida en mortero de ágata, esto con el objeto de comparar ambos espectros. La Figura 24 muestra el espectro de RPE de la canela en rama sin ser irradiada, en él se nota que ya no presenta la señal correspondiente al Fe^{3+} que mostraba el espectro de la canela comercial, por lo que puede concluirse que esta señal corresponde probablemente a trazas del metal que se mezclaron con la canela durante su molienda a nivel industrial, pero ambos espectros mantienen la señal de $g=2.0146$.

Por otro lado, es notorio que la canela ya sea molida de manera industrial o en mortero; presenta ya la producción de radicales libres aún sin ser sometida a un proceso de radiación. Esto puede atribuirse al hecho de que la canela es una corteza que es secada a la intemperie expuesta a la radiación solar y que posiblemente esta radiación sea la que en principio origina la producción de radicales y que éstos al absorber posteriormente radiación gamma aumentan su concentración y estabilidad. Recordando que la composición de la canela es principalmente celulosa en presencia de otros

compuestos como cinamaldehído, ácido cinámico, acetato cinámico, alcohol cinámico, eugenol y metil eugenol; son en conjunto estos compuestos los que originan las señales de radicales libres por efecto de la radiación.

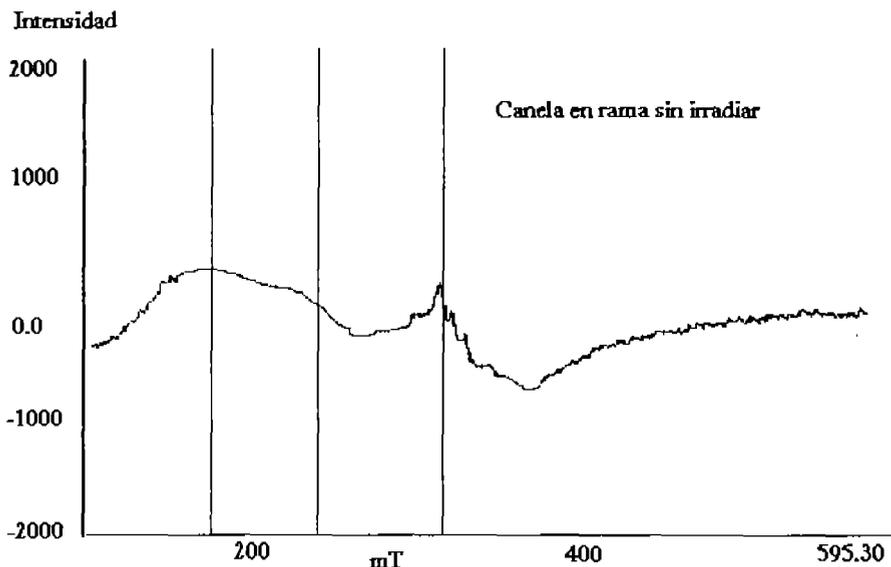


Figura 24. Espectro de RPE de la canela en rama sin irradiar

Se puede observar que aunque la muestra también pasó por un proceso de molienda las señales para el ión Fe^{3+} y el conjunto de radicales detectados en la Figura 23 no se presentan en este caso. Es evidente que la canela de origen comercial conserva trazas de contaminación por Fe de la maquinaria donde se llevó a cabo la molienda.

Por otro lado es notorio que la canela molida de manera industrial o en mortero presenta cierta concentración de radicales a $g=2.0045$ aún sin ser expuesta a irradiación.

4.3.5 Cinética de estabilidad de los productos de radiólisis de la canela

Para conocer la vida media de los radicales producidos por la radiación, se realizó una cinética de estabilidad de los productos de radiólisis, seleccionando la dosis de 7.5 kGy, debido a que en los espectros fue la señal que se mostró más completa, además de ser la dosis intermedia entre la dosis mínima y máxima.

En la Figura 25 se puede apreciar el monitoreo que se siguió a la concentración de radicales formados a esta dosis. El día 1 significa el día en que la canela se irradió a la dosis mencionada e inmediatamente se llevó al laboratorio para obtener el espectro de EPR correspondiente. El día 2 es el siguiente día después de haber sido irradiada la canela determinando nuevamente el espectro de EPR a esa misma muestra y así observar la estabilidad de los radicales. Sucesivamente se realizaron espectros de EPR a la misma muestra durante 15 días que fue cuando se observó que la concentración se había mantenido constante.

De acuerdo con la bibliografía (Bortolini y col, 2005), la ecuación que describe el este comportamiento cinético es la siguiente:

$$y = A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} + y_0$$

Donde:

$$\begin{aligned} y_0 &= 0.824 \pm 0.57194 \\ A_1 &= 3.7825 \pm 0.28384 \\ t_1 (\text{días}) &= 8.83863 \pm 3.87462 \\ A_2 &= 19.31029 \pm 2.36489 \\ t_2 (\text{días}) &= 0.7045 \pm 0.0919 \\ y &= \text{intensidad relativa (u. a.)} \\ x &= \text{días} \end{aligned}$$

Posteriormente se decidió hacer una medición más a los 290 días después de haber sido irradiada la canela, la cual se mantuvo protegida de la luz, en un lugar seco y a temperatura ambiente (22 °C). El resultado obtenido es que aún después de casi 10 meses aún se observa la presencia de radicales libres aunque en concentración muy baja (Figura 26).

De acuerdo con la gráfica de la Figura 26. la concentración de radicales producidos disminuye en un 92.66% a los siete meses después de haber sido tomada la primera lectura.

En general se puede apreciar que el principal decaimiento de vida de los radicales formados en la canela por efecto de la radiación gamma fue en los primeros días. Posteriormente es más lento hasta que se mantiene prácticamente constante.

Conclusiones

La irradiación con rayos gamma es un método efectivo y ampliamente utilizado para reducir contaminación microbiana en plantas medicinales y alimentos, pero también puede servir de base a un estudio de evaluación de la posible alteración de los componentes que confieren características organolépticas a una materia prima.

El proceso de irradiación con rayos gamma en especias, permite tener efectos benéficos entre los que se incluyen la desinfección la inactivación de agentes patógenos, así como el aumento en la vida de anaquel del producto, manteniendo su calidad.

En este trabajo se irradió canela (*Cinammonum zeylanicum* N) con una fuente de ^{60}Co con objeto de evaluar su comportamiento y el de sus componentes por medio de diferentes técnicas de análisis. En particular, la técnica de RPE se empleó para determinar la estabilidad y naturaleza de los productos obtenidos a partir del proceso de radiólisis a temperatura ambiente.

Se aplicó la espectrofotometría UV para determinar el intervalo de dosis absorbida una vez preparada una disolución de ácido cinámico en metanol/agua. En dicho análisis se observa que el ácido cinámico es muy susceptible a la radiación gamma, pues se degrada al ser expuesto a dosis mayores de 5 kGy. En base a este resultado se estableció el intervalo de dosis absorbida para el ácido cinámico que fue de 1-5 kGy.

Esto se comprobó mediante el análisis por cromatografía de líquidos donde el pico que demuestra la presencia del ácido cinámico desaparece por completo cuando se alcanza esta dosis. Los productos derivados de la radiólisis del ácido cinámico también demuestran ser muy inestables, pues desaparecen a los pocos minutos después de formarse, de acuerdo con la interpretación del análisis por RPE.

El cinamaldehído, es otro componente de la canela que fue estudiado. También se preparó una disolución para su análisis por espectrofotometría UV con objeto de establecer como en el caso anterior, el intervalo de dosis absorbida. Este componente muestra una mayor estabilidad al ser expuesto a dosis de hasta 10 kGy. Dosis menores de irradiación no afectan al cinamaldehído, por lo que no se verían afectadas las características organolépticas de la canela como consecuencia de este tratamiento. Aunque su descomposición se alcanza a los 15 kGy, los productos de radiólisis demuestran inestabilidad al no ser detectados por RPE.

El análisis de una muestra de canela molida de forma industrial, expuesta a diferentes dosis de irradiación (1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15 kGy), presenta señales pertenecientes a radicales libres (especies paramagnéticas). La concentración de estos radicales es proporcional a la dosis de acuerdo con la interpretación de los resultados de RPE.

El extracto no polar de la canela no muestra señales en el espectro de RPE, mientras que el extracto polar revela la existencia de radicales libres y en concentración proporcional a la dosis. Dichos radicales pueden provenir de la radiólisis del polímero de la celulosa que conforma la canela, así como de otros de sus componentes,

Anexo 1

Dosimetría de la irradiación

Para determinar la dosis recibida por las muestras se empleó el dosímetro de Fricke. Para ello se preparó una solución que contenía 0.075 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 0.070 g de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.2 %) y 0.625 g de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en suficiente cantidad de agua para aforar a 250 mL de solución. De esta forma las concentraciones resultantes son: 5×10^{-3} M de H_2SO_4 , 1×10^{-3} M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 1×10^{-2} M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Juárez, 2005).

La dosis absorbida por la solución se determina por análisis espectrofotométrico de UV de los iones Fe^{+3} a 304 nm.

Cálculo de la dosis:

$$\text{Dosis} = \frac{(N)(DO)(100)}{(\varepsilon)(\ell)(1 \times 10^3)(G)(f)} = \text{rad}$$

$$100 \text{ rad} = 1 \text{ Gy}$$

Donde:

N= Número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas)

DO= Densidad óptica o absorbancia (leído en el UV a 304 nm)

ε = Coeficiente de extinción molar (2160 L/mol*cm)

ℓ = Densidad de la solución (1.024 g/mL)

G= Rendimiento radioquímica (0.66 moléculas/100eV)

f= Factor de conversión de eV a rad (6.24×10^{13})

La fuente tenía una actividad de 1.01×10^{15} Bq (27228.25 Ci). La irradiación se llevó a cabo en la posición 6 del Gammabeam a temperatura ambiente, recibiendo la muestra, una razón de dosis de 82.7 Gy /min. La dosimetría fue realizada el 1 de diciembre de 2004.

Anexo 2

Extracción con Soxhlet

Para la obtención de los extractos polar y no polar se realizó una extracción con Soxhlet. Para ello se pesaron 10 g de canela en polvo de marca McCormick^{MR} sobre papel, enrollarlo y colocarlo en un cartucho de celulosa, tapar con un algodón (NO apretar el algodón contra la muestra) y colocar el cartucho en el extractor.

Conectar un matraz de bola al extractor y éste al refrigerante. Agregar dos cargas del disolvente a emplear (metanol, extracto polar y hexano, extracto no polar) por el refrigerante y calentar el matraz con parrilla a ebullición suave. Para verificar que todos los compuestos (polares o no polares) se han extraído por completo, dejar caer una gota de la descarga sobre papel filtro, al evaporarse el disolvente no debe dejar residuos.

Una vez terminada la extracción, quitar el cartucho con la muestra, seguir calentando hasta la casi total eliminación del disolvente recuperando antes que vuelva a descargar nuevamente. Quitar y secar el extracto a 75-80°C por 30 min.

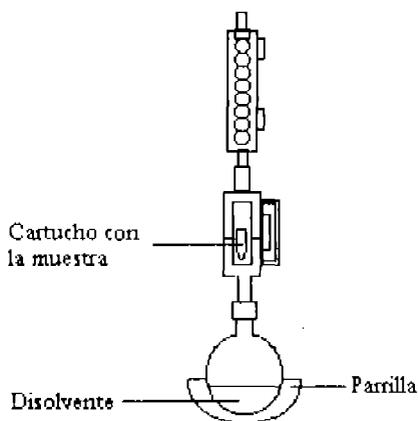


Fig. A2. Esquema de un equipo Soxhlet

Anexo 3

Solución estándar

Para la cuantificación de los radicales libres producidos en la canela después de ser irradiada a diferentes dosis y para la cinética de estabilidad de los productos de radiólisis, se preparó una disolución de 4 hidroxí-tempo a una concentración de $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$, empleando benceno como disolvente. El 4 hidroxí-tempo, es un compuesto que produce radicales libres estables por un tiempo largo, lo que permite que se puedan cuantificar.

La disolución fue analizada por resonancia paramagnética electrónica y el equipo reportó la cantidad de radicales libres presentes. Conociendo la cantidad de radicales libres en la disolución de concentración conocida de 4hidroxí-tempo, se realizó una extrapolación para la canela después de ser irradiada a diferentes dosis y para la cinética de radiólisis, lo que produjo los siguientes resultados:

Radicales libres producidos en la canela después de su irradiación a diferentes dosis

Diferentes dosis (kGy)	Intensidad relativa (u.a.)
Sin irradiar	0.844
2.5	3.86
5	5.24
7.5	6.26
10	7.83
15	11.6

Radicales libres producidos en la canela a 7.5 kGy después de varios días de su irradiación

Días	Intensidad relativa (u.a.)
1	8.87
2	4.99
3	3.73
4	3.35
8	2.34
15	1.52
290	0.66

Esta prueba sólo se realizó para el cinamaldehído y ácido cinámico, por ser componentes principales del aceite de la canela y quienes le confieren sus características organolépticas, el interés era que la canela al ser irradiada no se viera afectada y con ello tener un intervalo de dosis mínima y máxima para realizar las pruebas posteriores.

A4.3 Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica

Con el fin de detectar las muestras (cinamaldehído, ácido cinámico y canela en polvo) que han sido irradiadas se empleó la técnica de resonancia paramagnética electrónica RPE. Para lo cual se utilizó el espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica, el cual se encuentra en el laboratorio de RPE en el Instituto de Química-UNAM, Ciudad Universitaria, México D. F.

El equipo empleado fue un espectrómetro de cavidad cilíndrica, modelo JES-TE300 JEOL de onda continua en banda X. El programa utilizado fue ESPRIT-382 VO1.916 y la corrección del campo magnético se realizó con un estándar de Mn^{2+} , MgO dopado con Mn^{2+} . Los espectros se corrieron a una modulación de 1.6×0.1 mT, amplitud de 4×100 , 1.00 mW de potencia y cada corrida tenía una duración de 2 min.

Aproximadamente 20 mg de las muestras en polvo y 0.02 mL para las muestras en disolución, se colocaban en tubos de cuarzo de alta pureza y de diámetro adecuado al tamaño de la cavidad. La utilización de cuarzo es obligada ya que el vidrio normal contiene habitualmente iones Fe^{3+} en cantidad más que suficiente para ser detectados por los equipos dada la alta sensibilidad. Además el cuarzo tiene la ventaja de poseer una constante dieléctrica muy baja que evita la absorción de microondas vía campo eléctrico, con lo que mejora la sensibilidad del equipo.

A4.4 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)

Después de que al ácido cinámico en solución fue irradiado, se analizó por HPLC para determinar si por efecto de la radiación se habían formado compuestos lo suficientemente estables como para ser detectados por cromatografía de líquidos. El equipo empleado para dicho análisis fue un cromatógrafo de líquidos HPLC, Varian modelo 9010 y el detector fue de lámpara UV, Varian modelo 9050, cuyas condiciones fueron las siguientes:

Fase estacionaria: Columna C18

Fase móvil: Amortiguador de acetatos pH=4

Metanol/agua 80:20

Ambos en una proporción de 50:50

Flujo: 1 mL/min

Detector: UV a 254 nm

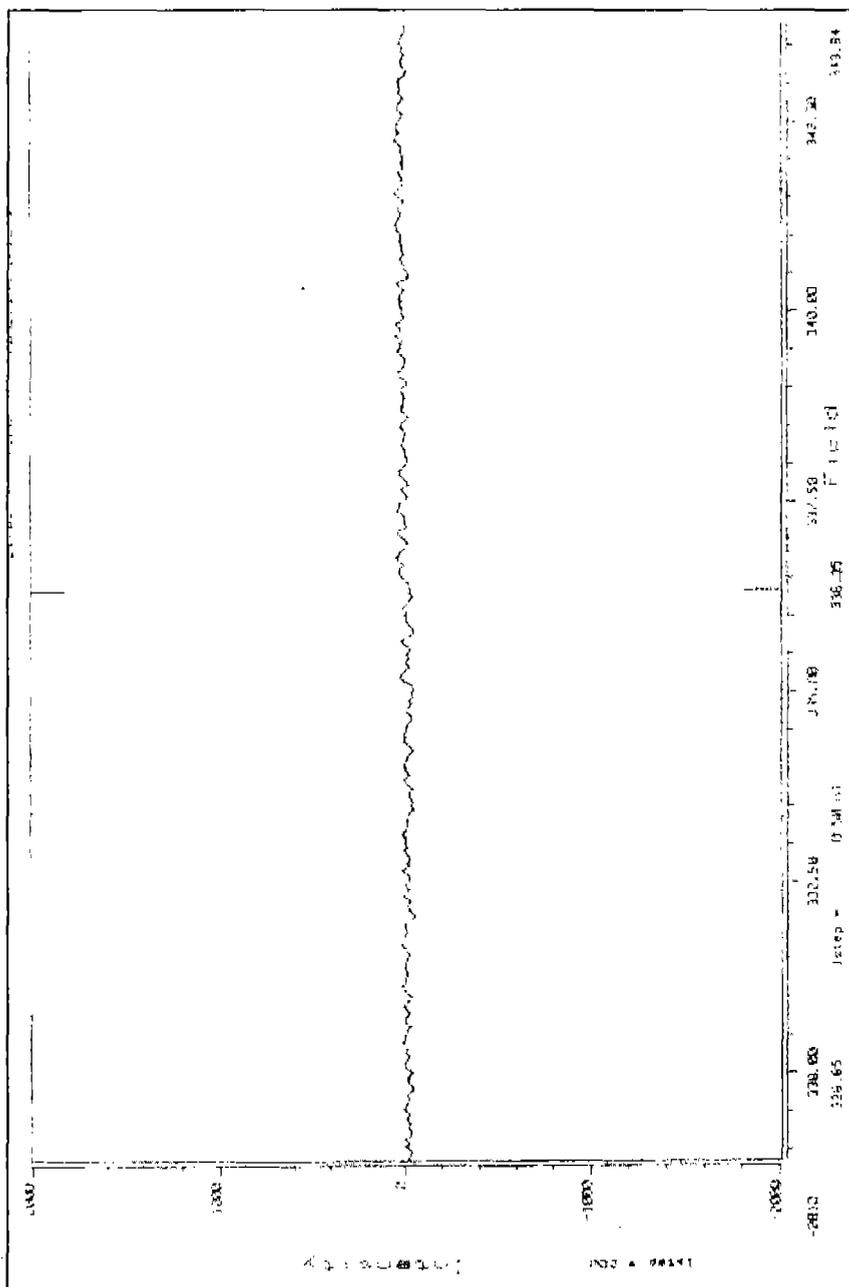
El tiempo de cada corrida es de 20 min

Anexo 5

Espectros de RPE

El presente anexo contiene los espectros de RPE de cada una de las muestras analizadas por esta técnica, así como una breve interpretación de cada uno de ellos.

Espectro	Análisis
A5.1	Ácido cinámico sin irradiar, no presenta señal que revele la presencia de radicales libres.
A5.2	Ácido cinámico irradiado 1 kGy, dosis mínima a la que fue irradiado el ácido no presenta señales correspondientes a radicales libres.
A5.3	Ácido cinámico irradiado 5kGy, dosis más alta a la que fue expuesto y no muestra presencia de radicales libres.
A5.4	Cinamaldehído sin irradiar, no presenta la existencia de radicales libres.
A5.5	Cinamaldehído irradiado 7.5 kGy, no presenta la existencia de radicales libres.
A5.6	Cinamaldehído irradiado 10 kGy, no presenta la existencia de radicales libres.
A5.7	Canela en polvo de origen comercial sin irradiar, muestra la presencia del ión metálico Fe^{3+} en la zona aproximada de 200 mT en un valor de $g= 4.1682$. Y en la zona entre 250-300 mT se observa otra señal correspondiente a una serie de radicales para los cuales no se establece su origen
A5.8	Canela en polvo irradiada 1 kGy, presencia de radicales libres producidos por la radiación en la zona de 336 mT, con un valor de $g=2.0044$
A5.9	Canela en polvo irradiada 2.5 kGy, aumento en la concentración de radiales producidos por la radiación en la zona de 336 mT, con un valor de $g=2.0046$.
A5.10	Canela en polvo irradiada 5 kGy, aumenta proporcionalmente la concentración de radicales con respecto a la dosis absorbida. En la zona de 336 mT, con un valor de $g=2.0045$
A5.11	Canela en polvo irradiada 7.5 kGy, incrementa la señal que revela la presencia de radicales libres en la zona de 336 mT y con un valor de $g=2.0043$
A5.12	Canela en polvo irradiada 10 kGy, Continúa el aumento de la concentración de radicales en la zona de 336 mT con un valor de $g=2.0046$
A5.13	Canela en polvo irradiada 15 kGy, es el mayor incremento en la concentración de radicales libres en la zona de 336 mT con un valor $g=2.0046$



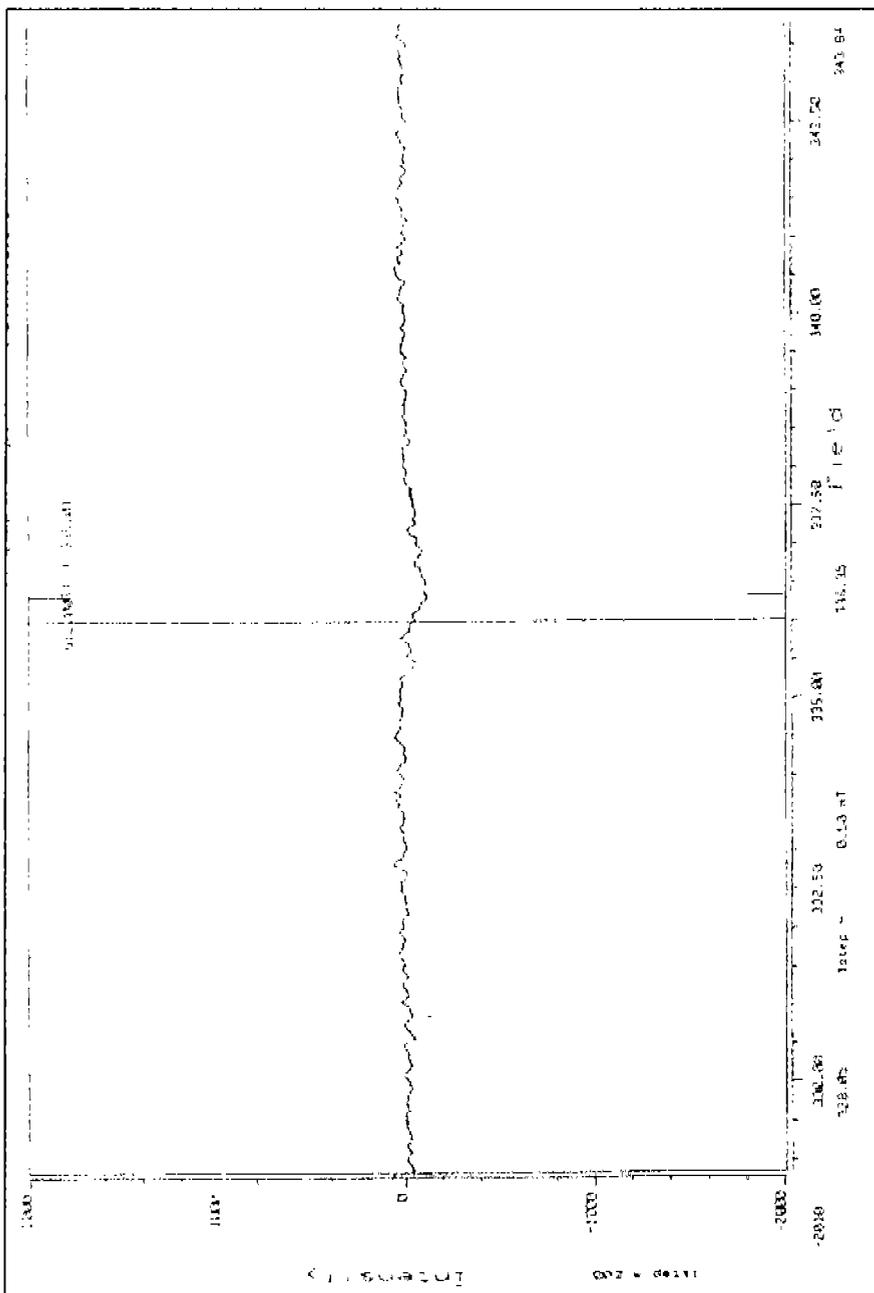


Figura A5.2. Ácido cinámico irradiado D=2.5 kGy

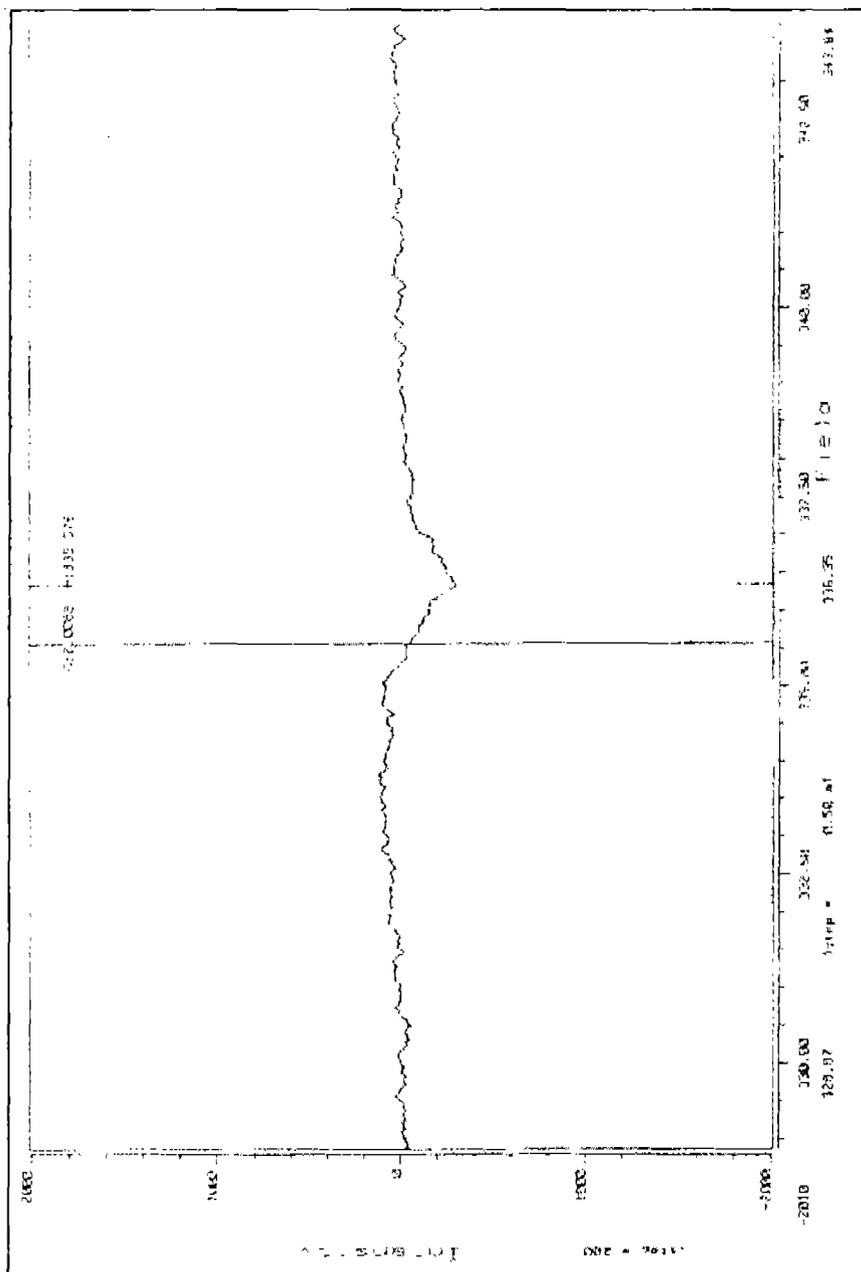


Figura A5.3. Ácido cinámico irradiado D=5 kGy

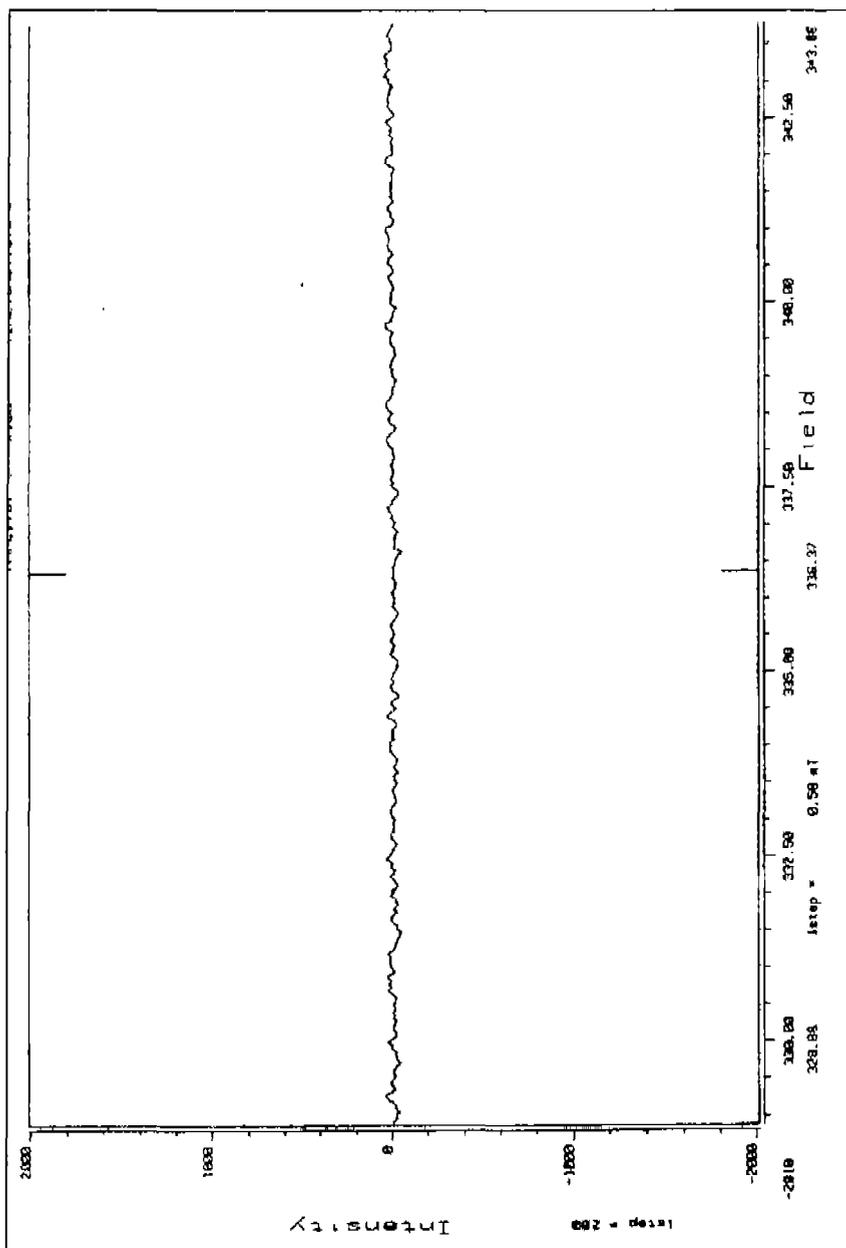


Figura A5.6. Cinamaldehído 10 kGy

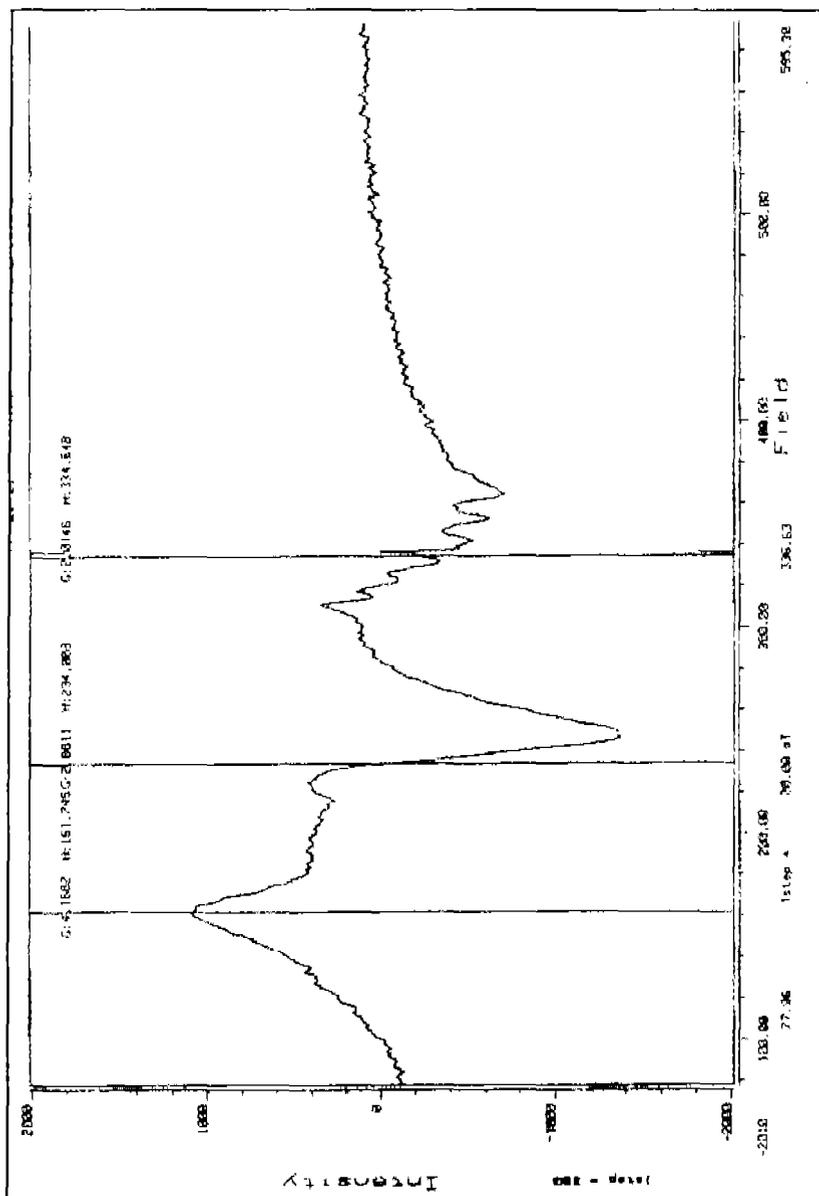


Figura A5.7. Canela sin irradiar comercial

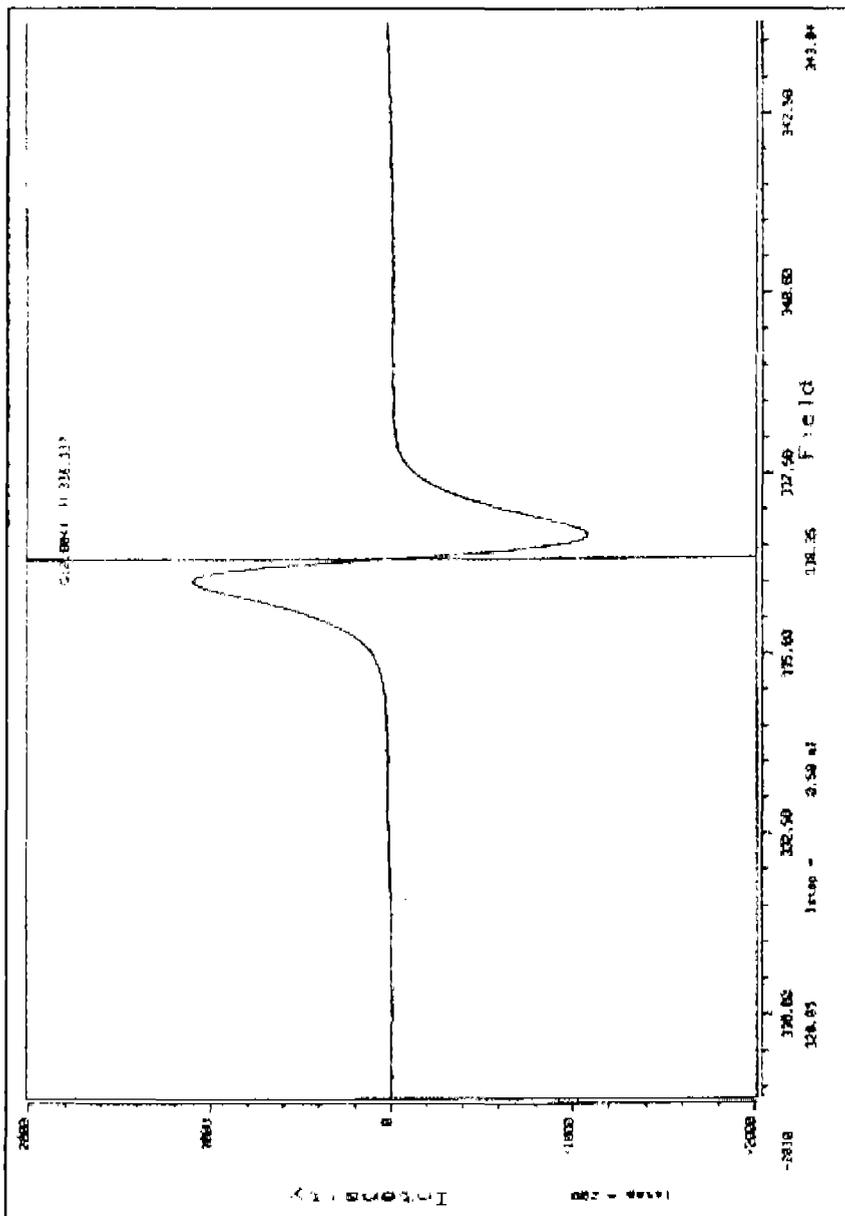


Figura A5.8. Canela 1 kGy

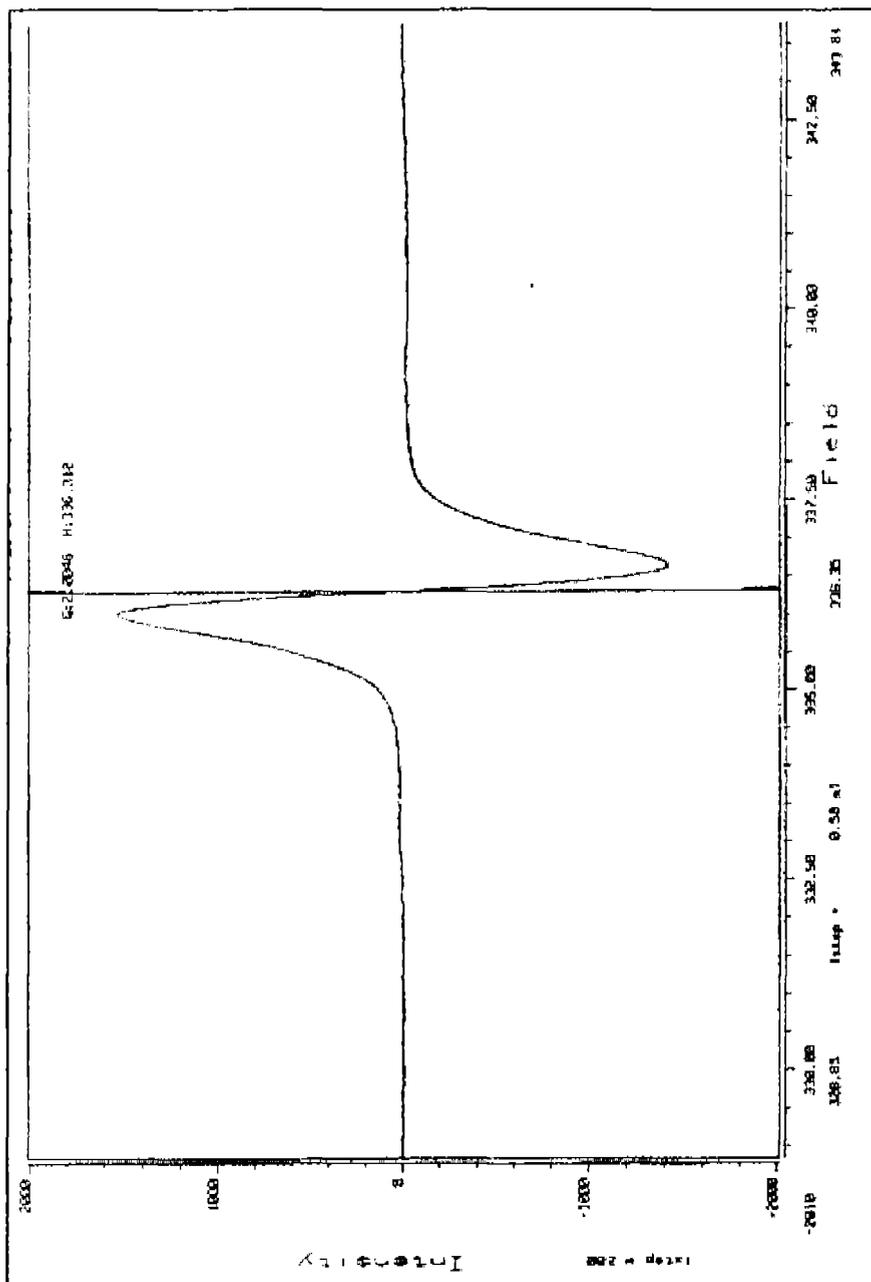


Figura A5.9. Canela 2.5 kGy

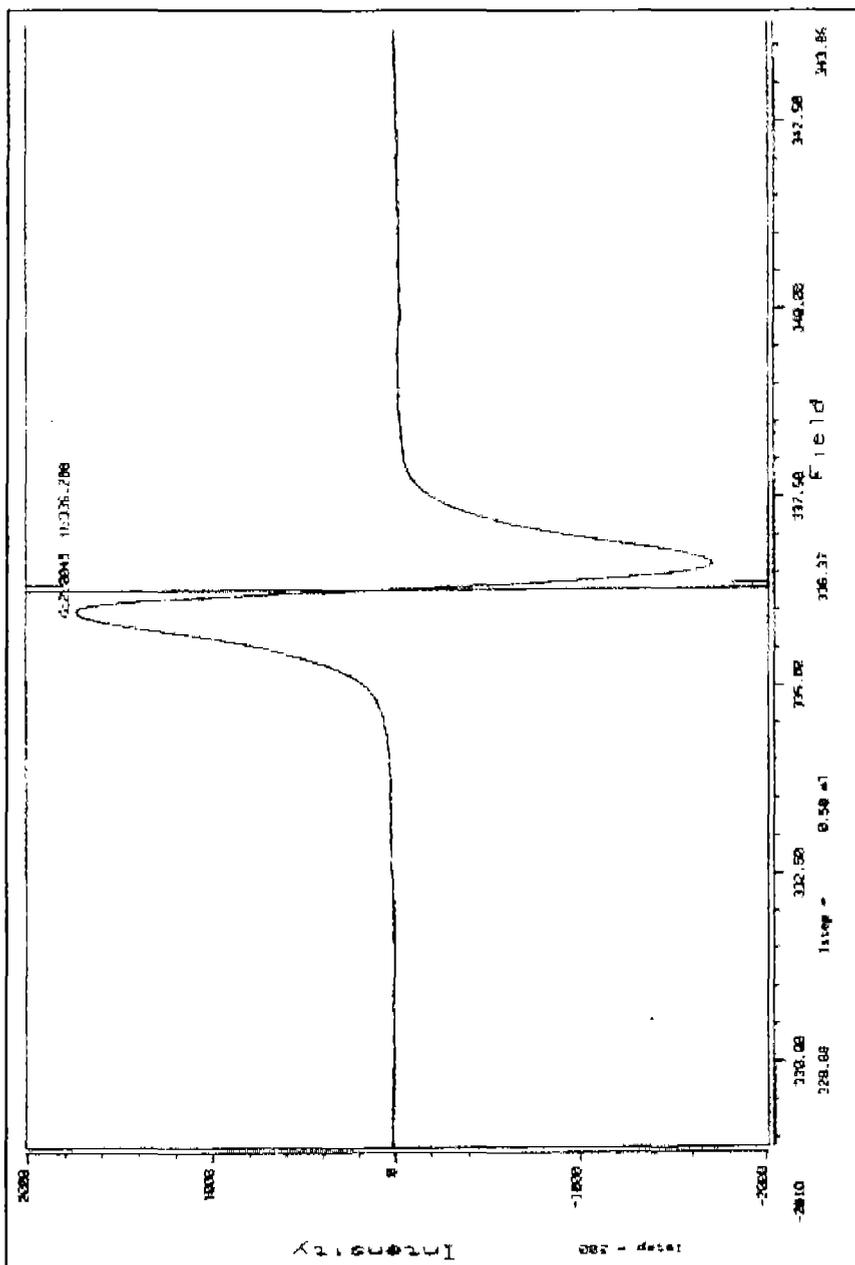


Figura A5.10. Canela 5 kGy

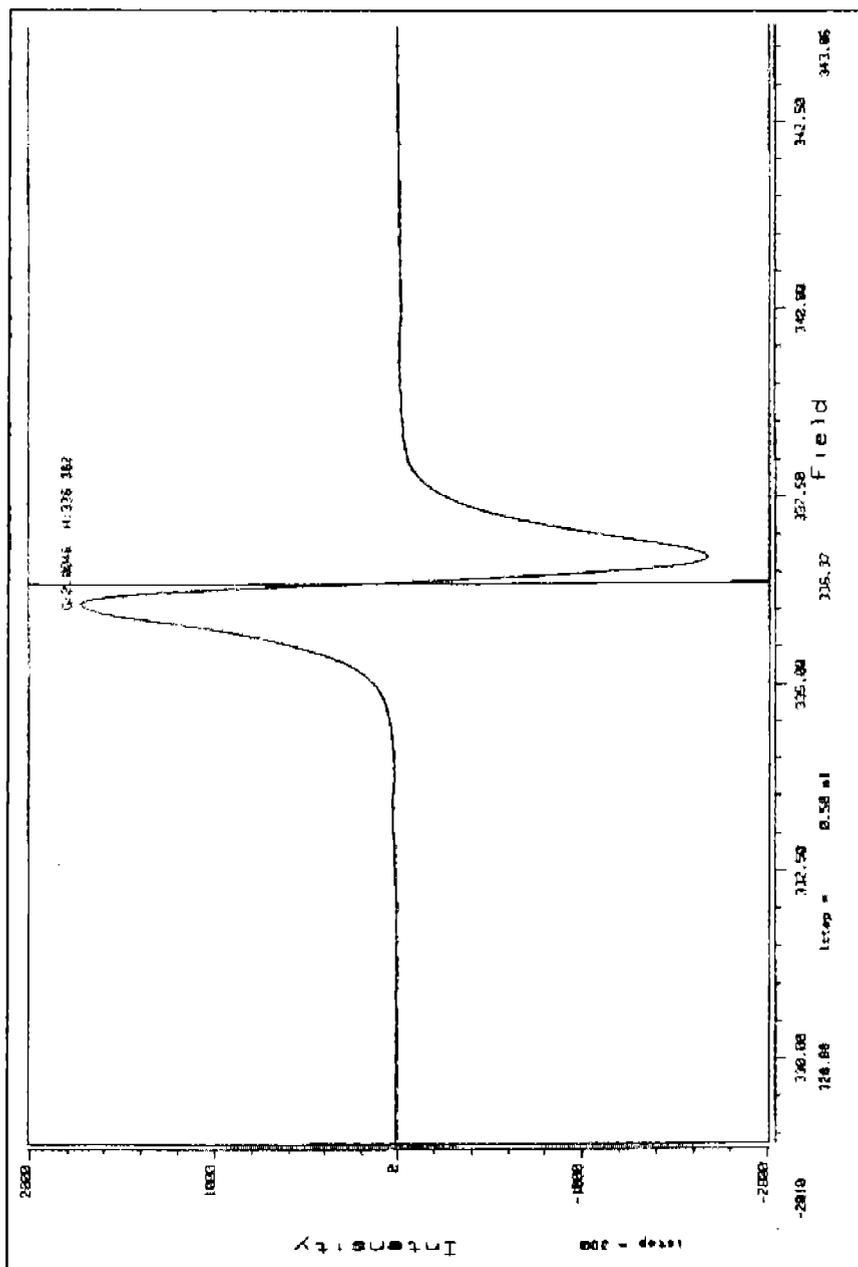


Figura A5.12. Canela 10 kGy

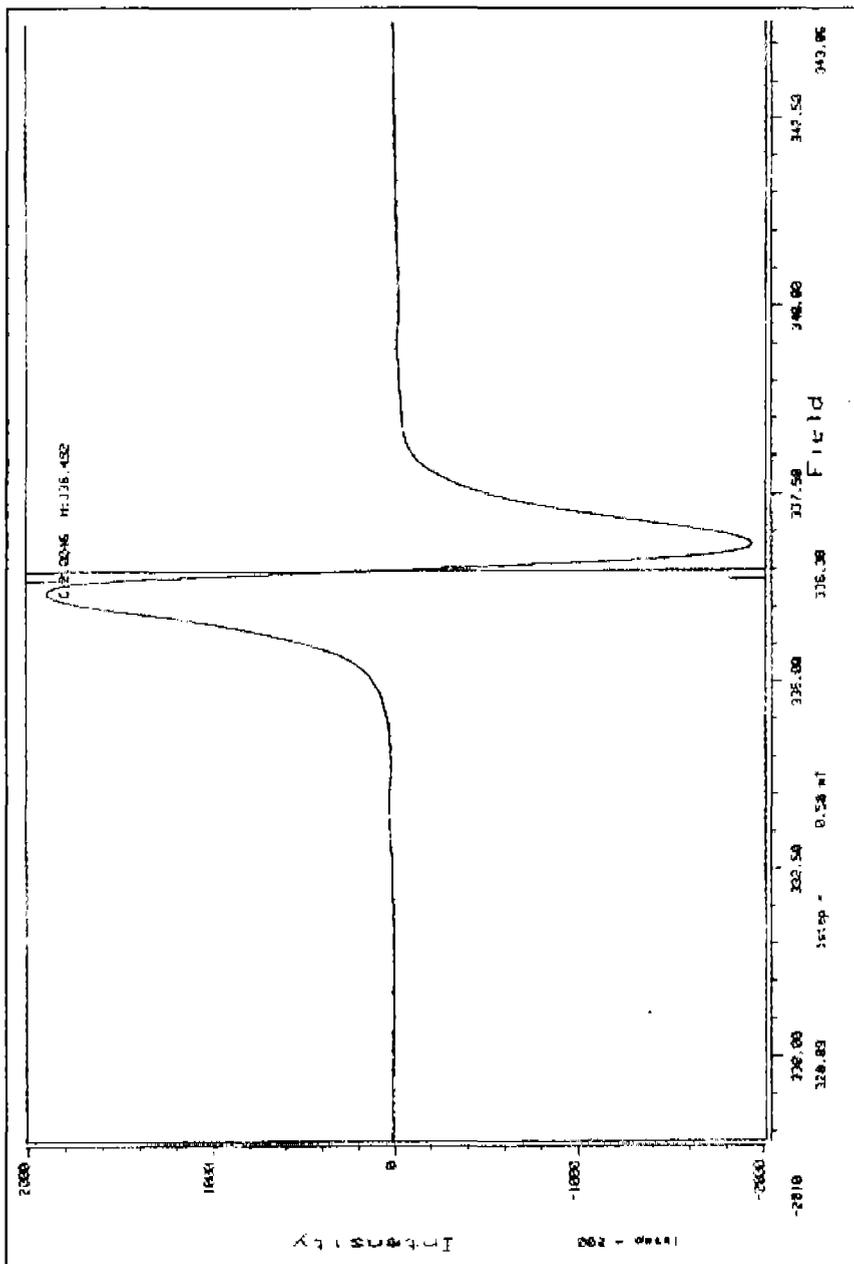


Figura A5.13. Canela 15 kGy

Anexo 6

Constancias de participación en congresos

Los resultados de este trabajo de investigación han sido presentados en los siguientes congresos:

- 1) XI Congreso Mexicano de Química, organizado por la sociedad Química de México, del 25 al 29 de septiembre de 2005 en la ciudad de Morelia, Michoacán.
- 2) International Meeting Radiation Processing, IMRP. 26 de Febrero-3 de Marzo de 2006, en la ciudad e Hilton Kuala Lumpur Malasya.



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

Extiende la presente
CONSTANCIA

A los Autores: Q.A. SANDRA GUZMÁN-AGUIRRE, DR. EPIFANIO CRUZ-ZARAGCZA, DRA. ALICIA NEGRÓN-MENDOZA

Del trabajo intitulado: EFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA EN LA CANELA (*Cinnamomum zeylanicum* N) Y CINAMALDEHÍDO POR RPE

que presentaron en el marco de las actividades científicas del

XL CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

Celebrado en Morelia, Michoacán
Septiembre 25 - 29, 2005

Dr. Guillermo Delgado Lamas
Presidente Nacional Electo-SQM
Presidente de Congresos

Dr. Juan Diego Hernández Hernández
Coordinador Científico

Presidente de Sesión

APPLICATION OF EPR FOR THE DETECTION OF IRRADIATED
CINNAMON

S. Guzmán and A. Negrón-Mendoza

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
A.P. 70-543, C.U. 04510, México, D.F. México.

E-mail: negron@nucleares.unam.mx

ABSTRACT

The treatment of food by gamma radiation is accepted in many countries as inexpensive, clean and effective method for extending shelf-life, reducing the incidence of food-borne diseases. In view of the growing interest in this technology from the food industries, a reliable method for the detection of irradiated foods has become imperative in order to ensure proper doses, and to enforce legal controls. EPR is one of the techniques being investigated as reliable and simple method of irradiated food.

In this paper we analyzed the technique of EPR for the detection of free radicals formed from the irradiation of grown cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*). The EPR signals were recorded after an exposure to γ -rays (doses 1-10 kGy). The signals are stable, intense; they increased with the dose and could be used for the detection of irradiated cinnamon. The kinetics decay analysis for disappearing of the signal was made with a sample irradiated at 7.5 kGy.

Bibliografía

Agúndez-Arrizu, Z., Fernández-Ramírez, M. V., Arce-Corrales, M. E., Cruz-Zaragoza, E., Meléndez, R., Chernov, V., Barboza-Flores, M. 2006. Gamma radiation effects on commercial Mexican bread making wheat flour. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. No. 245. pp. 455-458. .

Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos. 2000. Sección II Productos del Reino Vegetal. Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática. p 46.

Berlitz, H. D. 1997. *Química de los Alimentos*. Ed. Acribia. Zaragoza, España.

Bortolin, E., Bustos-Griffin, E., Cruz-Zaragoza, E., De Coste, V. & Onori, S. 2005. Electrón paramagnético resonancia detection of Mexican irradiated spices. *International Journal of Food Science and Technology*. Vol. 40. pp. 1-8.

Calderón, T. 1992. *Irradiación de alimentos*. Ed. Mc Graw Hill. Madrid, España.

Calderon, T., Correcher, V., Millan, A., Benitez, P., Rendell, P., Larson, H., Townsend, P. and Word, V. 1995. New data on thermoluminescence of inorganic dust from herbs and spices. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 28. 415.

Calucci, L., Pinzino, C., Zandomenighi, M., Capocchi, A., Ghiringhelli, S., Saviozzi, F., Tosi, S. and Galeschi, L. 2003. Effects of γ -radiation on the free radical antioxidant contents in nine aromatic herbs and spices. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. Vol 53. pp 927-934.

Cruz-Zaragoza E, en: M. Ramos-Lara (Ed), *Experiencia mexicana en aceleradores de partículas*. Ciencia y Tecnología en la historia de México. Siglo XXI editores. Mexico D. F., Buenos Aires, Argentina pp. 217-241.

Delincée, H. & Christianc. S. 2002. Improvement of the ESR detection of irradiated food containing cellulose employing a simple extraction method. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 63. pp. 437-441.

Delincée, H. 1998. Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends in Food Science & Technology*. Vol. 9. pp. 73-82.

Draganic G. & Draganic, Z. 1971. *The radiation chemistry of water*. Ed. Academic Press. Inc.

Editorial. 2005. Four decades in food irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* Vol 73. pp 346-347.

Elias, P. & Cohen, A. 1977. *Radiation chemistry of major food components*. Elsevier Scientific Publishing Company. pp. 5-19

- Farkas, J. 1988. Irradiation of dry of food ingredients. Florida, USA. Ed. GRC. Press. pp. 25-37.
- Fennema, O. 1999. Química de los alimentos. Acribia. Zaragoza, España.
- Gastélum, S., Osuna, I., Meléndez, R., Cruz-Zaragoza, E. Chernov, V., Calderón, T., Barboza-Flores, M. 2002. Application of thermoluminescence method for the detection of irradiated spices. Radiation Protection Dosimetry. Vol. 101. pp137-140.
- Guevara, M. 2000. La lucha por la conservación de alimentos. Periódico La Jornada, suplemento "Lunes en la ciencia".
- Haire, L., Chen, G., Janzen, E., Fraser, L. & Lynch, J. 1997. Identification of irradiated foodstuffs: a review of the recent literature. Food Research International. Vol. 30, pp. 249-264.
- Hsiao, W., Hsiao, C., Fong, C., I, L. and Po, H. 2006. Effect of gamma irradiation on microbial decontamination, and chemical and sensory characteristic of lyceum fruit. Radiat. Phys. Chem. Vol 75. pp 596-603.
- Juárez-Calderón, J. 2005. El sulfato ferroso amoniacal sólido como dosímetro para procesos a bajas temperaturas y altas dosis de radiación gamma. Tesis de Maestría. Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. México D.F.
- Kirk. 1994. Análisis químico de los alimentos de Pearson. Ed. CECSA.
- Kitazuru, E. R., Moreira, A., Mancini-Filho, J., Delincée, H., Villavicencio A. 2004. Effects of radiation on natural antioxidants of cinnamon (cinnamon zeylanicum N). Radiat. Phys. Chem. Vol 71. pp 37-39
- Kitis, G., Cruz-Zaragoza, E., Furetta, C. 2005. Thermoluminescence properties of chile Guajillo (páprika) Mexicano. Applied Radiation and Isótopes. No. 63. pp. 247-254.
- Korkmaz, M., & Plat, M. 2001. Radical kinetics and characterization of the free radicals in gamma irradiated red pepper. Radiat. Phys. Chem. Vol 62. pp 411-421.
- Loaharanu, P. 2001. Creciente demanda de alimentos inocuos, la tecnología de las radiaciones constituye una respuesta oportuna. Boletín informativa de la Organización Internacional de los Estados Americanos (OIEA). Vol. 43. Tomo 2. pp. 37-42.
- Milan S., Rácova, J., Polovka, M. and Bezová, V. 2006. Effect of γ -radiation on antioxidant activity of black pepper (*piper nigrum L.*) Food Chemistry. Vol 97. pp 696-704.
- Minck, F. 1990. An historical review of food irradiation. Ed. Johnston, M. H. Stevenson, Royal Soc. Of Chemistry.
- Mollins, R. 2001. Food rradiation principles and aplicaciones. USA. Ed. Wiley Interscience. pp. 291-299.

- Navarrete, J. & Cabrera, L. 1993. Introducción al estudio de los radioisótopos. México. Ed. UNAM. México D.F.
- Norma General del Codex para los Alimentos Irradiados. CODEES STAN 106-1983, Rev. 1-2003
- Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993. Bienes y Servicios. Irradiación de alimentos. Dosis Permitidas en alimentos, Materias Primas y Aditivos Alimentarios.
- Polovka, M., Bresová, V., Stasko, A., Mazúr, M., Suhaj, M., Simko, F. 2006. EPR investigations of gamma-irradiated ground black pepper. *Radiat. Phys. Chem.* Vol 75. pp 309-321.
- Potter, N., 1973. La ciencia de los alimentos. Centro Regional de Ayuda Técnica. México D. F., México. pp. 323-348.
- Ramos-Lara, Ma. Paz. 2004. Experiencia mexicana en aceleradores de partículas. Ciencia y Tecnología en la historia de México. Siglo XXI editores. Mexico D. F., Buenos Aires, Argentina pp. 217-241.
- Soriani, R., Satomi, L., Pinto, T., 2005. Effects of ionizing radiation in ginkgo and guarana. *Radiat. Phys. Chem.* Vol 73. pp 239-242.
- Stachowicz, W., Burlinska, G. & Michalik, J. 1998. EPR Detection of foods preserved with ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.* Vol 52. Nos 1 6. pp 157-160.
- Topuz, A., Ozdemir, F. 2004. Influences of gamma irradiation and storage on the capsaicinoids of sun-dried and dehydrated paprika. *Food Chemistry.* Vol. 86. pp. 509-515.
- Vidal-Gancedo, J., 2004. Aspectos Teóricos de la Resonancia Paramagnética Electrónica. Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Barcelona, España.
- Villavicencio, A., Manzini, J. & Delinceé, H. 1998. Application of different techniques to identify the effect of irradiation on brazilian beans after six months storage. *Radiat. Phys. Chem.* Vol 52. pp 161-166.
- Wen, H., Chung, H., Chou, F., Lin, I., Hsieh, P. 2006. Effect of gamma irradiation on microbial decontamination, and chemical and sensory characteristic of lycium fruit. *Radiat. Phys. Chem.* Vol 75. pp 596-603.
- Woods, R. & Pikaev, A., 1994. Applied radiation chemistry: Radiation processing. USA. Ed. John Wiley & sons.
- Yordanov, N. & Gancheva, V., 2000. A new approach for extension of the identification period of irradiated cellulose-containing foodstuffs by EPR. *Applied Radiation and Isotopes* Vol. 52. pp.195-198.
- Yordanov, N. & Aleksieva, K. 2004. X- and Q-band EPR studies on fine powders of irradiated plants. New approach for detection of their radiation history by using Q-band EPR spectrometry. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 69. pp. 59-64.