



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***DETECCIÓN POR LUMINISCENCIA ESTIMULADA
TÉRMICA Y ÓPTICAMENTE DE ESPECIAS (ORÉGANO
Y PIMIENTA NEGRA) IRRADIADAS CON ^{60}Co***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

ANDREA ESTEFANÍA, MEJÍA VITAL



CIUDAD DE MÉXICO

2018



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO

VOCAL: Profesora: SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SECRETARIO: Profesor: EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

1er. SUPLENTE: Profesora: ESMERALDA PAZ LEMUS

2° SUPLENTE: Profesor: JORGE GUTIERREZ FLORES

**ESTA TESIS SE DESARROLLÓ EN EL LABORATORIO DE LUMINISCENCIA Y DOSIMETRÍA EN LA
UNIDAD DE IRRADIACIÓN Y SEGURIDAD RADIOLÓGICA
DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

SUSTENTANTE:

ANDREA ESTEFANÍA MEJÍA VITAL

ÍNDICE	Pág.
RESUMEN	
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1-11
1.1 Importancia económica y aceptación de la irradiación de los alimentos.....	1
1.2 Legislación de alimentos irradiados.....	5
1.3 Referente a los métodos de detección de alimentos irradiados.....	7
1.4 Justificación del estudio.....	10
1.5 Objetivos.....	11
1.6 Hipótesis.....	11
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	12-51
2.1 Radiación.....	12
2.1.1 Radiaciones no ionizantes.....	13
2.1.2 Radiaciones ionizantes.....	13
2.2 Irradiadores Gamma.....	16
2.2.1 Gammacell-200.....	16
2.2.2 Gammabeam 651 PT.....	17
2.3 Generalidades del orégano (<i>Lippia graveolens</i>).....	18
2.3.1 Características de la planta.....	18
2.3.2 Usos y aplicaciones.....	19
2.3.3 Países productores.....	21
2.3.4 Producción nacional.....	21
2.4 Generalidades de la pimienta negra (<i>Piper nigrum L.</i>).....	22
2.4.1 Características de la planta.....	22
2.4.2 Usos y aplicaciones.....	23
2.4.3 Países productores.....	24
2.4.4 Producción nacional.....	25
2.5 Inocuidad de orégano y de pimienta negra	26
2.6 Cambios fisicoquímicos de orégano y de pimienta negra expuestos a radiación ionizante.....	28
2.7 Ventajas e inconvenientes de la irradiación de alimentos.....	29

2.8 Legislación y normatividad de los alimentos irradiados.....	31
2.8.1 Procesos de control.....	31
2.8.2 Etiquetado.....	32
2.9 Métodos de detección para alimentos irradiados.....	34
2.10 Luminiscencia.....	34
2.10.1 Teoría de bandas.....	35
2.10.2 Luminiscencia fotoestimulada (PSL).....	37
2.10.3 Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL).....	39
2.10.4 Termoluminiscencia (TL).....	40
2.11 Minerales naturales separados de especias.....	42
2.11.1 Cuarzo.....	43
2.11.2 Feldespato.....	44
2.11.3 Carbonato.....	44
2.12 Caracterización de poliminerales.....	45
2.12.1 Difracción de rayos X (DRX).....	45
2.12.1.1 Método del polvo policristalino.....	47
2.12.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	48
2.12.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	49
2.12.3.1 Principios de análisis por EDS.....	50
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	52-60
3.1 Preparación de muestras de orégano y de pimienta negra medidas en el equipo de PSL.....	53
3.1.1 Detección del límite positivo para alimentos irradiados.....	53
3.1.2 Reproducibilidad de señales de PSL.....	53
3.1.3 Decaimiento de la señal de PSL en orégano y en pimienta negra.....	54
3.2 Obtención de poliminerales de orégano y de pimienta negra medidos por OSL y por TL.....	54
3.3 Medidas de OSL de los poliminerales de orégano y de pimienta negra.....	54
3.3.1 Muestras irradiadas (15Gy-10kGy) iluminadas con luz azul y roja.....	55

3.3.2 Estimulación de luz azul y verde de especias irradiadas (0.5-50Gy)...	55
3.3.3 Señales de OSL con luz infrarroja de poliminerales irradiados (0.5-50 Gy).....	56
3.3.4 Decaimiento de la señal de OSL	57
3.3.5 Dependencia del tiempo de borrado en la señal de OSL.....	57
3.3.6 Reproducibilidad de OSL de poliminerales con estimulación de luz azul.....	57
3.4 Medidas termoluminiscentes de los poliminerales de pimienta negra y de orégano.....	58
3.4.1 Detección del límite mínimo positivo.....	58
3.4.2 Decaimiento de la señal de TL de los poliminerales.....	59
3.4.3 Blanqueo térmico.....	59
3.4.4 Reproducibilidad.....	59
3.4.5 Caracterización de poliminerales.....	59
3.5 Tratamiento de residuos.....	60
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....	61-139
4.1 Rendimiento de poliminerales.....	61
4.2 Caracterización de poliminerales (SEM, DRX y EDS).....	62
4.3 Señales de luminiscencia fotoestimulada de orégano y de pimienta negra.....	71
4.3.1 Dosis respuesta y límites de detección PSL.....	72
4.3.2 Desvanecimiento de la señal con segundas medidas de fotones.....	74
4.3.3 Decaimiento de la señal después de 62 días.....	75
4.3.4 Efecto del tiempo de almacenamiento en las señales después de 12 meses	79
4.3.5 Reproducibilidad de señales de PSL.....	83
4.4 Señales de OSL para poliminerales separados de orégano y de pimienta negra.....	84
4.4.1 Medidas OSL con luz azul (455 nm): Dosis-respuesta y límites	

de detección.....	85
4.4.2 Señales de OSL con luz verde (530 nm).....	89
4.4.3 Medidas de OSL con luz roja (612 nm).....	90
4.4.4 Estimulación con luz infrarroja (850 nm).....	93
4.4.5 Comparación de señales entre luz de distintas longitudes	
de onda.....	96
4.4.6 Efecto de tiempo de borrado del tratamiento térmico en las señales	
OSL.....	99
4.4.7 Reproducibilidad de señales de OSL.....	101
4.4.8 Decaimiento de la señal de OSL de poliminerales.....	104
4.5 Medidas de termoluminiscencia (TL) en poliminerales.....	107
4.5.1 Curvas de brillo de fondos en poliminerales.....	108
4.5.2 Dosis respuesta termoluminiscente.....	109
4.5.3 Límite de detección termoluminiscente.....	118
4.5.4 Blanqueo térmico.....	122
4.5.5 Decaimiento o fading de la señal TL.....	132
4.5.6 Reproducibilidad de señales termoluminiscentes.....	136
CONCLUSIONES.....	140
BIBLIOGRAFÍA.....	145
APÉNDICE DE LOS CÁLCULOS DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E) Y	
DE FACTOR DE FRECUENCIA (s).....	157

RESUMEN

En este trabajo se presenta el análisis de las propiedades de luminiscencia fotoestimulada (PSL), ópticamente estimulada (OSL) y de luminiscencia térmicamente estimulada (TL) de orégano y de pimienta negra. Para este estudio, se separaron los poliminerales de la fracción orgánica mediante decantación de una mezcla de etanol/agua, la cual permitió separar las fracciones por diferencia de densidades. El tamaño de partícula de los poliminerales fue $<149 \mu\text{m}$ y se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (DRX). El feldespato y la cianita son los minerales mayoritarios en el orégano, de acuerdo con su caracterización y con sus emisiones de PSL y de OSL, el componente mayoritario de la pimienta no se logró determinar. Sin embargo, otro mineral presente en la pimienta negra y en el orégano fue el cuarzo porque proporcionó señales de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) y de luz verde (530 nm), además de presentarse en sus difractogramas. Las muestras se irradiaron con gammas de ^{60}Co , la señal de OSL con luz verde de los poliminerales de pimienta negra y de orégano presentó curvas de decaimiento de baja intensidad a dosis de 0.5 a 20 Gy. Ambas especias presentaron señales de OSL de mayor intensidad con luz infrarroja (850 nm), en comparación con luz azul (455 nm), verde (530 nm), y roja (612 nm). La luz infrarroja fue la única que tuvo una tendencia lineal en el intervalo analizado (0.5-50 Gy). Durante el borrado óptico con luz de OSL en las muestras, previo a la irradiación, las señales de OSL disminuyeron al aumentar las dosis gamma desde 15Gy hasta 10 kGy y se observó la etapa de saturación de la respuesta. Se encontró que un borrado térmico de las muestras antes de irradiarlas, es mejor que un borrado óptico. Es decir, el borrado óptico desactiva el mecanismo o trampas que son relevantes para aumentar la respuesta OSL de las muestras conforme crecen las dosis de radiación. Mientras que el borrado térmico adecuado ayuda muy bien a detectar especias irradiadas. Por el método de PSL, los límites de detección encontrados fueron 600 Gy para la pimienta negra y 1500 Gy para el orégano en un intervalo de irradiación de 300 Gy a 10 kGy. Por el método TL, los límites de detección fueron 100 y 200 Gy para pimienta negra y para orégano, respectivamente, al irradiarse de 0.5 Gy a 10 kGy. Los principales picos termoluminiscentes en las curvas de brillo de orégano y de pimienta negra se encuentran en temperatura de 110 °C que se asocian a presencia de cuarzo y en 100 °C asociados con presencia de feldespato en las muestras.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La irradiación de alimentos es un método físico de conservación comparable con la pasteurización, enlatado o congelación. El proceso de irradiación gamma se recomendó por el Grupo Consultivo Internacional para la irradiación de alimentos, integrado por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, la OMS y el OIEA. El mismo grupo afirma que el proceso de irradiación gamma es la técnica de esterilización más estudiada y que las pruebas practicadas por laboratorios independientes, en todos los casos, muestran que los alimentos irradiados no se vuelven radiactivos, ni generan residuos químicos tóxicos a la salud.

1.1 Importancia económica y aceptación de la irradiación de los alimentos

En general, sobre las pérdidas económicas, se estima que durante la producción se pierde hasta 50% de los alimentos perecederos (como productos del mar, las frutas, las hortalizas, la carne y las aves) a causa de diversos agentes dañinos antes de llegar al consumidor. Por ejemplo, en los países de Asia las pérdidas tras la recolección se calculan en 30% para los granos, 20% a 40% para las frutas y las hortalizas, y hasta 50% para el pescado. En África, se calcula conservadoramente que se pierde al menos 20% de la producción total de alimentos recolectados. En México la pérdida de alimentos se estima en 30% de su producción causada principalmente por roedores, pestes, manipulación inadecuada, falta de tecnología para preservar y esterilizar alimentos, la radiación evita usar gases cancerígenos como el bromuro de metilo y el óxido de etileno que además dañan a la capa de ozono. La Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos calculó que en los países en desarrollo las pérdidas mínimas de alimentos recolectados ascendían a más de 100 millones de toneladas, por un monto que en 1985 sobrepasaba 10 000 millones de dólares. Gran parte de esas pérdidas se atribuyen a la infestación por insectos.

Los centros para el control y la prevención de enfermedades estiman que 76 millones de casos de enfermedad, 325,000 hospitalizaciones y 5,000 muertes ocurren cada año debido a las enfermedades alimentarias. La irradiación proporciona protección contra enfermedades alimentarias que no se pueden obtener por otros medios. Destruye 99.9% de *E.coli* O157:H7, *Salmonella*, *Campylobacter*, *Listeria* y otras bacterias nocivas que pueden presentarse en alimentos crudos.

En comparación con los métodos químicos de preservación, la irradiación con gammas es cada vez más favorable, y exigida por los industriales por las ventajas económicas que les representa. Las pruebas de viabilidad realizadas por diversos centros de investigación, tanto nacionales como internacionales, demuestran que actualmente las técnicas de irradiación son más seguras que los métodos químicos y además son ideales para preservar alimentos. Existen muchas razones por las cuales tienen interés en el proceso diversos gobiernos realmente preocupados por las grandes pérdidas de alimentos. Las pérdidas se deben a la infestación, contaminación y descomposición de los mismos, la incesante batalla contra las enfermedades transmitidas por los alimentos y el aumento del comercio internacional de productos alimenticios, en conformidad con normas de exportación estrictas en materia de calidad y de cuarentena. La irradiación de alimentos ha demostrado tener beneficios prácticos cuando se ha integrado en un sistema establecido de manipulación y distribución fiable de alimentos desde hace varios años.

Brevemente se señala la historia de la irradiación de los alimentos, la cual inicia desde la primera patente británica de 1905 para irradiar con Radio a cereales y a derivados. En 1929 la irradiación de hojas de tabaco con rayos X por la American Tobacco Co., y en 1943 se muestra que es posible usar rayos X para preservar la carne de vaca. Tres años más tarde se propone usar electrones acelerados, es decir, un acelerador. En la década de 1950-1960 tanto la Unión Soviética como Estados Unidos de América habían iniciado investigaciones sobre irradiación de alimentos para preservar papa, cereales y carne, tendientes a alimentar a sus ejércitos, población y cosmonautas. Se construyeron los primeros irradiadores

gamma de ^{60}Co y también de ^{137}Cs instalados en países desarrollados, mientras que en América sólo Brasil, México, y Chile se incorporaron entre 1983-1985 al instalar un irradiador gamma comercial. Sin embargo, la falta de impulso a la tecnología en la producción y la preservación de alimentos dejaron a México muy estancado en esta importante área de desarrollo tecnológico.

En 1958-1959 el primer centro de irradiación de alimentos (especias) tuvo licencia en la República Federal de Alemania. En 1976, por la importancia y creciente demanda de preservar y sanitizar alimentos, la FAO, la IAEA y la OMS formaron un Comité Mixto de Expertos que analizó resultados de 30 años de investigación y concluyeron que la papa, el trigo, la papaya, las fresas y los pollos irradiados no constituyen riesgos para la salud. Cabe mencionar que la UNAM participó en irradiaciones de algunos frutos con un irradiador Gammacell-200 de ^{60}Co existente en el ICN UNAM que se usa todavía para irradiar muestras.

En 1983, la Comisión del *Codex Alimentarius* del Programa Conjunto sobre Normas Alimentarias de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) aprobó una norma de carácter mundial sobre la irradiación de alimentos (incluidas las especias y condimentos) que brinda garantías a los gobiernos y a los consumidores respecto de la inocuidad y la eficacia de esta tecnología. Por lo cual se aceptaron las conclusiones elaboradas por el Comité Mixto de Expertos. En 1986 el gobierno mexicano instaló el único irradiador comercial JS6500 en operación en el Centro Nuclear (ININ) de Salazar Estado de México que fue acotado en su capacidad comercial.

En vista de la creciente demanda de alimentos sanitizados, el OIEA elaboró un plan de acción para utilizar la irradiación de alimentos en los países en desarrollo. El plan se elaboró en respuesta a una sugerencia formulada en 1992 por el Embajador de la India. Una propuesta de proyecto detallada para introducir la irradiación de alimentos a escala comercial en los países en desarrollo mediante los canales de cooperación técnica apropiados, y en colaboración con otras organizaciones de las Naciones Unidas, entre ellas, la FAO, la OMS y el Centro de Comercio Internacional. La propuesta se aprobó por la Junta de Gobernadores del OIEA y posteriormente

se respaldó por la Conferencia General del Organismo celebrada en septiembre de 1993. Mientras que en México se derogó la única norma que existía sobre la irradiación de alimentos, nuevamente la oportunidad tecnológica de desarrollo se dejó pasar.

La aplicación de irradiaciones para garantizar la calidad higiénica de las especias aumentó notablemente en los últimos años, de 10 000 toneladas antes de 1990 a más de 20 000 en 1993. La mayor parte de la irradiación comercial de especias y de aderezos para hortalizas se realiza tanto en países adelantados como en países bajos (Francia, Bélgica, Estados Unidos y Sudáfrica).

En 1997, la Organización Mundial de la Salud (OMS) avaló nuevamente el uso de la irradiación de alimentos, en concordancia con la FDA y el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA).

En 1999 una directiva de la Unión Europea aprobó la irradiación de especias, hierbas y condimentos; para finales del 2000 se estableció un calendario para preparar una lista positiva final de artículos alimentarios permitidos para el procesado por irradiación.

La irradiación de alimentos se ha aprobado por más de 40 países de todo el mundo, 38 países aprobaron el uso de la irradiación para el tratamiento de uno o más productos alimenticios, cifra que sigue en aumento.

En un estudio de viabilidad de irradiación en México se informó que se necesitan varios irradiadores comerciales de alimentos para el mercado interno y la exportación. Se recomendó construir la primera de dichas plantas comerciales en la región central de México para el tratamiento de especias, alimentos secos, frutas, hortalizas, y productos médicos; se preveía la posibilidad de obtener cuantiosas ganancias (IOEA, 1994). Dos empresas trasnacionales han instalado dos irradiadores gamma en la década del 2000 pero no así el gobierno mexicano, dejando de lado las oportunidades de exportación de la producción agrícola y productos comerciales sanitizados con valor tecnológico.

Sin embargo, este método por irradiación como cualquier otro, necesita de normas que regulen su adecuado uso para sanitizar y preservar los alimentos, así como los métodos de detección.

Para ello se requieren de datos experimentales confiables que completen una base de datos de alimentos de origen mexicano que son potencialmente de exportación y de alto consumo en el país.

1.2 Legislación de alimentos irradiados

En el Mundo, la salubridad (seguridad radiológica, inocuidad toxicológica, adecuación nutricional y seguridad microbiológica) de los alimentos irradiados se evalúa cuidadosamente mediante investigaciones y pruebas sin precedentes. Los programas específicos de investigación y los proyectos internacionales de los organismos especializados de la ONU, como la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), el OIEA y la Organización Mundial de la Salud (OMS) han sido socios importantes para ayudar al progreso. Por el posible papel de la irradiación de alimentos en la seguridad de su suministro, la OMS formó una actitud positiva hacia su uso. Por ejemplo, en colaboración con la FAO, la OMS publicó en 1988 un folleto titulado "Irradiación de alimentos: una técnica para preservar y mejorar la seguridad de los alimentos". La OMS organizó una consulta sobre irradiación de alimentos en 1992, y publicó su informe detallado en 1994, con el respaldo de que "la irradiación de alimentos es una técnica completamente probada, que no se ha demostrado que presente efectos deletéreos cuando se realizan de acuerdo con buenas prácticas de fabricación, y que se puede mantener para garantizar un suministro de alimentos más seguro y abundante al extender la vida útil, erradicar plagas e inactivar patógenos".

La irradiación de alimentos está aprobada para usarse en un número creciente de países de todo el mundo para diversas aplicaciones y propósitos en una amplia variedad de productos alimenticios. A nivel de la Unión Europea (UE), hay dos leyes principales que regulan la irradiación de alimentos: la Directiva 1999/2/CE y la Directiva 1999/3/CE. La Comisión Mixta FAO / OMS del *Codex Alimentarius* adoptó una Norma General del *Codex* para los Alimentos Irradiados, así como un Código Internacional Recomendado de Prácticas para el Tratamiento Radiológico de los Alimentos.

Las autoridades legislativas requieren que los productos alimenticios irradiados se etiqueten. En general, se requiere el símbolo internacional de irradiación de alimentos, el llamado logotipo de Radura, con una declaración de que el producto se expuesto a radiación ionizante intencionalmente (Ehlermann, 2009).

La Norma General del *Codex* para Alimentos Irradiados y el Código Internacional Recomendado de Prácticas para el Funcionamiento de Instalaciones de Irradiación utilizadas para el tratamiento de alimentos contienen pautas autorizadas y reconocidas por las autoridades de reglamentación y la industria de todo el mundo como base para una práctica segura y eficaz de la irradiación. Las instalaciones de irradiación que procesan alimentos también se rigen por los Principios Generales de Higiene de los Alimentos, preparados por la Comisión FAO/OMS del *Codex Alimentarius*, recomendación básica destinada a garantizar una manipulación y un tratamiento higiénico de los alimentos. Además, se aplicarán según sea apropiado todos los códigos del *Codex* en materia de higiene y de práctica tecnológica elaborados para artículos alimenticios concretos. Junto con la legislación y los reglamentos adoptados por los países que aprobaron la irradiación para el tratamiento de alimentos, estas normas reconocidas contribuirán a asegurar que la población de todo el mundo se beneficie de las ventajas que ofrece esta técnica. Los organismos de reglamentación nacional de varios países, los organismos de las Naciones Unidas y la industria alimentaria adoptan un criterio basado en la información científica, la experiencia y una auténtica preocupación por las necesidades e inquietudes del público en general.

En los últimos 40 años, diversas autoridades internacionales de control de alimentos estudiaron ampliamente este proceso en distintas condiciones y hallaron que es inocuo y efectivo. En todo el Mundo existen aproximadamente 170 irradiadores industriales de ^{60}Co y decenas de aceleradores de electrones que procesan diversos productos, entre ellos industriales, médicos y alimentarios.

En varios países europeos desarrollados, su legislación y sus métodos de detección son claros, y adaptados a sus marcos legales. Entre las organizaciones gubernamentales que aprueban o establecen normas para irradiar alimentos se encuentran la Administración de Drogas y Alimentos (Food and Drug Administration;

FDA), el Departamento de Agricultura (Department of Agriculture; USDA), el Departamento de Defensa (Department of Defense; DOD) y la Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio (National Aeronautics and Space Administration; NASA). En México solo la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias de la Secretaría de Energía vigilan el cumplimiento del uso seguro de las fuentes radiactivas pero sin atribuciones sobre la irradiación de alimentos que se realiza. Así no se regulan las dosis impartidas a los alimentos ni los métodos posibles de identificación, por lo que falta implementar una norma. Las dosis impartidas se han adoptado de las recomendaciones del *Codex Alimentarius* pero no está adoptada ni adaptada en la legislación mexicana.

Hay numerosos Centros de investigación en Canadá, Rusia, Alemania, Inglaterra, etc., que estudian el proceso de alimentos irradiados secos o acuosos para determinar la existencia de posibles riesgos para la población. De hecho, el registro de inocuidad de esta tecnología es excelente. La irradiación es favorable para el medio ambiente porque reduce la necesidad de utilizar pesticidas perjudiciales para la desinfestación de productos agrícolas (Farkas *et al.*, 2014).

1.3 Referente a los métodos de detección de alimentos irradiados

Los primeros experimentos sobre el desarrollo de métodos analíticos que son adecuados para detectar alimentos irradiados comenzaron a mediados de los años ochenta.

En 1988, se celebró en Ginebra la gran Conferencia internacional sobre la aceptación, el control y el comercio de alimentos irradiados (INCT), patrocinados conjuntamente por la FAO, el OIEA, la OMS y las TIC-UNCTAD/GATT. El documento sobre irradiación de alimentos aprobado por consenso por expertos designados por el gobierno de 57 países que asistieron a la conferencia, incluye una declaración importante para promover la acción mundial sobre el desarrollo de métodos de detección para alimentos irradiados:

"Los gobiernos deberían alentar la investigación de métodos de detección de alimentos irradiados, para controlarlos administrativamente una vez que salgan de la instalación y que puedan completarse con un medio adicional de aplicación, para

facilitar el comercio internacional y reforzar la confianza del consumidor en el sistema general de control".

La INCT tuvo participación entre 1989 y 1998 en cinco importantes programas de intercomparación a nivel internacional organizado para demostrar la fiabilidad de los métodos de detección propuestos para alimentos irradiados. Estos fueron: (a) Programa de Irradiación de Alimentos de la FAO / OIEA para Medio Oriente y Países Europeos, 1989, (b) Estudios de Intercomparación ESR sobre Alimentos Irradiados, CCA Cadarache 1992, (c) OMS, OIEA, FAO, Métodos Analíticos de Detección para Irradiación de alimentos (ADMIT) 1990-1994, (d) Ensayo interlaboratorio que utiliza la ESR para detectar el tratamiento de irradiación en crustáceos, MAFF UK 1994, (e) Contrato Copernicus de la CCA "Establecimiento de una red oriental de laboratorios para identificar productos alimenticios irradiados" 1994-1998. Uno de estos programas (Programa coordinado (OMS, OIEA, FAO), Métodos de detección analítica para el tratamiento de irradiación de alimentos ADMIT) comenzó en Polonia en 1990.

Actualmente varios laboratorios se ocupan del desarrollo y la validación de métodos de detección de alimentos irradiados basados en espectroscopía EPR, mediciones de termoluminiscencia, fotoluminiscencia, determinación estadística, ensayos de ADN y métodos químicos basados en la determinación cromatográfica de gases de hidrocarburos volátiles a partir de las grasas.

En caso de que surjan dudas sobre la calidad del producto alimenticio no etiquetado después de su examen de rutina basado en pruebas microbianas y sensoriales realizadas por las unidades de control autorizadas, es aconsejable verificar si dicho producto fue irradiado. Al tener información positiva o negativa sobre ello, es posible clasificar adecuadamente el producto, calificado o descalificado para su distribución en el mercado nacional. Tal análisis adicional es especialmente recomendable cuando aparecen en el mercado lotes de alimentos importados de origen indefinido o aún más complejo cuando son mezclas de varios alimentos.

Un ejemplo práctico de la utilidad de detectar alimentos irradiados es en el control de rutina de las especias, hierbas y otros condimentos importados para tratarse con radiación ionizante.

Un nivel relativamente alto (pero no necesariamente superior al límite aprobado) de contaminación microbiana de productos no etiquetados seguida de la detección de irradiación puede descalificar dicho producto para un tratamiento de radiación adicional. Debido a que se puede concluir que la contaminación microbiana inicial de dicho producto era demasiado alta, por ejemplo, que el producto no se había almacenado previamente o su almacenamiento se prolongó más allá del límite de tiempo aceptado. Por otro lado, el producto podría ser de baja calidad y quedar descalificado debido al alto nivel de contaminación microbiana inicial. Por lo tanto se sospecha que la irradiación se utilizó para "mejorar" ilegalmente la calidad de dicho producto. La detección de irradiación descalifica a dicho producto por no seguir las recomendaciones de buenas prácticas de irradiación (Stachowicz *et al.*, 1996; Stachowicz *et al.*, 2002).

1.4 Justificación del estudio

Es importante para los países encontrar más y mejores mercados de producción agrícola para enriquecer su economía, así también mejorar las condiciones higiénicas y sanitarias de sus alimentos para su población sana.

El orégano y la pimienta negra, que destacan entre las especias cotidianas, pueden contener alta carga microbiana que constituye un riesgo potencial para la salud del consumidor. El uso de la radiación gamma para desinfectar o esterilizar hierbas y especias se ha aceptado en muchos países como un método eficaz debido a que no afecta sus cualidades. En México existen posibilidades de exportar algunas especias de alto valor comercial y para ello deben satisfacer requerimientos sanitarios: sanitización por radiación, etiquetado correcto, manipulación correcta, etc. Aquellos países, principalmente Europeos, que aceptan oficialmente la irradiación requieren de un método para su verificación (Bortolin *et al.*, 2005). Pero en México, no hay un control que detecte si se irradiaron previamente los alimentos, tanto nacional como importación, pues no hay ninguna norma que lo regule, la que existía se derogó por recomendación presidencial en 1993 (NOM-033-SSA1-1993) con un argumento legal sin sentido.

Se tiene el riesgo de volver a irradiar los alimentos por acumulación de dosis, por ello, es importante estudiar la detección del alimento entero mediante algún método. Uno de ellos, es un fenómeno físico basado en la luminiscencia estimulada como la fotoestimulada (PSL), la termoluminiscencia (TL) y la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL). El orégano y la pimienta negra se han analizado mediante TL y PSL pero poco por OSL (Guzmán Aguirre *et al.*, 2009; Cruz-Zaragoza *et al.*, 2015), por lo cual es importante investigar sus propiedades de OSL para determinar si los métodos luminiscentes son adecuados para nuestros alimentos.

Debido a que el contenido de minerales inorgánicos de cuarzos y feldespatos en estos alimentos puede variar en consecuencia de sus emisiones o escasa detección luminiscente, por lo cual se analizarán en esta tesis usando los fenómenos de PSL, OSL y TL.

1.5 Objetivos

El objetivo general es analizar la detección de los alimentos irradiados (orégano y pimienta negra) desde dosis bajas hasta altas, así como su respuesta mediante los fenómenos de PSL, OSL y TL.

Para lograr nuestro propósito, se realizarán los siguientes objetivos particulares;

- ✚ Lograr una metodología más eficiente para separar fracciones inorgánicas de la parte orgánica de muestras comerciales de orégano y de pimienta negra.
- ✚ Irradiar a los alimentos propuestos con gammas de ^{60}Co en los irradiadores semi industrial Gammabeam 651PT y en el Gammacell-200, instalados en el ICN UNAM. Las dosis serán entre 0.5 Gy a 10 kGy para emisiones tanto de OSL como de TL, así como de 300 Gy a 10 kGy para obtener las emisiones PSL.
- ✚ Investigar la respuesta luminiscente de orégano y de pimienta negra; comparar con las muestras de control y muestras almacenadas en el laboratorio.
- ✚ Determinar los límites de detección PSL, OSL y TL para identificar las muestras irradiadas y obtener la reproducibilidad de sus señales.
- ✚ Comparar los resultados de límites de detección de PSL, OSL y TL.

1.6 Hipótesis

Se asume que los poliminerales inorgánicos de orégano y de pimienta negra guardan información debido a los defectos generados en su estructura policristalina por causa de la irradiación. Se espera que la recombinación de estos defectos electrónicos puntuales emitirá señales luminiscentes que permitirán detectar al alimento irradiado cuando las muestras se estimulen con luz o calor.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

Para comprender de manera adecuada la irradiación de los alimentos se deben explicar términos como la radiación, dosis e irradiadores gamma usados en la investigación y en la industria.

2.1 Radiación

Es el proceso de transmisión de ondas o partículas a través del espacio o de algún medio. Las ondas y las partículas tienen muchas características comunes, la radiación suele producirse predominantemente en dos formas; electromagnética y mecánica.

-La radiación electromagnética es independiente de la materia para su propagación, sin embargo, la velocidad, intensidad y dirección de su flujo de energía se ven influidos por la presencia de materia (Frenzel, 2003). Aunque se sabe la radiación mecánica corresponde a ondas que sólo se transmiten a través de la materia, como las ondas de sonido.

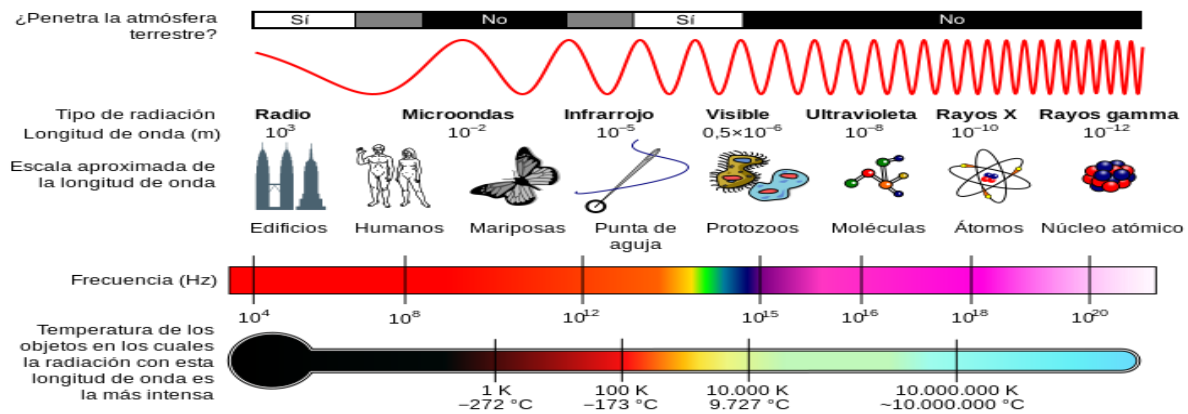


Figura 2 Diagrama del espectro electromagnético, donde se muestra el tipo de radiación asociadas a la longitud de onda, la frecuencia y la temperatura de emisión (Frenzel, 2003).

En el espectro de radiaciones electromagnéticas (Figura 2), se distinguen dos tipos; las ionizantes y no ionizantes (que solo excitan). Las ionizantes se sitúan después de la región ultravioleta (UV), y antes de ésta se encuentran las no ionizantes, es decir, que solo pueden excitar a la materia. La propiedad de ionización o de

excitación dependerá de parámetros como la energía que posea cada tipo de radiación.

2.1.1 Radiaciones no ionizantes

La radiación de baja frecuencia, de gran longitud de onda y de escasa energía cuántica, se extiende desde las ondas de radio hasta el espectro infrarrojo. El efecto de estas radiaciones sobre los microorganismos se relaciona con su propia perturbación térmica y con la perturbación que experimenta el alimento.

Las radiaciones no ionizantes no son capaces de producir iones al interactuar con los átomos de un material, y se clasifican en dos grandes grupos:

- ✚ Campos electromagnéticos.
- ✚ Radiaciones ópticas.

Dentro de los campos electromagnéticos se distinguen aquellos generados por las líneas de corriente eléctrica o por campos eléctricos estáticos. Otros ejemplos son las ondas de radiofrecuencia, utilizadas por las emisoras de radio, o las microondas utilizadas en electrodomésticos y en el área de las telecomunicaciones.

Entre las radiaciones ópticas se mencionan los rayos láser y la radiación solar como los rayos infrarrojos, la luz visible y la radiación ultravioleta. Estas radiaciones provocan calor y ciertos efectos fotoquímicos al actuar sobre el cuerpo humano (Frenzel, 2003).

2.1.2 Radiaciones ionizantes

Las radiaciones de alta frecuencia y de longitud de onda más corta, poseen una gran cantidad de energía cuántica, excitan y pueden ionizar, destruyen tanto los compuestos orgánicos, como a los microorganismos sin calentar el alimento. Durante la ionización son capaces de romper las moléculas en iones, de aquí que se use el término de radiaciones ionizantes. Para destruir microorganismos sin llegar a temperaturas elevadas se usa el término de “esterilización fría” (Suárez, 2001).

Las radiaciones clasificadas como ionizantes (Figura 2.1) incluyen los rayos X, radiación gamma (γ), protones, partículas alfa (α) y partículas beta (β).

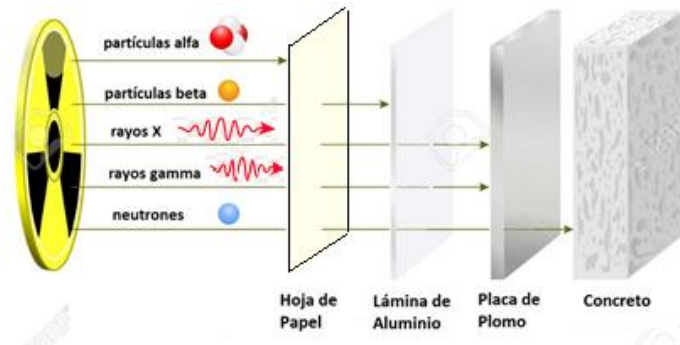


Figura 2.1 Tipos de radiaciones y poder de penetración.

Los protones, las partículas alfa y las partículas beta tienen poco poder de penetración debido a su baja energía, por consiguiente, estas radiaciones no resultan prácticas para utilizarse en la conservación de alimentos.

Los rayos X son ondas electromagnéticas penetrantes que se originan en el interior de un tubo de vacío mediante el bombardeo con rayos catódicos (electrones de alta velocidad) de un electrodo de metal pesado. En la actualidad no es rentable su uso en la industria alimentaria debido a su elevado costo de obtención y a su bajo aprovechamiento de energía electrónica aplicada. Sin embargo, existen fuentes comerciales de rayos X como los generadores de Van der Graff y los aceleradores lineales. Éstos últimos se adaptan mejor en conservación de alimentos.

La radiación gamma es similar a los rayos X, ambos emiten radiación electromagnética de gran energía y por lo tanto de pequeña longitud de onda. Sin embargo, la radiación gamma se puede generar por alguna fuente de isótopos radiactivos de fabricación nuclear (ej. ^{60}Co y ^{137}Cs), ésta es la radiación más rentable para conservar alimentos. Su energía es 20 veces mayor a la energía de los rayos X, el ^{60}Co se utiliza frecuentemente en aplicaciones industriales (Suárez, 2001; Cruz-Zaragoza, 2006).

Es fundamental la rentabilidad de un método de conservación de alimentos porque a un país en desarrollo le debe importar la alimentación sana de su población para

beneficiar su aspecto sanitario y laboral. Ello evitaría pérdidas económicas enormes en tratamientos de enfermedades causadas por patógenos en los alimentos. Además, el proceso por radiación evita métodos como refrigeración, congelación, calor o tratamientos químicos tóxicos que todavía se usan en México. La ionización por radiación adquirió gran importancia en 37 países, y se aceptó por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, así como por la Organización Mundial de la Salud como un proceso industrial adecuado para el tratamiento de alimentos (Farkas, 1998; Cruz-Zaragoza *et al.*, 2015).

Los tratamientos de conservación de alimentos por radiación utilizan dosis específicas en función de su propósito, desde inhibir germinaciones hasta esterilizar alimentos envasados (Tabla 2) (Calderón, 2004).

Tabla 2 Propósitos de la irradiación de alimentos.

DOSIS BAJAS (menores de 1 kGy*)
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Inhibe la germinación de papas, cebollas, camotes, etc. ✓ Causa la muerte o esterilización sexual de insectos; también impide propagación de plagas (esteriliza huevos y larvas de insectos). ✓ Destruye parásitos en la comida. ✓ Retrasa el proceso de maduración en frutas.
DOSIS MEDIAS (1-10 kGy)
Reduce las poblaciones de bacterias, hongos y levaduras, mejora así la posibilidad de almacenamiento y previene la formación de posibles tóxicos debido a <i>Salmonella</i> .
DOSIS ALTAS (10-45 kGy)
Destruye o reduce al máximo las poblaciones de microorganismos patógenos, por ejemplo: bacterias (Gram negativas como <i>Salmonella</i> , <i>Listeria</i> , <i>Estafilococos</i> , <i>Lactobacillus</i> , incluidas las esporuladas como <i>Clostridium botulinum</i>) y virus.
Esteriliza alimentos envasados, precocinados, congelados, etc.

*Gray (Gy) es la cantidad de energía absorbida correspondiente a un joule por cada Kg de masa.

La irradiación de productos y de alimentos en México comenzó a fines de la década de los 60, con proyectos de la UNAM en frutas, en vegetales y en trigo, apoyados por la Agencia Internacional de Energía Atómica. La adquisición de irradiadores

gamma de amplia capacidad en el país en la década de los 80, ayudó a realizar estudios más concluyentes en gran variedad de productos mexicanos (Cruz-Zaragoza *et al.*, 2002).

2.2 Irradiadores gamma

2.2.1 Gammacell-200

El Laboratorio Nuclear (actualmente Instituto de Ciencias Nucleares) heredó en 1967 un irradiador autoblandado, fabricado por la compañía canadiense AECL (hoy Nordion), que contiene ^{60}Co . Éste fue diseñado para irradiar muestras de hasta un kilogramo para fines de investigación. Su estructura se basa en un cilindro de plomo en cuyo centro se encuentra un anillo con 24 lápices de acero inoxidable, sellados en sus extremos para evitar la salida de material radiactivo a la cavidad del cilindro del irradiador (Figura 2.2). Así, las fuentes están fijas y las muestras a irradiar se colocan en un émbolo (con 8.5x13.5 cm de área de cámara de irradiación) que baja por medio de un sistema de poleas para situarse en la zona de irradiación.

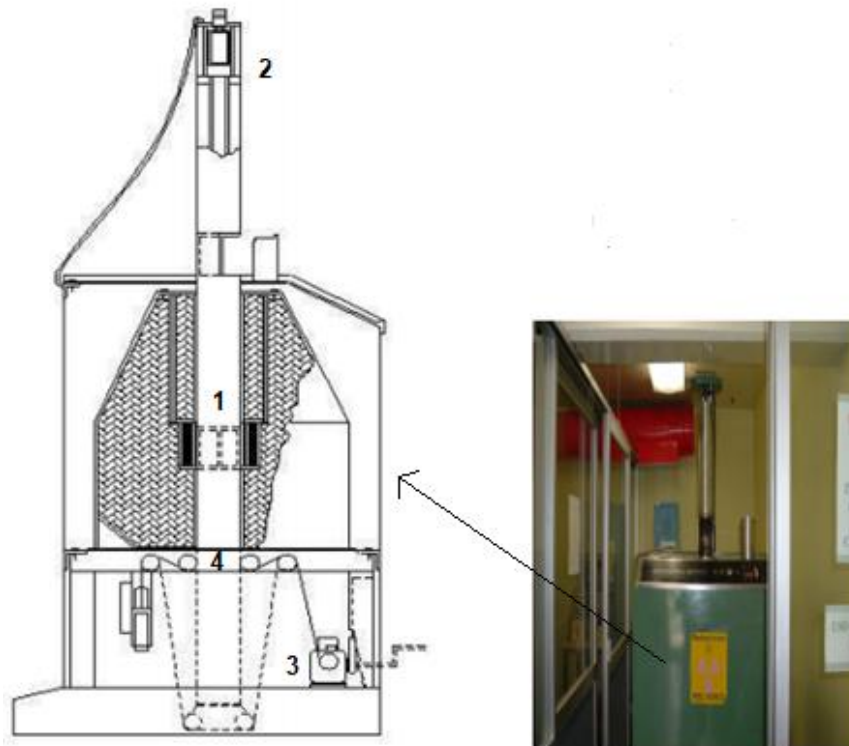


Figura 2.2 Estructura del equipo Gammacell-200, 1) zona de irradiación, 2) émbolo para colocar la muestra, 3) motor y 4) poleas.

2.2.2 Gammabeam 651 PT

La UNAM adquirió un irradiador gamma de ^{60}Co de alta dosis en 1986 de la compañía canadiense Atomic Energy of Canada Limited (Nordion), el cual se instaló en el Instituto de Ciencias Nucleares. Este irradiador Gammabeam 651 PT de alberca profunda (GB651 PT), se diseñó para estudios de investigación de irradiaciones a escala semi industrial. El material radiactivo de este irradiador está ensamblado en doble barra de acero inoxidable tipo C-188 sellada, que evita el contacto directo de las fuentes radiactivas con el blindaje biológico (agua desionizada) y con las muestras de laboratorio o los productos industriales. Las barras con ^{60}Co se operan de manera remota a través de una computadora y una llave clave de acceso. Los productos o muestras a irradiar se colocan por tiempos predeterminados a fin de alcanzar la dosis deseada y obtener dosis variables al seleccionar el número de fuentes, sus posiciones o alturas respecto del piso o distancia respecto al centro de las mismas (Cruz-Zaragoza, 2006).

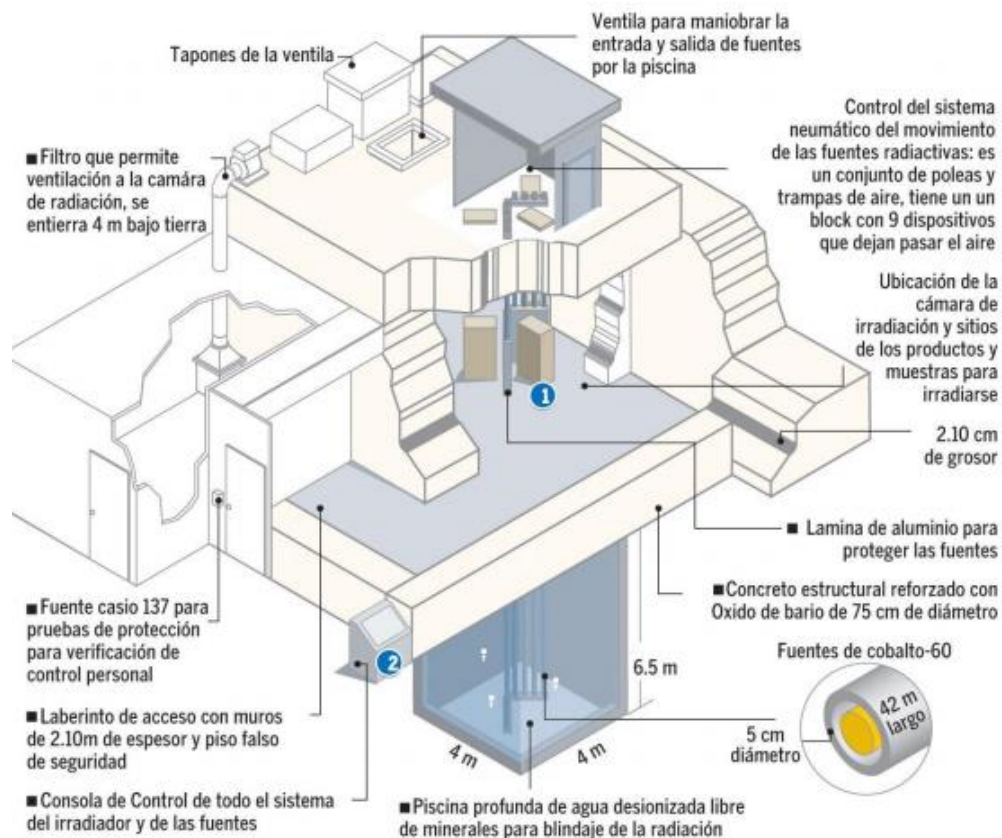


Figura 2.3 Partes que componen al Irradiador Gammabeam 651 PT ^{60}Co , Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica ICN-UNAM (Cruz-Zaragoza, 2006).

Las partes principales del GB651 PT se muestran en la Figura 2.3. Al irradiar los productos o muestras dentro del bunker del irradiador, las paredes de concreto de alta densidad sirven de blindaje a la cámara de irradiación, por lo que la radiación no se escapa y se diseñaron para una carga de hasta 280 kCi de actividad, con una densidad de concreto de 2.36 g/cm³. El campo de exposición (IAEA, 1990; Rangel y Cruz, 1993) depende de la carga radiactiva almacenada, y la exposición exterior a la cámara de irradiación es solo la radiación de fondo normal que está en los límites establecidos por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, 1994; CIPR, 1990), y por la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias de la Secretaría de Energía en México.

Tabla 2.1 Usos del irradiador Gammabeam 651 PT (Cruz-Zaragoza, 2006).

<i>Diversos compuestos poliméricos.</i> Estudios de reticulación, degradación, injertos.
<i>Ácidos, arcillas y otros.</i> Investigación en evolución química y de química de radiaciones.
<i>Cristales y geles.</i> Estudio de daños en estructuras y respuesta a la radiación gamma, evaluación de propiedades dosimétricas.
<i>Diversos vegetales.</i> Estudios de modificación de desarrollo.
<i>Prueba de equipos o materiales.</i> Análisis de respuesta de equipos y materiales en atmósferas corrosivas y de envejecimiento por radiación.
<i>Cosméticos.</i> Esterilización de shampoo, pinceles, brochas, lápices, borlas, almidón, óxidos, etc.
<i>Condimentos naturales.</i> Pimienta, orégano, cilantro, ajo, cebolla, canela y otros.
<i>Material de laboratorio.</i> Esterilización de material de vidrio y plástico para cultivo celular.
<i>Material médico.</i> Material plástico (guantes, bolsas, etcétera).

Como se observa en la Tabla 2.1, es innumerable la cantidad de muestras que se irradian para diferentes propósitos (Cruz-Zaragoza, 2006), el orégano y la pimienta negra son ejemplo de algunos condimentos naturales que se pueden irradiar. Sin embargo, es primordial conocer las principales características de éstas para asignar una dosis de tratamiento adecuada para su conservación o esterilización.

2.3 Generalidades del orégano (*Lippia graveolens*)

2.3.1 Características de la planta

El orégano es autóctono de los países mediterráneos. La planta (Figura 2.4) forma un pequeño arbusto de aproximadamente 45 cm de alto, los tallos, que a menudo

adquieren una tonalidad rojiza, se ramifican en la parte superior y tienden a deshojarse en las partes más inferiores. Las hojas de color verde claro surgen perpendicularmente al tallo en forma de óvalos anchos (diámetro aproximado de 2 a 5 cm), con bordes lisos o ligeramente dentados y con vellosidades en el envés (cara inferior de la hoja). En el tallo también crecen diminutas flores, de color blanco o rosa, éstas se protegen con hojitas de color rojizo. Toda la planta posee pequeñas glándulas de color amarillo que contienen la esencia aromática (compuesta por un estearopteno y dos tipos de fenoles, uno de ellos es carvacrol). Las raíces contienen estaquiosa y los tallos sustancias tánicas. La calidad de los componentes del orégano, el carvacrol y el timol, determinan su valor en el mercado (Gutiérrez *et al.*, 2007; SAGARPA, 2013).



Figura 2.4 Planta de orégano Mexicano (*Lippia graveolens*) (Telma, 2013).

2.3.2 Usos y aplicaciones

Existen varias especies de plantas de orégano que se utilizan con fines culinarios, las más comunes son el *Origanum vulgare L.*, nativo de Europa, y el *Lippia graveolens*, originario de México.

Los principales componentes de estas dos especies son el limoneno, β -cariofileno, p -cimeno, canfor, linalol, α -pineno, carvacrol y timol, pero la concentración de estos compuestos depende de la especie, el clima, la altitud, la época de recolección y las condiciones de crecimiento.

Debido a la capacidad antioxidante de extractos acuosos del orégano, éstos se pueden utilizar como sustituto de antioxidantes sintéticos. La peroxidación lipídica es uno de los principales problemas en la industria de los cárnicos, durante el procesamiento, la preparación y el almacenamiento.

En un intento por disminuir este problema se ha probado el efecto antioxidante de hojas, de flores, de extractos y de aceite esencial de orégano con resultados positivos. Otra forma interesante de evitar la peroxidación de ácidos grasos en carne es utilizar los aceites esenciales del orégano como suplemento en la alimentación de animales destinados para consumo humano.

Algunas propiedades del orégano se estudian por su valor nutricional (Tabla 2.2) debido al creciente interés por sustituir los aditivos sintéticos en los alimentos (Arcila, 2004).

Tabla 2.2 Valor nutricional por cada 100 g de Orégano seco (USDA, 2016).

Energía 263 kcal (1100 kJ)	
Carbohidratos	68.92 g
• Azúcares	4.09 g
• Fibra alimentaria	42.5 g
Grasas	4.28 g
Proteínas	9.00 g
Agua	9.93 g
Retinol (vit. A)	85 µg
Tiamina (vit. B₁)	0.177 mg
Rivoflavina (vit. B₂)	0.528 mg
Niacina (vit B₃)	4.640 mg
Vitamina B₆	1.044 mg
Vitamina C	2.3 mg
Vitamina E	18.26 mg
Vitamina K	621.7 mg
Calcio	1597 mg
Hierro	36.80 mg
Magnesio	270 mg
Fósforo	148 mg
Potasio	1260 mg
Sodio	25 mg
Zinc	2.69 mg

2.3.3 Países productores

La producción mundial de orégano genera un valor comercial aproximado de \$22.5 millones de dólares anuales; no obstante la Comisión Nacional Forestal (CONAFOR) estimó que en 2005 las ventas totales de orégano sumaron más de \$75 billones de euros. El mayor productor de orégano en el mundo es Turquía, con exportaciones que superan 10,000 toneladas anuales, seguido por México, Grecia y otros países. El mayor consumidor de orégano es Estados Unidos de América quien importa 6 mil toneladas anuales (García, *et al.*, 2012).

Turquía y México aportan 65 y 31% de la producción mundial (Figura 2.5) y el resto la aportan otros países del mediterráneo (SAGARPA, 2013).



Figura 2.5 Mapa de producción de orégano en el mundo (SAGARPA, 2013).

2.2.4 Producción nacional

Existen aproximadamente 40 especies conocidas de orégano en México, algunas de ellas endémicas, las cuales se distribuyen en varios estados de la república mexicana (Figura 2.6). Por ejemplo, 90% de la producción de *Lippia graveolens* en Coahuila se obtiene de zonas silvestres y de este volumen 80% de hoja seca se exporta (CONAFOR, 2009). La producción anual es de 3000 toneladas, de las cuales 2000 se exportan a Estados Unidos de América. Las exportaciones del orégano mexicano también se destinan a Reino Unido, Alemania, Francia y Canadá. Se ha registrado entre 2006 y 2008 que las ventas de orégano mexicano aumentaron \$2 millones de dólares (García *et al.*, 2012).



Figura 2.6 Mapa de distribución del número de especies de orégano en México (CONABIO, 2015).

México ocupa el segundo lugar de producción de orégano seco (Tabla 2.3), con cuatro mil toneladas anuales aproximadamente que se producen en los estados de Baja California, Sonora, Chihuahua, Coahuila, Nuevo León, Tamaulipas, Durango, San Luis Potosí y Zacatecas (SAGARPA, 2014).

Tabla 2.3 Producción de orégano en México (SAGARPA, 2014).

Cultivo	Sup. Sembrada (Ha)	Sup. Cosechada (Ha)	Producción (Ton)	Rendimiento (Ton/Ha)	PMR: precio medio rural (\$/Ton)	Valor producción(miles de pesos)
Orégano	48.15	47.50	82.02	1.73	17,934.85	1,471.02

2.4 Generalidades de la pimienta negra (*Piper nigrum L.*)

2.4.1 Características de la planta

Nativa de la India, es una especie perenne trepadora que puede crecer más de 4 m en árboles, enrejados o cualquier otro soporte porque se propaga fácilmente. Sus hojas miden de 5 a 10 cm de largo y de 3 a 6 cm de ancho, crecen pequeñas flores en racimos (de 4 a 8 cm de largo aunque a medida que los frutos maduran se alargan de 7 hasta 15 cm) pendulares en las hojas de la planta. El fruto se convierte en el grano de pimienta al madurar (Figura 2.7), la pimienta negra se recoge a la mitad de su maduración (Shivraj *et al.*, 2017).



Figura 2.6 Planta de pimienta (Telma, 2013).

2.4.2 Usos y aplicaciones

La pimienta negra tiene propiedades multifuncionales porque se utiliza como medicina, especia, conservante, y también como un agente de biocontrol para diversos patógenos y plagas (Hussain *et al.*, 2011, Shanmugapriya *et al.*, 2012). Los metabolitos secundarios aislados a partir de *P. nigrum* juegan un papel defensivo contra infecciones causadas por diferentes animales domésticos, mamíferos, microbios e insectos (Ahmad *et al.*, 2012). El compuesto Piperamides de *P. nigrum* tiene varias actividades biológicas como antimicrobiano, antioxidante e insecticida (Scott *et al.*, 2005). En la Tabla 2.4 se muestra el valor nutricional de la pimienta negra.

Tabla 2.4 Valor nutricional por cada 100 g de pimienta negra (USDA, 2016).

Energía 263 kcal (1100 kJ)	
Carbohidratos	63.95 g
• Azúcares	0.64 g
• Fibra alimentaria	25.3 g
Grasas	3.26 g
Proteínas	10.39 g
Agua	12.4 g
Retinol (vit. A)	27 µg
Tiamina (vit. B₁)	0.108 mg
Rivoflavina (vit. B₂)	0.180 mg
Niacina (vit B₃)	1.143 mg
Vitamina B₆	0.291 mg
Vitamina C	0 mg
Vitamina E	1.04 mg
Vitamina K	163.7 mg
Calcio	443 mg
Hierro	9.7 mg
Magnesio	171 mg
Fósforo	158 mg
Potasio	1329 mg
Sodio	2.69 mg
Zinc	1.19 mg

2.4.3 Países productores

La producción mundial de pimienta durante el año 2012 fue de 461,452 toneladas por US \$961.8 millones (FAOSTAT, 2015). Existen más de 1000 especies del género *Piper*, de las cuales alrededor de 51 se cultivan extensamente en diversas regiones de la India (Ahmad *et al.*, 2012). Los principales productores de pimienta negra en el mundo son: Vietnam, Indonesia, India, Brasil y China Continental, su producción en conjunto representa 80% de la producción mundial y 20% corresponde al resto de los países (Figura 2.8) (FAOSTAT, 2015).

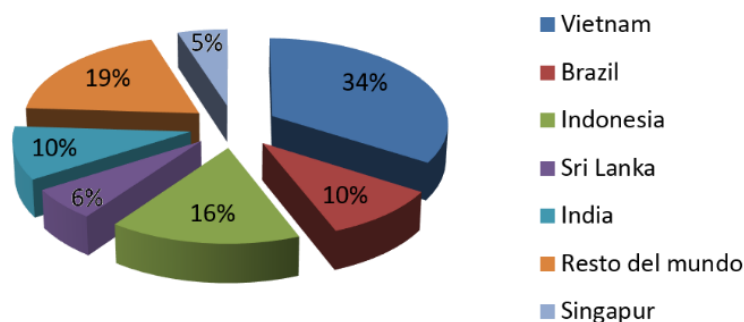


Figura 2.8 Distribución porcentual de países productores a nivel mundial de pimienta negra (FAOSTAT, 2015).

En América Latina el principal productor es Brasil y el país con mayor importación es Estados Unidos (Kawachi *et al.*, 2015).

2.4.4 Producción nacional

Dentro de la producción de pimienta negra en México (Tabla 2.5) los estados de Veracruz y de Tabasco contribuyen con aproximadamente 95% del total producido (Figura 2.9), el 5% restante se produce en Oaxaca, Puebla y Chiapas, esta última entidad tiene un promedio de producción anual de 200 toneladas (SAGARPA,2014).

Tabla 2.5 Producción de pimienta negra en México (SAGARPA, 2014).

Cultivo	Sup. Sembrada (Ha)	Sup. Cosechada (Ha)	Producción (Ton)	Rendimiento (Ton/Ha)	PMR(\$/Ton)	Valor producción(miles de pesos)
Pimienta	3,346.50	2,586.50	3,308.76	1.28	15,952.29	52,782.30



Figura 2.9 Veracruz, mayor productor de pimienta negra en México (SAGARPA, 2014).

2.5 Inocuidad de orégano y de pimienta negra

Las especias aunque tienen bajo contenido de humedad que no permite el crecimiento activo de microorganismos, pueden causar problemas cuando se ponen en contacto con alimentos ricos en agua (como carne picada, sopa, embutidos, salsas, etc.). Ello debido a que su contenido microbiano aumenta rápidamente, lo cual reduce la vida útil de los alimentos y presenta graves riesgos para la salud de los humanos causado por las bacterias, incluidas las patógenas.

Ni el cocinado del alimento es una garantía contra las toxinas bacterianas que podrían desarrollarse después de añadir las especias o las hierbas (Molins, 2001), por ello es importante su sanitización antes de usarlas.

Las hierbas secas y las especias, como muchos otros condimentos de origen vegetal, se pueden contaminar por huevos o larvas de insectos, por excrementos de roedores, y hasta por el polvo arrastrado del viento durante el proceso de crecimiento o secado del condimento. Esto puede ocurrir aun en las operaciones más higiénicas. Cuando las bacterias están en hierbas y en especias frescas, se adhieren fuertemente, por lo tanto no se eliminan con facilidad. La mayoría de los microorganismos aerobios epifitas sobreviven el proceso de secado y el período de almacenamiento después de sanitizar estos ingredientes. La forma más efectiva de reducir el riesgo de microorganismos patógenos es destruirlos antes de añadirlos al alimento (Napoli, *et al.*, 2016).

En el pasado de los países desarrollados, el óxido de etileno se utilizaba para eliminar microorganismos, sin embargo, causaba problemas graves. Además de ser un gas tóxico, es cancerígeno, y forma con el aire una mezcla explosiva e inflamable, misma que puede ser un riesgo para la salud de los trabajadores y ataca a la capa de ozono. A pesar de ello, en esos países fue el tratamiento más utilizado para eliminar bacterias en 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 sucede actualmente en México. Como resultado de estos problemas, el uso de fumigantes químicos se prohibió o se restringió severamente en muchos países de la Unión Europea, aunque en México se siguen

usando para sanitizar frutas, semillas, ropa de hospitales, o cosméticos (Satin, 1997; Napoli, *et al.*, 2016).

Se recomiendan tratamientos con calor o vapor para destruir a las bacterias en hierbas y en especias, pero los aceites esenciales (componentes que imparten el sabor) son en general, sensibles a altas temperaturas. El resultado de estos tratamientos altera los compuestos volátiles presentes en especias; por ello la forma más práctica de tratarlos es idealmente con un proceso en frío. La preservación de alimentos por radiación ionizante (Tabla 2.6) se relaciona con la desinfestación de insectos en los granos, evitar germinaciones en tubérculos y reducir o eliminar organismos esporulados en especias (Cruz-Zaragoza, 2008; Bagdatlioglu *et al.*, 2013; Napoli *et al.*, 2016).

Tabla 2.6 Efecto comparativo del óxido de etileno y la radiación gamma (γ) sobre la flora bacteriana de las especias (Satin, 1997).

Especia	Tratamiento (núm. Microorganismos)								
	No tratada			Óxido de etileno			Radiación γ		
	Recuento total	Termófilos	Esporos aeróbicos	Recuento total	Termófilos	Esporos aeróbicos	Recuento total	Termófilos	Esporos aeróbicos
Orégano	3.26x10 ⁴	1.8x10 ³	1.0x10 ²	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pimienta negra	4.0x10 ⁶	1.58x10 ⁶	6.34x10 ⁴	1.48x10 ³	4.3x10 ²	0.0	0.0	0.0	0.0

Como se observa en la Tabla 2.6, la reducción de la flora bacteriana de orégano y de pimienta negra es mayor cuando las muestras se irradian, en comparación con las especias no tratadas y tratadas con óxido de etileno.

En la Tabla 2.7 se especifica el número de microorganismos capaces de sobrevivir a diferentes dosis de radiación gamma, generalmente cuando aumenta la dosis, la cantidad de microorganismos disminuye, sin embargo, es importante conocer hasta que dosis las especias preservan sus características organolépticas.

Tabla 2.7 Efecto de la radiación ionizante en la calidad microbiológica de la pimienta negra (Satin, 1997).

Organismos	Log ₁₀ , UFC/g					
	0 kGy	2 kGy	4 kGy	6 kGy	8 kGy	10 kGy
Cuenta de colonias de mesófilos aerobios	8.0	6.2	5.2	3.9	2.1	< 1.8
Cuenta de esporas de mesófilos aerobios						
sobrevivientes después de 1 min a 80 °C	7.7	6.5	4.7	3.0	1.8	< 1.8
sobrevivientes después de 20 min a 100 °C	6.0	2.9	0.2	---	---	---
Cuenta de esporas de mesófilos anaerobios						
sobrevivientes después de 1 min a 80 °C	7.5	6.1	3.1	< 1.8	< 1.8 < 1.8	< 1.8
sobrevivientes después de 20 min a 100 °C	5.9	< 2.8	< 1.8	< 1.8	< 0.5	< 1.8
Enterobacterias	4.7	2.8	1.7	1.1	---	---
Streptococos	4.9	1.7	0.4	< 0.5	---	---

2.6 Cambios fisicoquímicos de orégano y de pimienta negra expuestos a radiación ionizante

Se han investigado los efectos de la radiación ionizante en las cualidades microbiológicas y fisicoquímicas de las especias. Se ha encontrado que no existen cambios sustanciales en el contenido de aceites volátiles, de color, de sabor y de las propiedades antioxidantes en orégano y en pimienta negra tratados a dosis máxima de 10 kGy (Tabla 2.8). La irradiación y en el orégano no afecta significativamente el poder reductor ni su contenido de fenoles totales (Molins 2001; Kawachi *et al.*, 2015). Los compuestos fenólicos son un grupo extremadamente rico de metabolitos secundarios con propiedades biológicas y efectos farmacológicos. Son típicamente responsables del color, sabor y aroma de numerosas frutas, flores, verduras e incluso especias, pero también desempeñan funciones muy importantes e inherentes relacionadas con su protección y bienestar. Numerosos compuestos fenólicos están directamente involucrados en su sistema defensivo (actúan como sustancias tóxicas para los depredadores). Confieren no sólo beneficios para los productores, sino también numerosos efectos de mejora de la salud para los organismos humanos, cuando se incluyen como parte de la dieta diaria (Ferreira, Martins y Barros, 2017).

Tabla 2.8 Efecto de la radiación sobre el rendimiento de los aceites volátiles de especias (Molins, 2001).

Rendimiento relativo de los aceites volátiles de muestras irradiadas en % de rendimiento del producto no tratado: dosis de radiación (kGy)			
Especia/dosis	5	10	15
Orégano	100	99-100	---
Pimienta negra	82-100	67-112	92

Los compuestos aromáticos de las especias se afectan menos por la radiación que los alimentos de alta humedad en general. Aunque altas dosis comerciales de esterilización (15-20 kGy) pueden cambiar ligera o notablemente las características del sabor de algunas especias, los análisis sensoriales y las aplicaciones prácticas de los alimentos, indican que en dosis de 4 a 10 kGy no existen diferencias organolépticas significativas entre especias irradiadas y no irradiadas (Tabla 2.9) (Molins, 2001).

Tabla 2.9 Dosis umbral (DU) que provoca cambios organolépticos detectables en especias (Molins, 2001).

Producto	Dosis umbral (kGy)
Orégano	>10.0
Pimienta negra	>12.5

2.7 Ventajas e inconvenientes de la irradiación de alimentos

El proceso de ionización por radiación presenta varias ventajas: se pueden procesar productos naturales o terminados para su venta, incluso aquellos sensibles al calor; disminuir la carga microbiológica para evitar pérdidas de los productos por infestación; y alargar los períodos de almacenamiento. Todo esto lleva a ahorros económicos importantes.

En México entre los productos alimenticios más frecuentemente ionizados por radiación, se encuentran las hierbas y especias, ambos alcanzan 6,000 toneladas anuales. También los complementos alimenticios, tubérculos, hojas, salsas, cebollas, ajos, flores aromáticas para té, semillas, cosméticos, colorantes naturales

para embutidos y vestido, éstos suman 16,000 toneladas anuales en México (Cruz Zaragoza, 2004; Kawachi *et al.*, 2015).

El método de irradiación se ha aceptado lentamente en varios países en desarrollo, incluido México, debido principalmente a la escasa inversión en alta tecnología de procesos de alimentos y en parte a la percepción inadecuada del público al que le falta mayor información de las bondades de la radiación controlada para mejorar los alimentos y la salud (Calderón, 2004).

Como se observa en las Tablas 2.10 y 2.11, la ionización por radiación es muy relevante en la preservación de alimentos. Las ventajas que se logran con radiación de irradiadores gamma o con aceleradores de gran capacidad, muestran que el método es muy conveniente y rentable en cuanto a la recuperación en corto plazo menor a 4 años de las inversiones que se realizan (Cruz-Zaragoza, 2004).

Tabla 2.10 Ventajas e inconvenientes de la irradiación de alimentos a dosis mayores que las requeridas (Calderón, 2004).

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Evita el uso de tratamientos químicos. ✓ Puede aplicarse a alimentos congelados, enlatados, precocidos, etc. ✓ Es único y específico para hb 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Pérdida de vitaminas (A, B₁, E) a altas dosis. ✗ No se utiliza en todos los productos. ✗ No destruye toxinas de origen bacteriológico y no desactiva completamente enzimas. ✗ Puede producir cambios organolépticos en altas dosis.

Tabla 2.11 La irradiación de alimentos desde un punto de vista de un potencial consumidor.

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Como resultado de mejorar la higiene en los productos puede aumentar el nivel de confianza en productos de una determinada compañía. ✓ Aumenta las posibilidades de almacenaje de productos. ✓ Disminuir las posibilidades de pérdidas por putrefacción, infestación. ✓ Disminución de costes relacionados con litigios y seguros, como consecuencia de las denuncias que los consumidores realizan sobre las compañías. ✓ Mejorar las condiciones para el comercio internacional. ✓ Reducir las inspecciones gubernamentales. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Dudas de los almacenistas y consumidores. ✗ Dudas o rechazo fingido de grandes industrias de determinados alimentos por posibles efectos sobre la imagen de otros productos de la compañía. ✗ Falta de información y posible boicot de los consumidores a productos de la compañía.

Debido a que la comercialización nacional e internacional de productos irradiados en grandes volúmenes se vuelve una necesidad apremiante, la irradiación debe incluirse en alguna Norma, así como adoptar métodos y técnicas para su detección en alimentos (Kawachi *et al.*, 2015).

2.8 Legislación y normatividad de alimentos irradiados

2.8.1 Procesos de control

La OMS desarrolló un código de seguridad en el uso de radiaciones ionizantes en alimentos. Sin embargo, cada gobierno que lo acepte, es responsable del cumplimiento y del desarrollo de aspectos relacionados con la seguridad del proceso y del futuro del consumidor (Calderón, 2004).

En 1979 se dio a conocer el “Código Internacional Recomendado de prácticas para el funcionamiento de Instalaciones de Irradiación, utilizadas para tratar Alimentos”

(CAC/RCP 19-1979), el cual establece principios para procesar productos alimenticios con radiaciones ionizantes, y que la radiación de alimentos se puede incorporar como un sistema de análisis de peligros y puntos críticos de control (HCCP).

Los países miembros del IFIP (Proyecto Internacional para la Irradiación de Alimentos formada en 1970 por 24 países), y la Comisión del *Codex Alimentarius* publicaron en 1984 “La norma general para alimentos irradiados” (CODEX STAN 106-1983), la cual menciona condiciones generales de tratamiento y de tecnología, por ejemplo: fuentes emisoras de radiación ionizante, radiación y a partir de ^{60}Co o ^{137}Cs , y el mínimo de dosis absorbida (10 kGy) (Cruz-Zaragoza *et al.*, 2015).

En México no existe una norma oficial vigente, la NORMA OFICIAL MEXICANA, BIENES Y SERVICIOS, IRRADIACIÓN DE ALIMENTOS, MATERIAS PRIMAS Y ADITIVOS ALIMENTARIOS (NOM-033-SSA1-1993), fue cancelada y anunciada por el Diario Oficial de la Federación el 6 de septiembre de 2015 cuyo fundamento oficial de tipo legal no tiene nada que ver con cuestiones técnicas ni tampoco científicas. Actualmente se regula con la norma de la comisión de *Codex Alimentarius* y del Comité Mixto de Expertos FAO/IAEA/WHO para preservar alimentos (Cruz-Zaragoza *et al.*, 2002; Cruz-Zaragoza *et al.*, 2004), pero sigue la laguna legal en el marco normativo de los alimentos en México, el cual es importante resolver para mejorar la competencia de los productos mexicanos para la exportación y la seguridad en el consumo interno.

2.8.2 Etiquetado

Para la protección de los consumidores y de la información, la Unión Europea (UE) adoptó las Directivas 1999/2/CE y 1999/3/CE para armonizar las normas sobre el tratamiento y el comercio de los alimentos irradiados en los países de la UE. Estas normas se refieren a la correcta aplicación de diferentes metodologías para identificar, *a posteriori* el tratamiento de radiación de diversos productos alimenticios y se adoptó por el *Codex Alimentarius* como normas del Codex (Bortolin *et al.*, 2006). Las Directivas incluyen la aplicación de métodos estandarizados y validados para detectar alimentos irradiados y obligar a etiquetar los productos con una de las

siguientes palabras: “irradiado” o tratado con “radiación ionizante”. El incumplimiento de este aspecto supone un fraude al consumidor. En algunos países esta información es, además, complementada con su logotipo identificativo (Alberti *et al.*, 2007).

Ulmann R.M. en 1972 director de una planta piloto de alimentos irradiados propuso el símbolo de radura, este término se relaciona con la radurización.

La interpretación de este símbolo denota a los alimentos como productos agrícolas, es decir, una planta (un punto encima y dos hojas) en paquete cerrado (el círculo), irradiado desde la parte superior, los rayos ionizantes que penetran para preservar su calidad quiebran la parte superior del círculo (Figura 2.10) (Ehlermann, 2009).

En este rubro México sigue muy rezagado y sin Normas oficiales en el tratamiento por radiación de sus alimentos, lo cual implica un retraso y desventaja en sus tratados de comercio con varios países.



Figura 2.10 Símbolo de radura utilizado para identificar alimentos irradiados (una interpretación del símbolo es: el punto central como fuente de radiación. Las dos hojas son el escudo biológico para proteger a los trabajadores y el medio ambiente. El anillo exterior es el sistema de transporte, la mitad inferior está protegida por el escudo biológico, y la mitad superior fragmentada simboliza los rayos que se utilizan para irradiar alimentos) (Ehlermann, 2009).

El orégano y la pimienta son especias autorizadas para irradiarse a dosis máxima de 10 kGy en la Unión Europea y en Turquía. Para EE.UU y Australia la dosis máxima es 30 kGy (FDA, 2012; Standard 1.5.3, 2012; Kirkin, *et al.*, 2014; Napoli *et al.*, 2016). Para detectar su irradiación existen métodos físicos, químicos y biológicos.

2.9 Métodos de detección para alimentos irradiados

Todo método de identificación depende de tres etapas: la primera durante o inmediatamente después de que la irradiación produzca sus efectos, la segunda mientras el fenómeno se preserva como una memoria de ionización, y la tercera es la medida. Desde el punto de vista físico, estas etapas se ven como una transferencia de energía, un almacenamiento y finalmente una emisión de energía.

Idealmente un método de detección debe ser específico para la radiación, es decir, no debe haber otros procesos que produzcan los mismos cambios en los alimentos. Además, el cambio inducido debe ser lo suficientemente grande para que sea posible medirlo y detectarlo a lo largo de la vida propia del alimento.

Los métodos para detectar alimentos irradiados pueden clasificarse en:

1. Métodos biológicos y microbiológicos (ADN)
2. Métodos químicos
3. Métodos físicos (sólidos y sistemas hidratados)

Entre los métodos físicos sólidos se encuentra la luminiscencia estimulada (Calderón, 2004).

2.10 Luminiscencia

Cuando las especias se cultivan, los minerales naturales del suelo se incorporan en las plantas, generalmente en forma de silicatos y fosfatos potásicos. Estos minerales sólidos policristalinos permiten identificar las muestras irradiadas por medio de fenómenos luminiscentes.

Se conoce con el nombre de luminiscencia a un conjunto de fenómenos físicos en los cuales incide un tipo de energía (rayos X, radiación gamma, beta, etc.) sobre un material que al final emite una respuesta luminosa, normalmente en el espectro visible ultravioleta o infrarrojo de acuerdo al tipo de energía incidente.

El término luminiscencia implica la absorción de energía (ionizante o excitante) con la subsecuente emisión de la luz, los materiales que presentan este comportamiento generalmente se llaman fósforos o materiales luminiscentes. El proceso de

luminiscencia se clasifica en el tiempo de duración de la emisión de la luz como fluorescencia y fosforescencia. La luminiscencia también se clasifica a partir de la fuente de excitación sobre el material (Tabla 2.12).

Tabla 2.12 Diferentes tipos de luminiscencia estimulada y su excitación.

Nombre	Mecanismo de excitación
Fotoluminiscencia	Fotones
Catodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos x, radiación γ , partículas α , o β
Termoluminiscencia	Térmico
Electroluminiscencia	Corriente o campo eléctrico
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido en líquidos
Bioluminiscencia	Reacciones químicas
Luminiscencia ópticamente estimulada	Luz

Dentro de la clasificación de luminiscencia se destaca la fotoestimulada (PSL), la termoluminiscencia (TL) y la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL), como métodos físicos utilizados para detectar alimentos irradiados (Calderón, 2004; Gastélum *et al.*, 2002). Los poliminerales de los alimentos expuestos a radiación generan defectos que se detectan fácilmente. Estos fenómenos de emisión de luz se deben a la recombinación de las cargas atrapadas que se explican con ayuda del modelo de teoría de bandas del estado sólido (West, 1984; Favalli, *et al.*, 2006).

2.10.1 Teoría de bandas

La Figura 2.11 muestra el proceso de las transiciones luminiscentes de los fenómenos de PSL, OSL y TL. En la primera etapa la muestra de interés (ejemplo, poliminerales separados de especias) se expone a radiación ionizante. La energía depositada por esta radiación, forma ionizaciones por efecto de la excitación de los electrones, éstos viajan hacia la banda de conducción (lugar en el cual pueden moverse libremente), y dejan un hueco (los cuales pueden moverse libremente en la banda de valencia) tras de sí. La generación del par electrón-hueco se representa en la Figura 2.11a) por la flecha que conecta al símbolo de radiación con la banda de valencia y banda de conducción. Los niveles de energía se representan por líneas cortas dentro de la banda gap (trampas), entre la banda de valencia y la banda de conducción (Yukihara y McKeveer, 2011).

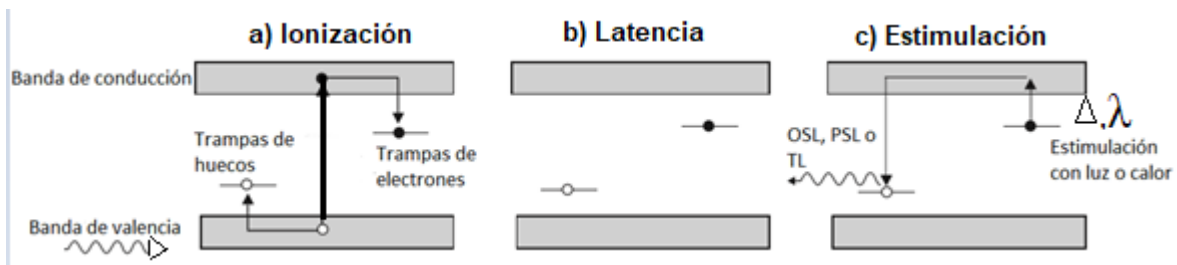


Figura 2.11 Estados involucrados en los procesos luminescentes: a) excitación por radiación ionizante, seguido de generación de electrones libres (•) y huecos (◦) en la estructura del cristal, b) periodo de latencia caracterizado por una concentración metaestable de electrones y huecos capturados en defectos del cristal, y c) estimulación con luz o calor para generar la recombinación de los defectos que producen los fotones a detectar.

Después de la irradiación el periodo de latencia se caracteriza por una concentración metaestable de electrones y huecos atrapados (Figura 2.11 b). Esta concentración relativamente estable de trampas para electrones y huecos está relacionada con la energía absorbida por el cristal durante el proceso de excitación (esto representa información sobre el proceso de radiación), es decir depende de la dosis.

La información guardada en el proceso de irradiación puede detectarse con estimulación de luz o de calor sobre la muestra (Figura 2.11 c). En este ejemplo, un fotón estimula al electrón hacia la banda de conducción, el electrón se desplaza a través del cristal y puede llegar hasta un centro de recombinación. El proceso de recombinación electrón-hueco genera un nuevo fotón que genera la emisión luminescente a una longitud de onda característica.

Trampas y recombinaciones de acuerdo a los niveles de defectos

En un cristal perfecto, los electrones en la banda de conducción pueden considerarse como cargas libres de moverse por todo el cristal. Los defectos introducen un campo eléctrico que puede captarse electrónicamente en la banda de conducción. Por lo tanto, estos defectos introducen una serie de estados de retención, que pueden representarse como niveles de energía localizados entre la banda de valencia y la banda de conducción, como se indica en la Figura 2.12.

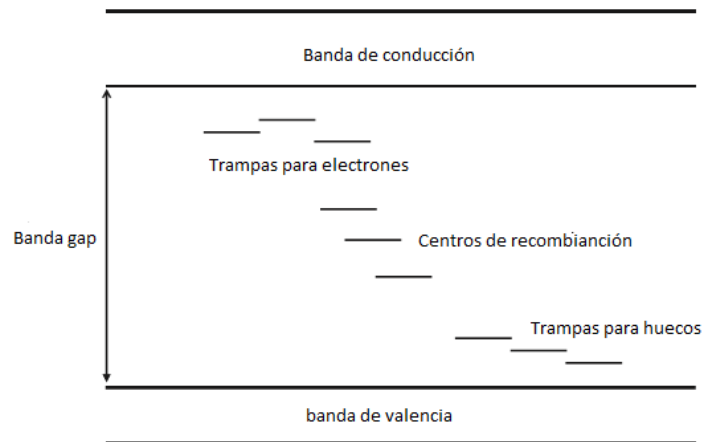


Figura 2.12 Representación de los niveles energéticos en los cristales y en los niveles localizados por defectos. Los cercanos a la banda de conducción actúan como trampas de electrones, los próximos a la banda de valencia se adaptan a las trampas para huecos. En la región intermedia de la banda tienen una mayor probabilidad de actuar como centro de recombinación por primera localización de un electrón y posteriormente un hueco o viceversa.

Los niveles de energía localizados introducidos por defectos, o niveles de defecto, son responsables de atrapar electrones y huecos que de otro modo se recombinarían en ausencia de estímulos térmicos u ópticos, esta concentración de electrones y huecos atrapados es estable durante largos períodos de tiempo, incluso en tiempos geológicos, lo cual representa un estado metaestable del cristal. A mayor periodo de exposición de radiación ionizante al mineral, mayor será el número de electrones que quedarán almacenados en las trampas más profundas. Los defectos responsables de la recombinación al capturar huecos y electrones se denominan centros de recombinación (Yukihara y McKeveer, 2011).

2.10.2 Luminiscencia fotoestimulada (PSL)

Fundamento

La luminiscencia fotoestimulada (PSL) se incluye como método de detección para alimentos irradiados (hierbas, especias, condimentos, etc.) dentro de las normas europeas (norma CEN EN 13751, 2002). Cuando los alimentos se exponen a radiación ionizante, los minerales presentes en ellos, acumulan energía y generan portadores de carga (electrón-hueco) atrapados en los sitios estructurales intersticiales o en vacancias. La estimulación óptica con longitudes de onda en el infrarrojo cercano (800-900 nm) sobre los minerales, libera o estimula a los

electrones principalmente, cuya emisión de luz se mide por un contador de fotones. En general, la luz que se emite se debe a la recombinación de los defectos en el gap del sólido policristalino dentro del alimento. Éste es el principio de funcionamiento de la PSL para la emisión de luminiscencia detectable de los minerales (Alberti *et al.*, 2007; Cruz-Zaragoza *et al.*, 2015).

Ventajas

La PSL se utiliza ampliamente en varios países como un método de detección rápido y fácil para identificar a los alimentos irradiados porque no necesita separar los poliminerales del alimento, y para liberar la energía del mineral no es necesario calentar la muestra, lo cual simplifica enormemente el procedimiento experimental (Bortolin *et al.*, 2005, Cruz-Zaragoza *et al.*, 2012).

Recientemente, las investigaciones se centran en identificar y detectar productos alimenticios irradiados y no irradiados en el mercado. Cerca del 10 % de productos comerciales se examinaron mediante el método de PSL y se identificaron productos irradiados incorrectamente etiquetados (Ahn *et al.*, 2013; Cruz-Zaragoza *et al.*, 2015).

Desventajas

Puede dar clasificaciones erróneas debido a falsos negativos derivados del blanqueamiento de la muestra por la luz, la cual borra información de la irradiación, por lo tanto, no se identifican correctamente los alimentos (Bortolin *et al.*, 2007), también pueden existir los falsos positivos debido a la contaminación cruzada (Alberti *et al.*, 2007). Además la sensibilidad de la luminiscencia fotoestimulada depende de la cantidad y del tipo de minerales presentes en la muestra (Bortolin, *et al.*, 2005; Orduña Amado, 2016).

Equipo

El equipo de PSL consta de una lámpara o láser para emitir luz infrarroja, un espejo que refleja la luz infrarroja para incidirla en la muestra, dos lentes colectoras las cuales evitan la dispersión de luz emitida por la muestra, un espectrómetro y un detector con el fin de registrar las señales luminiscentes en una computadora.

2.10. 3 Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL)

Fundamento

En la OSL, la información almacenada representada por las cargas atrapadas que se alojan en distintos tipos de trampas después de su excitación generalmente por radiación ionizante, se puede medir con estimulación óptica dentro del espectro electromagnético desde luz azul (460-490 nm), verde (520-550 nm), roja (612 nm) hasta infrarroja (800-900 nm). Con las dos primeras se estimulan principalmente los cuarzos y con las dos últimas los feldespatos (Aitken, 1998).

La intensidad de la luminiscencia es proporcional al número de electrones atrapados y esto, a su vez, depende de la dosis de radiación utilizada para transferir los portadores en los niveles de trampa. En la medida básica de la OSL, la estimulación óptica se lleva a cabo con luz de longitud de onda y de intensidad constante (CW-OSL). Se produce como resultado una curva de decaimiento simple (Chruścińska, 2010).

Ventajas

La luminiscencia ópticamente estimulada es un método dosimétrico altamente apropiado para medidas de radiación absorbida *in vivo*, *in situ* y en tiempo real. Además, no requiere de estimulación térmica por lo cual es adecuada para detectar y medir dosis de radiación en dosímetros y en alimentos (Gonçalves, 2005).

Desventajas

Se necesita separar la fracción polimineral de la muestra para medir las señales en el equipo de OSL y estas señales pueden disminuir su intensidad después de aplicar dosis grandes de radiación sobre el material estudiado.

Equipo

Un equipo de OSL (Figura 2.13) consta de dos elementos principales: una fuente de luz (Diodos LED) para estimular el detector de OSL y un transductor vertical (tubo fotomultiplicador (PMT)) para localizar la iluminación del detector. El filtro de detección se coloca entre el tubo fotomultiplicador (PMT, transductor de luz) y el

detector de OSL para bloquear la dispersión de luz por la estimulación de la muestra, cuando se transmite la mayor parte de la OSL del detector, la computadora registra las señales (Marcazzó *et al.*, 2011, Yukihiro, 2011).

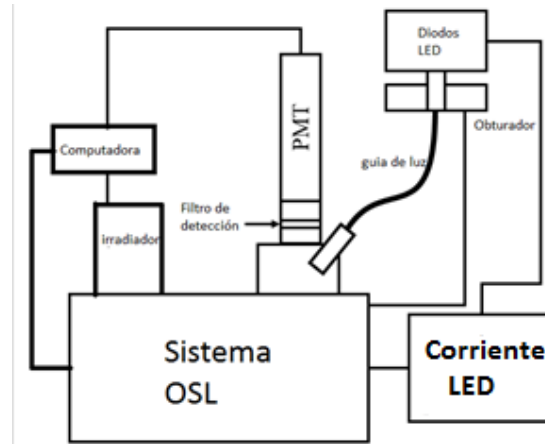


Figura 2.13 Esquema de un equipo de OSL (Marcazzó *et al.*, 2011).

2.10.4 Termoluminiscencia (TL)

Fundamento

La interacción del material con la radiación ionizante genera pares electrón-hueco que permite a los electrones y huecos atrapados localizarse en niveles de la banda gap. Estas cargas atrapadas por defectos (impurezas preexistentes o imperfecciones puntuales producidas directamente por la propia irradiación como vacancias, intersticiales, centros F, centros V, entre otros) en el material pueden permanecer por un periodo de tiempo largo o corto, acorde a la energía depositada asociada con el nivel de la trampa y la temperatura del material. El subsecuente calentamiento después de la irradiación del cristal, relaja las cargas atrapadas, las cuales se recombinan y generan emisión de luz. La emisión e intensidad de luz están en función del aumento de la temperatura de calentamiento y del blanqueamiento del material estudiado, con esta emisión se conoce la curva de brillo (Ramos Bernal, *et al.*, 2000; Ortiz A., *et al.*, 2005; Cruz- Zaragoza *et al.*, 2006).

Ventajas

Es posible conocer la dosis que recibió una muestra porque el área debajo de la curva que es proporcional a la recombinación de las cargas en el gap. La curva luminiscente es característica para cada muestra, por lo cual se puede sugerir el tipo de materiales (cuarzo o feldespatos) presentes en la muestra analizada.

Desventajas

La recombinación de cargas atrapadas se agota durante la primera medida termoluminiscente al calentar la muestra, por lo cual se borra la información de la irradiación, si por algún motivo la medida no se recibe por el sistema, la información se pierde.

Equipo

Dentro de una cámara oscura se encuentra un sistema de calentamiento para la muestra de estudio, la cual emitirá luz que se captará por el tubo fotomultiplicador (detector de luz), este tubo se conecta a una fuente de energía y a un amplificador que brindará la intensidad TL a medida que se caliente la muestra para registrarla en una computadora (Figura 2.14).

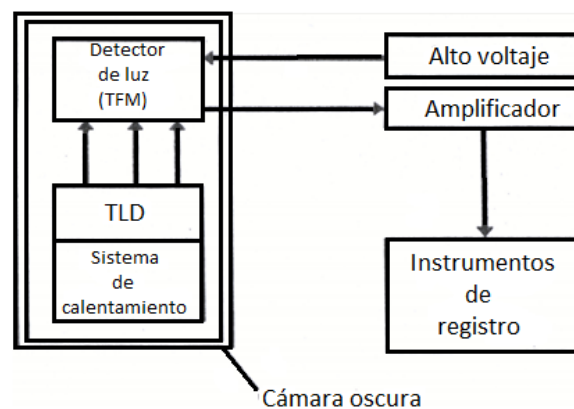


Figura 2.14 Esquema general de un equipo termoluminiscente.

La sensibilidad de los tres métodos de luminiscencia (PSL, OSL y TL) dependen en gran parte de la radiación ionizante del material irradiado, y a su vez, de la composición de los sólidos presentes en los alimentos, mismos que pueden clasificarse en:

-Propios: esto es, forman parte esencial de los mismos; por ejemplo, el hidroxipatito en pescados o en huesos de animales.

-Extrínsecos: su presencia es intencional o no, pero no forman parte básica de los mismos. Éstos a su vez pueden clasificarse en:

a) de adición: suelen añadirse para mejorar los aspectos organolépticos; por ejemplo, NaCl (halita) en quesos. Su incorporación es intencionada.

b) contaminantes: se incorporan mediante un mecanismo natural o en algún momento durante la fabricación de un alimento; por ejemplo en el crecimiento y secado de hierbas o especias, suelen incorporarse con el viento algunos minerales como calcita (CO_3Ca), cuarzo (SiO_2), etc.

Estos minerales poseen información útil al momento de discriminar alimentos irradiados de los que no lo están, porque estos compuestos se presentan durante toda la irradiación de los alimentos y guardan toda la información en forma de daños o defectos de la red cristalina. Esta información se mantiene durante largos periodos de tiempo y se puede medir años después de que el tratamiento se haya realizado, por ello es importante identificarlos (Calderón, 2004).

2.11 Minerales naturales separados de especias

Se entiende por mineral todo aquel sólido homogéneo con una composición química definida, que tiene una estructura cristalina determinada, estable para unas condiciones termodinámicas definidas, y además formado normalmente mediante un proceso inorgánico (Calderón, 2004).

Los minerales del suelo pueden ser de dos tipos: 1) heredados, es decir, procedentes de la roca sustrato, éstos serán estables en condiciones atmosféricas, además de resistentes a la alteración fisicoquímica; y 2) formados durante el proceso de alteración de los minerales de la roca sustrato que no sean estables a las alteraciones físicas ni químicas.

Los minerales se clasifican con criterios químicos estructurales; es decir, establecen distintas clases en función del anión o aniones predominantes en su estructura (García *et al.*, 2012).

Aproximadamente 64% de la corteza terrestre se constituye por minerales formados alrededor de un armazón tridimensional de tetraedros de SiO₄ enlazados, estos minerales pertenecen a la clase de los tectosilicatos (todos los iones de oxígeno de cada tetraedro SiO₄ se comparten con los tetraedros vecinos). Por lo tanto tienen una estructura con fuertes enlaces, su relación Si: O es 1: 2 (Tabla 2.13) (Hurlbut y Cornelius, 1997).

Tabla 2.13 Grupo de tectosilicatos, de óxidos e hidróxidos de hierro.

Grupo SiO ₂ y SiO ₄		Grupo de feldespatos	Grupo de óxidos e hidróxidos de hierro	
Cuarzo	SiO ₂	<i>Serie de los feldespatos potásicos</i>	Hematita	Fe ₂ O ₃
Tridimita			Magnetita	Fe ₃ O ₄
Cristobalita			Goethita	FeO(OH)
Ópalo	SiO ₂ .nH ₂ O	Microclina } Ortoclasa } Sanidina } <i>Feldespatos plagioclasas</i>	KaSi ₃ O ₈	
Zircón	ZrSiO ₄	Albita	NaAlSi ₃ O ₈	
		Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	
		Cianita	Al ₂ SiO ₅	

El cuarzo y el feldespato son los principales minerales encontrados en la parte inorgánica de los alimentos aunque los carbonatos también forman parte de ellos.

2.11.1 Cuarzo

Es un mineral muy común en los suelos debido a su abundancia natural en la mayor parte de las rocas y a su resistencia al ataque químico, confiere al suelo buena parte de su porosidad, porque está en forma de granos gruesos, esto permite el desarrollo de la porosidad intergranular. Se encuentra en suelos poco estructurados de textura arenosa.

El cuarzo se aproxima a un compuesto químico puro, ya que su estructura se forma exclusivamente por el silicio y el oxígeno. Los silicatos representan la combinación

del silicio con átomos de oxígeno para formar unidades estructurales de tetraedros de SiO₂ solas o combinadas entre sí (Pinnioja *et al.*, 1995). En su forma más pura, se forma el cristal de la roca, un cuarzo completamente transparente. Por su comportamiento químico, puede considerarse como inerte a temperatura ambiente (Preusser *et al.*, 2009).

2.11.2 Feldespato

Una simple descripción de las propiedades de los materiales naturales es complicada debido a la amplia variabilidad en la composición y las impurezas. Esto se manifiesta en el caso del feldespato, que es un aluminosilicato de composición variable.

Son heredados o residuales de la roca sobre la que se forma el suelo, son metaestables en medio atmosférico. Al igual que el cuarzo, conforman la fracción arenosa del suelo. Los feldespatos se encuentran en la mayoría de las especies y los minerales de la arcilla se encuentran en proporciones mínimas.

La estructura de los feldespatos se considera derivación de las estructuras de SiO₂ por incorporación de aluminio (Al) en la red tetraédrica y por la incorporación de sodio (Na⁺), potasio (K⁺) o calcio (Ca²⁺) en los huecos disponibles (Preusser *et al.*, 2009).

2.11.3 Carbonato

Comprende aproximadamente 69 variedades de minerales, en los cuales los grupos moleculares aniónicos (CO₃²⁻) se mantienen juntos en la estructura por medio de cationes intermedios. Ejemplo: calcita (CaCO₃) y magnesita (MgCO₃).

Los carbonatos debido a su alta solubilidad no se acumulan en la parte más superficial de la tierra. Sin embargo, una excepción corresponde a los suelos de regiones de climatología semiárida y con abundantes rocas carbonatadas (Calderón, 2004).

Después de separar la parte inorgánica de los alimentos, se pueden identificar a los minerales por cualquier procedimiento rutinario de caracterización de sólidos.

2.12 Caracterización de polimineraleles

Existen diferentes métodos para realizar caracterizaciones, desde los métodos ópticos (por ejemplo, microscopía petrográfica, electrónica de barrido, etc.), de difracción (de rayos X, de electrones) hasta espectroscópicos (por ejemplo, Raman, Resonancia Magnética Nuclear, EDS, etc). Una de las técnicas más utilizadas, por su sencillez y rapidez, para caracterizar minerales, es sin duda la difracción de rayos X (DRX). Ésta se aplica a casos concretos de identificación de sólidos y fracciones polimineraleles extraídas de alimentos o de sistemas cristalinos (Pinnioja *et al.*, 1993).

2.12.1 Difracción de rayos X (DRX)

El fenómeno de difracción de rayos X se basa en dos mecanismos principalmente: la absorción fotoeléctrica y la dispersión. En la dispersión una parte de la radiación incidente, se desvía de su dirección original por la interacción con el material irradiado.

La dispersión consiste en que el fotón incidente se desvía de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón. En la dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción por los cristales (Figura 2.15). Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción se determinan por la ley de Bragg.

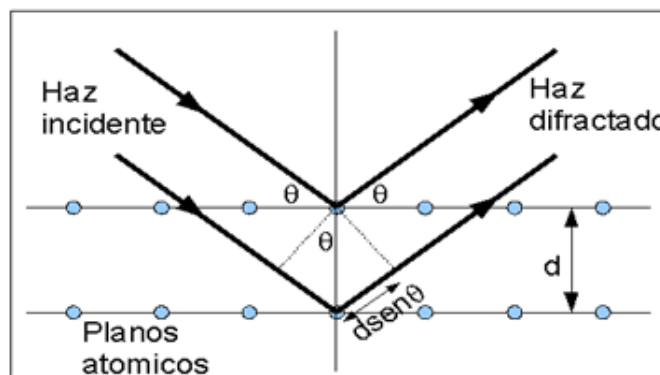


Figura 2.15 Difracción de los rayos X por los planos de un cristal que obedece a la ley de Bragg: $n\lambda=2d \cdot \text{sen}(\theta)$; donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de

espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, no existen dos sustancias cristalinas que tengan todos sus espaciados iguales, por lo tanto, no tienen un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas.

De la información que proporciona la difracción de los rayos X se distinguen dos aspectos: la **geometría** de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla elemental del cristal. Si se conocen estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla. El otro aspecto son las **intensidades** de estos rayos difractados, que se relacionan íntimamente con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal. En la Tabla 2.14 se mencionan distintas técnicas experimentales que ordinariamente se utilizan en difracción de rayos X (Albella, 1993).

Tabla 2.14 Métodos generales de difracción de rayos X (Albella, 1993).

Clase de radiación (λ)	Características de la muestra Estacionaria/móvil	Nombre de la técnica
Policromática	Monocristal estacionario	Laue
Monocromática	Monocristal móvil	Cristal giratorio Cristal oscilatorio Weissenberg Buerger-precision Difractómetro de monocristales
Monocromática	Polvo cristalino	Cámaras de polvo de: -película plana -película cilíndrica -focalización Difractómetro de polvo

2.12.1.1 Método del polvo policristalino

Se utiliza para identificar sustancias cristalinas y su análisis cuantitativo. La teoría del método del polvo se sustenta en dos condiciones experimentales básicas: el uso de una radiación monocromática y una muestra constituida por un polvo o agregado policristalino. Esta muestra debe integrarse por un número muy elevado de pequeñísimos fragmentos cristalinos idealmente desorientados al azar unos respecto de otros, de forma que no exista ningún tipo de correlación en la orientación.

El método de polvo cristalino permite obtener una lista de espaciados e intensidades (datos de difracción) de una forma rápida y sencilla. La muestra de mineral para análisis difractométrico se prepara reduciéndola a polvo fino, y se extiende sobre un portamuestras, usando una pequeña cantidad de aglomerante adhesivo. El resultado de la pulverización es un gran número de pequeños cristallitos, los cuales pueden reflejar los rayos X.

Esta reflexión permite obtener un difractograma, el cual es una relación entre el ángulo de difracción y la intensidad correspondiente a los planos de la muestra analizada (Figura 2.16) (Albella, 1993).

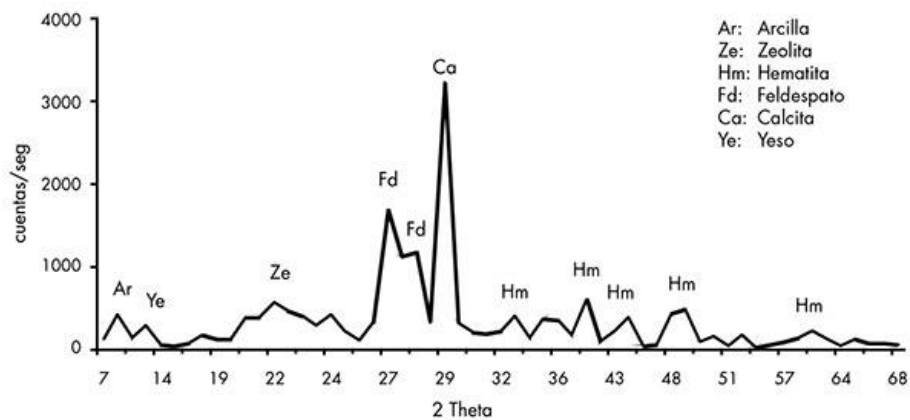


Figura 2.16 Diagrama de difracción (difractograma) de un sedimento del río de Santa Cruz, Argentina.

2.12.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido usa un haz de electrones para interactuar con las muestras. Se utiliza principalmente para estudiar la superficie o la estructura cercana a la superficie de muestras más gruesas.

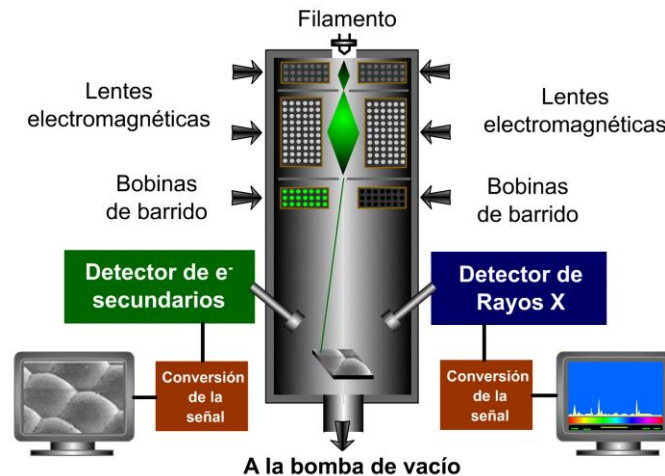


Figura 2.17 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

En la Figura 2.17 se muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido con sus principales componentes. El haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y se barre a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía que emite cada punto de la superficie. Al mismo tiempo se utiliza un tubo de rayos catódicos (TRC) para proporcionar contraste a la imagen. Tanto el haz de electrones que proviene del detector como el foco (TRC) se barren de forma similar a la de un receptor de televisión que da lugar a la imagen ampliada. El mecanismo de ampliación es muy simple porque no necesita lentes proyectoras. El voltaje de aceleración de un microscopio electrónico de barrido es de 2 kV a 40 kV, y su resolución es 50 hasta 20 Angstroms.

El microscopio electrónico de barrido puede utilizar cualquier tipo de emisión secundaria para formar una imagen medible. En la Figura 2.18 se muestran de forma esquemática algunas de estas señales. Sin embargo, la señal más utilizada proviene de los electrones secundarios (Albella, 1993).

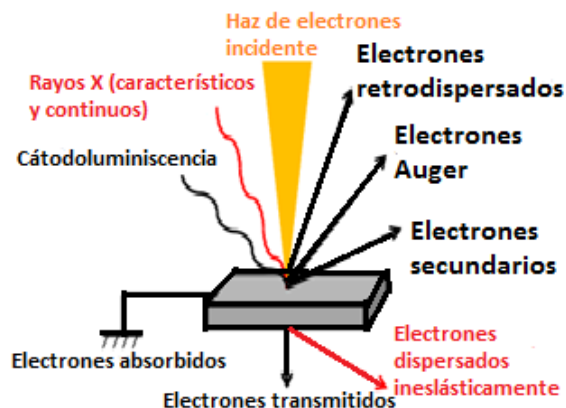


Figura 2.18 Señales frecuentemente utilizadas en un microscopio electrónico de barrido gracias a la interacción de un haz de electrones incidentes en alguna muestra.

2.12.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La EDS es un método de análisis de los rayos X emitidos por una muestra, un detector mide la energía de rayos X mediante la dispersión inelástica. En ésta los electrones del haz pierden energía al interactuar con la muestra (Figura 2.19a). Cuando un electrón acelerado interactúa con un átomo, primero atraviesa la capa externa en la cual los electrones del átomo se enlazan débilmente, y después la capa interna, aquí los electrones se unen cercano al núcleo con mayor fuerza. Cuanto más profundamente penetre el electrón en el átomo, mayor será la cantidad de energía que pierda por sus interacciones con el medio material.

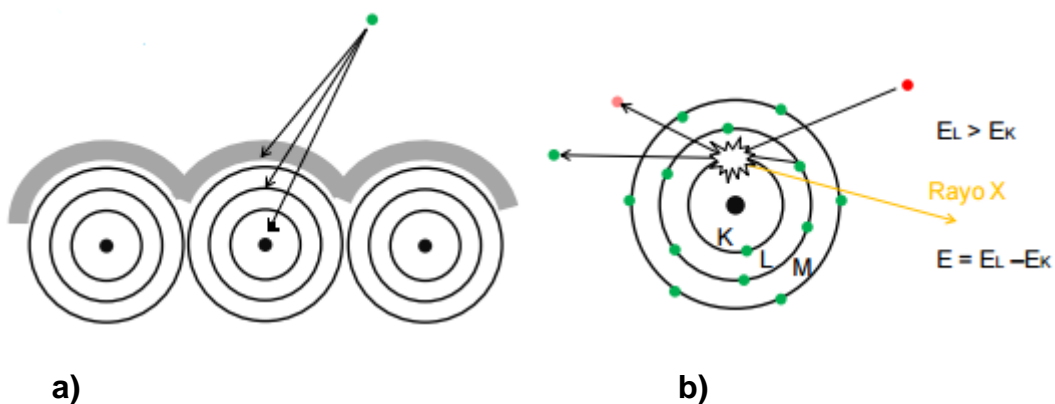


Figura 2.19 Esquema de a) interacción de electrones con las capas atómicas de un material, b) posibilidad de ionización de un átomo.

La radiación ionizante es capaz de arrancar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interacciona. El átomo queda en un estado ionizado, después un electrón de la capa más externa ocupa el hueco, finalmente el átomo emite energía (rayos X) para regresar a su estado fundamental (Figura 2.19b).

La energía liberada es característica del elemento proveniente y de la transición de la cual se produce. Su espectro se forma por los picos de los rayos X característicos, superpuestos en un fondo de radiación continua (Figura 2.20).

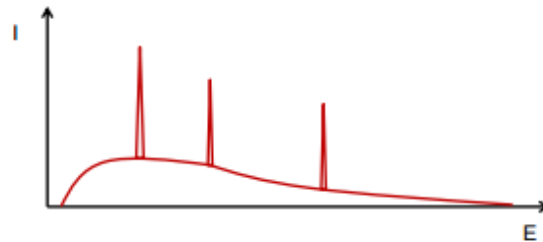


Figura 2.20 Esquema de un espectro de EDS, la intensidad en función de la energía.

2.12.3.1 Principios de análisis por EDS

Con un detector EDS, los rayos X se pueden reunir mediante una amplia gama de energías, esto permite que casi todos los elementos que tengan al menos una línea de rayos X característico en un espectro EDS sea visible, por lo tanto, es una herramienta versátil para una gran variedad de materiales, especialmente los compuestos con varios elementos (Burdet, 2015).

El resultado del análisis del equipo de EDS (Figura 2.21) es un espectro de cuentas contra energía. El ordenador controla si el detector está encendido o apagado. El procesador electrónico establece el tiempo necesario para analizar cada rayo X y asignarle su correspondiente canal en el analizador multicanal, el calibrado de la medida del espectro en el analizador multicanal y el espectro mostrado en la pantalla, primeramente:

- 1- El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía del rayo X.
- 2- Este pulso se convierte en voltaje.

- 3- La señal se amplifica a través de un transistor (FET), se aísla de otros pulsos, se vuelve a amplificar y se identifica electrónicamente como proveniente de un rayo X con una energía específica.
- 4- La señal digitalizada se almacena en un canal asignado a esa energía en el analizador multicanal (Albella, 1993).

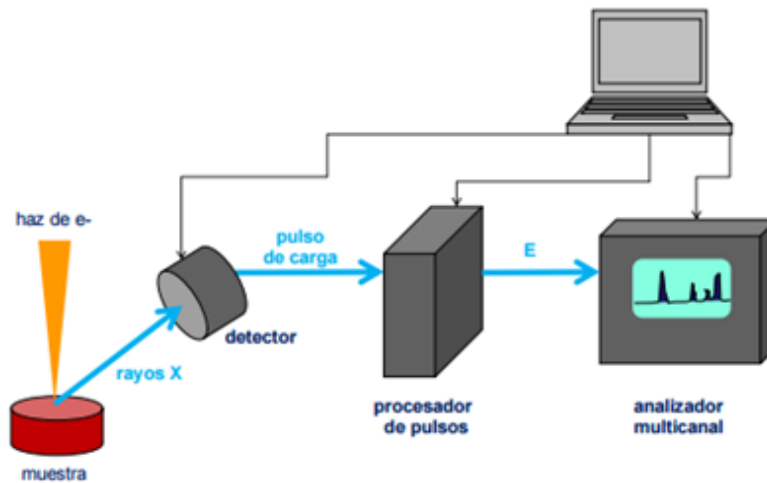


Figura 2.21 Bloques de un equipo de espectrómetro EDS, las partes principales del espectrómetro son: el detector, el procesador eléctrico y el analizador multicanal.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

Las muestras de pimienta negra y de orégano utilizadas en este trabajo (proporcionadas por Condimentos Naturales Tres Villas S.A. de C.V., Toluca, Estado de México), provienen de los estados de Veracruz, y de Nuevo León, México, respectivamente. A continuación se enlistan los materiales, equipos y reactivos utilizados en el desarrollo experimental (Tabla 3).

Tabla 3 Materiales, equipos y reactivos utilizados en el procedimiento experimental.

Material	Equipos	Reactivos
<ul style="list-style-type: none"> • Probeta graduada de 1000 mL. • Vasos de precipitados de 1000 mL y 500 mL. • Espátula. • Vidrio de reloj. • Varilla de vidrio. • Agitador magnético. • Piseta. • Discos de aluminio. • Tamices malla No. 100 para 149 μm. 	<ul style="list-style-type: none"> • Parrilla eléctrica con agitación magnética <i>Stable Temp, Cole-Parmer</i>. • Equipo OSL hecho en el lab. Lumin. del ICN. • Equipo fotoluminiscente SURRC PPSL <i>Irradiated Food Screening System</i>. • Equipo termoluminiscente HARSHAW TLD 3500. • Equipo TL/OSL Leksyg Research. • Irradiador semi-industrial Gammabeam 651PT ^{60}Co. • Irradiador Gammacell 200. 	<ul style="list-style-type: none"> • Orégano • Pimienta negra • Agua bidestilada. • Etanol bidestilado. • Peróxido de hidrógeno al 30 %. • Acetona.

Con el orégano y la pimienta negra enteros se realizaron medidas de luminiscencia fotoestimulada (PSL). Para la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) y la termoluminiscencia (TL) se utilizaron sus poliminerales. Los equipos, dosis de radiación y tratamiento de las muestras se indicarán en este apartado.

3.1 Preparación de muestras de orégano y de pimienta negra medidas en el equipo de PSL

Para obtener la respuesta fotoluminiscente se pesaron lotes de muestras con 2.2 g de hojas de orégano enteras, y lotes de muestras con 8.2 g de pimienta negra entera. Todos los lotes dentro de un contenedor forrado con papel aluminio se expusieron a diferentes dosis de radiación gamma con ^{60}Co . Se utilizó el irradiador semi-industrial Gammabeam 651PT de alberca profunda con razón de dosis (\dot{D}) alta (169.7168 Gy/min en agosto de 2016) ubicado en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN, UNAM. Con el equipo de PSL (SURRC-PSSL) se obtuvieron señales luminiscentes de las muestras de orégano y de pimienta negra. Las condiciones del equipo fueron las siguientes: un ciclo por corrida de 60 segundos y una cuenta por segundo para cada ciclo, para un conteo adecuado.

3.1.1 Detección del límite positivo para alimentos irradiados

Se pesaron 7 muestras de cada especia (orégano y pimienta negra) por duplicado. Las cuales se irradiaron con radiación gamma de ^{60}Co a dosis de 300Gy, 600Gy, 1kGy, 1.5kGy, 2kGy, 5kGy y 10kGy. Inicialmente se obtuvo la señal de fondo de las muestras de control (muestras sin irradiar), enseguida se midió la cuenta total de fotones en las muestras de orégano y de pimienta negra irradiadas. Se encontró el límite de detección para alimentos irradiados cuando las cuentas totales de fotones superaban 5000 cuentas por segundo en el par de muestras de cada especia a una misma dosis. En este caso fue 1500 Gy para orégano y 600 Gy para pimienta negra. Posteriormente se realizaron 4 medidas más de PSL de estas muestras cada 15 días de almacenamiento en el laboratorio para observar el comportamiento de sus señales.

3.1.2 Reproducibilidad de señales de PSL

Se irradiaron cinco muestras de cada especia con dosis de 1500 Gy para orégano y de 600 Gy para pimienta negra. Se realizó la medida inmediata de cuenta total de fotones en cada muestra después de irradiarse, para corroborar que el resultado

fuera positivo en las dosis establecidas como límites de detección para alimentos irradiados.

3.1.3 Decaimiento de la señal de PSL en orégano y en pimienta negra

Se irradiaron diez muestras de cada especia con dosis de 1500 Gy para orégano y de 600 Gy para pimienta negra, posteriormente se almacenaron en un cuarto oscuro en una caja sellada para evitar que el paso de luz alterara los resultados. Se midieron las señales de PSL en cada especia por duplicado después de 1, 2, 4, 6 y 12 meses de almacenamiento en el laboratorio.

3.2 Obtención de poliminerales de orégano y de pimienta negra medidos por OSL y por TL

Se utilizó pimienta negra partida en trozos pequeños y separada en distintos lotes (30 g para cada uno). El orégano se pesó entero en lotes de 20 g. Dos lotes de cada especia se colocaron en soluciones de etanol-agua en proporciones de 60:40 y 70:30, respectivamente. En el tercer lote de cada especia solamente se incorporó agua bidestilada. Posteriormente los tres lotes de cada especia se agitaron constantemente por 12 h. Se obtuvo la parte inorgánica de cada lote por decantación con lavados de agua bidestilada, se añadieron 30 mL de peróxido (H_2O_2) al 30 % para eliminar restos de materia orgánica y después de 4 h de reposo se enjuagaron con agua bidestilada. Este paso se repitió hasta que no hubo presencia de burbujas de CO_2 en el peróxido. Los minerales se trasvasaron a un vidrio de reloj para propiciar el secado, para obtener los poliminerales limpios y secos.

Los poliminerales de ambas especias se tamizaron para obtener un tamaño de partícula $<149 \mu m$.

3.3 Medidas de OSL de los poliminerales de orégano y de pimienta negra

Para medir la señal de luminiscencia ópticamente estimulada de los poliminerales de orégano y de pimienta negra con estimulación de luz azul, roja y verde, se utilizó un equipo de OSL fabricado en el laboratorio de luminiscencia del ICN. Se pesaron 4 mg de cada especia en discos de aluminio con diámetro de 5mm por 2mm de

altura. Primero se midió el fondo de cada muestra para tener una referencia (control), posteriormente se expusieron a radiación gamma de ^{60}Co según la dosis requerida (Gammacell-200 o Gammabeam 651 PT), finalmente los discos con poliminerales se colocaron en los portamuestras del equipo de OSL, que se acopló a una computadora de control y se obtuvieron sus señales luminiscentes con las siguientes condiciones en el equipo:

- ✚ Corriente CW-OSL 500 mA.
- ✚ Ciclos: 1
- ✚ Tiempo de lectura sin láser: 20 segundos
- ✚ Tiempo de lectura con láser: 10 minutos
- ✚ Periodo: 100

Se utilizaron distintos filtros ópticos para permitir el paso de luz (azul, verde o roja) hacia la muestra, en función de la longitud de onda deseada.

3.3.1 Muestras irradiadas (15Gy-10kGy) iluminadas con luz azul y roja

La Tabla 3.1 indica la luz de estimulación y dosis utilizadas en las muestras, éstas se irradiaron con $\dot{D}=10.7465$ Gy/min a la dosis más baja (15 Gy), seguido se midieron sus señales de OSL. Finalmente se iluminaron con luz del mismo equipo durante 3 minutos para borrar la información, después se irradiaron a las dosis superiores con el mismo procedimiento.

Muestras	Luz de estimulación para señales de OSL	Dosis de irradiación (Gy)
Poliminerales de orégano y de pimienta negra	Azul (455 nm)	15, 150, 500, 1000 y 2000
	Roja (612 nm)	15, 150, 500, 1000, 2000, 5000, 8000 y 10000

Tabla 3.1 Poliminerales estimulados con luz azul y con luz roja a diferentes dosis.

3.3.2 Estimulación de luz azul y verde de especias irradiadas (0.5-50Gy)

En la Tabla 3.2 se muestran las longitudes de luz de estimulación y dosis utilizadas en los poliminerales. Inicialmente se irradiaron con $\dot{D}=0.1306$ Gy/min dos muestras

(una de orégano y otra de pimienta negra) a la menor dosis (1 Gy). Enseguida se midieron sus señales de OSL y las muestras se calentaron en una mufla con temperatura de 400 °C durante 5 minutos para borrar la información, finalmente se irradiaron a las dosis faltantes con el mismo procedimiento.

Tabla 3.2 Poliminerales estimulados con luz azul y con luz verde a diferentes dosis.

Muestras	Luz de estimulación para señales de OSL	Dosis de irradiación (Gy)
Poliminerales de orégano y de pimienta negra	Luz azul (455 nm)	1, 5, 10, 20, 25 y 50
	Luz verde (530 nm)	1, 5, 10, 20 y 40

3.3.3 Señales de OSL con luz infrarroja de poliminerales irradiados (0.5-50 Gy)

El fondo de dos discos de acero de 8 mm de diámetro por 1 mm de altura se cubrieron con una película delgada de silicón para adherir los poliminerales (2.5 mg c/u) de pimienta negra y de orégano que se colocaron posteriormente en los discos.

Se utilizó un equipo de TL/OSL Lexsyg Research, con un filtro de 850 nm que permite medir señales de feldspatos con mayor eficiencia en comparación con la luz roja (612 nm) del otro equipo de OSL, las condiciones del nuevo equipo fueron las siguientes:

- ✚ Corriente CW-OSL 300 mA.
- ✚ Ciclos: 1
- ✚ Tiempo de lectura sin láser: 20 segundos
- ✚ Tiempo de lectura con láser: 5 minutos

Se irradiaron los poliminerales con dosis de 0.5, 1, 5, 10, 20, 40 y 50 Gy con radiación gamma de ^{60}Co en el Gammacell-200 ($\dot{D}=0.1258$ Gy/min, junio de 2017). El borrado de información entre cada dosis fue mediante tratamiento térmico (400 °C en la mufla durante 5 minutos). La medida de OSL se realizó inmediatamente después irradiar las muestras.

3.3.4 Decaimiento de la señal de OSL

Se midió la señal de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) de las muestras almacenadas en el laboratorio en condiciones de oscuridad durante 1, 4, 8, 30, 60 y 90 días después de irradiarlas a una dosis de 5 Gy en el irradiador Gammacell-200 ($\dot{D}=0.1306$ Gy/min en abril de 2017). Como se utilizaron las mismas muestras para medir el decaimiento de señal, se borró la información de irradiación entre cada dosis con tratamiento térmico (temperatura de 400°C en mufla durante 5 minutos).

3.3.5 Dependencia del tiempo de borrado en la señal de OSL

Se irradiaron los poliminerales de cada especie a 10 Gy ($\dot{D}=0.1306$ Gy/min) en el irradiador Gammacell-200. Inmediatamente con el equipo de OSL se obtuvieron sus señales luminiscentes con estimulación de luz verde (530 nm).

Posteriormente se midió la señal de OSL de las muestras calentadas en la mufla con temperatura constante (400 °C) y tiempo variable (5, 15, 30 y 60 min), con el fin de encontrar el mejor tiempo de calentamiento que garantizara un completo borrado del efecto por la irradiación inicial (10 Gy).

3.3.6 Reproducibilidad de OSL de poliminerales con estimulación de luz azul

Después de medir el fondo de los poliminerales de cada especie, éstos se irradiaron a dosis fija de 10 Gy ($\dot{D}=0.1306$ Gy/min) en el irradiador Gammacell-200. Seguido de la medida inmediata en el equipo de OSL con estimulación de luz azul (455 nm).

Con el fin de borrar la información de irradiación entre cada dosis, se calentaron las muestras en la mufla con temperatura de 400°C durante 5 minutos. Se utilizaron las mismas muestras irradiadas cuatro veces más a 10 Gy para obtener 5 ciclos de reproducibilidad.

3.4 Medidas termoluminiscentes de los poliminerales de pimienta negra y de orégano

Las medidas de TL se realizaron en un equipo Harshaw TLD 3500 con atmósfera de nitrógeno y con velocidad de calentamiento de 2 °C/s, y hasta 350 °C. El sistema de detección de luz se centró en la región de longitud de onda UV/azul del espectro a 300-450 nm. Las curvas de brillo se obtuvieron con el programa de análisis WinREMS.

El equipo termoluminiscente Harshaw TLD 3500 cuenta con una plancheta para colocar y medir las muestras una por una, el sistema de calentamiento lineal se hace mediante un termopar soldado y programado desde el software de una computadora. El flujo de gas nitrógeno (N₂) enfría la plancheta y brinda una atmósfera controlada a las muestras para obtener sus medidas.

3.4.1 Detección del límite mínimo positivo

En el equipo termoluminiscente se midió la señal de fondo (muestra sin irradiar) de los poliminerales de orégano y de pimienta negra en discos de aluminio de 5mmX2mm. Después se irradiaron a distintas dosis gamma con ⁶⁰Co (Tabla 3.3) y se compararon sus señales con las señales de las muestras no irradiadas, si el cociente de la muestra irradiada entre la no irradiada era mayor o igual que uno, se consideró límite positivo de irradiación.

Tabla 3.3 Parámetros de irradiación para poliminerales de orégano y de pimienta negra medidos por TL.

Dosis de radiación	Razón de dosis (Ḑ)	Irradiador utilizado
0.5-50 Gy	0.1298 Gy/min	Gammacell-200
10-500 Gy	9.4 Gy/min	Gammabeam 651 PT
1-10 kGy	154.6004 Gy/min	Gammabeam 651 PT

Se irradiaron los poliminerales a la dosis más baja, se midió su señal TL y se calentaron en la mufla (400 °C, 5 min) para irradiarlos a dosis superiores.

3.4.2 Decaimiento de la señal de TL de los poliminerales

Después de obtener el límite mínimo de detección para ambas especias, se irradiaron a dosis de 200 Gy los poliminerales de orégano y de pimienta negra, ($\dot{D}=9.4$ Gy/min en marzo de 2017) en el irradiador Gammabeam 651 PT de alberca profunda.

Después se midió la señal termoluminiscente de las muestras almacenadas en el laboratorio en condiciones de oscuridad hasta 90 días. Para borrar la información de irradiación entre cada dosis, se calentaron las muestras en la mufla con temperatura de 400°C durante 5 minutos.

3.4.3 Blanqueo térmico

Los poliminerales de orégano y de pimienta negra se irradiaron a 200 Gy ($\dot{D}=148.70$ Gy/min en agosto de 2017) en el irradiador Gammabeam 651 PT de alberca profunda. Después se calentaron las muestras durante 5 minutos en la mufla a baja temperatura (100 °C) y se midió su señal, se siguió el mismo procedimiento para medir nuevamente las muestras pero se varió su temperatura de calentamiento (150, 200, 250 y 300 ° C).

3.4.4 Reproducibilidad

Las muestras de orégano y de pimienta negra se irradiaron a 200 Gy ($\dot{D}=148.70$ Gy/min) en el irradiador Gammabeam 651 PT de alberca profunda. Inmediatamente se midió su señal termoluminiscente, se repitió este procedimiento 4 veces más. Entre cada dosis se borró la información de los poliminerales con tratamiento térmico (400°C durante 5 minutos en la mufla).

3.5 Caracterización de poliminerales

Los poliminerales de pimienta negra y de orégano se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS), en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química. Para su análisis de difracción de rayos X (DRX), se utilizó un difractómetro de Rayos X, modelo D8 ADVANCE DAVINVI Bruker AXS®.

3.6 Tratamiento de residuos

La materia orgánica se secó a temperatura ambiente en el laboratorio para posteriormente depositarse en el contenedor de desechos orgánicos.

La mezcla de soluciones acuosas agua/etanol de las especias de orégano y de pimienta negra se destilaron, el etanol recuperado mediante la destilación se colocó en garrafas color ámbar etiquetadas, las cuales se guardaron en un lugar limpio y seco.

El peróxido de hidrógeno se diluyó con suficiente agua para desecharse por la tarja junto con el agua bidestilada utilizada en los lavados.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Algunos protocolos implican medidas combinadas de termoluminiscencia (TL), luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) y fotoluminiscencia (PSL) porque es posible que estos fenómenos actúen sobre el mismo conjunto de niveles de captura de electrones existentes en los materiales analizados, aunque la estimulación de las muestras después de irradiarse sea diferente en cada fenómeno. Por lo tanto, se podría esperar que los resultados experimentales de TL, OSL y PSL combinados se correlacionen (Kitis *et al.*, 2016).

A continuación se presentan los resultados experimentales y los análisis correspondientes de las medidas luminiscentes en muestras enteras y en los poliminerales de orégano (*Lippia graveolens*) y de pimienta negra (*Piper nigrum L.*).

4.1 Rendimiento de poliminerales

Tabla 4 Rendimiento de poliminerales separados de orégano (O) y de pimienta negra (P) con diferentes proporciones de agua y etanol.

Muestra	Rendimiento (%)		
	Agua bidestilada	Etanol /agua bidestilada(60:40)	Etanol/agua bidestilada(70:30)
O	0.002		
O		0.012	
O			0.060
P	0.018		
P		0.038	
P			0.086

De acuerdo con la Tabla 4, el mayor rendimiento de poliminerales separados de orégano y de pimienta negra, se obtuvo con el tratamiento de etanol/agua bidestilada en proporción 70:30, respectivamente. Para separar los poliminerales de la parte orgánica, se utilizó un procedimiento basado en la diferencia de densidades, la estrategia consiste en generar líquidos de densidades variables, mismas que sirven para separar las fracciones de densidades distintas (Calderón, 2004). La finalidad es tener un método sencillo y barato, por ello se usó agua bidestilada y etanol.

4.2 Caracterización de poliminerales (SEM, DRX y EDS)

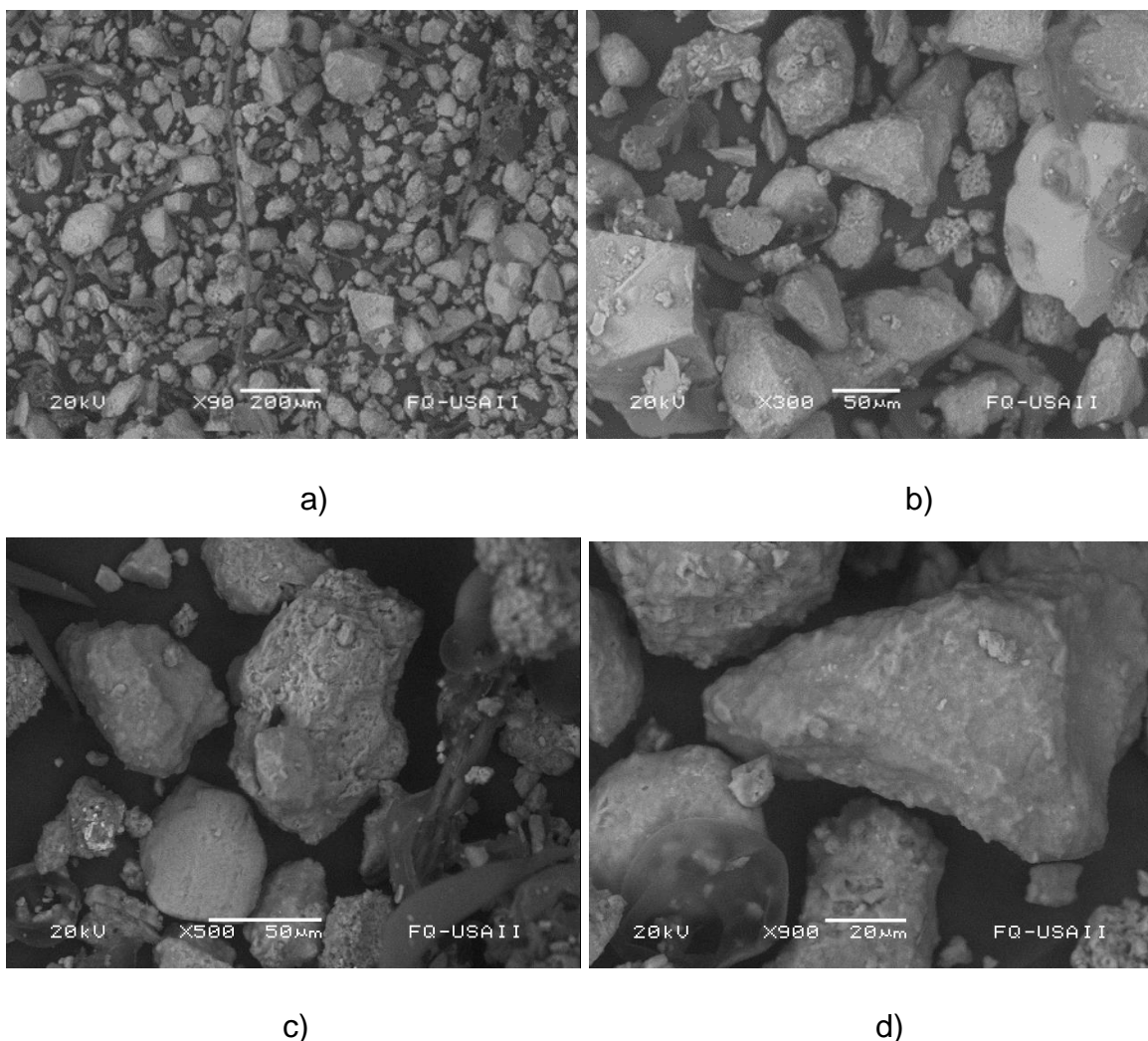


Figura 4 Microscopía electrónica de barrido con diferentes acercamientos: a) x90, b) x300, c) x500, d) x900 de poliminerales separados de orégano (<149 μm) lavados con H₂O₂ (30%).

Las señales de luminiscencia de alimentos irradiados proviene de la fracción inorgánica (fases minerales) que se adhiere a la parte orgánica de las plantas (Correcher y García, 2011).

Después de obtener el mejor rendimiento de los poliminerales de orégano y de pimienta negra, se hizo una caracterización de los mismos con el fin de identificar sus elementos, sus compuestos y en qué proporciones se encuentran. Se utilizó el equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM-5900 con un detector EDS, en USAI de la Facultad de Química UNAM.

En microscopía, la dispersión de cristales depende de su tamaño, su forma, su orientación y su composición. Para un conjunto de cristales, el tamaño varía desde pocos nanómetros hasta varios micrómetros (Senthil y Rajkumar, 2014). La Figura 4 muestra las imágenes de la microscopía electrónica de barrido de los poliminerales de orégano <math><149\mu\text{m}</math> lavados con H_2O_2 (30%), en ellas se presentan monominerales de diversos tamaños, de $4\ \mu\text{m}$ hasta $200\ \mu\text{m}$, la mayoría de ellos en forma de pequeños cristales de tonalidad clara, algunos cubiertos con gránulos diminutos y otros con forma más compacta con esquinas bien definidas. También se aprecian ramificaciones oscuras en forma de “cuernos” anchos y delgados que probablemente pertenecen a agregados de carbonato de calcio.

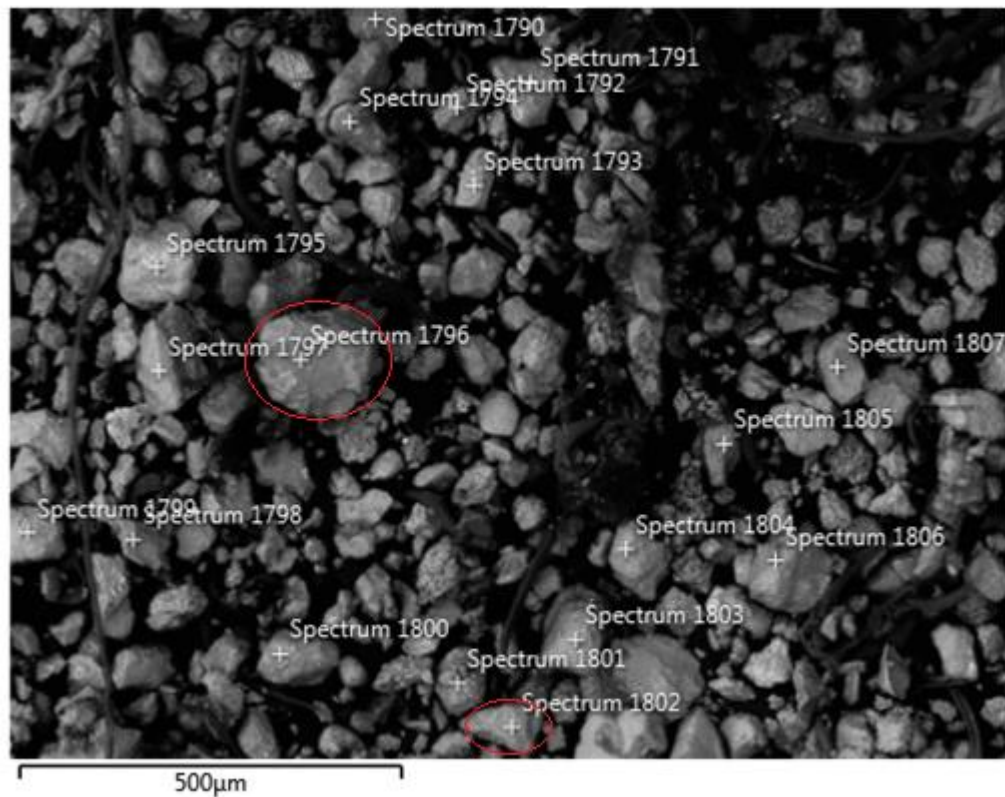


Figura 4.1 SEM de poliminerales separados de orégano ($<149\ \mu\text{m}$) lavados con H_2O_2 (30%), en color rojo se señalan los espectros EDS analizados.

Aunque los minerales analizados por SEM proceden del mismo lote de orégano, en las Figuras 4 y 4.1 se observa que son distintos en forma, en tamaño y en color, estas diferencias se deben a la diversidad de minerales del suelo de siembra de la especia, por lo tanto, su composición elemental será diferente. Se encontró que en

la mayoría de los espectros de la Figura 4.1, los elementos más abundantes en los minerales son el oxígeno y el silicio. Como ejemplo de ello se analizará la composición elemental de sus poliminerales mediante DRX y EDS.

Se realizó la caracterización cualitativa de las muestras de orégano y de pimienta negra mediante difracción de rayos X para identificar sus compuestos. Se utilizó como referencia un difractograma con los minerales más representativos presentes en los suelos (Figura 4.2).

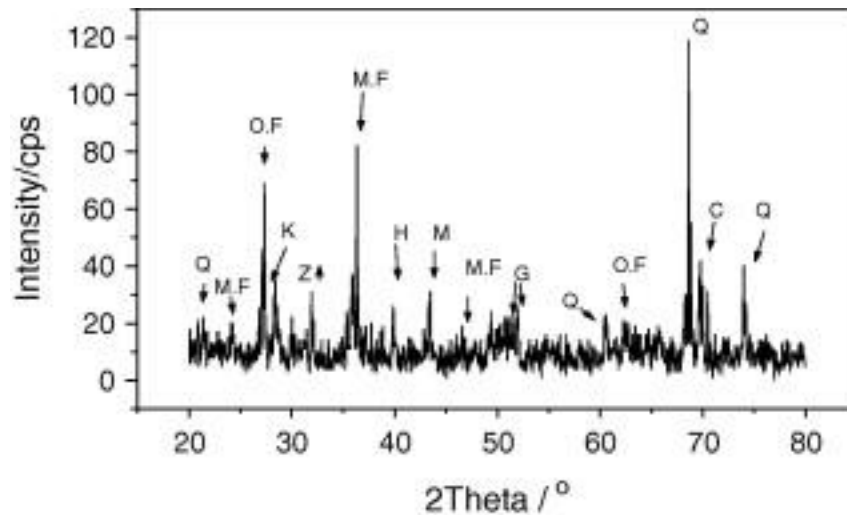


Figura 4.2 Difractograma DRX representativo con las iniciales de los minerales más comunes presentes en los suelos (Q-cuarzo, MF-feldespato microclina, OF-feldespato ortoclasa, K-cianita, Z-zircón, H-hematita, M-magnetita, G-goethita, C-calcita), (Senthil y Rajkumar, 2014).

La corteza terrestre se forma por varios tipos de rocas, las cuales son la acumulación más grande de minerales cementados juntos. En la corteza se promueve la recristalización, la cual produce nuevas rocas con diferentes texturas y quizá nueva composición mineral (Senthil y Rajkumar, 2014). Las rocas ligeras con granos gruesos generalmente son ricas en feldespato y en cuarzo, principales minerales presentes en las muestras capaces de emitir luminiscencia.

En el difractograma de los poliminerales de orégano (Figura 4.3 a), se identificaron siete minerales (cuarzo, feldespato microclina, feldespato ortoclasa, cianita, hematita, magnetita y goethita). De los cuales los feldespatos potásicos (KAISi_3O_8) ortoclasa y microclina son los minerales mayoritarios, el segundo mineral más abundante en su DRX es el cuarzo. En los datos obtenidos por EDS, como se

muestra a continuación, los dos elementos que constituyen el cuarzo y los cuatro que generan los feldespatos potásicos se encuentran en la composición elemental de los cristales analizados.

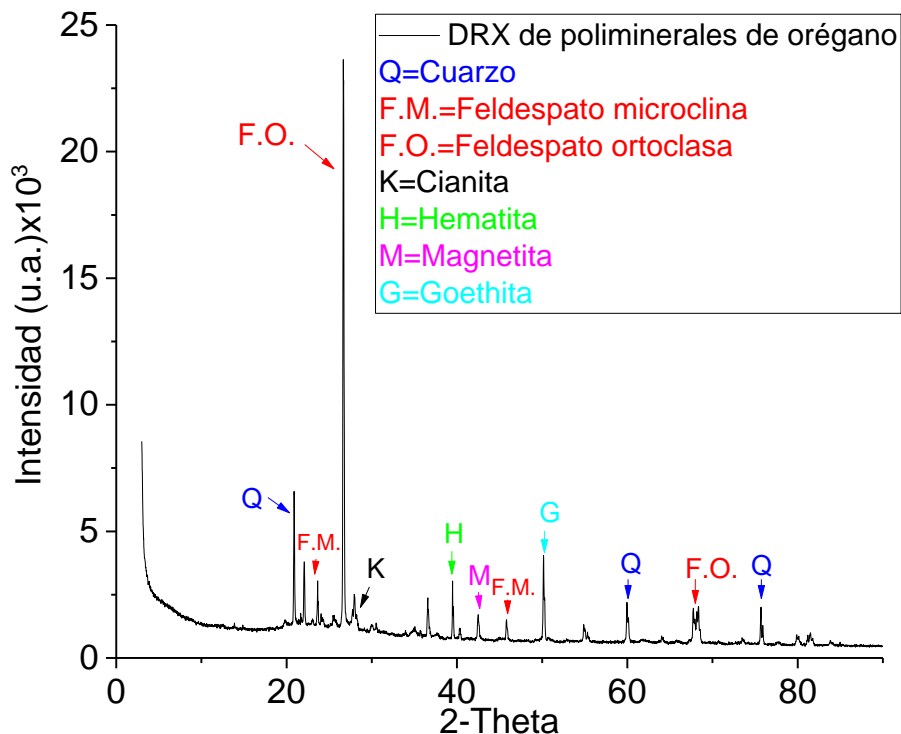
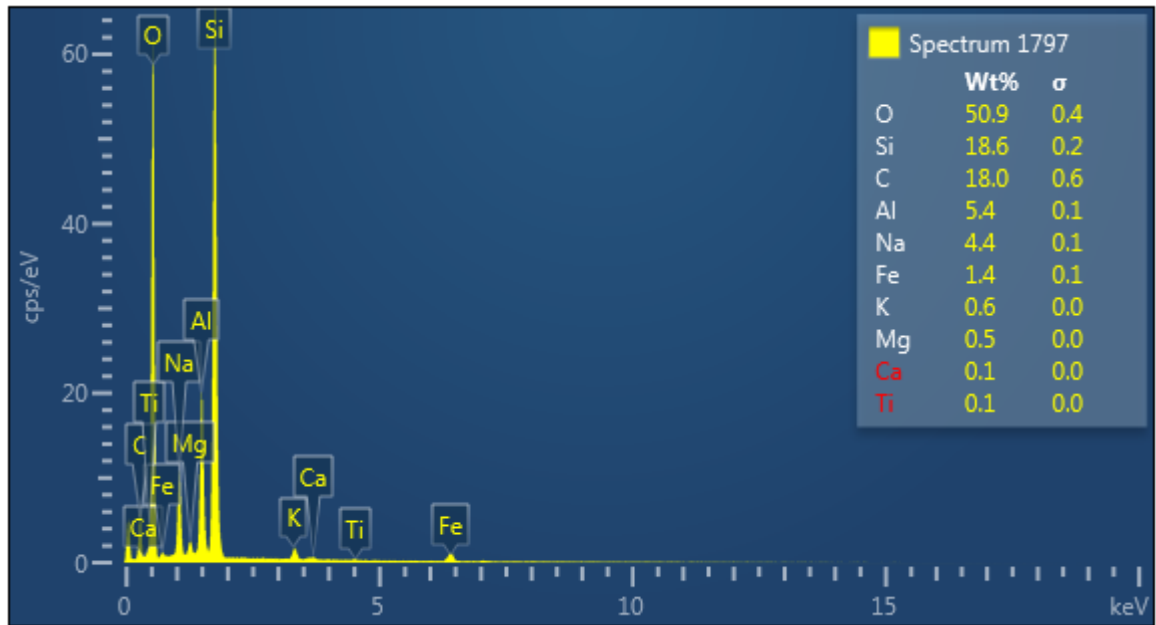


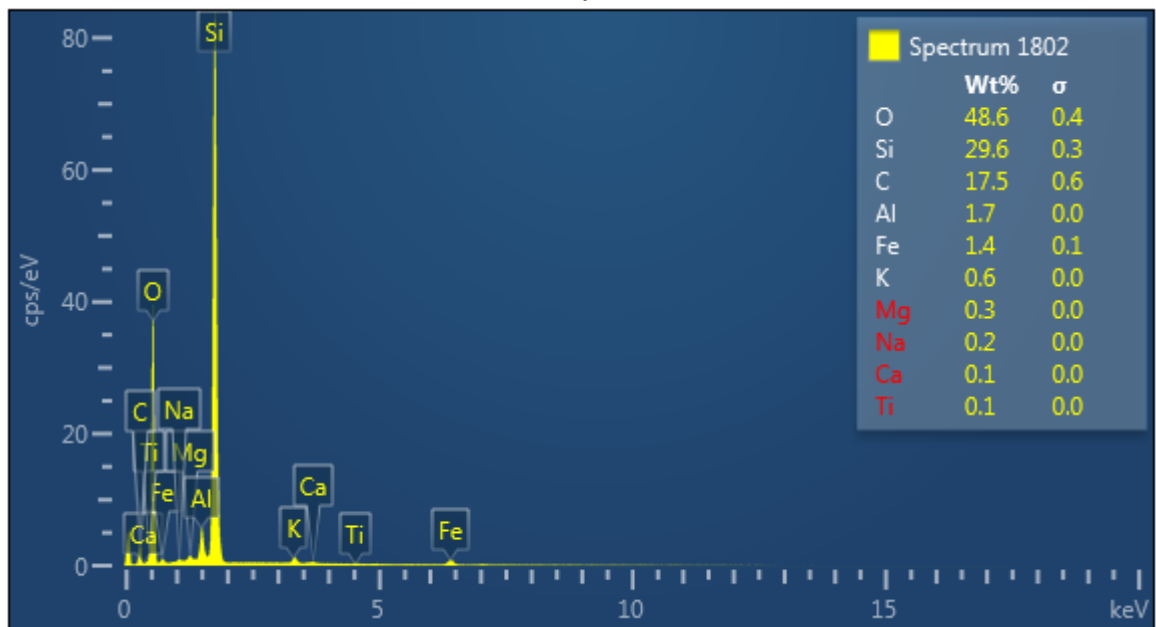
Figura 4.3 a) Difractograma de poliminerales separados de orégano lavados con H_2O_2 al 30% (tamaño de partícula $<149 \mu m$).

En el análisis elemental del espectro EDS 1797 (Figura 4.4 a), el oxígeno (O) es el elemento mayoritario con 50.9% de la composición total, seguido del silicio (Si) con 18.6%, estos dos elementos son los principales en la estructura del cuarzo y del feldespato. Sin embargo, por la presencia de aluminio (Al) de 5.4% y de acuerdo con la DRX se trata de cianita (Al_2SiO_5).

La presencia de carbono (C) y de calcio (Ca) se debe posiblemente a agregados de carbonato de calcio presentes en forma de cuernos en los poliminerales de orégano. En el espectro también se encuentran elementos en menor proporción como el hierro (Fe) con 1.4% que en combinación con oxígeno generan hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) presentes en su difractograma. El potasio (K) con 0.6% conforma los feldespatos potásicos ($KAlSi_3O_8$) microclina y ortoclasa.



a)



b)

Figura 4.4 Espectros EDS de la composición elemental de minerales separados de orégano (<149 μ m) lavados con H₂O₂ (30%): a) Espectro 1797, b) Espectro 1802.

En el difractograma de orégano se observa la presencia de cuarzo y de feldespato, resultado congruente con la gran cantidad de oxígeno con 48.6% de la composición total y de silicio con 26.6% (Figura 4.4 b). El carbono con porcentaje de 17.5 se debe posiblemente a agregados de carbonato de calcio. La presencia de aluminio de 1.7% se asocia con cianita.

Al contener potasio (0.6%) se generan los feldespatos potásicos (KAlSi_3O_8) microclina y ortoclasa. Elementos como sodio (0.2%) puede formar albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

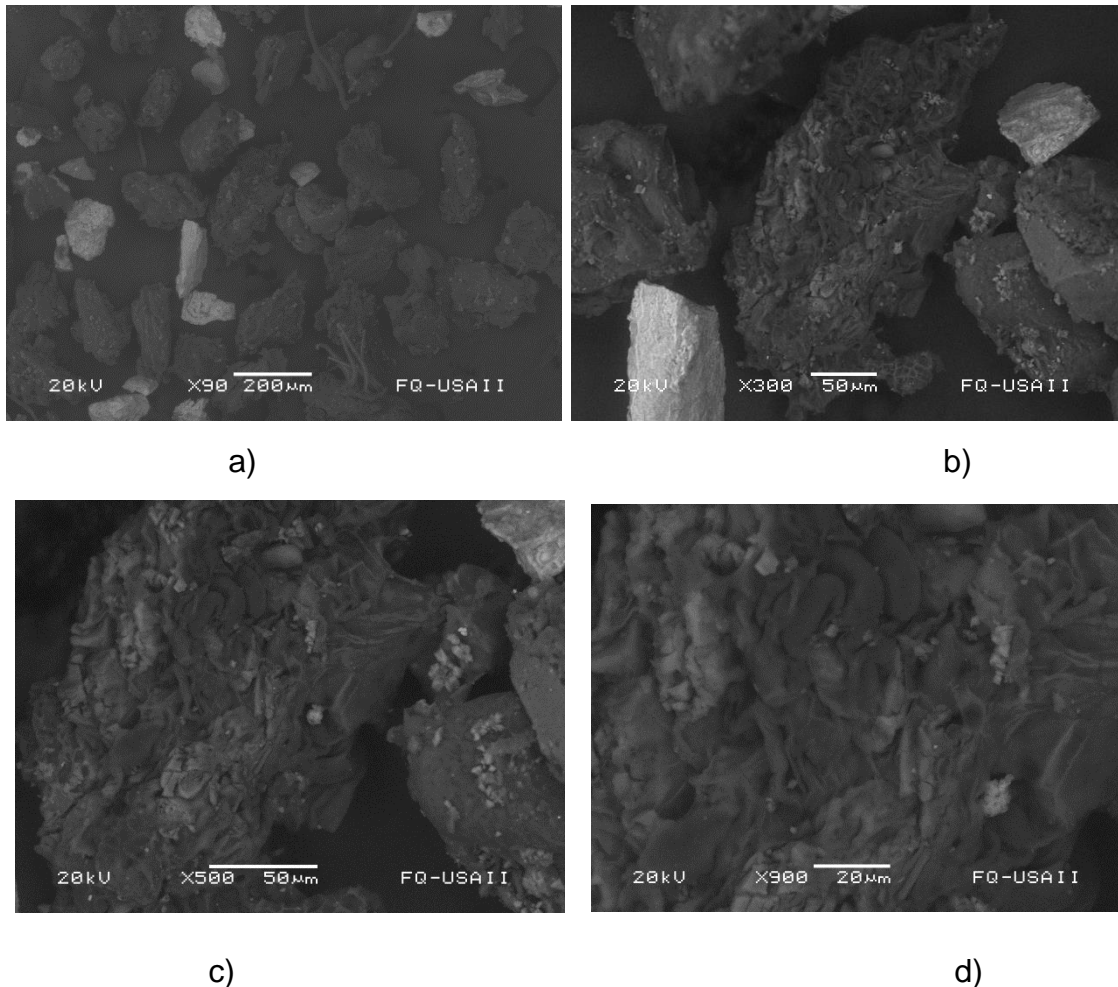


Figura 4.5 Microscopía electrónica de barrido con diferentes acercamientos: a) x90, b) x300, c) x500, d) x900 de poliminerales separados de pimienta negra (<149 μm) lavados con H_2O_2 (30%).

En la Figura 4.5 se observan los minerales separados de pimienta negra, los cuales varían en tamaño (de 70 μm hasta 400 μm), su tonalidad es sumamente clara u oscura, la mayoría de los minerales blancos son más pequeños que los oscuros, presentan una forma compacta y definida. Los minerales oscuros son grandes, amorfos y porosos, con gránulos debido a residuos orgánicos naturales adheridos de origen a la muestra, en comparación con la SEM de orégano también se observa materia en forma de cuernos que pudieran estar conformados por carbonatos de calcio.

En el difractograma de pimienta negra (Figura 4.3 b) se identificaron cuatro minerales (cuarzo, feldespato microclina, hematita y zircón), similar a la muestra de orégano, el feldespato es su mineral más abundante.

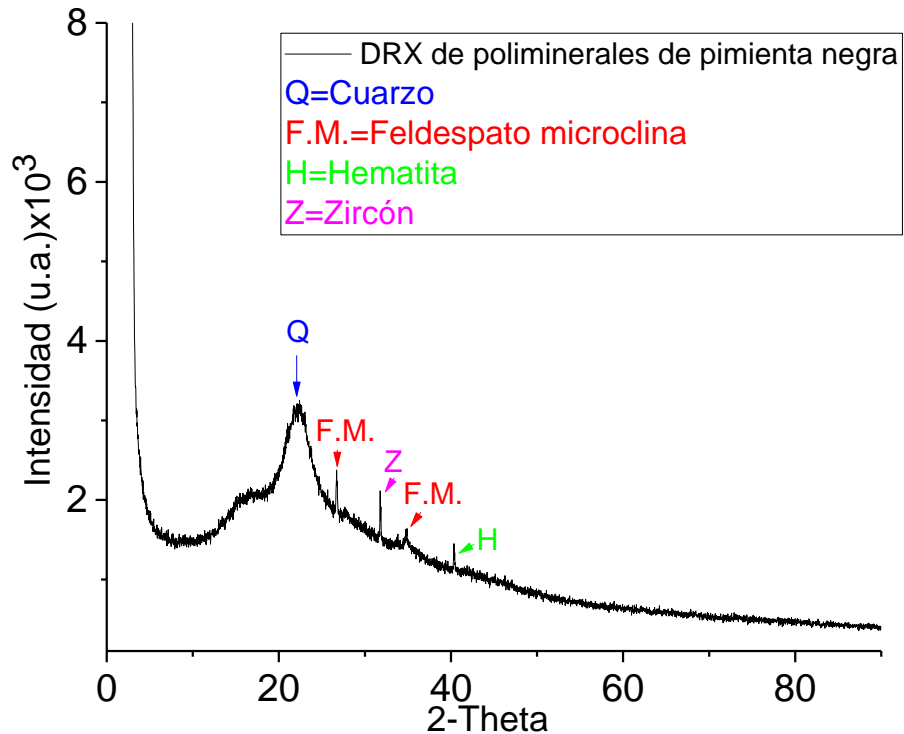


Figura 4.3 b) Difractograma de poliminerales separados de pimienta negra, lavados con H₂O₂ al 30 % (tamaño de partícula <149µm).

Se analizó la composición elemental de un mineral con tonalidad clara (Espectro 1818) y otro con tonalidad oscura (Espectro 1814), para identificar cuál es el compuesto responsable del gran contraste de color entre los minerales.

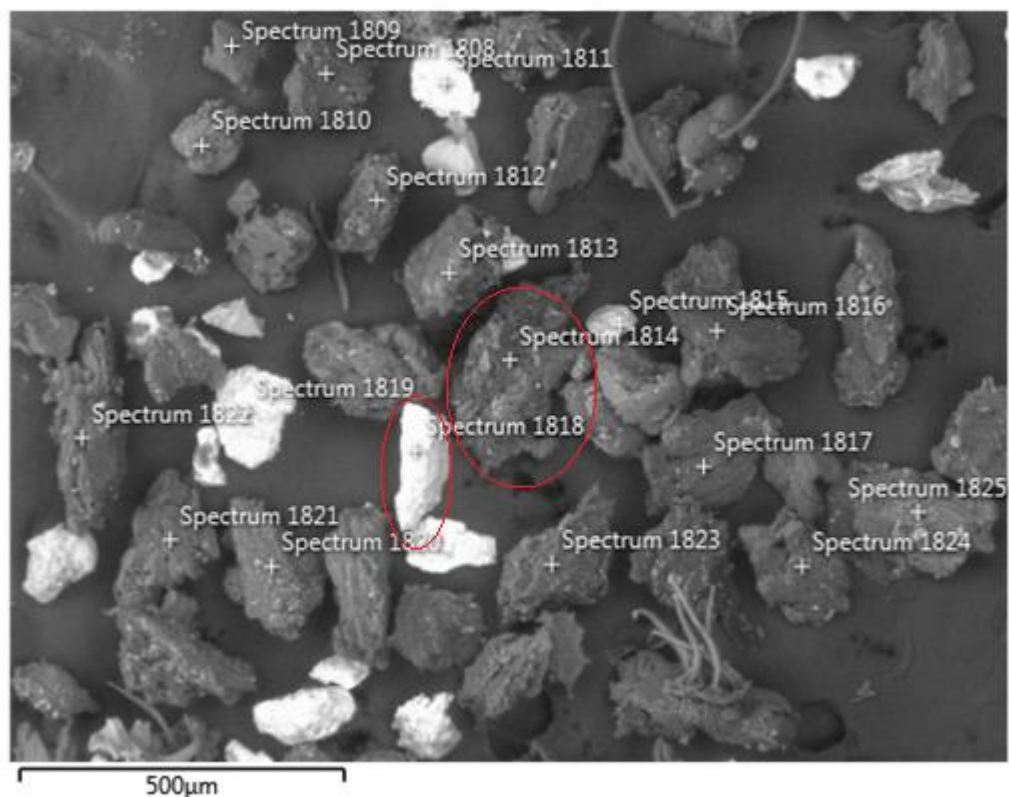
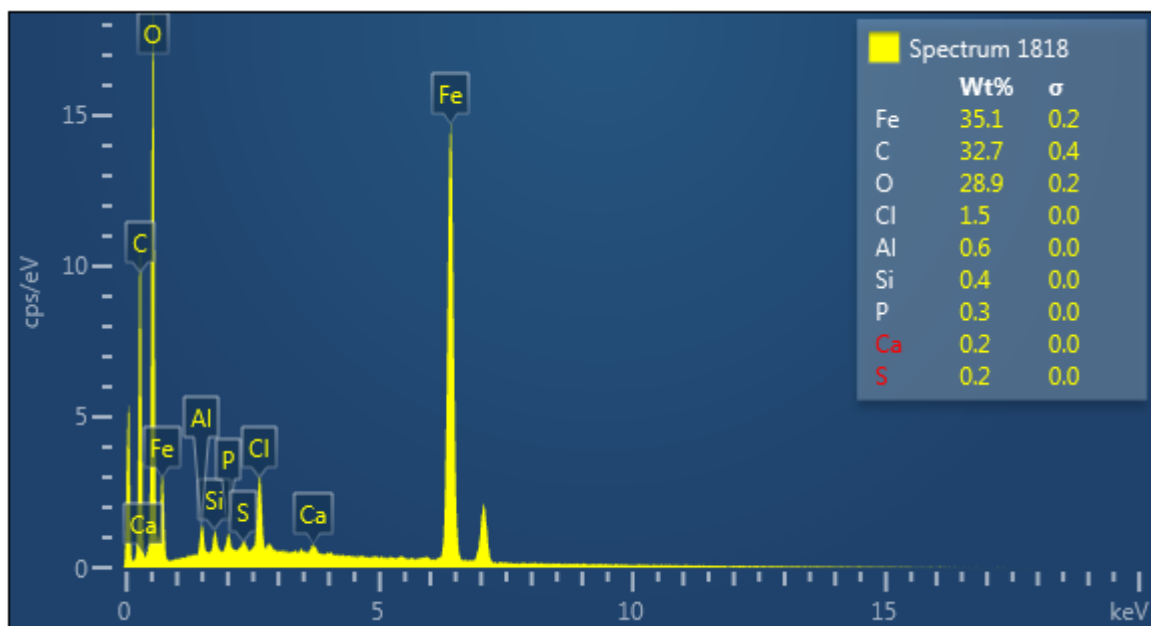
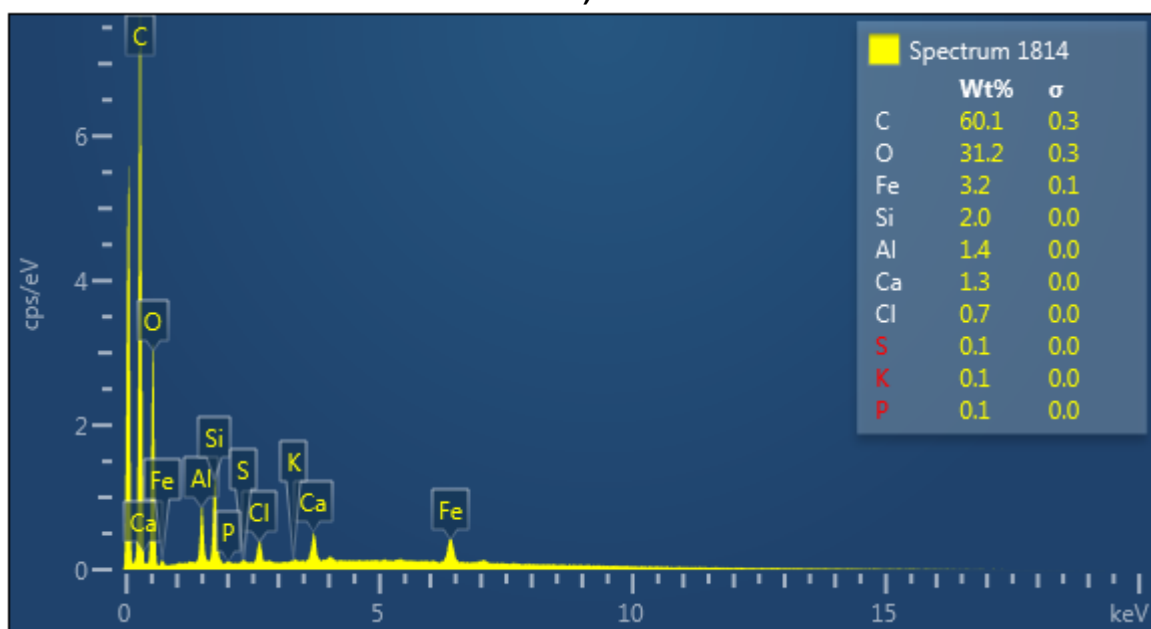


Figura 4.6 SEM de poliminerales <149 µm lavados con H₂O₂ (30%) separados de pimienta negra, en el cual se señalan en color rojo los espectros EDS analizados.

El elemento mayoritario en los minerales de color blanco de la SEM de la Figura 4.6 es el Hierro (Fe) de acuerdo con sus espectros EDS. En el espectro EDS 1818 (Figura 4.7 a) este elemento cubre 35.1% de la composición total del polimineral. Está en la naturaleza como parte de numerosos minerales, entre ellos muchos óxidos y raramente se encuentra libre, posiblemente por los compuestos que puede generar con el hierro, el oxígeno (O) representa una cantidad importante de la composición elemental (28.9%), entre los óxidos destacan la hematita (Fe₂O₃) presente en su difractograma. El oxígeno y el silicio (0.4%) generan cuarzo, en conjunto con aluminio (0.6%) y calcio (0.2%), puede generar Anortita (CaAl₂Si₂O₈) en baja concentración.



a)



b)

Figura 4.7 Espectros EDS de la composición elemental de minerales separados de pimienta negra (<149 μ m) lavados con H₂O₂ (30%): a) Espectro 1818, b) Espectro 1814.

En el espectro 1814 (Figura 4.7 b) el carbono es el elemento mayoritario (60.1%) de la composición elemental total del mineral estudiado, seguido del oxígeno (31.2%), lo cual sugiere que su estructura química presenta carbonatos, en menor proporción hay silicio (2%) y calcio (1.3%) que posiblemente combinados con el oxígeno y aluminio (1.4%) generen Anortita (CaAl₂Si₂O₈) perteneciente a la familia de

feldespatos plagioclasas. El potasio (K) se encuentra en trazas con 0.1% de la composición total y genera feldespato microclina presente en su difractograma. La cantidad de hierro (Fe) en los minerales oscuros es mucho menor (0.2-3.2%) en comparación con los minerales de color blanco (9.5-35.5%), por lo tanto la hematita es de color blanco en la SEM de la pimienta negra.

En los espectros de EDS (Figura 4.4 y 4.7), el oxígeno es uno de los elementos más abundantes de la composición total de los minerales. Probablemente éste genere vacancias que ayuden a atrapar mayor cantidad de electrones y de huecos que posteriormente podrán recombinarse y ayudarán en la emisión de fotones detectables por los equipos de luminiscencia mostrados a continuación.

4.3 Señales de luminiscencia fotoestimulada de orégano y de pimienta negra

El fenómeno de luminiscencia fotoestimulada (PSL) utiliza luz UV a longitud de onda del infrarrojo (IR) cercano (800-900 nm) que estimula al feldespato. Esta luz provoca la recombinación de defectos puntuales y electrónicos en la banda prohibida (gap) y la emisión de luminiscencia. Las señales de PSL pueden medirse en la región del espectro visible ($\lambda=300-600$ nm) (Alberti *et al.*, 2007).

Los resultados de la detección para alimentos irradiados obtenidos de las medidas por PSL se basan en el estándar europeo EN 13731 para hierbas y especias. Se clasifican de acuerdo a los umbrales T1 (700 cuentas totales de fotones/minuto, es el límite máximo negativo para muestras no irradiadas) y T2 (5000 cuentas totales de fotones/minuto, es el límite mínimo positivo para muestras irradiadas).

La emisión de fotones totales se realizó en el equipo SURRC PSL con las opciones negativo (cuenta total \leq T1), intermedio (cuenta total entre T1 y T2), y positivo (cuenta total \geq T2). Este último, indica que la muestra se irradió, las dos anteriores necesitan evaluarse por métodos más sensibles como la OSL o la TL para obtener resultados certeros de su posible irradiación.

Tabla 4.1 Señales de PSL de fondo de orégano y de pimienta negra no irradiados en el laboratorio.

Medida de	Orégano	Resultado	Pimienta negra	Resultado
FONDO	227±46	Negativo	2076±63	Intermedio

Las señales de las medidas de fondo (muestras no irradiadas previamente en el laboratorio), fueron negativas para orégano e intermedias para pimienta negra (Tabla 4.1). Por ello, se utilizó un método más sensible como la termoluminiscencia para confirmar estos resultados, los cuales se discutirán en el apartado 4.5.1 para clasificar finalmente las muestras.

4.3.1 Dosis respuesta y límites de detección PSL

En la Figura 4.8 se observan dos signos: el + indica >5000 cuentas totales de fotones/minuto y se interpretará como resultado positivo para alimentos irradiados, y el - indica <700 cuentas totales de fotones/minuto como resultado negativo.

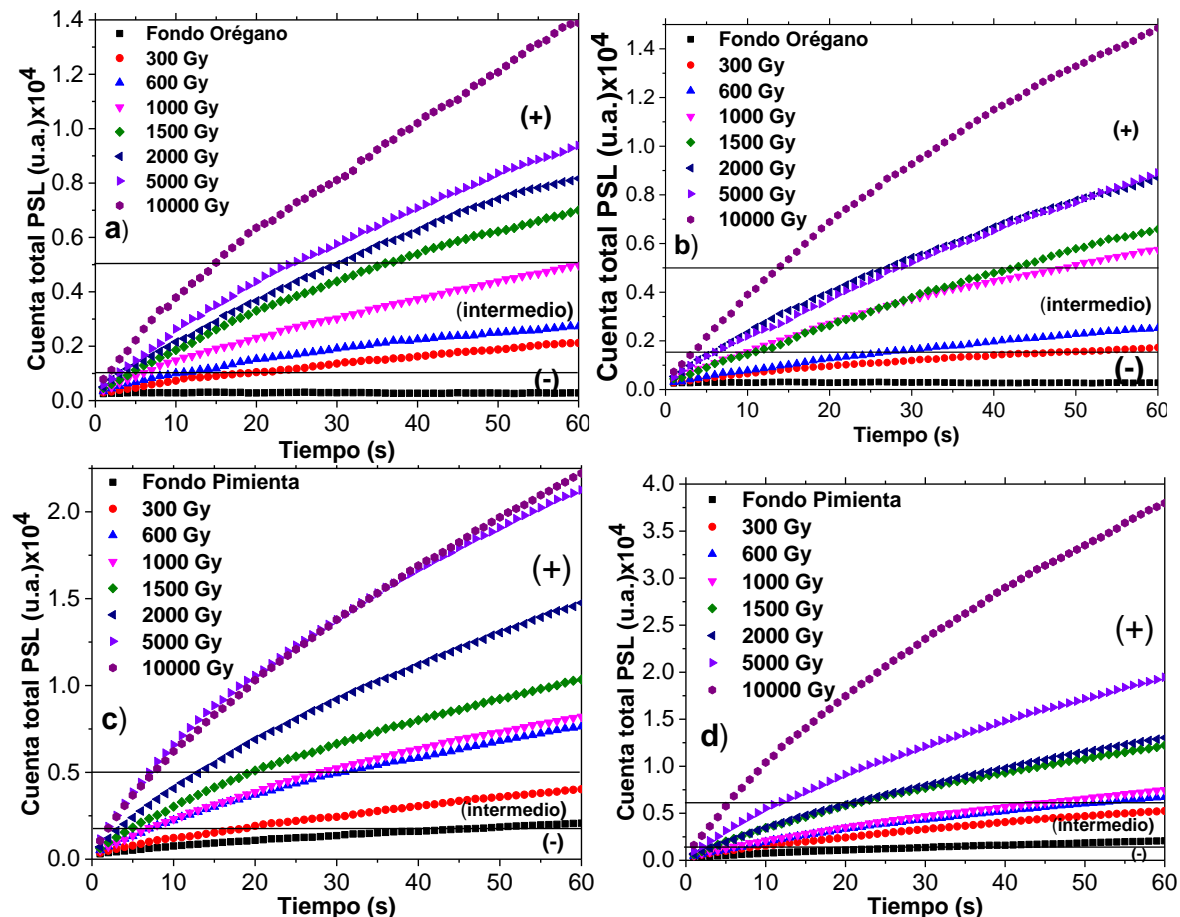


FIGURA 4.8 Señales de PSL de orégano (2.2 g) y de pimienta negra (8.2 g), irradiados de 300 Gy hasta 10,000 Gy ($\dot{D}=169.71$ Gy/min): a) orégano A, b) orégano B, c) pimienta negra A, d) pimienta negra B.

Se realizaron las medidas de PSL 2 minutos después de irradiar a las muestras de orégano y de pimienta negra por duplicado (A y B). Las muestras se midieron en el laboratorio sin exposición de luz blanca.

El intervalo de irradiación de orégano y de pimienta negra se inició en 300 Gy porque el método de PSL es poco sensible a dosis de irradiación muy bajas y porque la desinfestación comercial de especias generalmente se realiza con dosis del orden de kGy, en ambas especias se observa un aumento de la intensidad de PSL conforme la dosis de radiación crece, estos resultados (Figura 4.8) indican que las muestras responden adecuadamente al método.

Los resultados anteriores concuerdan con los de Bortolin *et al.* (2007) y los de Goulas *et al.* (2008), los cuales estudiaron la fiabilidad del método PSL para varias hierbas y especias irradiadas e informaron que el orégano generalmente tiene buena sensibilidad al método PSL.

En el orégano se encontró un umbral de detección para alimentos irradiados a partir de 1500 Gy (Figura 4.8 a-b), en la pimienta negra de 600 Gy en adelante (Figura 4.8 c-d). Como se ilustra en la Figura 4.8, la pimienta negra obtuvo cuentas totales de fotones de diferente orden de magnitud comparadas con las cuentas del orégano, su intensidad fue aproximadamente dos veces mayor. Este comportamiento puede atribuirse a la variación de los monominerales presentes en las muestras (Malec Czechowska *et al.*, 2003; Sanderson *et al.*, 2003; Cutrubinis *et al.*, 2005; Bortolin *et al.*, 2007), de acuerdo con los espectros EDS de ambas especias (Figuras 4.2 y 4.5), su composición es distinta. Otro factor importante es la cantidad de muestra medida, el peso utilizado en la pimienta negra fue mayor (8.2 g) que el peso del orégano (2.2 g) porque éste último es más voluminoso y sólo se utilizó la cantidad necesaria para cubrir completamente el fondo del contenedor del equipo de PSL. El tipo de suelo en el cual se cultivó cada especia se relaciona estrechamente con la cantidad y la composición mineral.

La pimienta negra analizada proveniente del estado de Veracruz, México, cuenta con un suelo con una capa superficial rica en materia orgánica y nutrientes.

También con una segunda capa en la cual acumula arcilla y feldespato en el subsuelo en altas concentraciones (INEGI, 2005).

El orégano analizado proviene del estado de Nuevo León, México, debido a su naturaleza mayormente sedimentaria y a la predominancia de rocas como las calizas o lutitas, los suelos presentan una marcada tendencia arcillosa y calcárea (INEGI, 2005).

Es importante mencionar que los datos presentados por INEGI 2005 pueden variar, debido a la constante modificación de sus suelos para crear condiciones de crecimiento óptimo.

Factores como eliminación de maleza, hasta adición de abono o incluso plaguicidas, alteran las características del suelo utilizado para sembrar.

4.3.2 Desvanecimiento de la señal con segundas medidas de fotones

El fenómeno de PSL se utiliza como método de detección para identificar alimentos irradiados. En general, el principal problema asociado con este método son los resultados falsos negativos. Mientras que un resultado de respuesta intermedia y positiva requiere de medidas adicionales para confirmar la identificación de las muestras, los resultados negativos se asocian generalmente con productos alimenticios sin irradiar (Bortolin *et al.*, 2007).

Los falsos negativos se asocian a la disminución de cuentas totales de fotones en las muestras, por ello, una segunda medida ayuda a conocer si el porcentaje de disminución de estas cuentas es significativo después de medirse más de una vez. El orégano presentó un resultado positivo para alimentos irradiados en la primera medida de PSL a partir de 1500 Gy, la segunda medida a partir de 5000 Gy. Para pimienta negra hay señal positiva a partir de 600 Gy y en su segunda medida a partir de 1500 Gy.

El porcentaje disminuido de cuentas totales de fotones en la segunda medida fue 40.82 % en el orégano y 27.43% en la pimienta negra, a pesar de la disminución se logran identificar correctamente.

En la primera medida de señales de PSL, las moléculas presentes en los poliminerales de orégano y de pimienta negra se ionizaron al momento de irradiar las muestras. Los electrones y huecos generados por la ionización quedaron

atrapados en trampas de la banda prohibida o gap, posteriormente algunos de ellos, se excitaron por efecto de la luz, se recombinaron y emitieron fotones. La señal de PSL disminuyó en la segunda medida (inmediatamente después de la primera) de cuenta total de fotones en ambas especies, es decir, son sensibles a luz IR.

4.3.3 Decaimiento de la señal después de 62 días

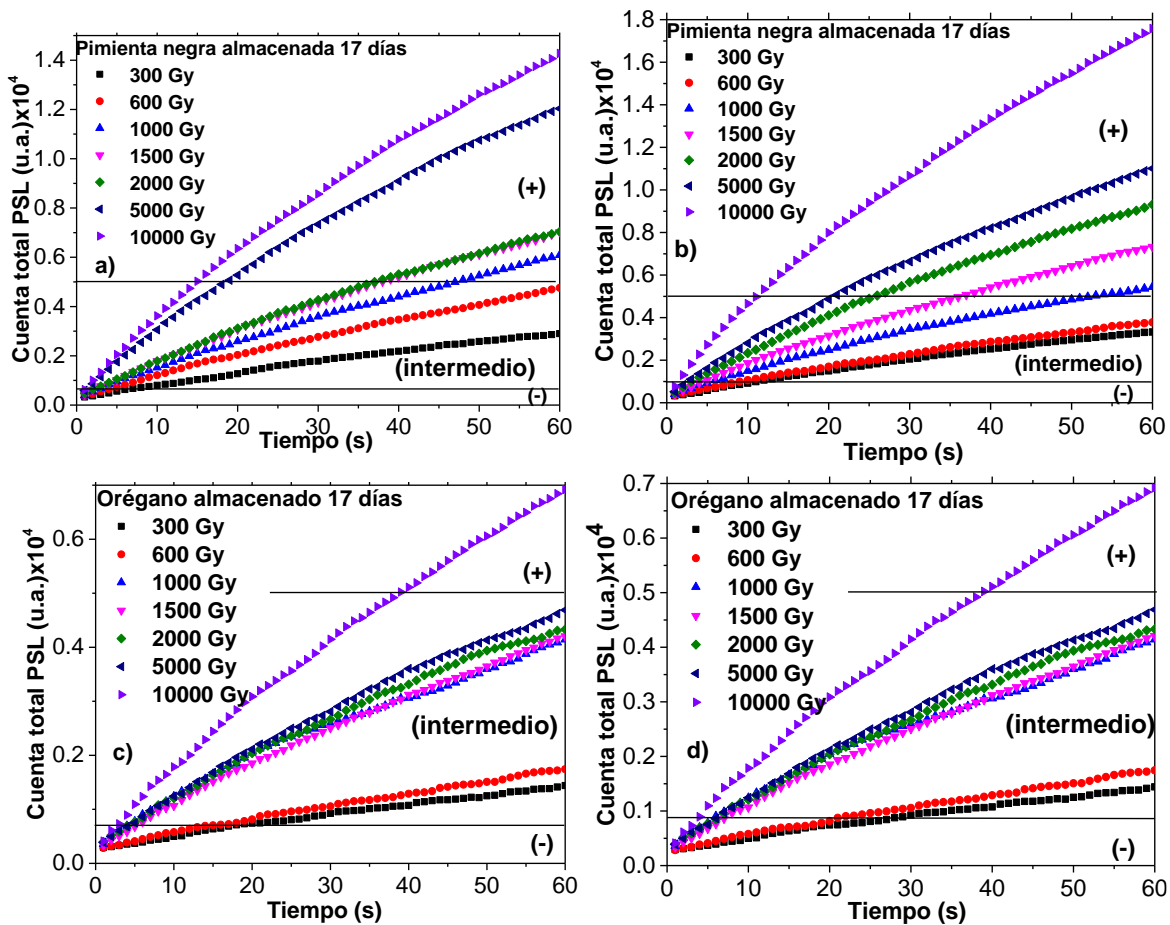


Figura 4.9 Medidas de PSL de orégano (2.2 g) y de pimienta negra (8.2 g) irradiados (300 Gy-10kGy) y almacenados 17 días, ($\dot{D}=169.7$ Gy/min): a) pimienta negra A, b) pimienta negra B. c) orégano A, d) orégano B.

Las muestras de pimienta negra y de orégano utilizadas para encontrar el límite de detección para alimentos irradiados, se midieron en el equipo PSL para observar el comportamiento de sus señales. El tiempo de espera entre cada medida fue de aproximadamente quince días.

Después de 17 días de almacenamiento (segunda medida) la señal de PSL en la pimienta negra fue positiva para alimentos irradiados a partir de 1 kGy (Figura 4.9

a-b), en el orégano a partir de 10 kGy (Figura 4.9 c-d). El porcentaje disminuido de cuentas totales de fotones fue 77.86 % en orégano y 29.24 % en pimienta negra, ambas muestras son positivas.

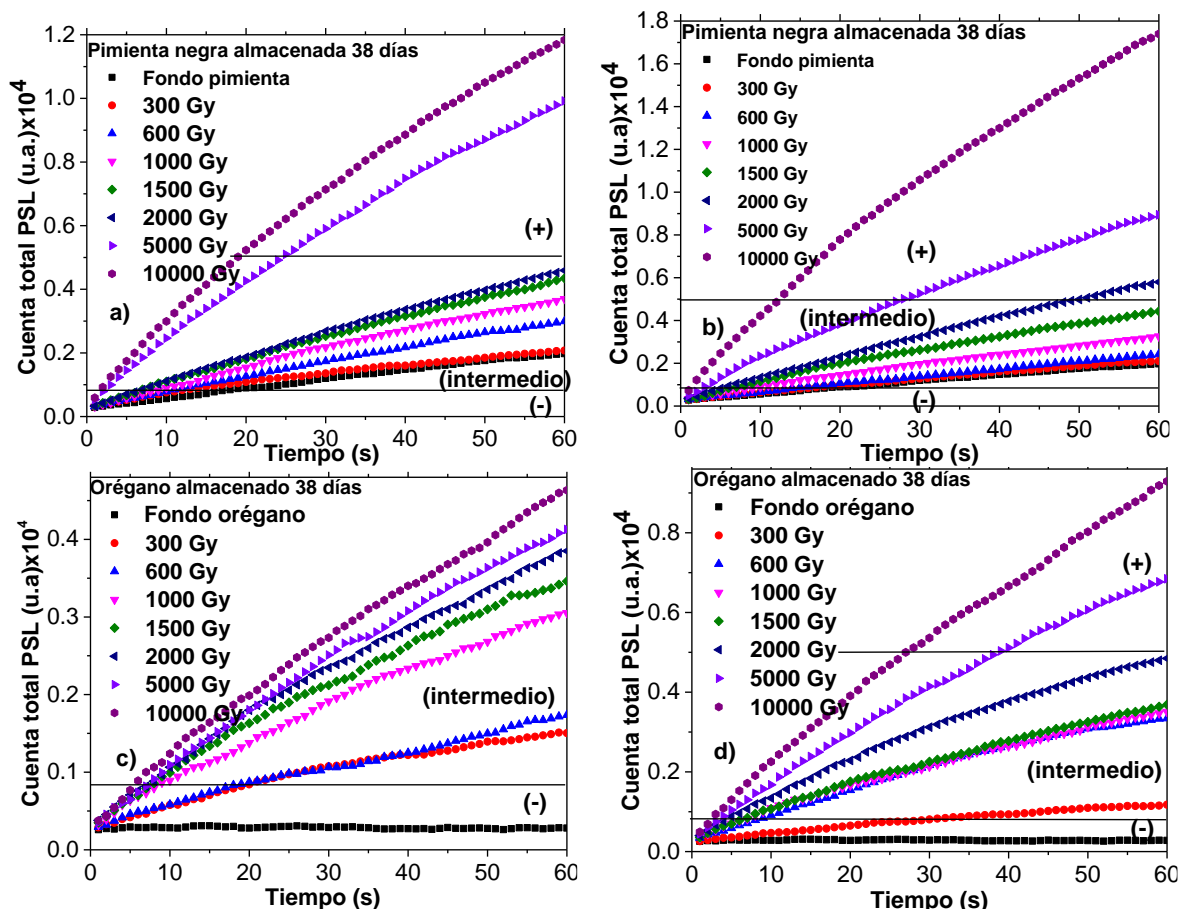


Figura 4.10 Medidas de PSL de orégano (2.2 g) y de pimienta negra (8.2 g) irradiados (300 Gy-10kGy) y almacenados 38 días ($\dot{D}=169.7$ Gy/min): a) pimienta negra A, b) pimienta negra B. c) orégano A, d) orégano B.

Al término de 38 días de almacenamiento (tercera medida) la señal de PSL de la pimienta negra A fue positiva para alimentos irradiados a partir de 5 kGy (Figura 4.10 a), la pimienta negra B fue a partir de 2 kGy (Figura 4.10 b). En la muestra de orégano A ninguna de las dosis alcanzó una señal positiva (Figura 4.10 c), la muestra B alcanzó una señal positiva a partir de 5 kGy (Figura 4.10 d). El porcentaje disminuido de cuentas totales de fotones fue 47.12 % en pimienta negra y 78.65 % en orégano, la pimienta negra se detectó positiva y el orégano varió su resultado entre intermedio y positivo.

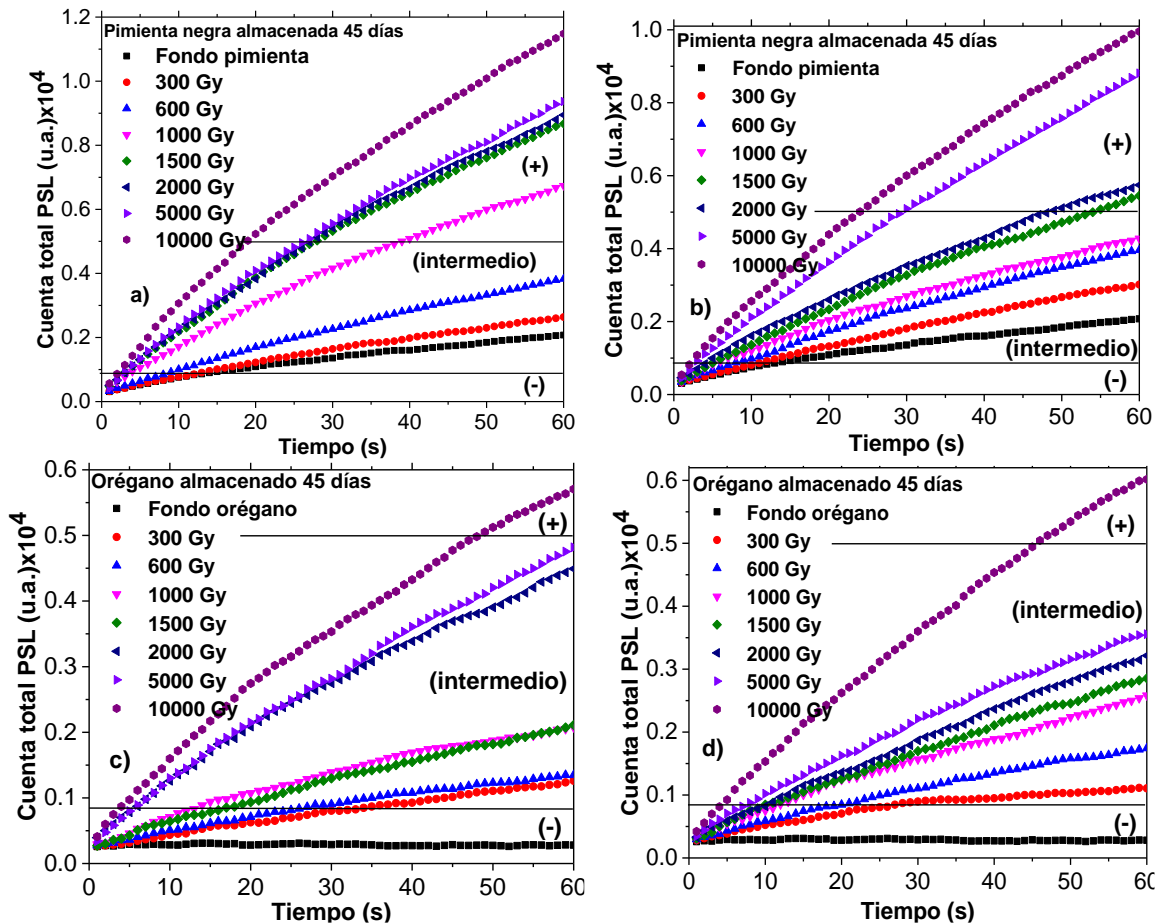


Figura 4.11 Cuentas totales de fotones de PSL de orégano (2.2 g) y de pimienta negra (8.2 g) irradiados (300 Gy-10 kGy) y almacenados 45 días ($\bar{D}=169.7$ Gy/min): a) pimienta negra A, b) pimienta negra B. c) orégano A, d) orégano B.

Después de 45 días de almacenamiento (cuarta medida), la pimienta negra A reportó valor positivo a partir de 1 kGy (Figura 4.11 a), la pimienta negra B a partir de 1.5 kGy (Figura 4.11 b). Las muestras de orégano presentaron señales positivas a partir de 10 kGy (Figura 4.11 c-d). El porcentaje disminuido de cuentas totales de fotones en la pimienta negra fue 41.26 % y en el orégano 83.37 %, todas las muestras presentaron resultado positivo.

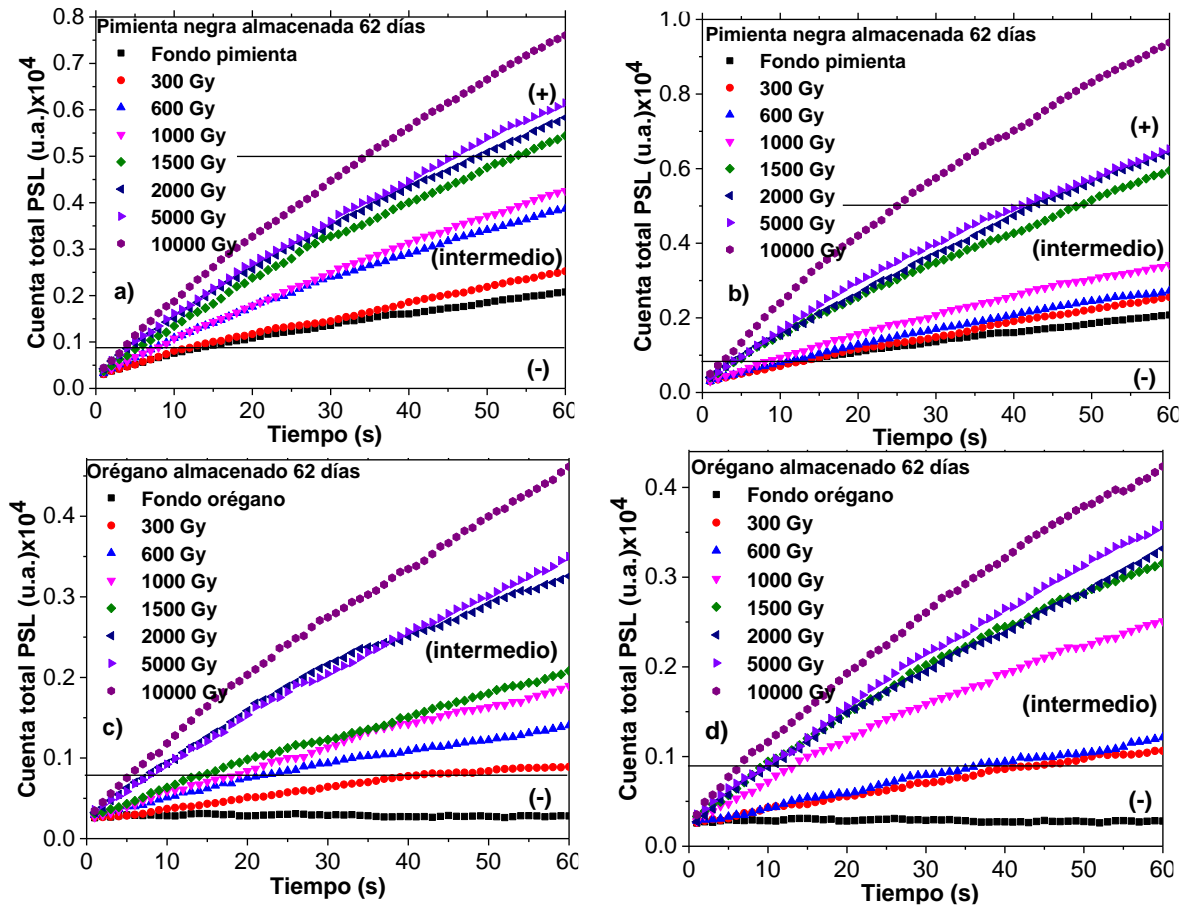


Figura 4.12 Fotones de PSL de orégano (2.2 g) y de pimienta negra (8.2 g) irradiados (300 Gy-10,000 Gy) ($\dot{D}=169.7$ Gy/min) y almacenados 62 días: a) pimienta negra A, b) pimienta negra B. c) orégano A, d) orégano B.

De las muestras almacenadas durante 62 días, la pimienta negra presentó resultado positivo a partir de 1.5 kGy (Figura 4.12 a-b). El orégano no dio ningún resultado positivo (Figura 4.12 c-d), el porcentaje disminuido de cuentas totales de fotones en pimienta negra fue 54.04 % y en orégano 78.94 %.

Se esperaba una disminución de las cuentas totales de fotones en las especias con el aumento del tiempo de almacenamiento. Sin embargo, se observa que después de 45 días, en ambas especias, el límite de detección se encontró a una menor dosis comparado con el límite de detección después de 38 días. Este resultado se atribuye a la contaminación cruzada, existen varios elementos impureza en los poliminerales que pudieron aportar respuesta en la señal de luminiscencia durante las medidas de PSL.

Se observó que después de realizar cinco medidas de PSL en las mismas muestras de orégano y de pimienta negra, el resultado fue positivo en ambos casos a dosis de 10 kGy, cantidad utilizada frecuentemente en irradiación comercial de hierbas y de especias. Por lo cual se puede inferir que la disminución de cuentas totales de fotones en PSL no impidió detectar los alimentos irradiados a pesar de medir su señal varias veces.

4.3.4 Efecto del tiempo de almacenamiento en las señales de detección PSL

Las pruebas de detección de alimentos irradiados a nivel industrial, generalmente no se realizan de manera inmediata a la irradiación del producto, por el tiempo transcurrido en trasladar los alimentos de proveedores a clientes. Las especias se pueden almacenar durante largos periodos de tiempo porque no son alimentos perecederos, algunas veces se analizan después de varios meses y se obtienen resultados de cuentas de fotones diferentes a las cuentas originales. Por ello, se busca conocer el tiempo de almacenamiento para que las muestras de orégano y de pimienta negra se identifiquen como positivas. Lotes de la misma procedencia se almacenaron con obscuridad en el laboratorio hasta 12 meses, y se realizaron las medidas de PSL sin exposición a luz blanca.

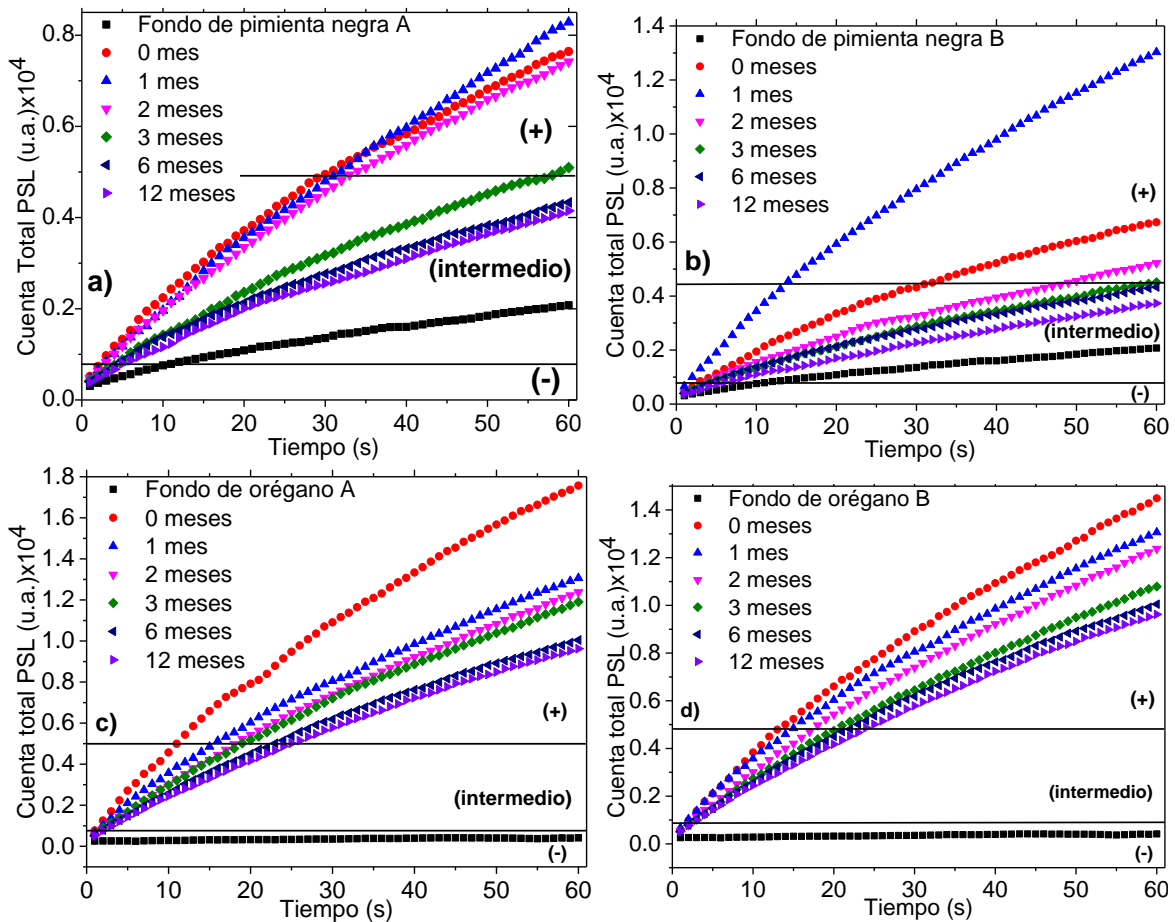


Figura 4.13 Señales de PSL de orégano (2.2 g) irradiado a 1500 Gy y de pimienta negra (8.2 g) irradiada a 600Gy ($\dot{D}=169.7$ Gy/min) almacenados 0,1, 2, 3, 6 y 12 meses: a) pimienta negra A, b) pimienta negra B, c) orégano A, d) orégano B.

Las señales de PSL de la pimienta negra en 1, 2 y 3 meses de almacenamiento son positivas para alimentos irradiados, después de 6 y 12 meses su señal es intermedia, es decir, el equipo no detecta si la muestra se irradió o no (Figura 4.13 a-b). Las señales de PSL para el orégano después de 1, 3, 6 y 12 meses de almacenamiento fueron positivas (Figura 4.13 c-d).

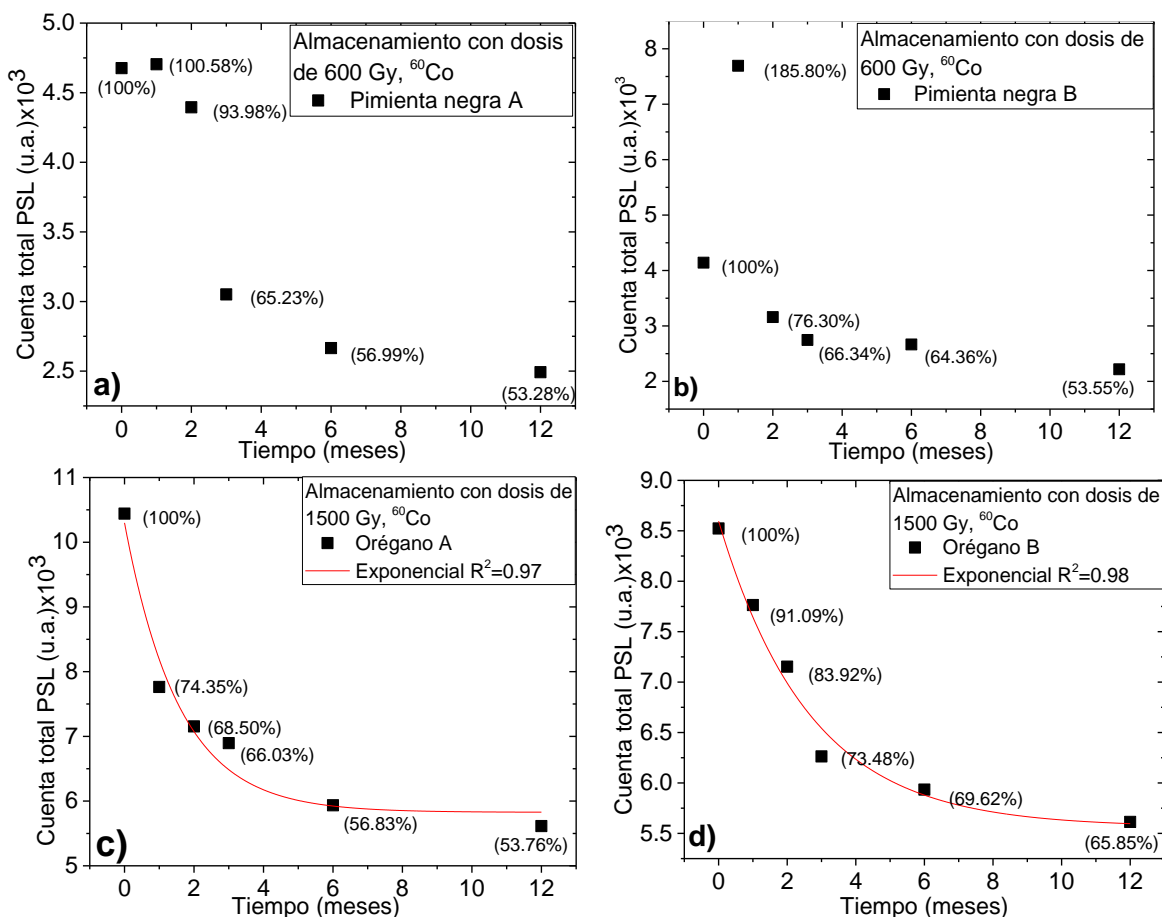


Figura 4.14 Promedio de cuentas totales de PSL de orégano irradiado a 1500 Gy (2.2 g) y de pimienta negra irradiada a 600 Gy (8.2 g) ($\dot{D}=169.7$ Gy/min) almacenados 0,1, 2, 3, 6 y 12 meses: a) pimienta negra A, b) pimienta negra B, c) orégano A, d) orégano B.

El promedio de la cuenta total de PSL aumentó en el primer mes de almacenamiento en ambas muestras de pimienta negra, probablemente por la presencia de elementos impureza adheridos en sus poliminerales, situación anómala que se ha observado en muestras que contienen cuarzo.

Sin embargo, después de 2, 3, 6 y 12 meses de almacenamiento sus señales disminuyeron conforme transcurrió el tiempo (Figura 4.14 a-b) como se esperaba de acuerdo con la literatura (Jun Ahn *et al*, 2013). El porcentaje disminuido de cuentas totales de fotones después de 12 meses de almacenamiento fue 46.58%.

En el orégano se observó un decaimiento gradual de la señal de PSL con el transcurso de los meses de almacenamiento (Figura 4.14 c-d). El porcentaje de pérdida de señal de PSL después de 12 meses fue 40.16%, y sus dos muestras se identificaron positivamente a irradiación de alimentos después de este mes. El

orégano tuvo una pérdida de señal menor en comparación con las muestras de pimienta negra, el orégano responde adecuadamente a la luz infrarroja probablemente por su gran cantidad de feldespatos.

Aunque la mayoría de las hierbas y las especias irradiadas se utilizan como ingredientes en los alimentos que serán procesados posteriormente, algunas se pueden vender directamente al consumidor. En este caso, las hierbas y las especias se envasan generalmente en pequeños envases de vidrio o plástico transparente durante mucho tiempo antes de venderlas (Goulas *et al.*, 2008).

Desde un punto de vista práctico, el almacenamiento de un producto irradiado como la pimienta negra en condiciones de mercado normalmente ligeras puede producir un efecto importante en la señal de PSL, por disminuir de un resultado positivo a uno intermedio. El orégano no tiene un efecto significativo en el decaimiento de señal de PSL.

Otra observación interesante es una gran disminución de los recuentos de PSL de las muestras de orégano y de pimienta negra irradiados después del tercer mes de almacenamiento, seguido de una disminución lenta de la intensidad de señal en 6 y 12 meses de almacenamiento.

En comparación con estudios relacionados sobre la detección de especias irradiadas en almacenamiento, de acuerdo con el Instituto Nacional de Investigación Alimentaria de Alemania, se llevó a cabo la medida de cuentas totales de fotones PSL de 7 especias (entre ellas orégano y pimienta negra) irradiadas con ^{60}Co a diferentes dosis (1-5kGy). El orégano irradiado a 1kGy tiene señal positiva después de 24 h de almacenamiento, e irradiada a 5 kGy tiene señal positiva de 24 h a 2 meses almacenada. La pimienta negra irradiada a 1kGy presenta un resultado positivo de 24 h a 4 meses. Por lo cual se estima que estas especias se pueden detectar después de 2 meses de almacenamiento por medio de PSL (Kameya *et al.*, 2015).

El efecto del tiempo de almacenamiento sobre la señal de PSL de alimentos irradiados se ha reportado para varios productos. Eschrig *et al.* (2007) informaron

que la PSL fue capaz de identificar semillas de cebada irradiadas almacenadas de 12 a 13 meses. Cutrubinis *et al.* (2005) informaron señales de PSL superiores a 5000 cuentas/min después de 10 meses de almacenamiento en trigo. Malec Czechowska *et al.* (2003) reportaron que después de cuatro meses de almacenamiento, seis de nueve hongos secos estudiados se podían identificar como alimentos irradiados por PSL.

4.3.5 Reproducibilidad de señales de PSL

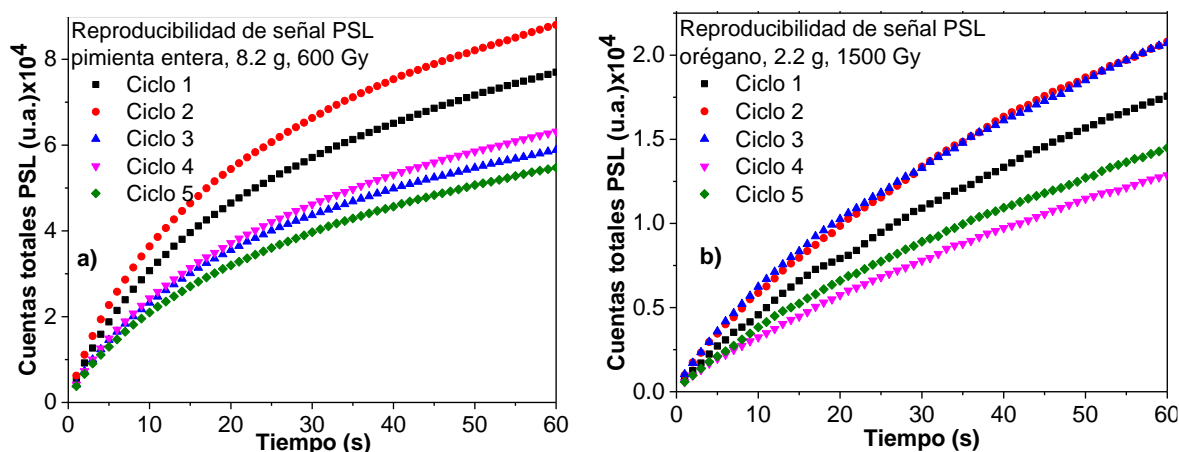


Figura 4.15 Reproducibilidad de señales de PSL en cinco muestras de cada especie, orégano irradiado a 1500 Gy (2.2 g) y pimienta negra irradiada a 600 Gy (8.2 g): a) pimienta negra, b) orégano.

Una forma de asegurar que los límites de detección positivos para alimentos irradiados (600 Gy para pimienta negra, y 1500 Gy para orégano) son confiables, fue necesario hacer pruebas de reproducibilidad (Figura 4.15). En este caso se efectuó con cinco muestras de cada especie, en todas ellas la señal de PSL es positiva. Por lo tanto, se observa que las dosis establecidas como límites de detección sirven para fines prácticos en la industria como una manera rápida de detectar especias irradiadas de las que no lo estuvieran.

La desviación estándar y coeficiente de variación son parámetros importantes porque permiten evaluar la calidad estadística de los resultados con certeza y precisión. La pimienta negra presentó una desviación estándar de ± 156 y un coeficiente de variación de 20.1%. El orégano tuvo desviación estándar de ± 198 con un coeficiente de variación 20.7%. Lo cual sugiere que la precisión de los datos en estudio fue baja debido a la diversidad de minerales en los lotes analizados.

4.4 Señales de OSL para poliminerales separados de orégano y de pimienta negra

En 1985 Huntley *et al.*, reportaron un nuevo método en el cual los electrones atrapados en un material, después de la exposición a radiación ionizante, se relajan por estimulación óptica y de la recombinación pueden producir luminiscencia. Este proceso se conoce como “Luminiscencia Ópticamente Estimulada” (OSL por sus siglas en Inglés). Con este método es posible estimular a los electrones con distintos tipos de luz (Romero, 2006; Cruz-Zaragoza *et al.*, 2015), en este trabajo se utilizó luz azul (455 nm), roja (612 nm), verde (530 nm) e infrarroja (850 nm) en poliminerales de orégano y de pimienta negra que contienen cuarzo y feldespato.

La luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) es la transición luminiscente observada durante la iluminación de un cristal aislante o semiconductor previamente excitado, típicamente expuesto a radiación ionizante. La excitación o ionización lleva al cristal a un estado metaestable caracterizado por la presencia de electrones y huecos atrapados. Enseguida mediante una estimulación de luz de cierta longitud de onda el sistema cristalino se desexcita generando la emisión de la luz de OSL. Es decir, durante el proceso de la OSL, la luz de estimulación libera electrones de sus trampas, los cuales van hacia los centros de recombinación se obtiene como resultado la recombinación de los pares electrón/hueco, e incluso la recombinación de impureza con iones impurezas intersticiales en la red. Así, la OSL consiste en la emisión de fotones cuando los centros excitados por luminiscencia decaen a su estado basal a medida que dure el tiempo de estimulación a la red. Aunque estos procesos de OSL pueden observarse en pocos materiales aislantes o semiconductor, los materiales más prácticos son cristales o policristales naturales que contengan impurezas iónicas con propiedades ópticas.

Para medir estas señales, las curvas de decaimiento son la principal forma en la que se colectan los datos de OSL. Estas consisten en una señal de intensidad luminiscente en función del tiempo de estimulación. Sin embargo, los factores que controlan la forma de estas curvas son poco conocidos, debido a la falta de certeza acerca de los procesos que intervienen (Duller, 1997).

Las señales de luminiscencia con luz azul, verde y roja se obtuvieron con el equipo de OSL fabricado en el laboratorio de *Luminiscencia* (con apoyo de proyecto PAPIIT-UNAM). Las señales de luz infrarroja se obtuvieron con el equipo TL/OSL Lexsyg Research (adquirido con fondos de CONACYT) ubicado en el mismo laboratorio.

Las muestras se expusieron a radiación gamma, porque comúnmente la esterilización o la preservación de hierbas y de especias a nivel industrial se realizan con este tipo de radiación para fines de desinfección o esterilización.

4.4.1 Medidas OSL con luz azul (455 nm): Dosis-respuesta y límites de detección

Dosis respuesta

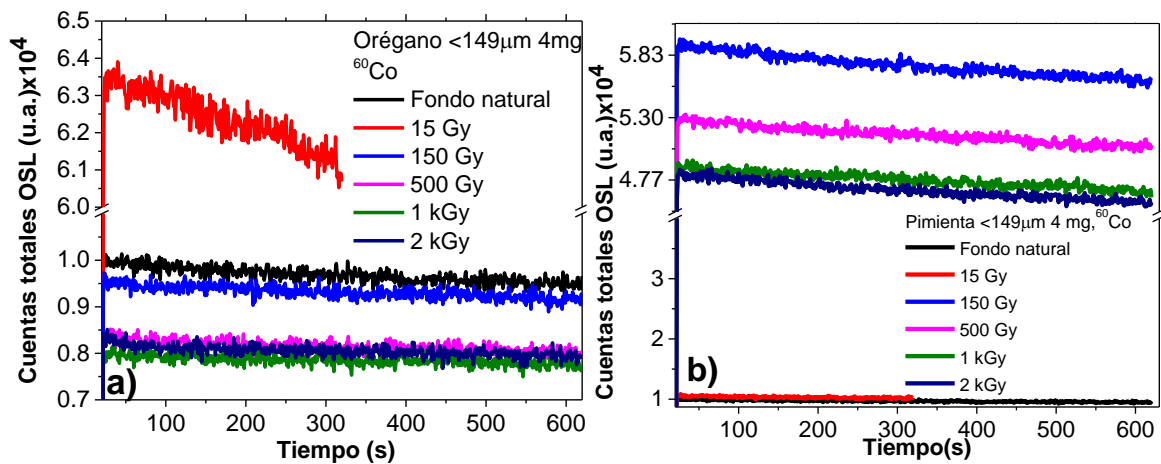


Figura 4.16 Señales de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) de poliminerales (tamaño <149 µm, peso 4 mg), irradiados (15 Gy-2 kGy): a) orégano, b) pimienta negra.

Al estimular con luz azul (455 nm) los poliminerales irradiados de 15Gy hasta 2kGy, para combinar electrones y huecos, se observa (Figura 4.16) que la curva de OSL presenta un decaimiento de baja intensidad en ambas especias, probablemente debido al efecto de saturación de altas dosis. También podría atribuirse a una relativa baja concentración de cuarzo (mineral que responde a esta luz) en las muestras de poliminerales de pimienta negra y de orégano.

La dosis utilizada también pudo afectar la intensidad de la OSL porque las muestras pueden experimentar una saturación de señal por exposición de tiempos largos de

radiación o por dosis elevadas. Es decir, puede ocurrir que las trampas se llenen de cargas o se saturen, por lo que es conveniente realizar medidas de OSL con dosis menores, en una etapa donde todavía no ocurre la saturación.

El blanqueo con luz puede interferir en el proceso común de relajación electrónica e incluso dejar trampas llenas o provocar transferencia de cargas.

Con el fin de vaciar las trampas y generar vacancias por efecto térmico, se decidió calentar los poliminerales en la mufla a 400 °C durante 5 minutos para borrar la información de la irradiación previa en las muestras, así fueron analizadas a continuación.

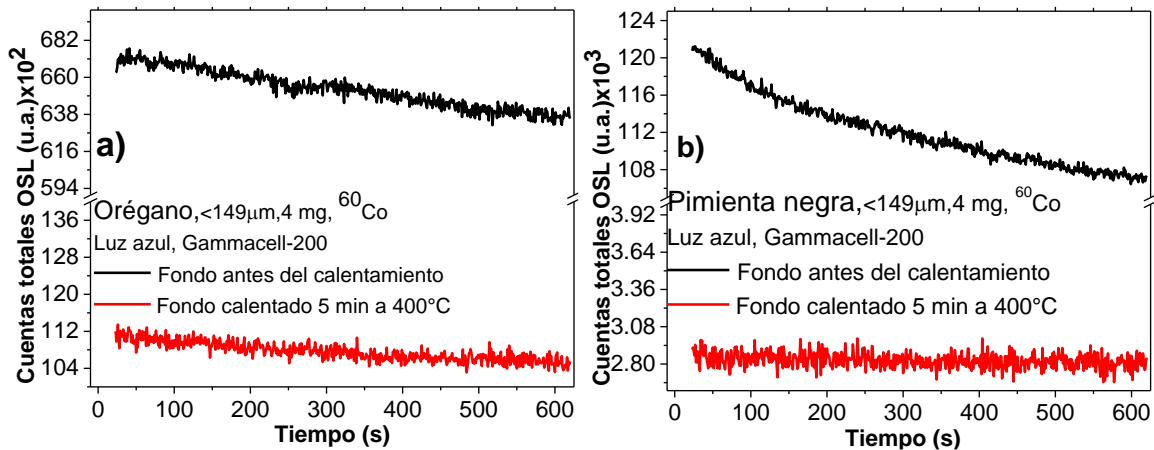


Figura 4.17 Medidas de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) de poliminerales antes y después de calentarlos a 400 °C durante 5 minutos (tamaño <149 μm, peso 4 mg): a) orégano, b) pimienta negra.

La Figura 4.17 muestra en sus curvas que la intensidad de OSL disminuye por efecto del calentamiento. Las señales de los poliminerales irradiados mejoran con tratamiento térmico previo porque el calentamiento genera vacancias, las cuales capturan electrones y huecos capaces de recombinarse posteriormente y emitir fotones detectables por la OSL.

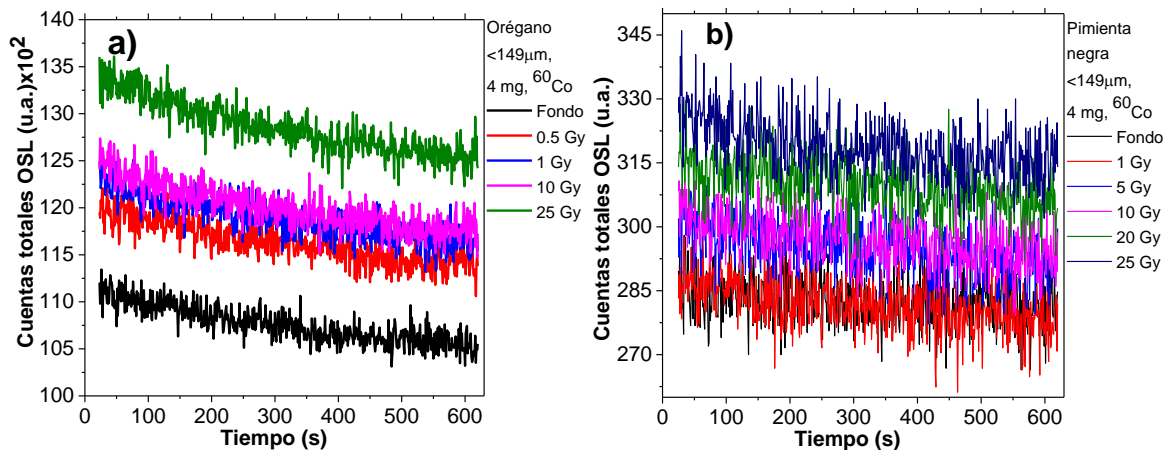


Figura 4.18 Cuentas totales de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) de poliminerales (tamaño <math><149\ \mu\text{m}</math>, peso 4 mg), irradiados ($\dot{D}=10.6464\ \text{Gy/min}$): a) orégano (1-25Gy), b) pimienta negra (0.5-25Gy).

Se calentaron entre cada dosis de radiación los poliminerales de orégano y de pimienta negra, en este caso se utilizaron dosis bajas (0.5-25 Gy) porque con altas no se obtuvieron curvas favorables. En la Figura 4.18, se observa que las señales de OSL mejoraron con el calentamiento previo entre cada irradiación, resultado acorde con la literatura (Oniya *et al.*, 2017).

La curva de OSL del orégano decae más rápidamente en comparación con la curva de la pimienta negra, no obstante, ambas especies respondieron mejor con dosis bajas.

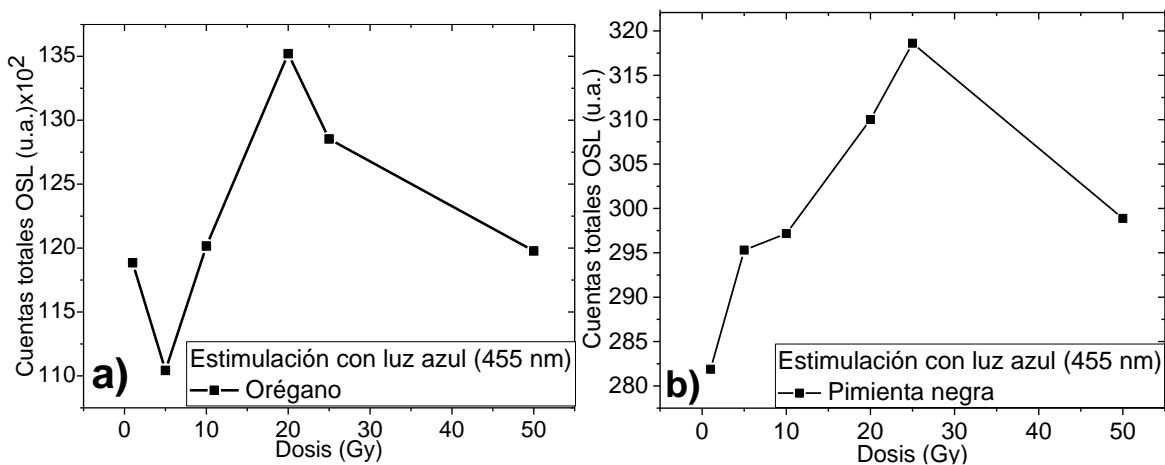


Figura 4.19 Promedio de cuentas totales de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) de poliminerales (tamaño <math><149\ \mu\text{m}</math>, peso 4 mg), irradiados (0.5-50Gy): a) orégano y b) pimienta negra.

En la Figura 4.19 se aprecia claramente el comportamiento de las señales de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) sobre los poliminerales estudiados. Para el

orégano (Figura 4.19 a) la máxima intensidad de OSL está en 20 Gy, una mínima intensidad en 5 Gy y a partir de 25 Gy su señal disminuye, lo cual sugiere que existe una saturación de OSL en dosis mayores de 20 Gy para esta muestra.

La pimienta negra presenta una tendencia ascendente en las cuentas totales de OSL al incrementar la dosis, probablemente por mayor presencia de cuarzo (Figura 4.19 b), la intensidad de señal de OSL aumenta de forma casi lineal hasta 25 Gy (máxima señal de OSL con luz azul), para 50 Gy la señal de OSL disminuye rápidamente hasta una señal parecida a la de 10 Gy. Su dosis de saturación fue 50 Gy.

Límite de detección

Tabla 4.2 Límite de detección OSL con estimulación de luz azul (455 nm) de poliminerales (< 149 μm).

Dosis (Gy)	Promedio de cuentas totales de OSL (u.a.)		OSL _i /OSL _{ni}	
	Orégano	Pimienta negra	Orégano	Pimienta negra
Fondo	10759.4858	2827.6394	----	----
0.5	11632.0334	2907.68614	1.0810	1.0283
1	11885.0751	2818.85142	1.1046	0.9968
5	11042.778	2953.08848	1.0263	1.0443
10	12015.813	2971.6995	1.1167	1.0509
20	13520.6277	3100.10684	1.2566	1.0963
25	12853.3823	3186.19699	1.1946	1.1268
50	11977.182	2988.74791	1.1131	1.0569

Las señales de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) que se realizaron en los poliminerales después de calentar las muestras originales (fondos), son las mismas que se utilizaron para comparar con las muestras que se irradiaron intencionalmente. Para encontrar el límite de detección de alimentos irradiados, se consideró la relación OSL_i/OSL_{ni}, en la cual OSL_i representa la muestra irradiada y OSL_{ni} la muestra no irradiada. Un valor igual o mayor que 1 indica que la muestra se irradió intencionalmente. El límite de detección encontrado es 0.5 Gy para orégano y 5 Gy para pimienta negra (Tabla 4.2), por lo tanto, la OSL es un método muy sensible para encontrar el límite de detección positivo de estas muestras en comparación con la PSL.

4.4.2 Señales de OSL con luz verde (530 nm)

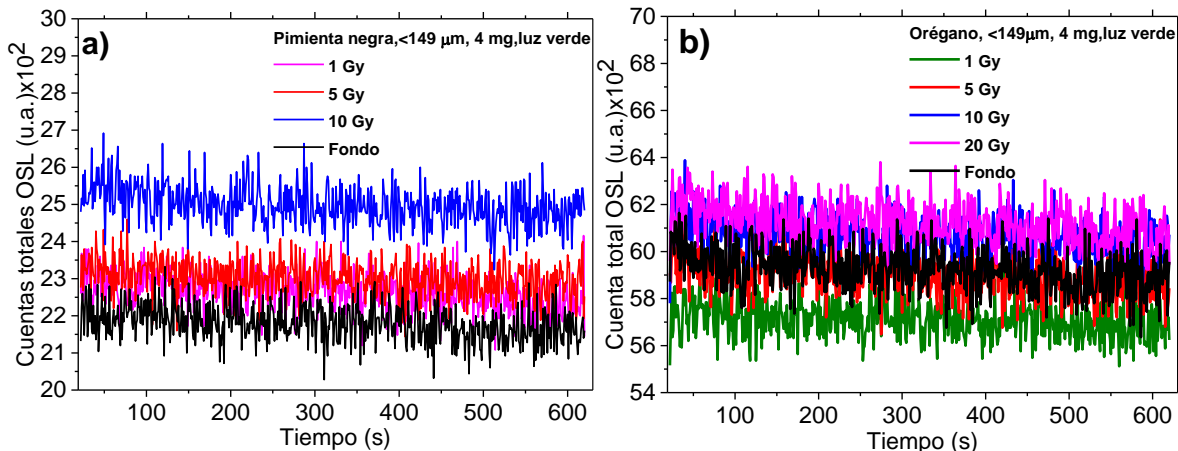


Figura 4.20 Señales de OSL con estimulación de luz verde (530 nm) de poliminerales (tamaño <149 μm , peso 4 mg), calentados 5 minutos durante 400 $^{\circ}\text{C}$ sin irradiar y poliminerales irradiados: a) pimienta negra, b) orégano.

Se investigó la respuesta a la dosis dada a los poliminerales usando luz verde. La luz verde (530 nm) como la luz azul (455 nm) es capaz de excitar al cuarzo, sin embargo la potencia de la longitud de onda con que realiza esta estimulación es menor. Por ello en la Figura 4.20 el decaimiento de la curva de OSL y la intensidad de señales es más baja en comparación con las señales producidas por luz azul. Otro factor del bajo decaimiento de las curvas de OSL con luz verde puede ser el reatrapamiento como parte central del mecanismo de producción OSL, esto conduciría inevitablemente a una disminución no exponencial de su señal con el tiempo (Duller, 1997).

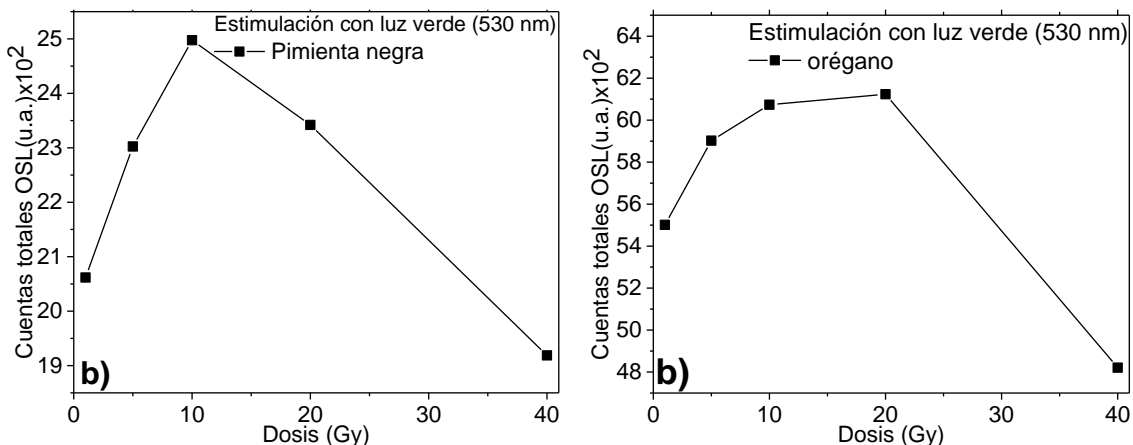


Figura 4.21 Promedio de cuentas totales de OSL con estimulación de luz verde (530 nm) de poliminerales (tamaño <149 μm , peso 4 mg), irradiados (1-40 Gy): a) pimienta negra, b) orégano.

Los poliminerales de pimienta negra alcanzan un máximo de cuentas totales de fotones a 10 Gy, en dosis superiores la señal de OSL disminuye (Figura 4.21 a). Para el caso de orégano su dosis máxima se encuentra en 25 Gy, seguido de esta dosis disminuyen las cuentas totales de fotones (Figura 4.12 b), por consiguiente se propone el uso de luz verde con dosis bajas de radiación para no provocar que disminuya la señal de OSL por efecto de saturación de las muestras.

También se determinaron los límites de detección de OSL con luz verde considerando distintas dosis.

Tabla 4.3 Detección OSL con estimulación de luz verde (530 nm) en muestras irradiadas.

Dosis (Gy)	Promedio de cuentas totales de OSL (u.a.)		OSL _i /OSL _{ni}	
	Orégano	Pimienta negra	Orégano	Pimienta negra
Fondo	5925.90317	2180.23372	----	----
1	5501.2621	2061.71619	0.9283	0.9460
5	5902.4975	2302.39733	0.9960	1.0560
10	6073.73623	2497.60935	1.0250	1.1456
20	6123.62604	2341.94324	1.0334	1.0742
40	4820.98164	1918.81135	0.8135	0.8800

El límite de detección positivo con luz verde (530 nm) en el orégano fue 10 Gy, esta dosis es mayor a la dosis en la cual se detectó el límite mínimo positivo en orégano con estimulación de luz azul (455 nm) la cual fue de 0.5 Gy. La pimienta negra presentó buena intensidad de la señal de OSL con ambas longitudes de onda, debido a que el límite de detección fue el mismo (5 Gy) con luz verde y con luz azul.

4.4.3 Medidas de OSL con luz roja (612 nm)

Una de las grandes ventajas de trabajar con feldespatos es que muchos de estos poliminerales exhiben una señal de luminiscencia cuando se estimulan en el infrarrojo. A diferencia del cuarzo que produce una señal luminiscente generalmente con estimulaciones de luz azul (Sfampa, *et al.*, 2015).

Ditlefsen y Huntley (1994) estudiaron un feldespato rico en potasio separado de un sedimento cuaternario, mediante la estimulación óptica a longitudes de onda desde

688 a 480 nm. Sugirieron que puede ser posible aislar la señal OSL con uso de luz roja (Duller, 1997).

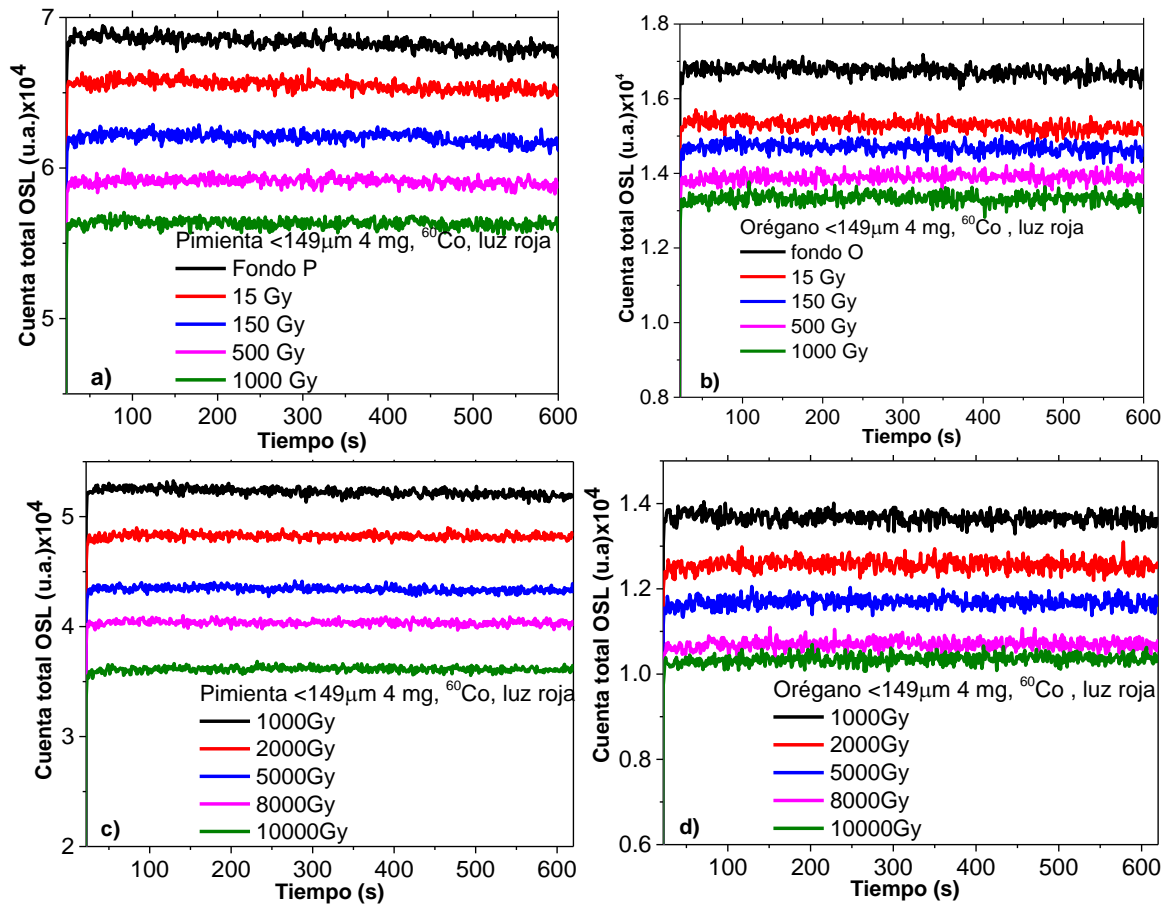


Figura 4.22 Señales de OSL con luz roja (612 nm) de poliminerales (tamaño $<149\ \mu\text{m}$, peso 4 mg), irradiados (15 Gy-1kGy $\dot{D}=10.6464\ \text{Gy/min}$ y 1kGy-10kGy $\dot{D}=165.1080\ \text{Gy/min}$): a) pimienta negra (15 Gy-1kGy), b) orégano (15 Gy-1kGy), c) pimienta negra (1 kGy-10kGy), d) orégano (1 kGy-10kGy).

Por ello, en este trabajo se utilizó luz roja (612 nm) para obtener señales de OSL en poliminerales de orégano y de pimienta negra sin calentamiento de las muestras. El decaimiento de sus curvas fue mínimo a pesar del amplio intervalo de dosis analizado (15Gy-10kGy), presentan un comportamiento lineal en lugar de exponencial como se observa en la Figura 4.22.

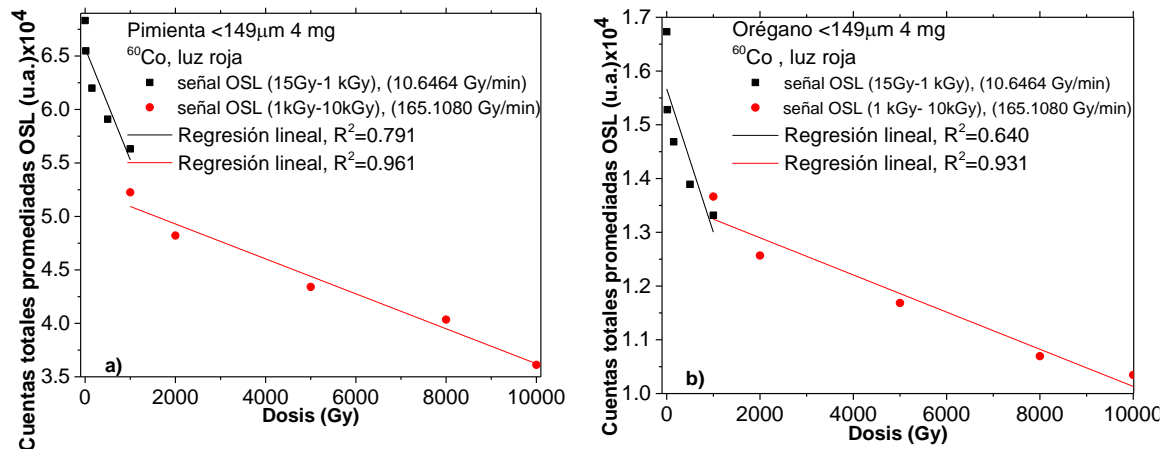


Figura 4.23 Cuentas totales promediadas de OSL con luz roja (612 nm) de poliminerales (tamaño <149 µm, peso 4 mg), irradiados (15 Gy-2kGy \dot{D} =10.6464 Gy/min y 1kGy-10kGy \dot{D} =165.1080 Gy/min): a) pimienta negra, b) orégano.

En ambas especias, la señal de OSL disminuye conforme aumenta la dosis (Figura 4.23) posiblemente por la saturación de las muestras con dosis altas. La exposición de tiempo prolongado a radiación pudo provocar que después de la ionización, algunos electrones se relajaran y se combinaran en centros luminiscentes antes de medirse en el equipo de OSL.

Otro factor importante es la forma de borrar el efecto de radiación. Se blanquearon los poliminerales con luz roja (612 nm) durante tres minutos en el equipo de OSL, esto pudo modificar las señales como sucedió en las muestras estimuladas con luz azul.

Para mejorar la señal de los feldespatos presentes en los poliminerales de ambas especias se utilizó estimulación de luz infrarroja (850 nm). Se irradiaron los poliminerales con dosis bajas (0.5-50Gy) y también se borró la información remanente debido a la irradiación de las muestras usando tratamiento térmico (400 °C, 5 minutos).

4.4.4 Estimulación con luz infrarroja (850 nm)

Dosis respuesta

Las medidas de OSL con luz infrarroja se realizaron en el equipo TL/OSL Lexsyg Research. Con dosis de irradiación de 0.5 Gy hasta 50Gy, el borrado térmico entre cada dosis se realizó calentando los poliminerales dentro de una mufla con temperatura de 400 °C por 5 minutos.

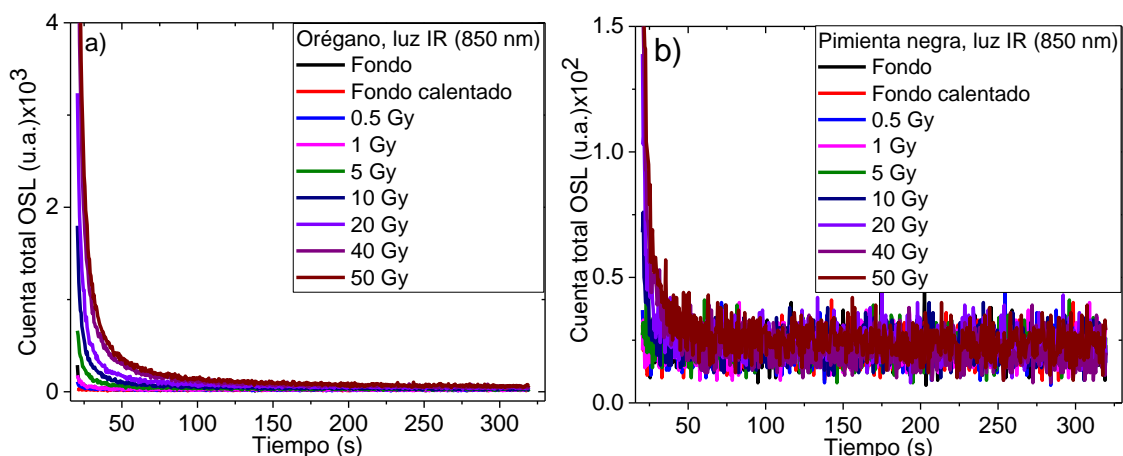


Figura 4.24 Señales de OSL con luz infrarroja (850 nm) de poliminerales (tamaño <math><149\ \mu\text{m}</math>, peso 4 mg), irradiados de 0.5 hasta 5 Gy ($\dot{D}=0.1258\ \text{Gy/min}</math>): a) orégano, b) acercamiento de pimienta negra.$

Los poliminerales de orégano y de pimienta negra mejoraron su señal de OSL con luz infrarroja (850 nm) en comparación con luz roja (612 nm). Sus curvas tienen un decaimiento exponencial posiblemente por el vaciado de un solo tipo de trampa bajo estimulación óptica sin reatrapamiento de la carga desalojada en otras trampas (Duller, 1997), por lo que la intensidad de las señales es mayor (Figura 4.24).

La respuesta OSL de poliminerales separados de orégano, con estimulación de luz infrarroja (850 nm), presenta una curva más intensa y con decaimiento rápido respecto con la respuesta de OSL de la pimienta negra. Este resultado se puede atribuir a la existencia de una mayor cantidad de feldespatos en la muestra de orégano.

En comparación con las señales de PSL que utilizan luz infrarroja (IR) para medir los fotones, el decaimiento de señales en orégano fue menor en comparación con

las señales de pimienta negra. Después de un año de almacenamiento, todos los lotes de orégano se detectaron como positivos a irradiación de alimentos. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos de OSL con luz infrarroja. De acuerdo con la EDS, los minerales responsables de estas señales de luminiscencia probablemente sean la Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) perteneciente a la familia de los feldespatos plagioclasas y en menor proporción los feldespatos potásicos (KAlSi_3O_8), es decir, el orégano presenta una buena cantidad de feldespato muy sensible a la estimulación de OSL con IR.

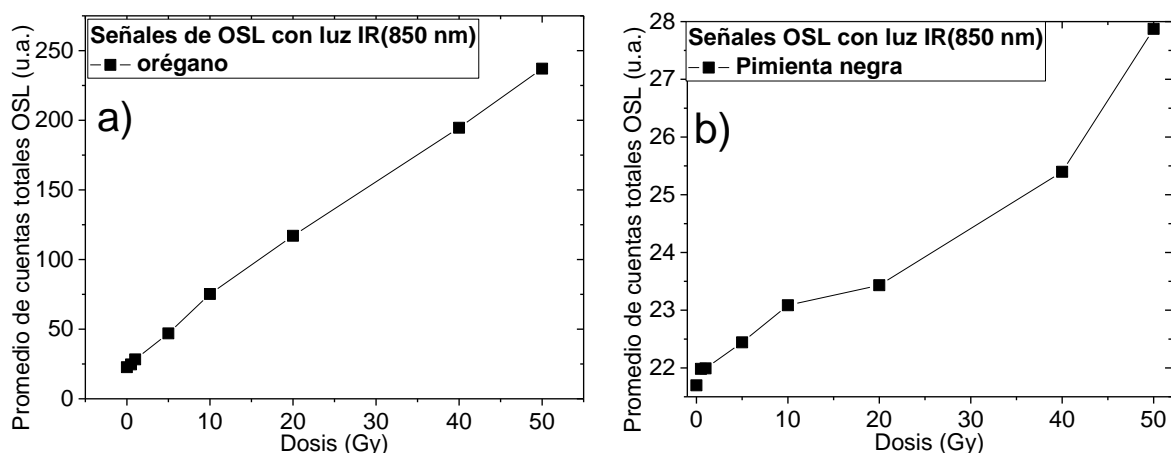


Figura 4.25 Promedio de cuentas totales de OSL con luz infrarroja (850 nm) de poliminerales (tamaño $<149 \mu\text{m}$, peso 4 mg), irradiados de 0.5 hasta 50 Gy ($\dot{D}=0.1258 \text{ Gy/min}$): a) orégano, b) pimienta negra.

De acuerdo con la Figura 4.25 existe mayor linealidad en los poliminerales de orégano y mayor respuesta (casi diez veces) en comparación con los de pimienta negra. En ambas especies las cuentas totales aumentan con el incremento de la dosis, la cual estaría provocando la generación de electrones y huecos que se recombinan probablemente de manera eficiente (Zimmerman, 1971; Chawla *et al.*, 1998).

Límite de detección

Tabla 4.4 Señal OSL positiva (>1) de las especias con estimulación de luz IR de 850 nm.

Dosis (Gy)	Promedio de cuentas totales de OSL (u.a.)		OSL _i /OSL _{ni}	
	Orégano	Pimienta negra	Orégano	Pimienta negra
Fondo	22.6711	21.6978	----	----
0.5	24.7028	21.9833	1.0896	1.0131
1	28.3222	21.9916	1.2492	1.0135
5	46.9599	22.4424	2.0713	1.0343
10	75.2454	23.0851	3.3190	1.0639
20	117.0383	23.4323	5.1624	1.0799
40	194.6076	25.3987	8.5839	1.1705
50	237.0634	27.8747	10.4566	1.2846

Como se observa en la Tabla 4.4, el límite de detección para alimentos irradiados es 0.5 Gy para poliminerales de orégano y de pimienta negra, lo cual indica que estas dos muestras son muy sensibles a la luz infrarroja y es factible utilizar esta luz para identificar muestras irradiadas a dosis muy bajas del orden de Gy.

En contraste con el cuarzo, el feldespato tiene una mayor sensibilidad a la luminiscencia, lo cual permite mediciones de OSL precisas. Además, exhibe una gamma de dosis extendida y su señal de luminiscencia satura a dosis más altas que el cuarzo (Guralnik *et al.*, 2015), el resultado se ve reflejado en las Figuras 4.19 y 4.25.

4.4.5 Comparación de señales entre luz de distintas longitudes de onda

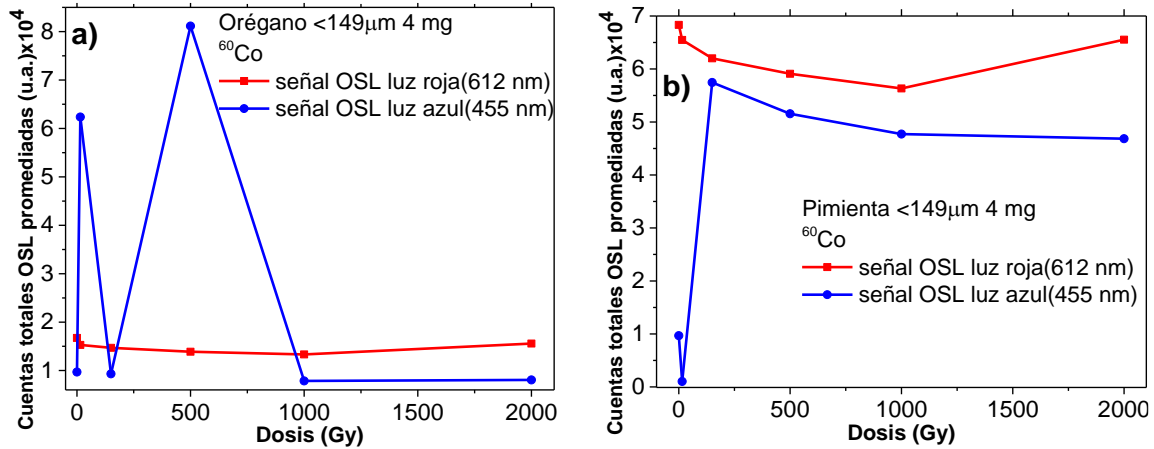


Figura 4.26 Comparación del promedio de las cuentas totales de OSL con luz roja (612 nm) y con luz azul (455 nm) de poliminerales (tamaño <math><149\mu\text{m}</math>, peso 4 mg), irradiados (15Gy-2kGy, $\dot{D}=10.6464$ Gy/min): a) variaciones para el orégano, b) decaimiento para la pimienta negra.

En la Figura 4.26 se observa que a dosis altas de radiación (≥ 150 Gy), las señales de OSL con luz azul no siguen una tendencia específica debido a que su señal aumenta y disminuye. Las señales de OSL con luz roja tienen una pérdida de señal con el aumento de dosis posiblemente porque se sensibilizaron las muestras después de dosis altas de irradiación y provocaron una desexcitación de sus electrones por efecto de la luz, por lo cual, no es recomendable utilizar dosis altas con luz de longitudes de onda en azul o en rojo.

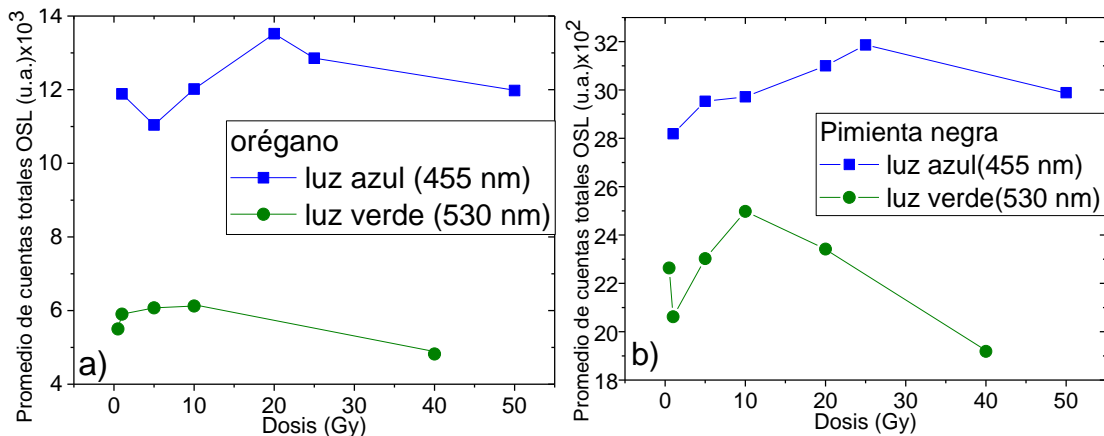


Figura 4.27 Promedio de señales de OSL con luz azul (455 nm) y con luz verde (530 nm) de poliminerales (tamaño <math><149\mu\text{m}</math>, peso 4 mg), irradiados (0.5 Gy-50Gy $\dot{D}=0.1258$ Gy/min): a) orégano, b) pimienta negra.

La luz azul es capaz de estimular a los poliminerales de ambas especies probablemente por presencia de cuarzo. Sin embargo, la cantidad de este mineral

varía entre el orégano y la pimienta negra, los poliminerales de esta última presentan mejor linealidad en el gráfico dosis-respuesta (Figura 4.27 b), por lo cual se espera que en ella exista mayor cantidad de cuarzo.

En cambio, las señales de OSL con luz azul para el orégano (Figura 4.27 a) tienen alta y baja intensidad al cambiar las dosis de irradiación en los poliminerales, este comportamiento se debe a una pequeña concentración de cuarzo. Así, el orégano debería tener mayor cantidad de feldespatos, los cuales indicarían un mejor comportamiento de las señales de OSL con luz infrarroja (Figura 4.24 a) y las señales de IR en la PSL (Figura 4.8).

La respuesta de OSL obtenida a partir de estimulación con luz verde de poliminerales separados de ambas especias, es menor que la respuesta OSL observada con luz azul (Figura 4.27). En este caso, la luz verde estimula a los minerales de cuarzo con menor potencia que la luz azul, por ello la intensidad de la señal OSL disminuye (a partir de 10 Gy) y el decaimiento de sus curvas es lento.

En comparación con artículos relacionados para la composición polimineral de la pimienta negra se esperaría que el componente mayoritario en esta especia fuera el cuarzo (Cruz-Zaragoza, *et al.*, 2012). No obstante, es importante recordar que el suelo de siembra tiene gran influencia sobre la composición final de poliminerales en estas especias.

No se ha obtenido un comportamiento universal de cuarzo debido a que su respuesta de luminiscencia también depende de las impurezas en las muestras. Es un mineral químicamente simple pero variado, a diferencia de una amplia gama de composiciones y estructuras en los feldespatos. Aunque los feldespatos son más complejos que los cuarzos mineralógicos, tienen varias ventajas prácticas que han impulsado enormes cantidades de investigaciones sobre su comportamiento luminescente (Duller, 1997).

La variabilidad de las señales de OSL depende de diversos factores; el tipo de luz, tamaños de partículas de las muestras, incluso la forma en que se mide una muestra. Hasta aquí se podrían hacer algunas observaciones: *i)* En primer lugar, los

espectros de emisión de OSL se realizaron con diferentes longitudes de onda (azul, roja, IR, verde), en las cuales se esperaba que las muestras emitieran de manera eficiente señales de cuarzo o de feldespatos.

ii) En segundo lugar, las medidas de las señales de OSL en los poliminerales de diferentes tamaños de partícula varían debido a la profundidad a la cual penetraron las diferentes longitudes de onda (Poolton, *et al.*, 1996; Mejdahl, 1983). A pesar de que el tamaño de partícula seleccionado fue $<149 \mu\text{m}$, los granos que pasaron a través de la malla no siempre son iguales.

iii) En tercer lugar, un componente importante es su dosis total de radiación gamma. Como se verá en la dependencia del tiempo de borrado por tratamiento térmico, el efecto de la dosis puede borrarse parcial o completamente en los poliminerales, si la información previa no se borra adecuadamente, el efecto de la dosis se acumula y el resultado puede variar en la medida final. Este efecto se hace más importante a medida que aumenta el tamaño de partícula del monomineral porque la señal de luminiscencia que se mide proviene de su dimensión o volumen. Sin embargo, principalmente la superficie del monomineral da la señal de luminiscencia, porque cualquier luz emitida desde su bulto se podría absorber por el mismo. Esto puede estar relacionado con la inestabilidad en los centros de recombinación activos en el UV en lugar de las propiedades ópticas del feldespatos y del cuarzo (Duller, 1997).

4.4.6 Efecto de tiempo de borrado del tratamiento térmico en las señales OSL

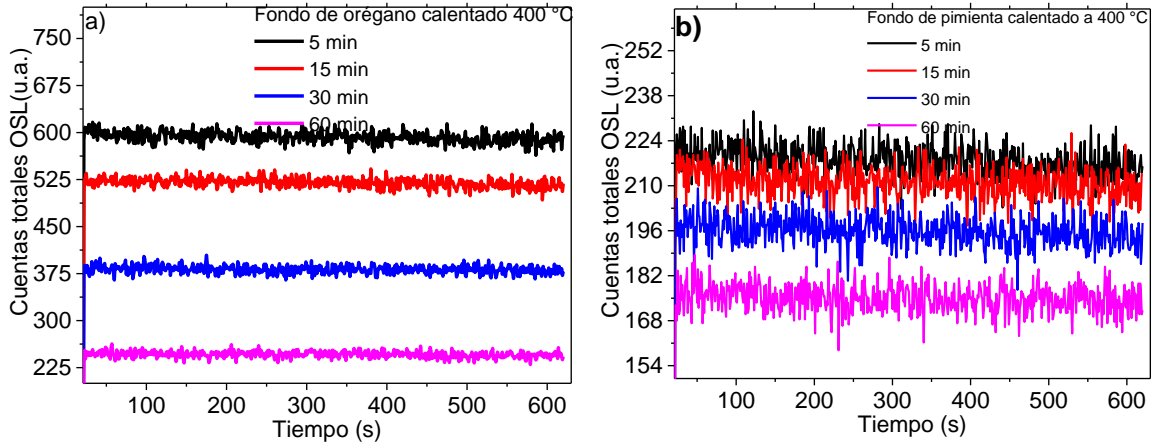


Figura 4.28 Medidas de OSL con estimulación de luz verde (530 nm) de poliminerales (tamaño <math><149\mu\text{m}</math>, peso 4 mg) después de calentarse a 400 °C durante 5, 15, 30 y 60 minutos: a) orégano y b) pimienta negra.

Para borrar el efecto de la radiación en una muestra por tratamiento térmico son muy importantes las condiciones de temperatura y tiempo, de ellas depende que la información debida a la ionización permanezca o no en el material.

Para el tratamiento térmico, en este trabajo, una muestra de cada especie se introdujo en la mufla con temperatura de 400 °C y se varió el tiempo para observar si había cambio en las señales de OSL.

En la Figura 4.28 se observa que las señales de OSL disminuyen conforme aumenta el tiempo de calentamiento (desde 5 hasta 60 minutos), esto debido a que probablemente elimina humedad y genera vacancias por estrés térmico en los poliminerales.

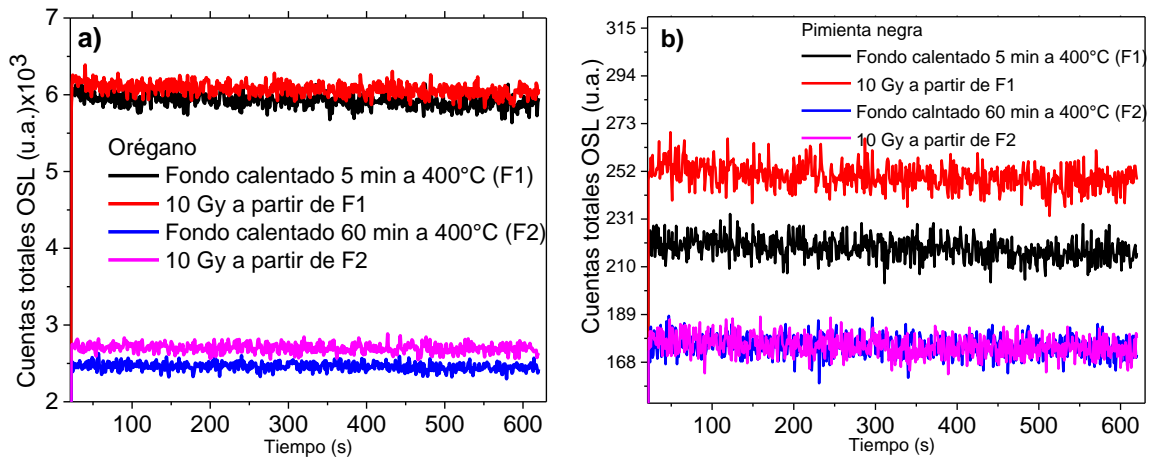


Figura 4.29 Comparación de señales de OSL con estimulación de luz verde (530 nm) al calentar los poliminerales (tamaño <149 μm , peso 4 mg) 400 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos (Fondo 1, F1) y durante 60 minutos (Fondo 2, F2), posteriormente irradiados a 10 Gy: a) orégano y b) pimienta negra.

Para observar el efecto del tiempo de calentamiento sobre poliminerales irradiados, se introdujo una muestra de cada especie en la mufla durante 5 minutos y al retirarla se enfriaba súbitamente. Enseguida se irradiaron a 10 Gy porque esta dosis se encuentra dentro del intervalo de linealidad en los gráficos de dosis respuesta con estimulación de luz azul (Figura 4.19), verde (Figura 4.21) e infrarroja (Figura 4.25). Posteriormente, se repitió el procedimiento pero se cambió el tiempo de calentamiento de las muestras a 60 minutos.

Las señales de OSL de las muestras irradiadas a 10 Gy son mayores que sus señales de fondo. Sin embargo, en los poliminerales de orégano (Figura 4.29 a) el fondo calentado por 5 minutos e irradiado a 10 Gy mostraron una señal de OSL de mayor intensidad (6×10^3) que la misma muestra introducida a la mufla por 60 minutos e irradiada a la misma dosis ($\approx 3 \times 10^3$).

Los poliminerales de pimienta negra después de calentarlos durante 5 minutos e irradiarlos a 10 Gy obtuvieron señales de OSL más intensas en comparación con las señales de la muestra calentada 60 minutos e irradiada a 10 Gy (Figura 4.19 b).

La señal de la muestra calentada 5 minutos e irradiada a 10 Gy aumentó alrededor de 30 cuentas totales de fotones en comparación con su señal de fondo (F₁), en contraste, la señal de la muestra calentada 60 minutos e irradiada a 10 Gy tuvo una intensidad de señal muy similar a su señal de fondo (F₂).

Por lo cual, no es factible calentar por largos periodos de tiempo los poliminerales de las muestras, debido a que las muestras irradiadas y calentadas largo tiempo (60 minutos) apenas se logran distinguir de su fondo.

Por otra parte, un factor muy importante en las señales de OSL independientemente de la longitud de luz de estimulación, dosis de irradiación y tratamiento térmico de borrado de información. La reproducibilidad de las señales da confiabilidad a los datos y permite observar si las muestras pueden ser posibles candidatos de material para la elaboración de dosímetros de acuerdo con su coeficiente de variación ($\leq 5\%$ es aceptable).

4.4.7 Reproducibilidad de señales de OSL

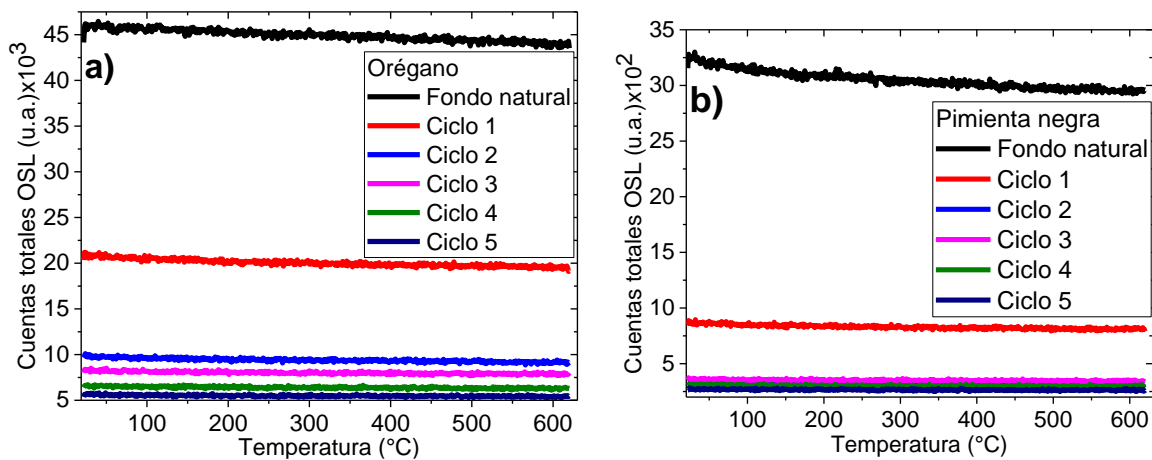


Figura 4.30 Señales de reproducibilidad de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) en poliminerales (tamaño $<149 \mu\text{m}$, peso 4 mg), expuestos a 10 Gy, $\dot{D}=0.13 \text{ Gy/min}$: a) orégano, b) pimienta negra.

Inicialmente se midió el fondo natural de los poliminerales de orégano y de pimienta negra, enseguida se irradiaron las muestras y se borró la información entre cada dosis usando el mejor tratamiento térmico (400 °C, 5 min).

El fondo natural de los poliminerales de orégano tiene una intensidad de OSL dos veces mayor que la primera señal de reproducibilidad (Figura 4.30 a). Posiblemente por presencia de materia orgánica en la muestra o la humedad, las siguientes señales de OSL disminuyen conforme se calientan e irradian las muestras (Figura 4.31 a). Jain *et al.* (2003a) y Oniya *et al.* (2017), observaron un comportamiento

similar en muestras de cuarzo coreano, y cuarzo de origen nigeriano, en el cual su señal de OSL es menor después de calentar las muestras.

El coeficiente de variación de los cinco ciclos de reproducibilidad es 53.25%, valor elevado que indica heterogeneidad en los datos. La variabilidad de señales de OSL en muestras tratadas de idéntica forma, se atribuye generalmente a la variedad intramuestra en el número de cristales iluminados o a la presencia de fases de minerales contaminantes (Jain *et al.*, 2003b).

La señal del fondo natural en los poliminerales de pimienta negra triplica el valor de cuentas totales de la primer señal de reproducibilidad (Figura 4.30 b), este resultado indica que la mezcla de iones impureza es compleja entre el cuarzo y feldespatos en los poliminerales. No se agotaría un análisis de ello en esta tesis, por lo que se requiere de más datos por estudiar. Sin embargo, se observa que los siguientes cuatro ciclos de reproducibilidad son muy similares entre sí (Figura 4.31 b). Es decir, los diferentes granos en la muestra se sensibilizan de forma variable en la naturaleza y esta variabilidad se redujo después del primer calentamiento (Jain *et al.*, 2003b). Nuestro coeficiente de variación (cv) es 50.81%, aunque indica una gran dispersión en los datos, su cv es menor comparado con el resultado de los poliminerales de orégano, por ello, las señales de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) de poliminerales de pimienta negra son más reproducibles que las señales de los poliminerales de orégano con las mismas condiciones de trabajo experimental.

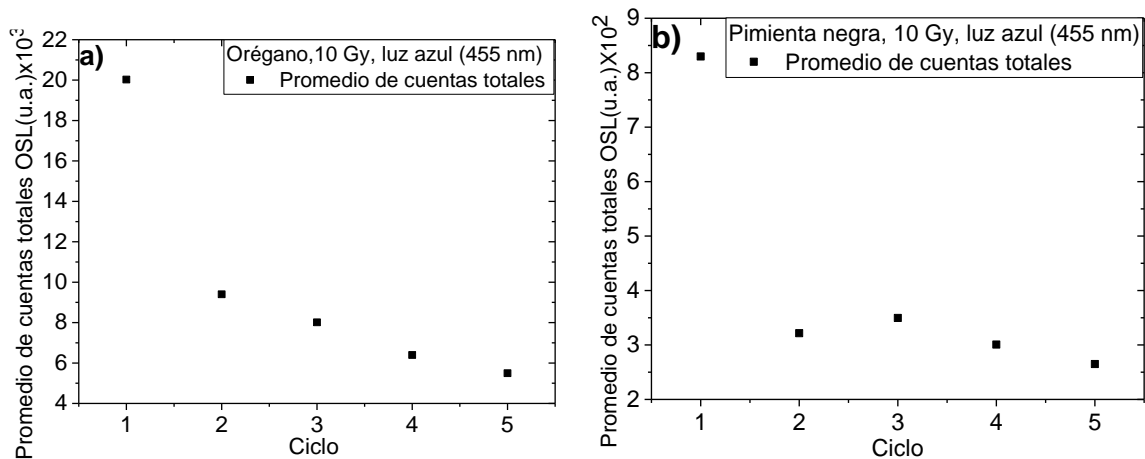


Figura 4.31 Reproducibilidad de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) en poliminerales (tamaño <math><149 \mu\text{m}</math>, peso 4 mg), expuestos a 10 Gy, $\dot{D}=0.13 \text{ Gy/min}</math>, cada punto representa el promedio de las cuentas totales en cada ciclo: a) orégano, b) pimienta negra.$

Por los porcentajes altos del coeficiente de variación, los poliminerales de ambas especies no proporcionan señales de OSL reproducibles con estimulación de luz azul irradiados a 10 Gy. Se ha demostrado que este efecto posiblemente se debe en parte a la contaminación por feldespatos, a inclusiones o micro variaciones en los granos de cuarzo (Jain y Singhvi, 2001).

Para futuros trabajos se propone el uso de luz infrarroja en las muestras para observar si la reproducibilidad de estos poliminerales mejora aún más al excitar los feldespatos en lugar de los cuarzos.

Otro parámetro importante en la detección de alimentos irradiados es el decaimiento de la señal, si éste es lento, los poliminerales de las muestras irradiadas pueden detectarse positivamente después de largos periodos de tiempo.

4.4.8 Decaimiento de la señal de OSL de poliminerales

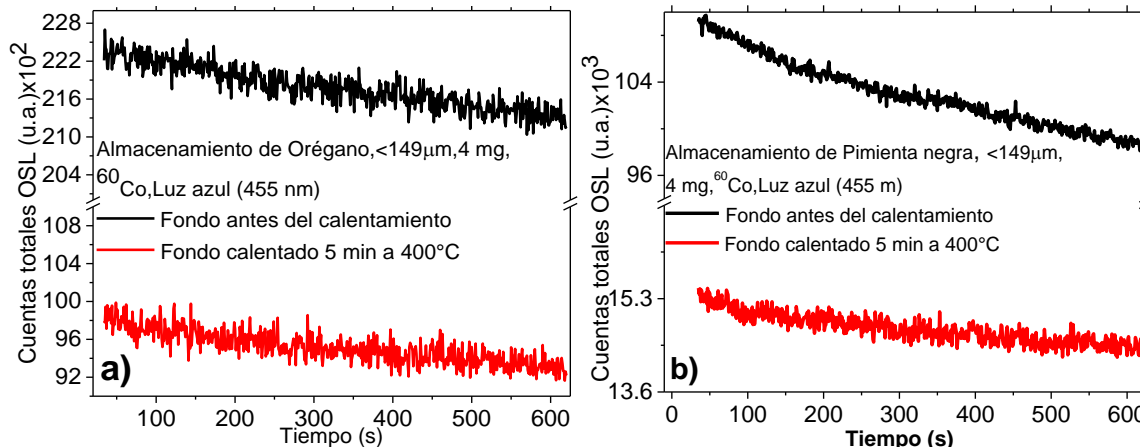


Figura 4.32 Señales de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) de fondos de poliminerales sin irradiar antes y después de calentarse durante 5 minutos a 400 °C (tamaño $<149\mu\text{m}$, peso 4 mg): a) orégano, b) pimienta negra.

Se investigó las señales OSL con luz azul antes y después de un tratamiento térmico a las muestras de las especias. En la Figura 4.32 se muestran los resultados de las medidas de fondos sin calentar de poliminerales de orégano y de pimienta negra, en ambos casos, se observa una señal elevada de cuentas totales debido a los poliminerales respecto a las que fueron calentadas e irradiadas a las misma dosis. Después de calentar estas muestras, la mayor parte de la materia orgánica se elimina por efecto de la temperatura del tratamiento o por eliminar parte de la materia inorgánica como el carbonato de calcio observada en forma de cuernos en el SEM, que contribuía a la alta intensidad OSL y que al calentarse la muestra provoca la disminución de las cuentas totales. De cualquier manera, se esperaría que con el tratamiento térmico de 400 °C en 5 min se tuviese mejor estabilidad de trampas en el polimineral para investigar sus propiedades ante la radiación ionizante.

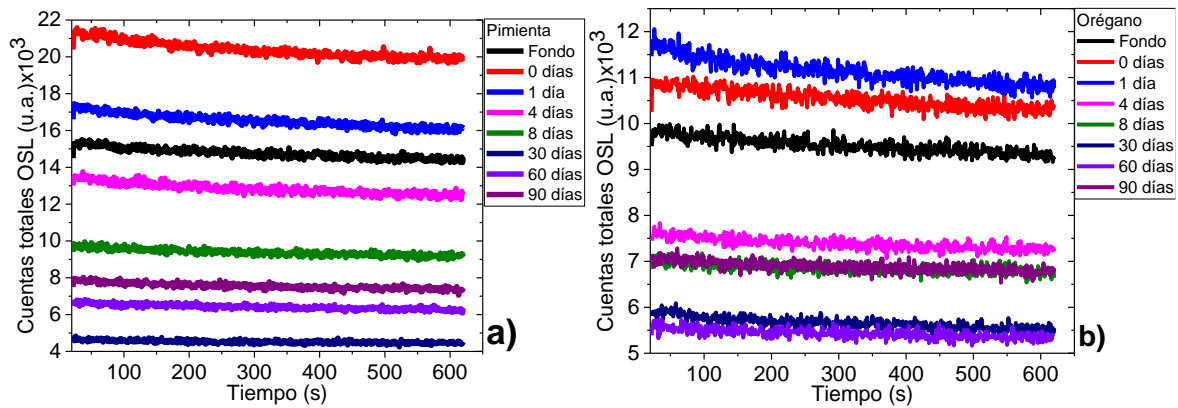


Figura 4.33 Decaimiento de 0 a 90 días de las señales de OSL con luz de estimulación azul (455nm) en poliminerales (tamaño <149 μm , peso 4 mg), expuestos a 5 Gy, (\dot{D} =0.13 Gy/min): a) pimienta negra, b) orégano.

La pérdida de señal OSL se puede medir a través de escalas de tiempo en el laboratorio con pruebas de desvanecimiento. Esto consiste en dar a la muestra una dosis de radiación específica y luego mantenerla a temperatura ambiente durante diferentes intervalos de tiempo antes de medir su señal (King *et al.*, 2016). Ambas especias se midieron hasta 90 días con calentamiento previo entre cada dosis.

Los poliminerales de ambas especias presentan un decaimiento rápido de señal OSL irradiadas a 5 Gy porque se observa que a partir de cuatro días de almacenamiento su promedio de cuentas totales de OSL son menores que su fondo. Por lo tanto no son detectables como alimentos irradiados con estimulación de luz azul (455 nm).

En la Figura 4.33 (a) se observa que la señal de OSL para los poliminerales de pimienta negra disminuye hasta 30 días de almacenamiento, este resultado se debe a las recombinaciones de electrones y huecos de las trampas más superficiales que ocurren durante el almacenamiento, las cuales no mide el equipo durante ese tiempo. Después de 60 y 90 días de almacenamiento la muestra recupera su señal con un promedio de cuentas totales de OSL de 7×10^3 , intensidad parecida a la misma muestra almacenada durante 8 días.

La señal de OSL de poliminerales de orégano aumentó su intensidad después de 1 día de almacenamiento (Figura 4.33 b) con promedio de cuentas totales de 12×10^3 , promedio parecido a la señal de la muestra irradiada a 5 Gy sin almacenar. Después

disminuyó su intensidad en 4, 8 y 30 días de almacenamiento, finalmente la intensidad en 60 y 90 días fue mayor que la intensidad después de 30 días de almacenamiento.

Se esperaba que la señal de OSL de los poliminerales de orégano y de pimienta negra disminuyera con el tiempo de almacenamiento de acuerdo con artículos relacionados (Tsukatamoto y Rades, 2016), en los cuales la señal CW-OSL se desvanece significativamente por presencia de cuarzo y feldespato en muestras procedentes del suelo directamente.

No obstante, la recuperación de señal de OSL en ambas muestras pudo ser causada por el reatrapamiento de electrones en trampas más profundas ópticamente sensibles (Kitis *et al.*, 2013), en lugar de provocar un mecanismo de primer orden de la recombinación con huecos durante el almacenamiento, como resultado se liberaron y recombinaron los electrones con estimulación de luz azul del equipo OSL, por ello el número de fotones pudo aumentar.

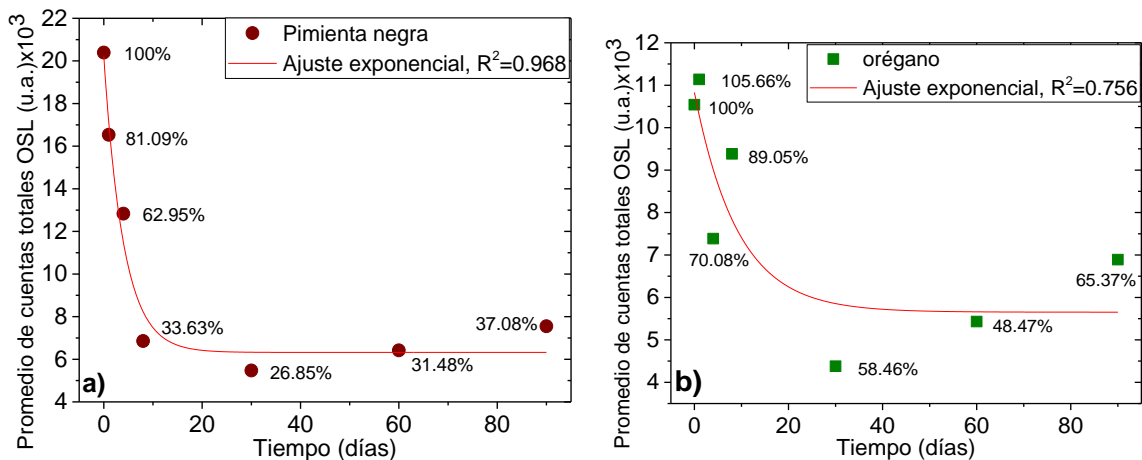


Figura 4.34 Promedio de cuentas totales de OSL con estimulación de luz azul (455 nm) en poliminerales (tamaño <149 μm, peso 4 mg), expuestos a 5 Gy, (\dot{D} =0.13 Gy/min) a) pimienta negra, b) orégano.

En la Figura 4.34 (a) se observa un decaimiento significativo de la señal (66.37%) en los primeros 8 días de almacenamiento para los poliminerales de pimienta negra, seguido de un decaimiento lento en 30 días con solo una disminución de 6.78% más de la señal. Lo cual indica que se recombinaron los electrones de las trampas superficiales sucesivamente en los primeros 8 días, después quedaron los de

trampas más profundas. Se observó una recuperación de señal en 60 y 90 días de almacenamiento en comparación con la señal de 30 días, nuevamente debido en parte a la mezcla compleja entre el cuarzo y feldespatos en el polimineral. La tendencia de esta muestra es exponencial con una $R^2=0.97$.

Los poliminerales de orégano (Figura 4.34 b) en comparación con los de pimienta negra tienen decaimiento lento los primeros 8 días de almacenamiento (29.92%). Se observa una diferencia significativa a partir de 30 días (41.54%), seguido de una recuperación de señal después de 60 y 90 días. A pesar de presentar una tendencia exponencial de R^2 baja (0.76) debido a la variabilidad de los datos y por la recuperación de señal.

Los datos proporcionados por PSL y OSL son de gran utilidad para discernir entre muestras irradiadas de las que no lo están, además de investigar la tendencia de dosis respuesta en muestras enteras y en sus poliminerales. También indagar cuál especie (orégano o pimienta) responde mejor a los diferentes métodos y relacionarlas a la composición mayoritaria de las muestras a partir de su caracterización. Además determinar las mejores respuestas o señales OSL al utilizarse estimulación con luz de distintas longitudes de onda. Sin embargo, todavía fue necesario usar un método sensible para confirmar nuestros resultados, por ello se utilizó el fenómeno de termoluminiscencia (TL) para estudiar con más detalle la respuesta TL de los poliminerales presentes en las especias analizadas.

4.5 Medidas de termoluminiscencia (TL) en poliminerales

La fosforescencia es la luminiscencia emitida debido a la recombinación de portadores de carga (electrones y huecos) estimulados térmicamente, que se producen, por ejemplo, después de que los cristales se irradiaron. La termoluminiscencia (TL) es la luminiscencia emitida por un proceso similar, pero cuando el cristal se estimula con temperatura de manera controlada.

La temperatura hace posible la recombinación del par electrón-hueco en un centro de recombinación pero también participan en la emisión TL los centros de color, estos son vacancias que atrapan electrones (Cruz-Zaragoza *et al.*, 2006 b). Al

variar controladamente la temperatura, desde la ambiente hasta por ejemplo 400°C, se van recombinando los defectos electrónicos y generan una emisión TL cuya intensidad en función de la temperatura de calentamiento produce una distribución de luz tipo gaussiana a la que se llama curva de brillo.

4.5.1 Curvas de brillo de fondos en poliminerales

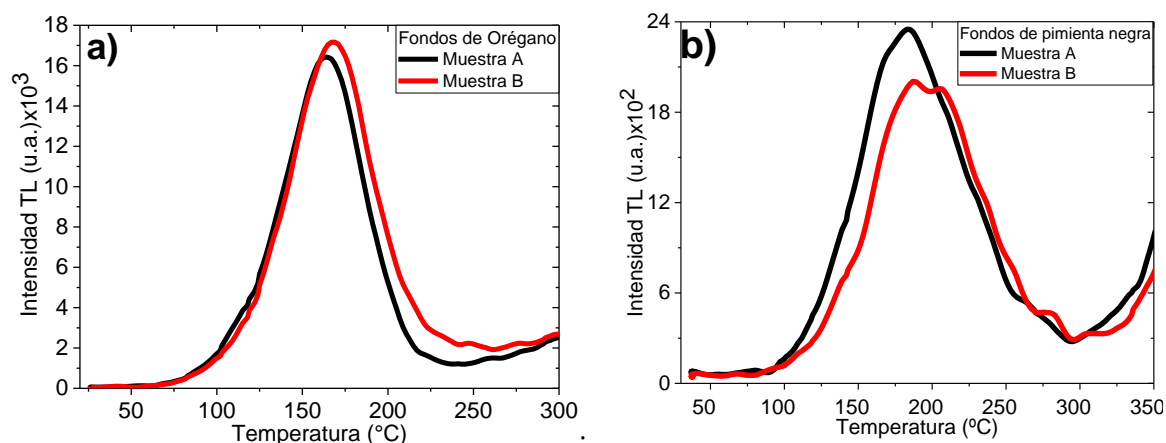


Figura 4.35 Obtención de las curvas de brillo TL de fondos (muestras sin irradiar) de poliminerales (<149µm, 4 mg): a) orégano, b) pimienta negra.

El tratamiento con radiación ionizante de los alimentos es actualmente una tecnología aceptada y reconocida por más de 60 países para la conservación de los alimentos, en los que generalmente se disponen de métodos de identificación adecuados y validados. El fenómeno de termoluminiscencia (TL) es uno de los métodos físicos recomendados por el Comité Europeo de Normalización para distinguir muestras irradiadas de las no irradiadas, para alimentos que contienen minerales de silicato como fracción inorgánica, como las especias y las hierbas aromáticas que se encuentran entre los alimentos más frecuentemente irradiados (D'Oca *et al.*, 2009).

Las especias utilizadas en esta tesis antes de irradiarlas en el laboratorio, presentaron curvas termoluminiscentes posiblemente por radiación del medio ambiente o por su irradiación fuera del laboratorio. Estas señales TL se conocen como medidas de fondo, las cuales se tomaron como referencia para compararlas con las mismas muestras irradiadas intencionalmente.

Se realizaron medidas de fondo por duplicado (A y B) en poliminerales procedentes de orégano y de pimienta negra (Figura 4.35). En la muestra A de orégano se

observa un pico termoluminiscente en temperatura de 163 ° C, para la muestra B el pico se encuentra en 167 ° C. Los poliminerales de pimienta negra presentan un pico en 183 ° C para la muestra A, la B cuenta con dos picos termoluminiscentes situados en 191 y 203 °C.

Debido a que las curvas de brillo de los alimentos irradiados normalmente presentan un máximo entre 150-250 °C de acuerdo con la norma europea (EN 1788,2001), se podría sospechar que las muestras se irradiaron intencionalmente antes de ingresar al laboratorio, aunque no aparece ningún pico TL a menor temperatura de 100 °C.

En contraste con los resultados positivos de la termoluminiscencia para alimentos irradiados en muestras de orégano y de pimienta negra, la PSL tuvo resultado negativo para orégano e intermedio para pimienta negra, los resultados de PSL pudieron estar influenciados por exposición a luz solar de las especias o por una baja dosis de radiación (<300 Gy) de las mismas.

Por otra parte, las trampas que se encuentran como defectos cristalinos en los poliminerales pueden ser superficiales o profundas según el material. Cuando son superficiales su pico termoluminiscente generalmente aparecerá en baja temperatura (<100 °C). En cambio, si la trampa es profunda, este pico se presentará en mayor temperatura porque necesita más energía para liberar sus electrones, debido a esto se puede presentar más de un pico TL en una curva de brillo (Sfampa *et al.*, 2015) como en el caso de la muestra B de pimienta negra (Figura 4.35 b). Es decir, puede haber distintos tipos de trampas con energía de activación diferente, que generen diversos picos TL, por ello se dice que las curvas de brillo son de estructura compleja.

4.5.2 Dosis respuesta termoluminiscente

Después de medir los fondos de los poliminerales, éstos se irradiaron primero con dosis bajas (0.5-50 Gy) en el irradiador Gammacell-200 con ⁶⁰Co para encontrar su límite mínimo de detección.

Los picos TL más conocidos de cuarzo (cualquier tipo y origen) son: un pico de brillo de baja temperatura en 110 ° C (llamado pico de brillo del cuarzo de 110 ° C), un

pico de brillo alrededor de 200 ° C y dos picos de brillo en 325 y 375 ° C. Las posiciones exactas de los picos varían entre las muestras. En cambio, los picos TL de feldespatos muestran una gran variedad en la temperatura donde se encuentran.

A pesar del extenso trabajo que se ha realizado en el feldespatos no ha sido posible identificar picos TL específicos que ocurren dentro de una amplia gama de feldespatos. Los picos TL más conocidos de estos minerales son un pico de brillo hacia menor temperatura alrededor de 100 ° C, un pico ancho en 200 ° C y uno más alto a una temperatura de 300-400 ° C (Alves, Davies y Durrani, 1983). El pico de 100 ° C del feldespatos es más débil en comparación con los picos del cuarzo.

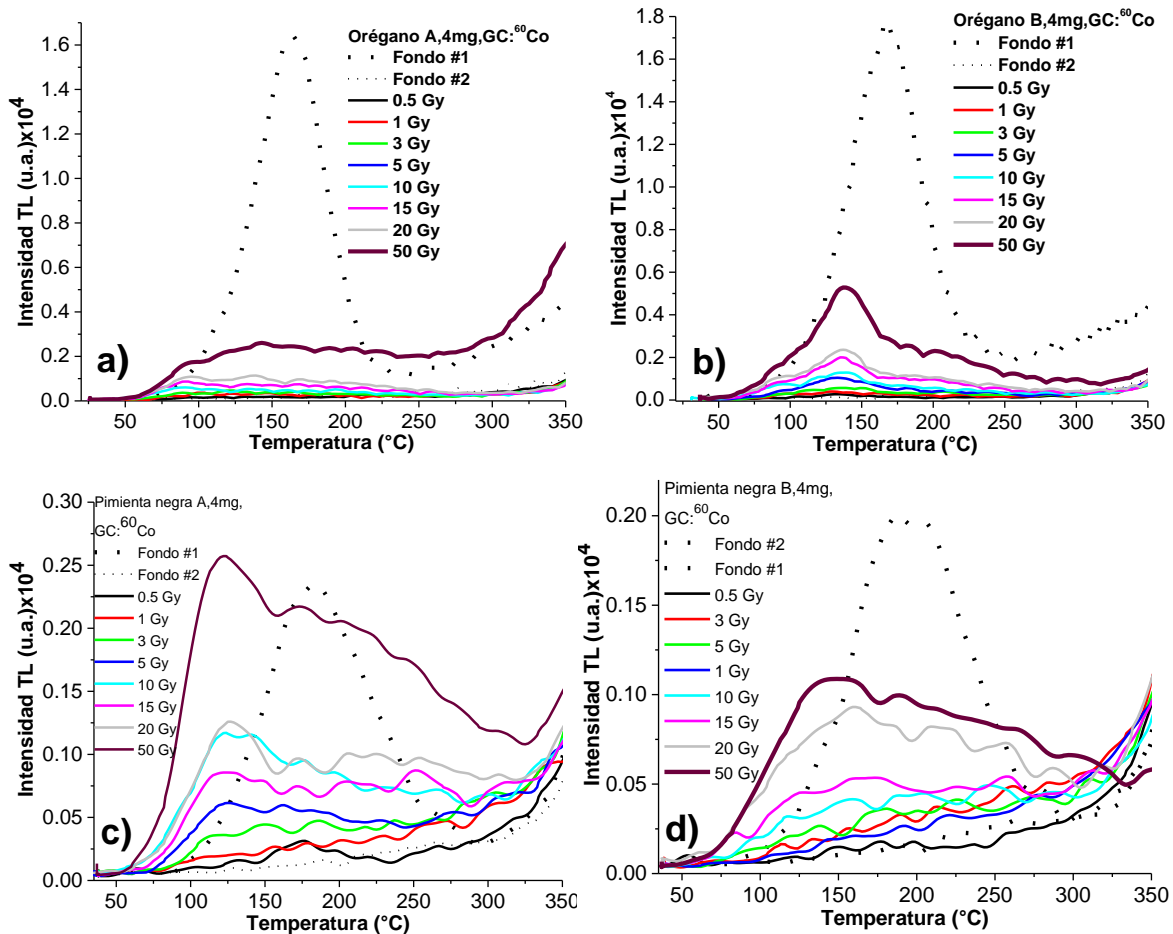


Figura 4.36 Señales TL de poliminerales (<149µm, 4 mg) irradiados de 0.5 hasta 50Gy ($\dot{D}=0.12$ Gy/min: a) orégano A, b) orégano B, c) pimienta negra A, y d) pimienta negra B.

En la Figura 4.36 (a-b) se observa que las curvas de brillo para las muestras de orégano irradiadas son menores en comparación con su fondo. Probablemente

porque se requiere de mayor temperatura (energía) para liberar a los electrones atrapados, de acuerdo con su estado energético (De los Ríos, 1989). En la muestra A se observa un pico luminiscente de baja intensidad en temperatura de 100 °C asociado con feldespato, posiblemente por ello la señal de orégano con luz infrarroja de PSL y de OSL fue muy sensible. En la muestra B existe un pico TL en temperatura de 139 °C, probablemente por combinación de cuarzo y feldespato.

Las curvas de brillo de la muestra A de pimienta negra (Figura 4.36 c) presentan varios picos termoluminiscentes, sin embargo, el más intenso se encuentra en temperatura de 120 °C, pico que se relaciona con emisión del cuarzo en la muestra (Lomax *et al.*, 2015).

Los poliminerales de orégano y de pimienta negra irradiados a dosis menores de 50 Gy tienen picos termoluminiscentes de baja intensidad. Por ello no se logró identificar a las muestras como irradiadas en el intervalo analizado (0.5-50 Gy), a pesar de que la muestra A de orégano se detectó como positivo en dosis de 50 Gy, en cambio su duplicado (muestra B) no tuvo una señal positiva.

Con dosis muy bajas no se logró determinar el límite de detección, pero se logró detectar la presencia de los primeros picos termoluminiscentes asociados a cuarzo y a feldespato.

Las curvas de brillo de las medidas de fondo tanto del orégano como de la pimienta negra, fueron más intensas que las curvas de brillo de las mismas muestras irradiadas (0.5-50 Gy), probablemente por humedad en las muestras que se eliminó con su calentamiento antes de irradiarlas.

Los poliminerales de orégano son más sensibles al método de termoluminiscencia que los poliminerales de pimienta negra porque el orégano tuvo mayor cantidad de cuarzo. Sin embargo, ambas muestras funcionan bien para el fenómeno TL de acuerdo con la literatura (Lomax *et al.*, 2015), en ambas especies las curvas de brillo aumentan conforme crece la dosis de radiación.

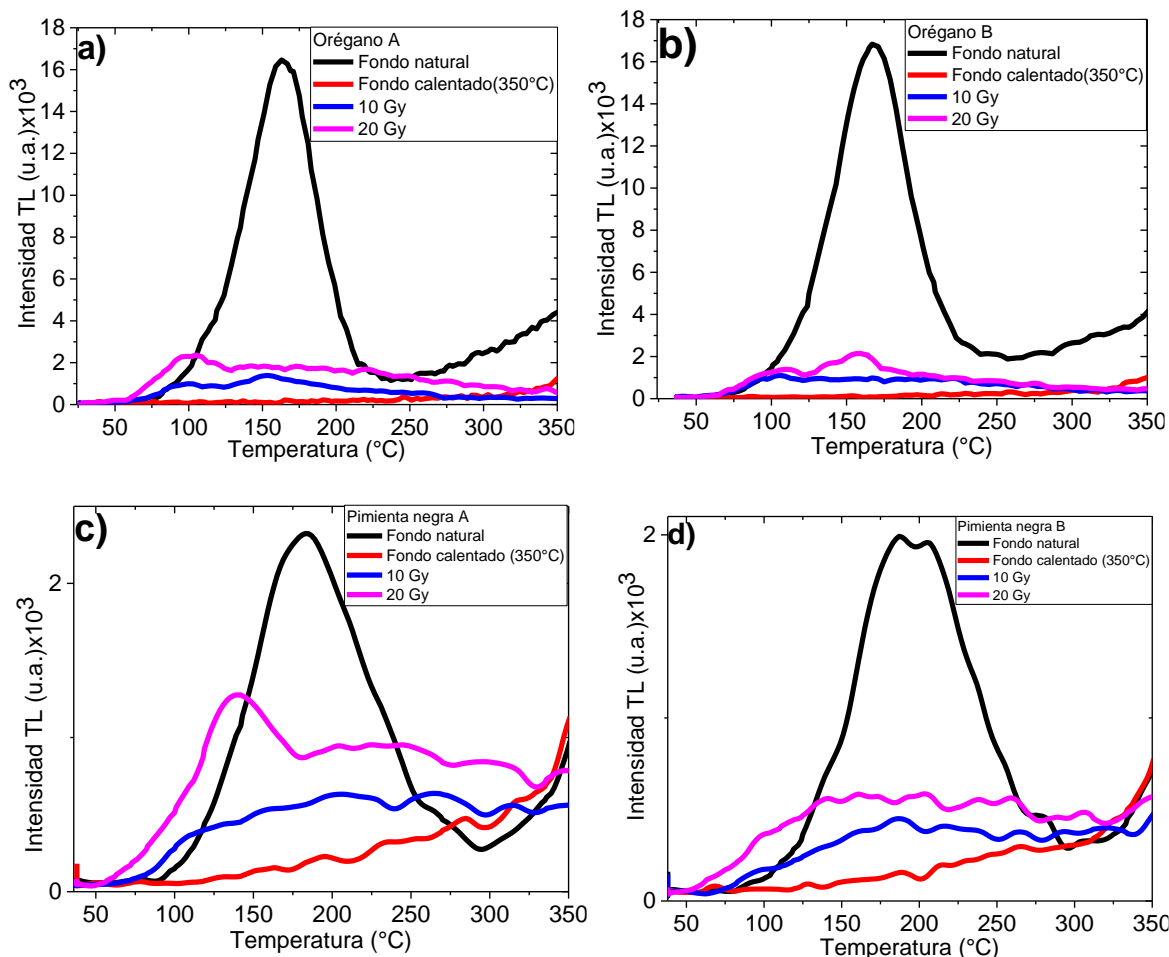


Figura 4.37 Curvas de brillo de poliminerales (<149µm, 4 mg) irradiados a 10 y 20 Gy en el Gammabeam ($\dot{D}=9.4$ Gy/min: a) orégano A, b) orégano B, c) pimienta negra A, d) pimienta negra B.

Como no se obtuvo respuesta favorable con dosis bajas para determinar el límite positivo de alimentos irradiados en el irradiador Gammacell-200 ($\dot{D}=0.12$ Gy/min), se decidió aumentar la dosis de radiación. En la Figura 4.37 se presentan las curvas de brillo de los fondos naturales, fondos de muestras calentadas (350 °C), y las correspondientes curvas obtenidas a dosis de 10 y 20 Gy de los poliminerales de orégano y de pimienta negra irradiados con ⁶⁰Co en el Gammabeam ($\dot{D}=9.4$ Gy/min).

La muestra A de orégano irradiada a dosis de 10 Gy presenta un pico TL en 153 °C, la misma muestra irradiada a 20 Gy exhibe un pico TL en 99 °C asociado con emisión de feldespato, y otro pico en 153 °C (Figura 4.37 a).

La muestra B de orégano irradiada con dosis de 10 Gy presenta un pico TL en 110°C generado por cuarzo, la misma muestra irradiada a 20 Gy tiene un pico en 110 °C y otro pico en 159 °C (Figura 4.37 b).

Los poliminerales de pimienta negra irradiados (muestra A) a 20 Gy tienen un pico termoluminiscente en 142 °C, la curva de brillo de la muestra irradiada a 10 Gy no presenta picos TL definidos (Figura 4.37 c). Esta última dosis relativamente baja al parecer no es suficiente para ionizar a la muestra, por ello, no habría suficientes pares e-h atrapados que pudieran recombinarse y generar la curva de brillo definida. La muestra B irradiada a 10 y 20 Gy no presenta picos definidos (Figura 4.37 d). A diferencia de las muestras de orégano, la sensibilidad de los poliminerales de pimienta negra es menor, por lo cual se necesita una mayor dosis de radiación sobre las muestras para que presente picos TL definidos.

A pesar de utilizar dosis de radiación bajas (10 y 20 Gy), las curvas de brillo aumentaron de intensidad al cambiar de irradiador y de razón de dosis (\dot{D}), porque existen más fotones detectables por unidad de tiempo que pueden producir una mayor población de electrones y de huecos en las muestras. El efecto de la distinta razón de dosis parece influenciar a la intensidad y la respuesta integrada de las curvas de brillo, por lo que habría que investigarse usando varias razones de dosis (Figura 4.38).

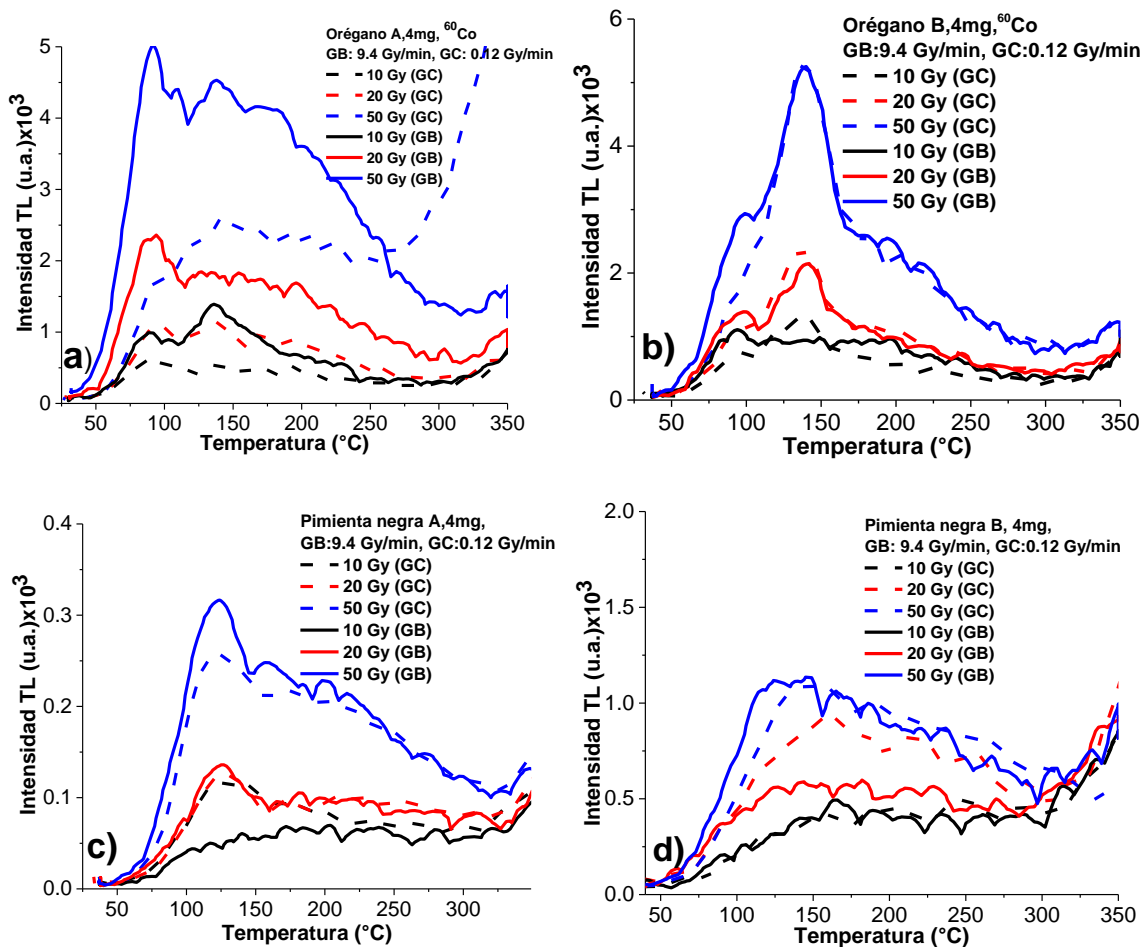


Figura 4.38 Comparación de la intensidad de las curvas de brillo en poliminerales irradiados a la misma dosis (10, 20 y 50 Gy) modificando la razón de dosis \dot{D} (GC: 0.12 Gy/min y GB: 9.4 Gy/min): a) orégano A, b) orégano B, c) pimienta negra A y d) pimienta negra B.

Por ello, se irradiaron las muestras desde 10 hasta 500 Gy con $\dot{D}=9.4$ Gy/min para mejorar las señales de las curvas de brillo y definir los picos termoluminiscentes en poliminerales de orégano y de pimienta negra.

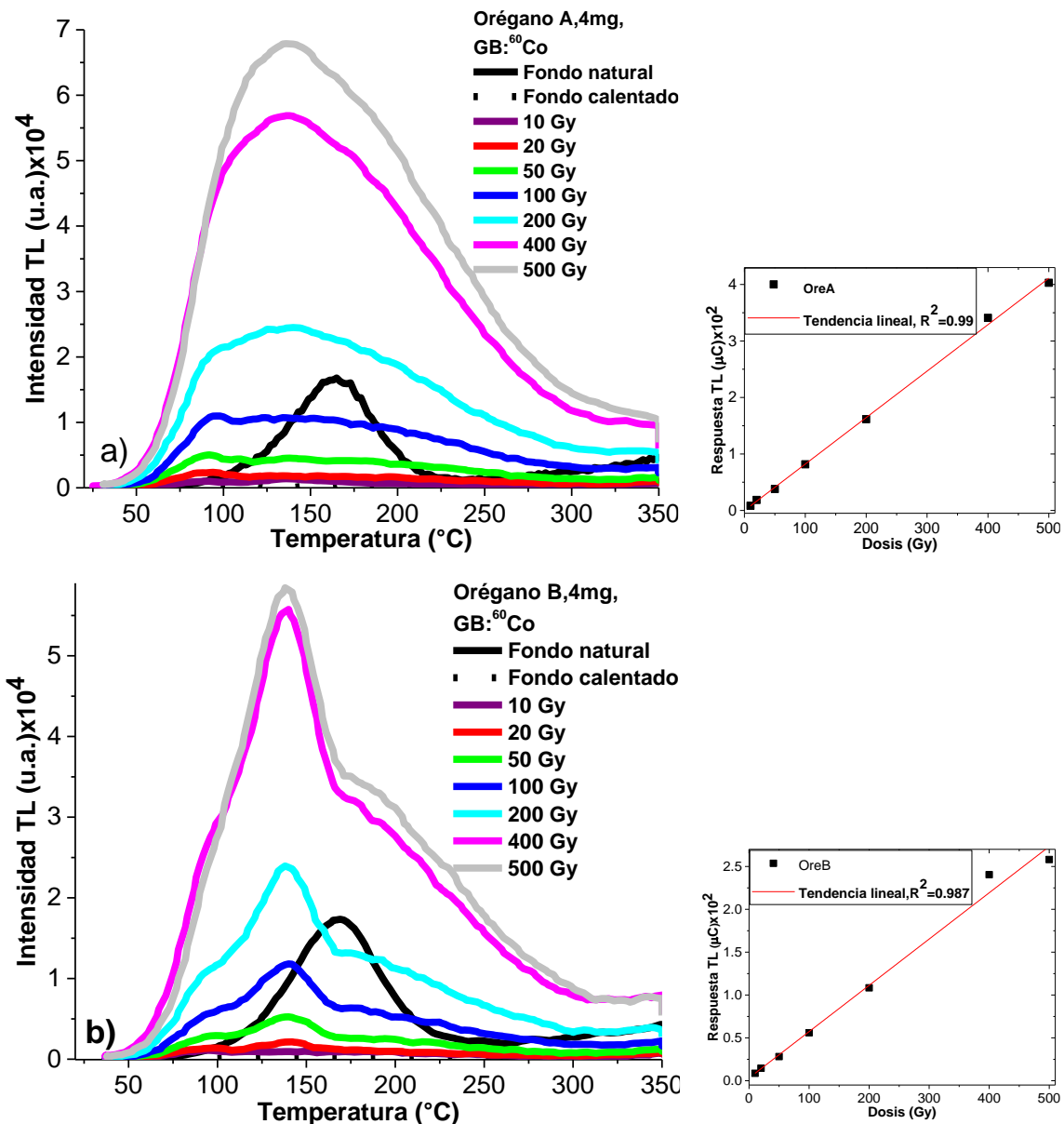


Figura 4.39 Intensidad TL de poliminerales ($<149\mu\text{m}$, 4 mg) irradiados de 10 hasta 500Gy ($\dot{D}= 9.4$ Gy/min): a) orégano A y b) orégano B.

Un pico termoluminiscente en $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ relacionado con emisiones de feldespato y de cuarzo en la muestra A de orégano abarca de 10 hasta 200 Gy. A dosis superiores solo se distingue un pico en $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.9 a). En el intervalo de dosis (10-500 Gy) se presentan curvas de brillo amplias entre 100 hasta $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, asociadas a minerales de feldespato. Las curvas crecen en intensidad y en amplitud conforme aumentan las dosis de irradiación, en su gráfico de dosis respuesta se aprecia un aumento de la respuesta TL.

La muestra B de orégano irradiada de 10 hasta 500 Gy, presenta un pico TL alrededor de 138-140°C, la intensidad de este pico aumenta cuando la dosis de radiación de sus poliminerales es mayor (Figura 4.39 b).

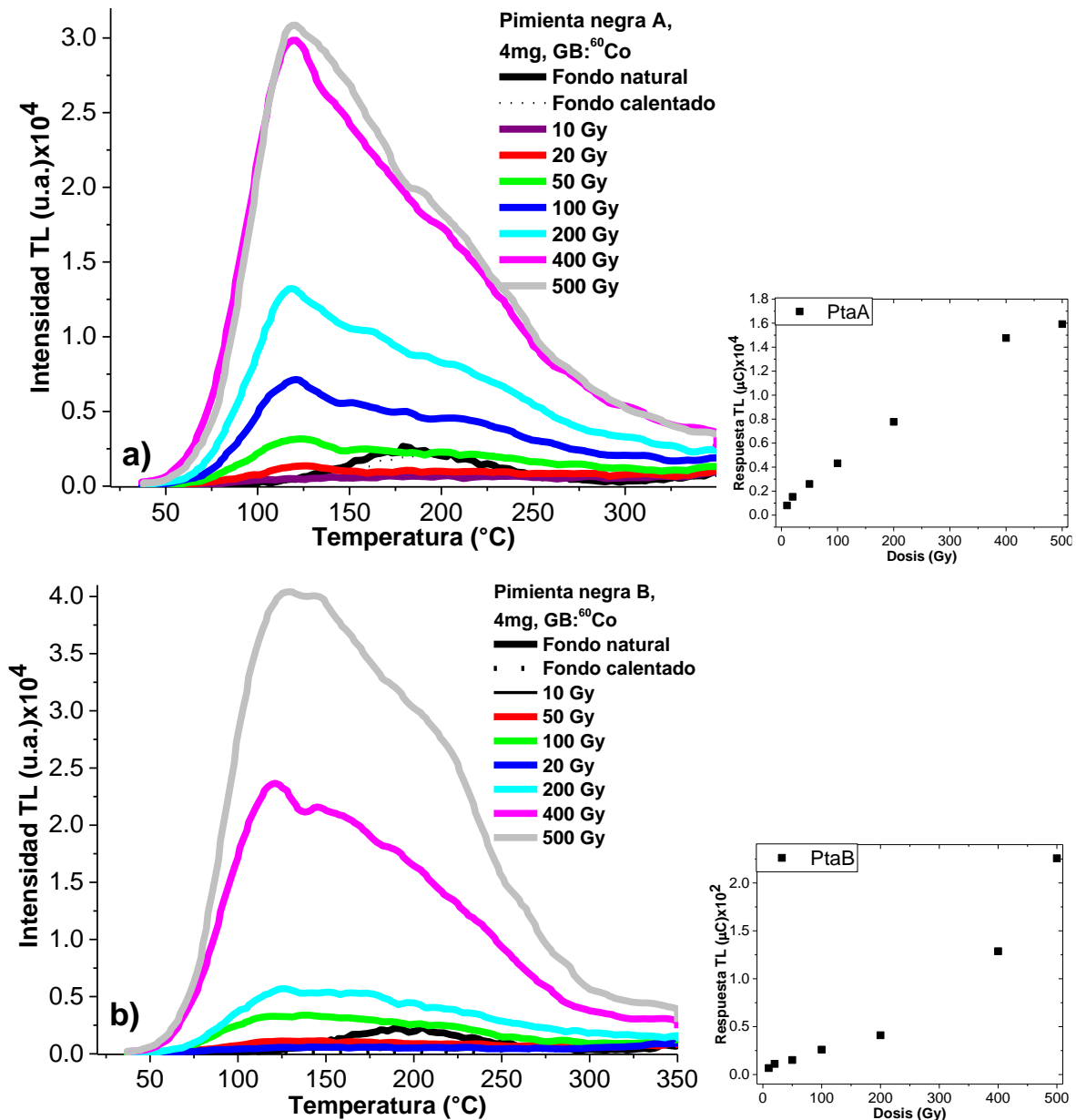


Figura 4.40 Curvas de brillo de poliminerales (<149μm, 4 mg) irradiados de 10 hasta 500Gy ($\dot{D}=9.4$ Gy/min): a) pimienta negra A, y b) pimienta negra B.

Las curvas de brillo de la pimienta negra en la muestra A (Figura 4.40 a) son anchas por la combinación en el feldespato y cuarzo del polimineral. Se observa un pico bien definido en temperatura de 119 °C, el cual aumenta de intensidad con la dosis de irradiación, su respuesta a la dosis exhibe un comportamiento de saturación.

La muestra B de pimienta negra presenta un pico termoluminiscente en 119 °C al igual que en la muestra A, pero la muestra B tiene otro pico en 145 °C de menor intensidad en comparación con su primer pico (Figura 4.40 b). Las curvas se ensanchan y la intensidad TL aumenta, los picos termoluminiscentes son más intensos conforme aumenta la dosis.

En el intervalo de 10 hasta 500 Gy, tanto la intensidad como la altura de los picos TL proveniente de los poliminerales de orégano y de pimienta negra aumentan con la dosis de radiación. Sin embargo, estas curvas parecen estar compuestas por varios picos superpuestos, probablemente por una distribución de trampas compleja, que a su vez dependen del tipo de impurezas de la fracción mineral y de su composición (Duller, 1997; Gómez-Ros *et al.*, 2006).

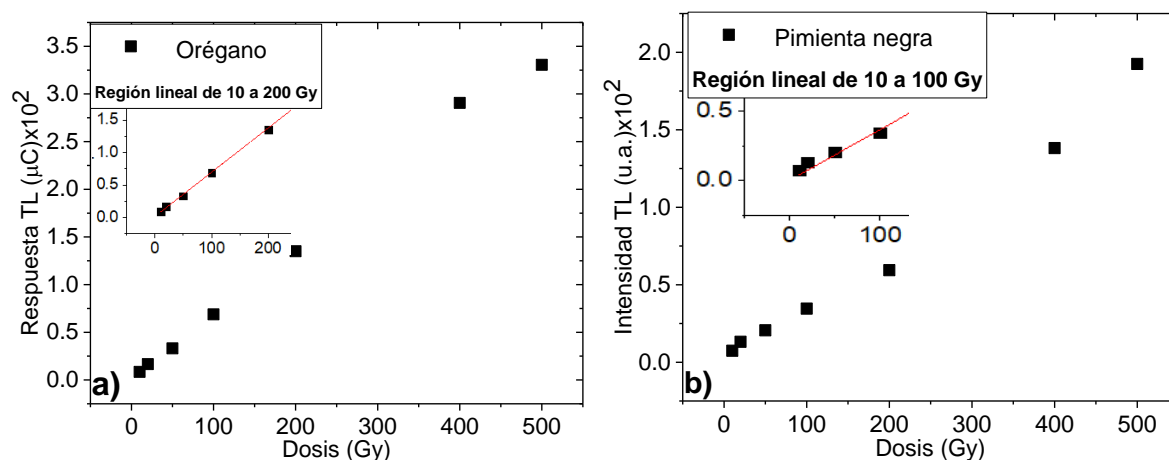


Figura 4.41 Promedio de la intensidad TL de los lotes A y B de ambas especias irradiadas de 10 hasta 500Gy ($\dot{D}=9.4$ Gy/min): a) Orégano y b) Pimienta negra.

En la Figura 4.41, para el orégano, se observa una buena linealidad en el intervalo de dosis de 10 a 200 Gy ($R^2=0.996$), para la pimienta negra de 10 a 100 Gy ($R^2=0.987$). En comparación con artículos relacionados, Cruz-Zaragoza *et al.*, 2012 hallaron una respuesta sublineal en poliminerales de pimienta negra a partir de 50 Gy.

El comportamiento lineal de la respuesta a la dosis es una buena característica TL para la aplicación dosimétrica en la desinfección de productos alimenticios (Cruz-Zaragoza *et al.*, 2012). Los cuales se identifican mediante el límite positivo para alimentos irradiados.

4.5.3 Límite de detección termoluminiscente

Franklin *et al.* (1995) proporcionaron tres explicaciones potenciales para la dependencia de la temperatura observada de las emisiones de UV: (a) una "población aumentada de estados vibracionales más altos con temperatura en aumento, combinada con anarmonicidad en los estados excitados" (Franklin *et al.* 1995), (b) "cambio en el espaciamiento de la red debido a la expansión térmica", (c) "distorsión dependiente de la temperatura de la red". También incluyeron el pico de emisión de OSL a temperatura ambiente (a 365 nm, medido por Huntley *et al.*, 1991) en su teoría. A partir de estas propuestas de evidencia, se podría deducir que la OSL proviene de los mismos centros de luminiscencia que los picos TL de baja temperatura. Esta idea se tuvo en cuenta, por ejemplo, en el modelo de cuarzo propuesto por Bailey (2001). Por consiguiente, atribuyó todas las emisiones observadas de TL y OSL a un centro de luminiscencia (denominado L-centro) (Lomax *et al.*, 2015). De ese modo, los límites de detección de OSL se pueden comparar con los límites de TL.

Como se observa en las Figuras 4.39 y 4.40, las curvas de brillo de las muestras no irradiadas tienen picos TL en temperatura mayor que las curvas de las muestras que lo están, lo que demuestra la viabilidad de utilizar TL para detectar alimentos irradiados a partir de separar fracciones polimineraleas.

Para encontrar el límite de detección de alimentos irradiados, se consideró la relación TL_i/TL_{ni} en donde TL_i representa la muestra irradiada y TL_{ni} la muestra no irradiada. Un valor mayor o igual que 1 indica que la muestra se irradió intencionalmente. El límite de detección se encontró en 200 Gy para orégano y 100 Gy para pimienta negra (Tabla 4.5).

Tabla 4.5 Medidas de TL para obtener el límite de detección en muestras de orégano y de pimienta negra.

Dosis (Gy)	Respuesta TL (nC)		TL _i /TL _{ni}	
	Orégano	Pimienta negra	Orégano	Pimienta negra
Fondo	56.27	21.15	----	----
10	8.28	8.05	0.14	0.38
20	18.55	11.17	0.32	0.56
50	38.02	15.21	0.67	0.76
100	55.96	25.96	0.91	1.29
200	108.4	41.02	1.76	2.07

Estos límites son menores que los encontrados por el método de PSL, pero mayores a los reportados por OSL. No obstante, los límites de OSL varían constantemente al depender de la luz de estimulación, la TL tiene la enorme ventaja de no depender de la luz sino del calor cuando se excita una muestra.

En comparación con trabajos relacionados, el límite de detección TL para orégano proveniente de Sicilia Italia, también se detectó a partir de 200 Gy (D'Oca *et al.*, 2010). El límite de detección TL para pimienta negra mexicana se encontró a partir de 50 Gy (Cruz-Zaragoza *et al.*, 2012), es decir dependiendo de su origen puede ser más o menos sensible a la detección TL. La cantidad de partículas minerales y tamaños depositadas en el disco de aluminio utilizado para la medida pueden variar la intensidad TL. Diferentes tipos de minerales muestran variación en intensidad de las curvas de brillo a la misma dosis de radiación (Engin, 2007).

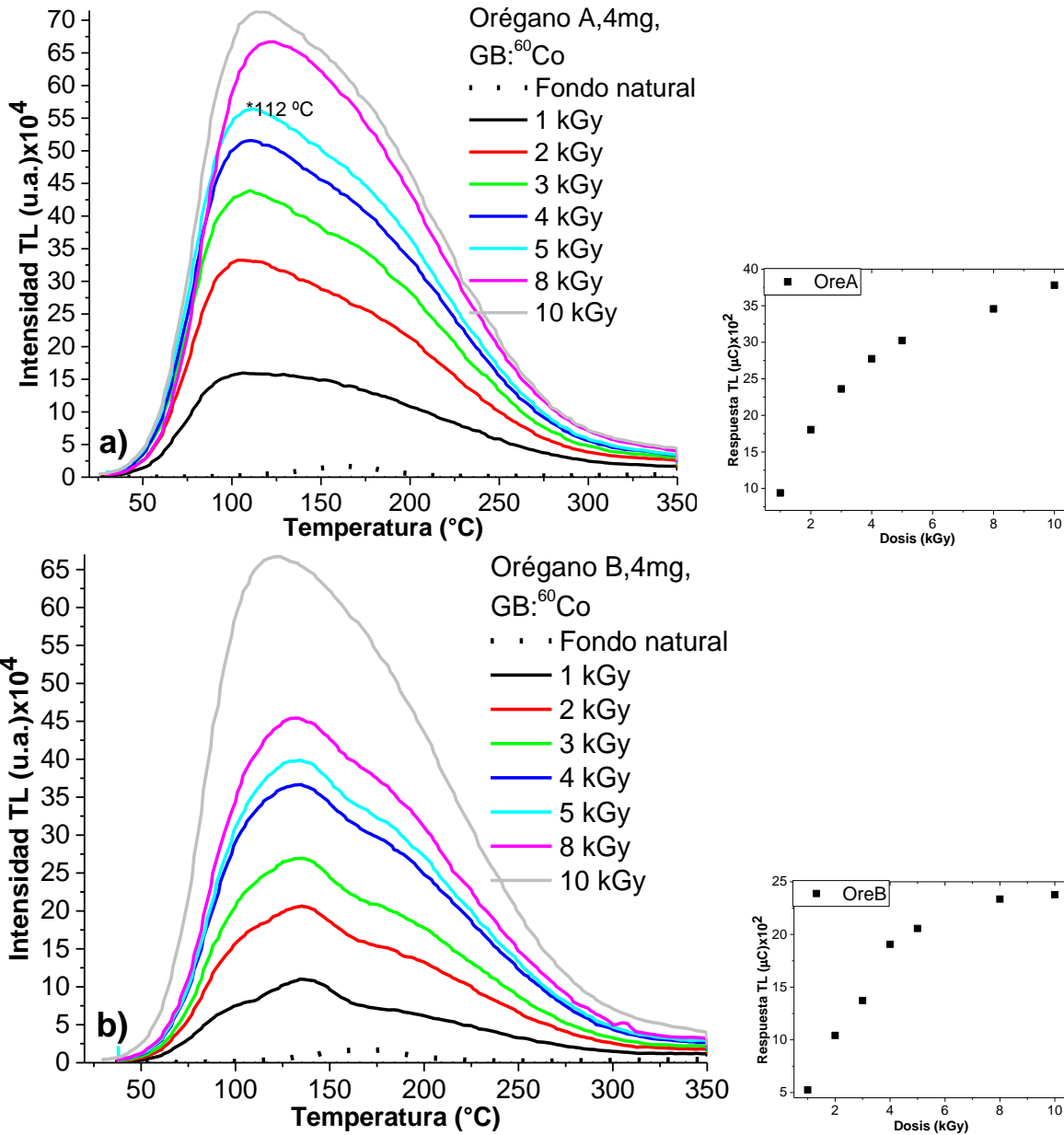


Figura 4.42 Curvas de brillo de poliminerales (<math><149\mu\text{m}</math>, 4 mg) irradiados de 1 a 10 kGy ($\dot{D}=154.60$ Gy/min): a) orégano A y b) orégano B.

Se usaron dos muestras de orégano y dos de pimienta negra (A y B). Después de encontrar el límite de detección de orégano y de pimienta negra, se procedió a analizar las muestras a dosis altas, por el interés comercial para preservar hierbas y especias entre 500 Gy a 10 kGy.

Se observó un corrimiento del pico termoluminiscente en 112 °C en la muestra de orégano A después de 5 kGy, el pico se recorre 4 °C aproximadamente en 8 y 10 kGy (Figura 4.42 a).

La muestra B de orégano presenta un pico TL en temperatura de 133°C en todo el intervalo de dosis (Figura 4.42 b), las curvas de brillo de ambas muestras aumentan de intensidad y ancho con la dosis.

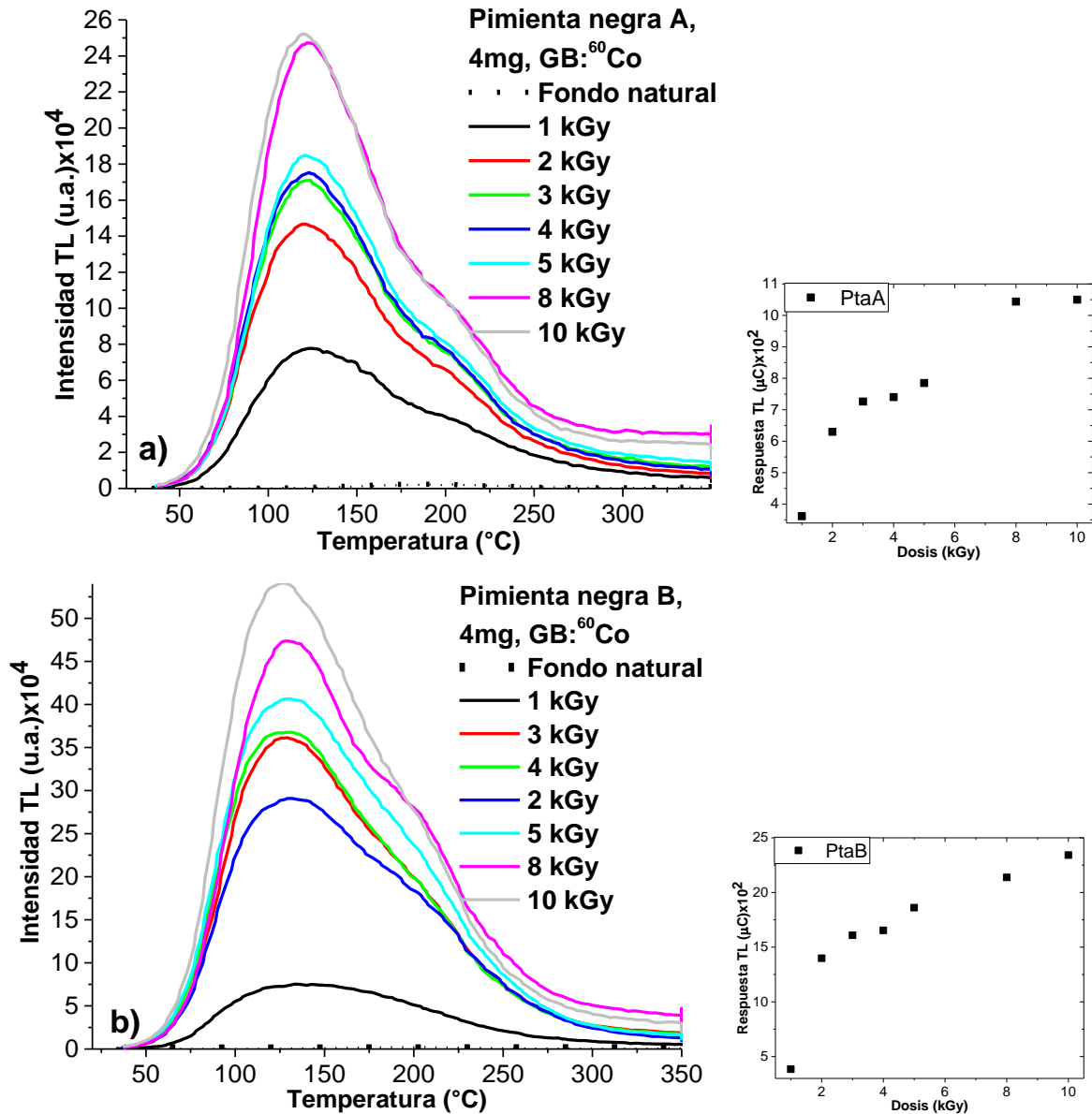


Figura 4.43 Curvas de brillo de poliminerales ($<149\mu\text{m}$, 4 mg) irradiados de 1 hasta 10 kGy ($\dot{D}=154.60\text{ Gy/min}$): a) pimienta negra A y b) pimienta negra B.

Las curvas de brillo de los poliminerales de pimienta negra son envolventes anchas con un pico principal definido en 121 °C para la muestra A, y la muestra B tiene un pico termoluminiscente en 131 °C. Ambos picos aumentan de intensidad al incrementar la dosis de radiación.

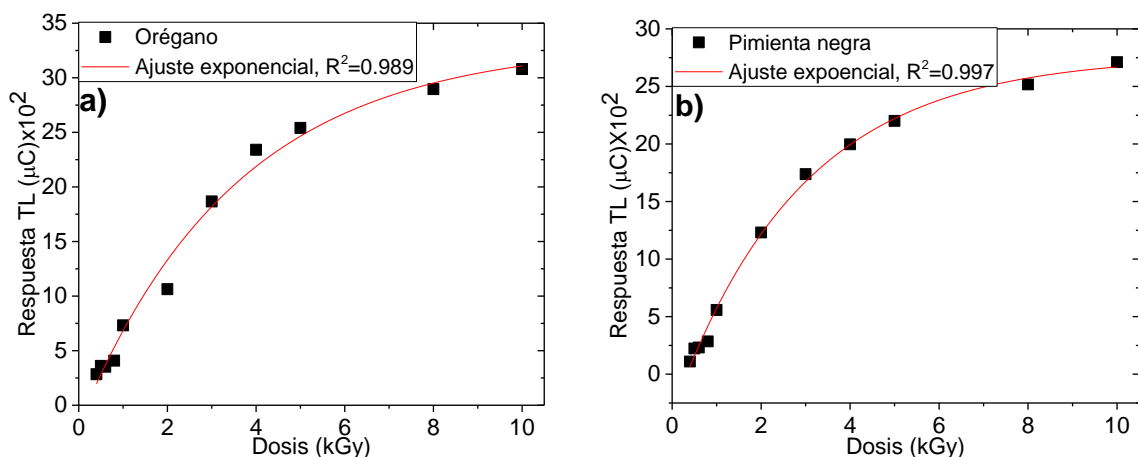


Figura 4.44 Promedio de la respuesta TL de los lotes A y B de ambas especias irradiadas de 1 a 10kGy ($\dot{D}=154.60$ Gy/min: a) Orégano y b) pimienta negra.

Para identificar la tendencia general de los poliminerales de orégano y de pimienta negra, se irradiaron las muestras de 0.5 hasta 10 kGy en el irradiador Gammabeam con razón de dosis mayor que las anteriores (154.60 Gy/min). Se realizó el promedio de la respuesta TL de la muestra A y B para cada especia (Figura 4.44), los resultados indican que ambas muestras presentan una tendencial exponencial, sin mostrar una región lineal a las dosis.

Un aspecto crítico es el comienzo de la saturación de la señal de TL cuando aumenta la dosis absorbida (Gómez Ros *et al.*, 2006). En el caso del orégano, dicho efecto no se observa cuando es menor de 2 kGy mientras que en caso de la pimienta negra es significativo por encima de 3 kGy. La dependencia de la dosis en la señal TL para ambos materiales es muy similar entre sí.

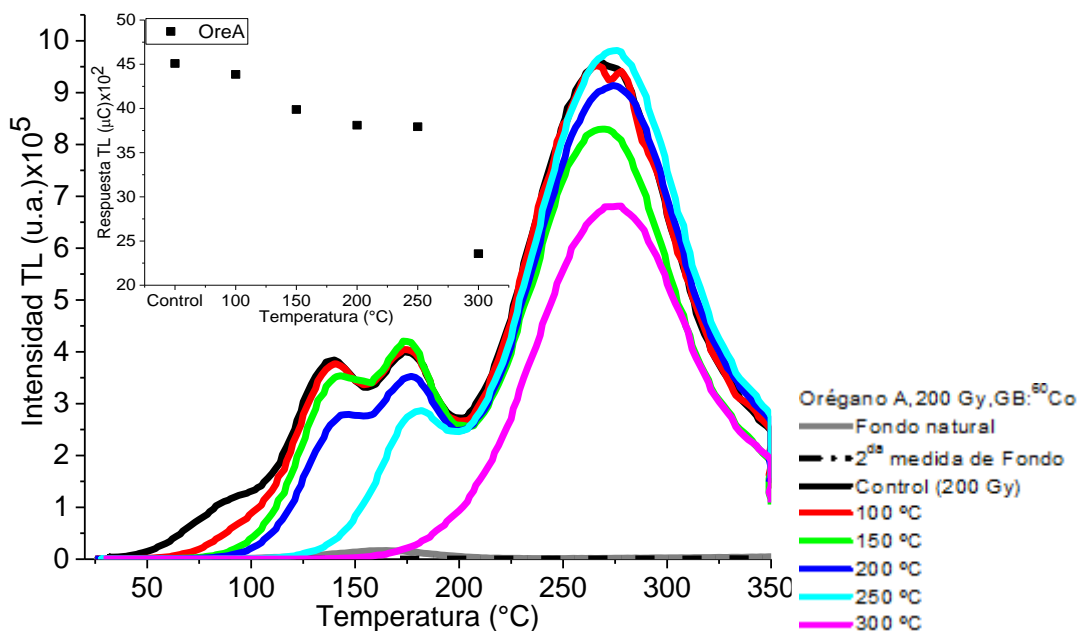
4.5.4 Blanqueo térmico

Para analizar la estructura o forma de las curvas de brillo de los poliminerales fue necesario realizar un blanqueo térmico parcial paulatinamente.

El conocimiento de los parámetros cinéticos, principalmente la energía de activación, E , de las trampas que retienen al electrón que más tarde se recombinaran para la emisión TL. Es útil porque es la relación de la vida media de la trampa que permite la detección TL de los alimentos de acuerdo al tiempo transcurrido desde la irradiación (Guzmán *et al.*, 2011). Si se calienta bajo control

un material termoluminiscente irradiado con una estructura cristalina, se observan uno o varios picos en la curva de brillo que, de acuerdo con la teoría de bandas, corresponden a diferentes tipos de trampas en la banda prohibida en el cristal. Los electrones atrapados estarían a cierta profundidad por debajo de la banda de conducción. Para liberarlos se necesita cierta energía de activación E y tendría que realizar varios intentos para liberarse de su trampa que corresponde a un valor del factor de frecuencia (s). Dada las curvas de brillo obtenidas, se realizó el cálculo de los dos parámetros (E y s) de los poliminerales de orégano y pimienta negra.

Para realizar este cálculo se utilizó el método de levantamiento inicial. Este método es una primera aproximación para estimar estos parámetros cinéticos, y se irradiaron las muestras a 200 Gy como límite positivo de irradiación.



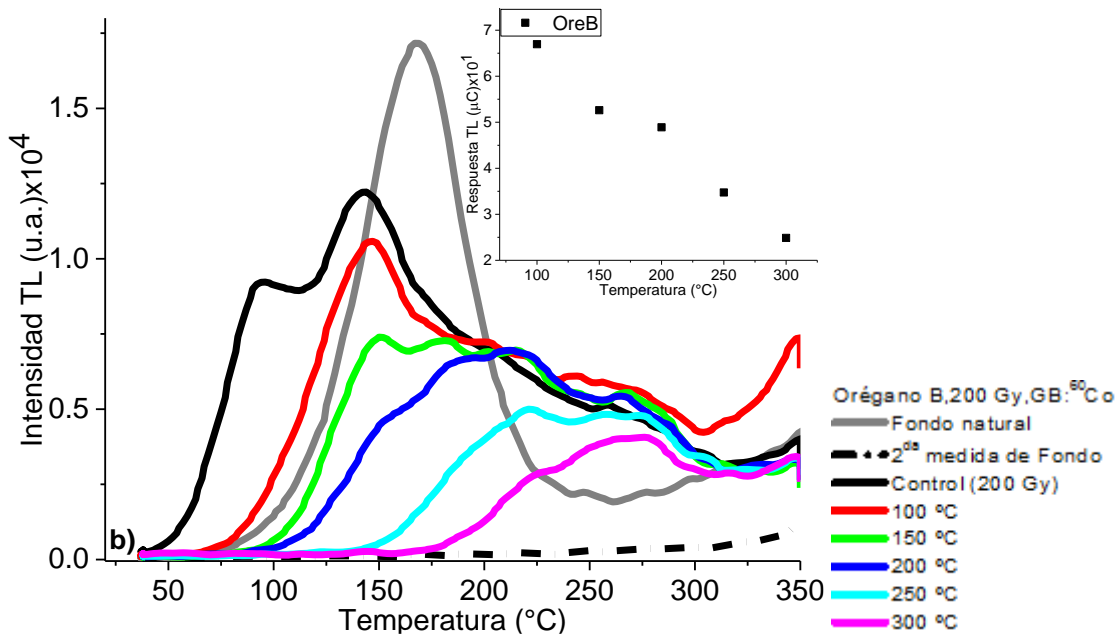


Figura 4.45 Blanqueo de las curvas de brillo de los poliminerales de orégano (<149 μ m, 4 mg) irradiados a 200 Gy (\dot{D} = 154.60 Gy/min), durante 5 minutos a diferentes temperaturas (100-300 °C): a) orégano A, b) orégano B.

La curva de brillo control (200 Gy) de la primera muestra de orégano (Figura 4.45 a) presenta tres picos TL situados en 140, 175 y 270 °C. Los primeros dos picos se relacionan con la presencia de cuarzo por la cercanía de temperaturas de 110 y 180 °C (Franklin, Prescott y Scholefield, 1995) características de este mineral. Enseguida, en el intervalo de 250-280 °C se encuentra un pico asociado a feldespato (Duller, 1997), el cual es muy estable y parecido al último pico presente en la curva de orégano.

Después del primer blanqueo térmico (100 °C), se observan tres picos TL iguales a los de la curva control, los picos parecen tener la misma intensidad, por lo cual se podría decir que la temperatura de 100 °C en el blanqueo térmico no es significativo en la muestra A de orégano.

En el segundo blanqueo térmico (150 °C) se logran distinguir los tres picos termoluminiscentes como los de la curva de brillo control, con la diferencia de la disminución de intensidad en el primer pico TL de la nueva curva, resultado esperado debido a que los picos más inestables se encuentran en menor temperatura.

Después del blanqueo térmico con temperatura de 200 °C la intensidad de los tres picos TL disminuye, con una marcada diferencia en el primer pico, el cual presenta una intensidad mucho menor en comparación con su pico original.

En el blanqueo térmico con temperatura de 250 °C, el primer pico TL (140 °C) se desvanece por completo, probablemente por el vaciado de trampas en el policristal. Por último, el blanqueo con 300 °C exhibe únicamente en su curva de brillo un pico a la temperatura más alta (270 °C). Como se ha observado, parece que las trampas responsables del pico de brillo a baja temperatura se relacionan con el cuarzo y es sensible al desvanecimiento térmico (Stoneham y Stokes, 1991). En cambio, los picos TL formados por el feldespató en temperaturas elevadas son muy estables probablemente debido a la alta energía de activación de las correspondientes trampas.

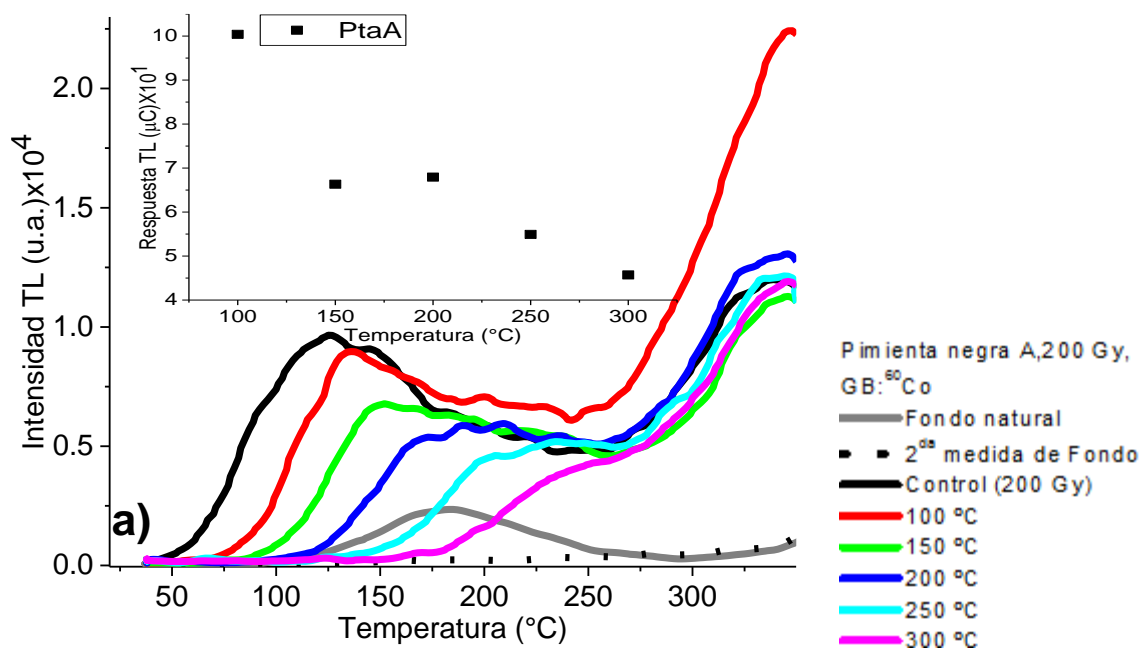
Para la muestra B de orégano, los picos TL en la curva de brillo de la muestra control (Figura 4.45 b), se ubican en 94 °C asociado al pico TL de feldespató por su cercanía a 100 °C y en 144 °C relacionado con la presencia de una combinación de cuarzo con feldespató. En el blanqueo con temperatura de 100 °C, el primer pico TL de 94 °C se desvanece y el segundo pico disminuye su intensidad.

En el blanqueo con 150 °C, la intensidad del segundo pico disminuye y se observa con mayor claridad un pico en temperatura de 182 °C. La presencia de este tercer pico se pudo deber a la disminución de intensidad de los picos anteriores, los cuales eran demasiado grandes que no permitían observar picos más pequeños. Los picos de menor intensidad se encuentran presentes en toda la envolvente de la curva de brillo, debemos de recordar que se trata de un sistema complejo donde las superposiciones de picos forman parte de la curva envolvente original.

Después del blanqueo térmico con 200 °C, el segundo pico es casi imperceptible por la intensidad tan baja que posee. El tercer pico mantiene la misma intensidad. Con blanqueo de 250 °C, sólo se distingue el tercer pico TL por el completo vaciado de las trampas responsables de los picos mostrados en la curva de brillo control. Por último, en la curva de brillo después de blanquear con 300 °C, se muestra un

pico TL en 276 °C, mismo que se asocia con una trampa profunda generada por feldespatos.

En el blanqueo térmico los picos de las curvas de brillo se desvanecen por el vaciado de trampas, desde las más superficiales, hasta las más profundas usando altas temperaturas. Por ello en los poliminerales A y B de orégano se observan picos más estables después del último blanqueo térmico (300 °C).



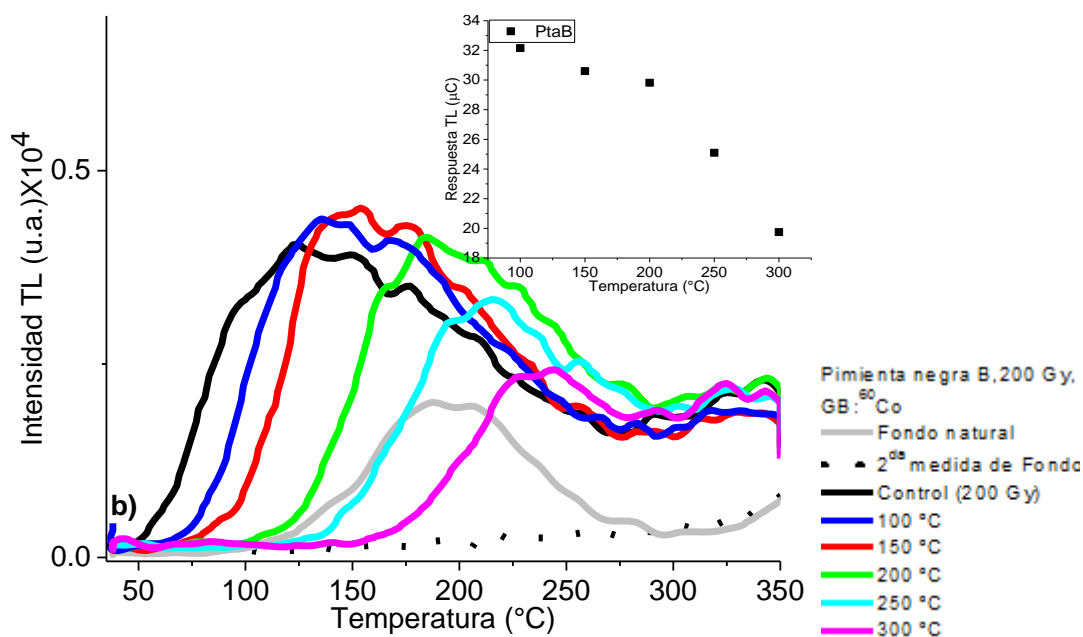


Figura 4.46 Curvas de brillo de los poliminerales de pimienta negra (<149µm, 4 mg) irradiados a 200 Gy (\dot{D} = 154.60 Gy/min) blanqueados durante 5 minutos a diferentes temperaturas (100-300 °C): a) pimienta negra A y b) pimienta negra B.

En la Figura 4.46 (a) se muestran las curvas de brillo de pimienta negra A, su curva control presenta un pico termoluminiscente en 127-129 °C. El blanqueo con 100 °C provoca un corrimiento de este máximo de 5 °C, la intensidad del mismo disminuye y se genera otro pico TL de temperatura alta (348°C). Con blanqueo de 150 °C el corrimiento del primer pico es mayor (~20 °C) con disminución de intensidad, el segundo pico no tiene corrimiento de temperatura pero su intensidad disminuye a la mitad.

Con 200 °C en el blanqueo térmico el corrimiento del primer pico también es ~20 °C, el segundo pico se mantuvo constante. Al blanquear con 250 °C el corrimiento del primer pico es aún mayor (30 °C). El segundo pico no varía en temperatura pero disminuye de intensidad. Finalmente con 300 °C de blanqueo se desvanece el primer pico TL y el segundo pico se mantiene en la misma temperatura pero con una intensidad baja, es decir, pertenece a trampas profundas de un solo tipo.

La muestra B de pimienta negra (Figura 4.46 b) tiene curvas de brillo anchas y se presentan varios picos poco definidos dentro de la envolvente, en la curva control, el pico mejor definido se encuentra en 122 °C. En el primer blanqueo (100 °C) existe

un corrimiento de este pico a 135 °C, con el segundo blanqueo (150 °C) el pico TL se encuentre en 145 °C con 200 °C. En el cuarto blanqueo el pico se centra en 185 °C y su intensidad disminuye. Al blanquear con 250 °C el pico se recorre hasta 212 °C y su intensidad es más baja. Finalmente en 300 °C de blanqueo, el máximo se recorre 30 °C y la intensidad de esta curva decae a la mitad de la señal en comparación con su curva control.

El comportamiento general del blanqueo térmico de ambas especies es como se esperaba de acuerdo con la literatura, su respuesta TL disminuyó conforme aumentó la temperatura de blanqueo en todas las muestras. El corrimiento de los picos TL se acercó a temperaturas cada vez mayores por presencia de trampas más profundas. La intensidad de las curvas cada vez era menor debido a la recombinación de las cargas, y los picos TL se definían mejor en las curvas. Este blanqueo parcial paulatino también permitió ver la aparición de picos TL en temperaturas más altas que no estaban bien definidos en las curvas control.

A pesar de tener el mismo comportamiento en el blanqueo térmico, los máximos no siempre se encuentran en la misma temperatura aunque provengan de la misma especie, debido probablemente al efecto (llamado lag, Schmidt *et al.*, 2018) del calentamiento de las muestras, lo cual necesita más investigación. El blanqueo térmico parcial muestra las bandas con picos TL definidos para cada tratamiento térmico, lo cual indica que pueden estimarse los valores de los parámetros cinéticos. Dado que son bandas TL definidas puede usarse el método de levantamiento inicial, sin embargo un método con análisis numérico puede mejorar los valores de los parámetros cinéticos.

Para calcular la energía de activación, se resolvió gráficamente la ecuación tipo Arrhenius ($I = \exp(-E/kT)$), de cuya pendiente resulta la energía de activación E y el factor de frecuencia s que necesita un electrón para liberarse de su trampa.

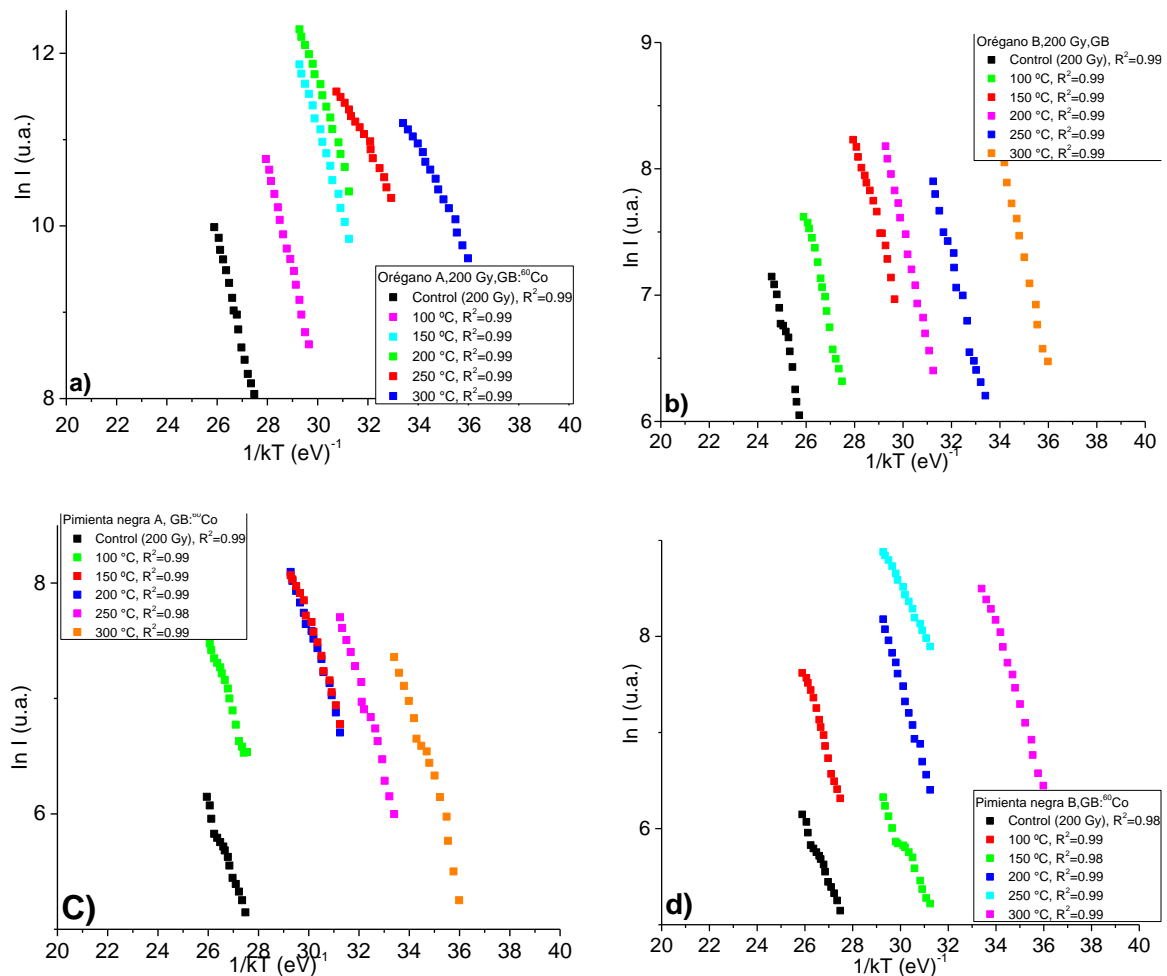


Figura 4.47 Relación $\ln(I)$ vs $1/kT$, para determinar la energía de activación a partir de las curvas TL por blanqueo térmico parcial: a) orégano A, b) orégano B, c) pimienta negra A, d) pimienta negra B.

En la Figura 4.47 se observan los gráficos del logaritmo de la intensidad en función de la temperatura para las muestras A y B tanto de orégano como de pimienta negra. En las cuales se presenta la R^2 como parámetro indicativo de linealidad. Con la pendiente de cada temperatura de blanqueo térmico cada curva de brillo se calculó la energía E en eV. Se tomaron alrededor de 15 % de los datos de cada curva para realizar este gráfico, el coeficiente de correlación varió entre 0.98 y 0.99.

Tabla 4.6 Parámetros cinéticos calculados a partir de las curvas de brillo tratadas térmicamente.

T(°C) de blanqueo térmico	T _{máxima} (K)	E (eV)	s (s ⁻¹)
Orégano A			
Control (200 Gy)	413.15	0.299	1.8x10 ²
	450.15	0.326	1.7x10 ²
	547.15	0.397	1.4x10 ²
100	413.15	0.269	7.1x10 ¹
	448.15	0.291	6.4x10 ¹
	538.15	0.350	2.7x10 ¹
150	416.15	0.452	1.9x10 ⁴
	448.15	0.487	1.7x10 ⁴
	543.15	0.591	1.5x10 ⁴
200	418.15	0.505	8.4x10 ⁴
	450.15	0.544	7.9x10 ⁴
	547.15	0.661	6.5x10 ⁴
250	454.15	0.666	1.6x10 ²
	547.15	0.802	1.6x10 ⁵
300	547.15	0.829	2.5x10 ⁶
Orégano B			
Control (200 Gy)	367.15	0.353	4.4x10 ³
	417.15	0.401	3.8x10 ³
100	420.15	0.395	2.9x10 ³
150	425.15	0.483	3.4x10 ⁴
200	483.15	0.393	5.0x10 ²
250	494.15	0.557	9.5x10 ³
300	540.15	0.602	2.0x10 ⁴
Pimienta negra A			
Control (200 Gy)	400.15	0.357	1.6x10 ³
100	407.15	0.371	2.1x10 ³
150	428.15	0.374	1.2x10 ³
200	462.15	0.420	1.2x10 ³
250	508.15	0.464	5.9x10 ²
300	524.15	0.391	1.0x10 ²
Pimienta B			
Control (200 Gy)	397.15	0.352	1.6x10 ³
100	409.15	0.365	1.6x10 ³
150	427.15	0.452	1.2x10 ⁴
200	457.15	0.694	3.6x10 ⁶
250	492.15	0.545	2.0x10 ⁴
300	517.15	0.386	1.1x10 ²

Obtenidos los valores de energía de activación, se substituyó en la ecuación cinética de primer orden (Kitis *et al.*, 1998) para determinar el factor de frecuencia (s)

$(s = \frac{\beta E}{kT^2 m} * e^{\left(\frac{E}{kTm}\right)})$. La Tabla 4.6 muestra los valores de energía de activación y de factor de frecuencia calculados para cada máximo de las curvas de brillo por blanqueo térmico parcial.

Los parámetros cinéticos se obtuvieron con los datos de las curvas de brillo de los poliminerales irradiados a 200 Gy. Su energía de activación tiene valores de 0.269 hasta 0.822 eV. Generalmente los valores cinéticos se encuentran entre 0.5 y 2.2 eV. Los factores de frecuencia calculados se encuentran desde 270 hasta 3.6×10^6 s⁻¹. Estos valores de energía de activación y de factor de frecuencia son bajos en comparación con los habitualmente asumidos en el estado sólido (Chen y Kirsh, 1981). Los resultados pueden indicar la presencia de varios picos superpuestos cercanos debido a una distribución continua o casi continua de trampas, como se ha modelado para la emisión TL de algunos poliminerales o gemas en lugar de estar asociadas con energías individuales correspondientes a sitios o defectos específicos de un solo tipo (Chen y McKeever, 1997; Gómez-Ros *et al.*, 2006).

La mayoría de los métodos de análisis de pico TL tradicionales han supuesto que las profundidades de trampas asociadas con los estados localizados son un solo nivel discreto. Se puede esperar que en materiales amorfos, vítreos o poliminerales, las profundidades de trampas asociadas con defectos particulares se extiendan sobre un intervalo de valores en lugar de definirse de manera única (McKeever, 1985).

Por lo tanto, a menudo se encuentra en la práctica que estos métodos son difíciles de aplicar debido a las complicaciones que surgen cuando los picos TL están estrechamente superpuestos y son difíciles de separar. Para estos casos se necesitan modelos matemáticos que desglosen las curvas superpuestas y mejoren así los parámetros de E y de s , especialmente en una mezcla de diferentes fósforos (McKeever, 1985; Gómez-Ros *et al.*, 2006).

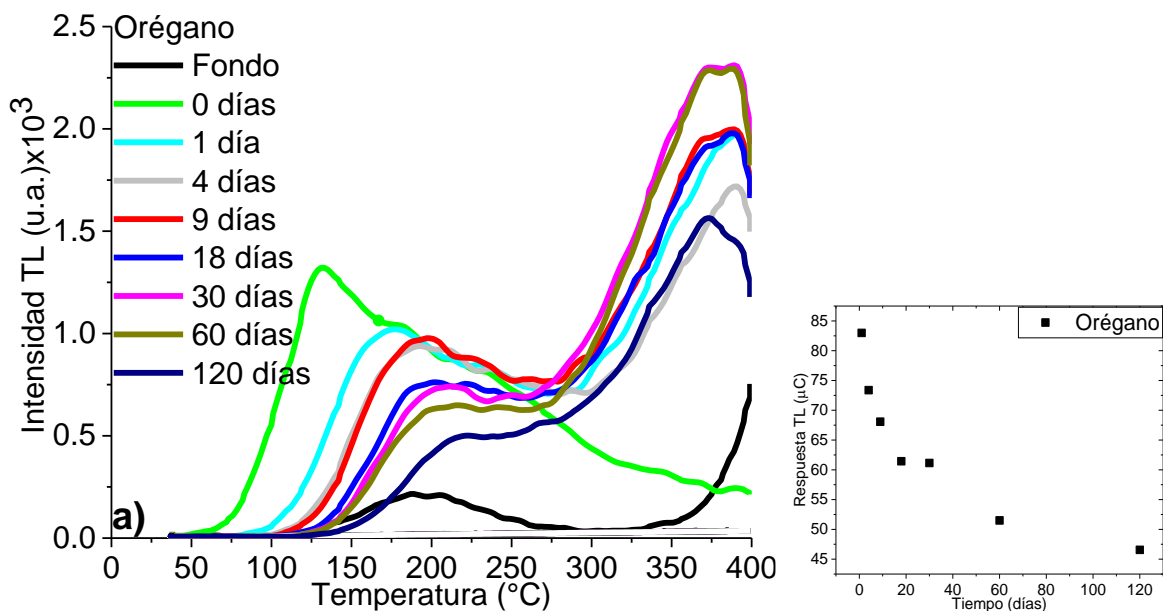
Esta hipótesis parece confirmarse cuando se estudió la evolución de las curvas de brillo con el transcurso del almacenamiento desde el día de la irradiación hasta un periodo de tres meses. Por una parte, permite caracterizar la estabilidad de la señal

TL a lo largo del tiempo, porque se presentan varios picos TL que no se observaban en las curvas de brillo durante los primeros días, y por otra también su detección como especias irradiadas.

4.5.5 Decaimiento o fading de la señal TL

Se irradió a 200 Gy una muestra de poliminerales de orégano y otra de pimienta negra para medir sus curvas de brillo y señales con diferentes tiempos de almacenamiento en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente. Se utilizaron las mismas muestras para medir de 0 hasta 60 días, el almacenamiento de 120 días se realizó con el duplicado de las muestras.

Los picos termoluminiscentes de los poliminerales de orégano y de pimienta negra se desplazan hacia temperaturas más altas a medida que aumenta el tiempo (Figura 4.48 a y b).



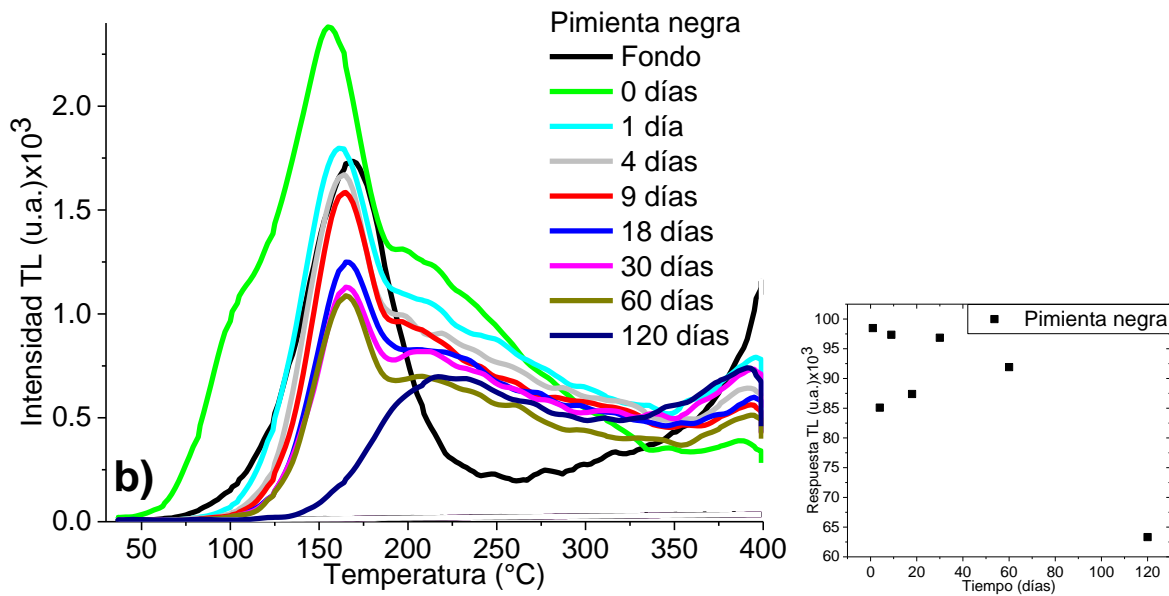


Figura 4.48 Medidas de fading. Curvas de brillo TL de poliminerales (<149 μ m, 4 mg) irradiados a 200 Gy (\dot{D} = 154.60 Gy/min) después de almacenarlos hasta 120 días: a) orégano y b) pimienta negra.

En la muestra de orégano la intensidad máxima y el área de los picos disminuyen asintóticamente. Los cambios en su área son relevantes después de 120 días de almacenamiento, después de este periodo de tiempo la muestra es positiva a irradiación de alimentos.

D'Oca *et al.* (2007) probaron la termoluminescencia para el análisis cualitativo y cuantitativo del orégano irradiado y reportaron que las muestras irradiadas podrían ser bien identificadas incluso siete meses después del almacenamiento.

Un pico termoluminiscente a 133 °C para la muestra de orégano se recorrió hasta 180 °C después del primer día de almacenamiento y aparecieron dos picos TL en temperaturas de 373 y 389 °C. Su decaimiento de la respuesta TL es exponencial (Figura 4.48 a).

Generalmente, la capacidad de almacenamiento de electrones de fósforos de persistencia tardía se relaciona con la profundidad y densidad de las trampas, las cuales podrían transferirse entre distintos niveles de energía en el gap y retardar su recombinación para traducirse en el fading de recuperación. Las trampas superficiales se vacían fácilmente, mientras que las trampas profundas pueden almacenar electrones capturados durante mucho tiempo debido a que son difíciles

de vaciar a temperatura ambiente (Xue *et al.*, 2017). Por ello persisten los tres picos de la curva de orégano después de 120 días de almacenamiento, debido a su relación con trampas profundas y estables del mismo tipo.

Para la pimienta negra no se muestra una tendencia específica del área bajo la curva, porque su respuesta aumenta y disminuye drásticamente (Figura 4.48 b). Sus poliminerales solo presentaron un pico termoluminiscente en 155 °C, mismo que parece estable por permanecer durante todo el almacenamiento a pesar de su ligera disminución de intensidad con el transcurso del tiempo.

El corrimiento del pico TL de la muestra A de pimienta en 155 ° C a 0 días de almacenamiento alcanzó una temperatura de 161 ° C en 60 días. Mientras que la muestra B tiene un pico diferente, el cual es más ancho y abarca una mayor temperatura (200-250°C).

Otros autores han reportado que poliminerales de pimienta negra lograron ser detectables con el método TL incluso después de nueve meses de almacenamiento, mostraron un pequeño desvanecimiento en sus curvas de brillo (Mamoon *et al.*, 1994), en cambio la muestra analizada en este trabajo después de 30 días presenta una intensidad inferior a su fondo, por lo tanto, no se detecta como irradiada.

El tiempo en el cual los poliminerales tienen resultado positivo para irradiación de alimentos varía entre las muestras aunque provengan de la misma especia e incluso del mismo lote. Posiblemente porque las partículas se toman al azar para formar cada muestra, y su composición mineral puede variar. Este tipo de variación puede verse reflejado en las muestras analizadas en el laboratorio comparadas con muestras de artículos relacionados que también se comportan distinto a las muestras mexicanas. Para futuras investigaciones es conveniente ampliar el intervalo posible de tiempo analizado para identificar el límite de la señal de orégano positiva.

Comparada con la señal de OSL en la cual después de cuatro días las muestras de orégano y de pimienta negra no se detectaban positivas a irradiación de alimentos. El método de TL permitió identificar a estas muestras como irradiadas a 120 días para orégano y 30 días para pimienta negra. No obstante, la PSL logró la correcta identificación de estas especias después de un año para orégano y 3 meses para

pimienta negra, por lo cual este último método funciona mejor para identificar estas especias almacenadas por largos periodos.

Parámetros cinéticos (E y s) de poliminerales de orégano y de pimienta a partir de sus curvas de decaimiento

Debido a que los datos de energía de activación y de factor de frecuencia fueron bajos utilizando las curvas del blanqueo térmico parcial, se decidió calcular los mismos parámetros a partir de sus curvas de decaimiento a temperatura ambiente (Figura 4.49).

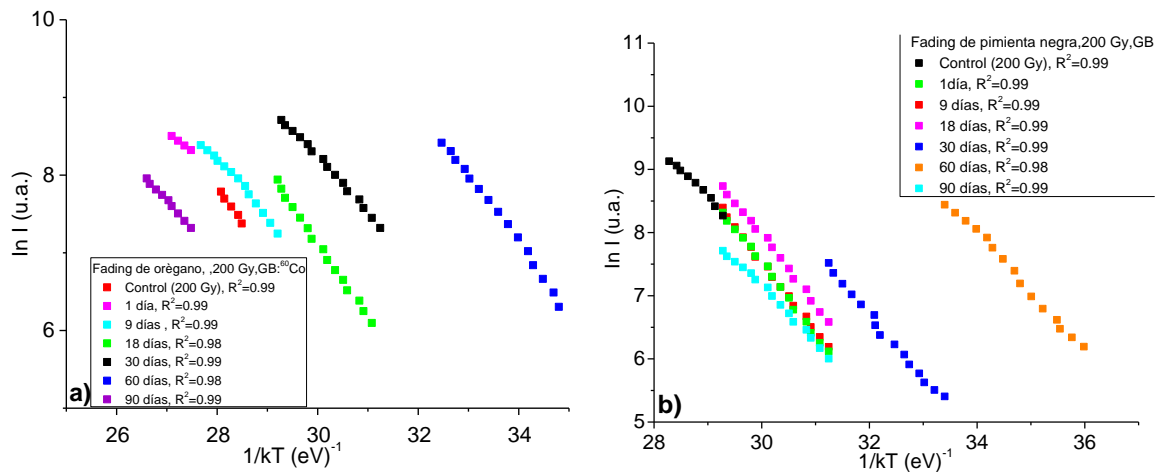


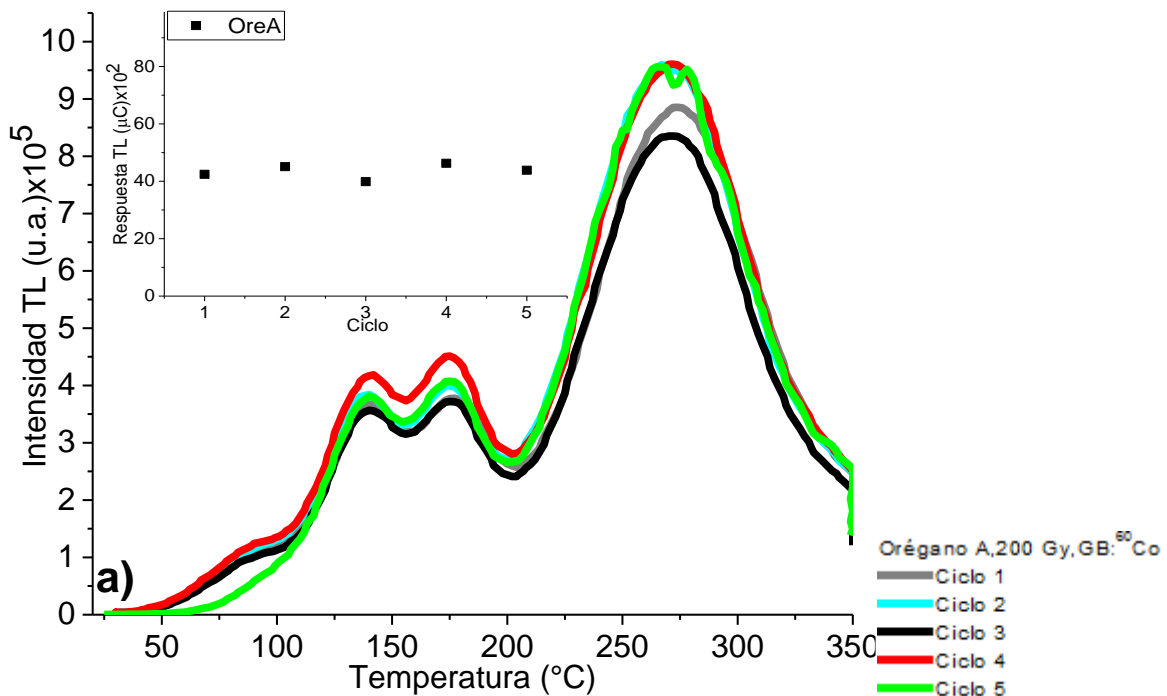
Figura 4.49 Relación $\ln(I)$ vs $1/kT$, para determinar la energía de activación a partir de las curvas TL por decaimiento a temperatura ambiente: a) orégano, b) pimienta negra.

Sin embargo, los resultados de E y s calculados a partir de las curvas de decaimiento (Tabla 4.7) son muy similares a los calculados a partir de las curvas blanqueadas térmicamente (Tabla 4.6), por lo cual también se necesita de un modelo matemático de las curvas de brillo que proporcione datos más precisos de estos parámetros.

Tabla 4.7 Parámetros cinéticos calculados a partir de las curvas de brillo TL por decaimiento a temperatura ambiente.

Tiempo de almacenamiento	T _{máxima} (K)	E (eV)	s (s ⁻¹)
Orégano			
0 días (200 Gy)	404.15	0.307	2.99x10 ²
1 día	450.15	0.271	3.41x10 ¹
9 días	454.15	0.372	5.74x10 ²
18 días	456.15	0.292	5.57x10 ¹
30 días	468.15	0.187	0.20x10 ¹
60 días	472.15	0.374	3.90x10 ²
90 días	496.15	0.303	3.47x10 ¹
Pimienta			
0 días (200 Gy)	428.15	0.341	4.55x10 ²
1 día	434.15	0.371	9.46x10 ²
9 días	437.15	0.407	2.49x10 ³
18 días	440.15	0.418	3.13x10 ³
30 días	440.15	0.428	4.18x10 ³
60 días	440.15	0.323	1.96x10 ²
90 días	478.15	0.354	1.97x10 ²

4.5.6 Reproducibilidad de señales termoluminiscentes



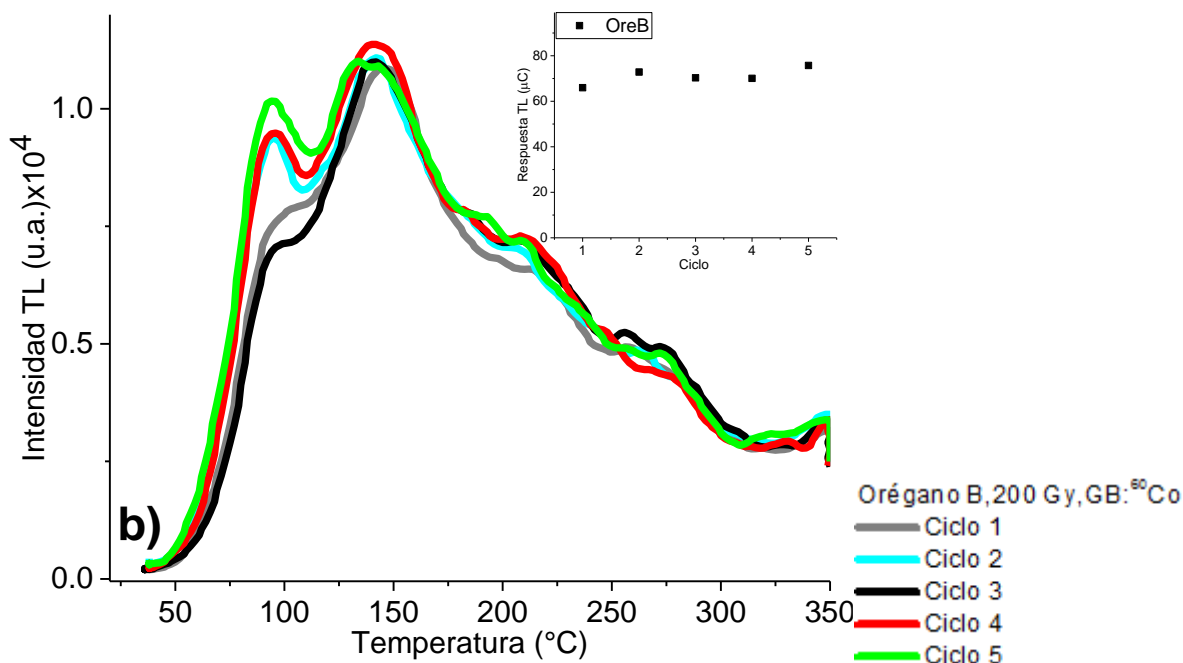


Figura 4.50 Medidas de reproducibilidad TL de los poliminerales (<149μm, 4 mg) irradiados a 200 Gy (\dot{D} = 154.60 Gy/min): a) orégano A y b) orégano B.

Las curvas de brillo de reproducibilidad se realizaron con dos muestras duplicadas de orégano y de pimienta. Las medidas TL se realizaron en un intervalo de 2 minutos después de haberse irradiado a la misma dosis de 200 Gy, repitiéndose 5 veces.

La reproducibilidad se utiliza principalmente para dar confiabilidad a los datos obtenidos, por ejemplo, el material utilizado en dosímetros necesita un coeficiente de variación menor o igual a 5%.

En la Figura 4.50 (a), los poliminerales de orégano presentan tres picos TL en sus curvas de brillo, los cuales se encuentran en temperaturas de 138, 175 y 272 °C. Como se observa, sus curvas de brillo son muy similares entre sí, varían ligeramente de intensidad y la posición de los picos cambia ligeramente entre un ciclo y otro. Los resultados de respuesta TL se encuentran en un intervalo de 4.0×10^3 y 4.7×10^3 eV y su coeficiente de variación es de 5.7 %.

La muestra de B de orégano (Figura 4.50 b) tiene dos picos TL en 96 y 142 °C, sus curvas de brillo varían ligeramente en forma e intensidad, su respuesta TL muestra un coeficiente de variación de 5.0%. En ambas muestras de orégano los resultados son confiables y fácilmente reproducibles.

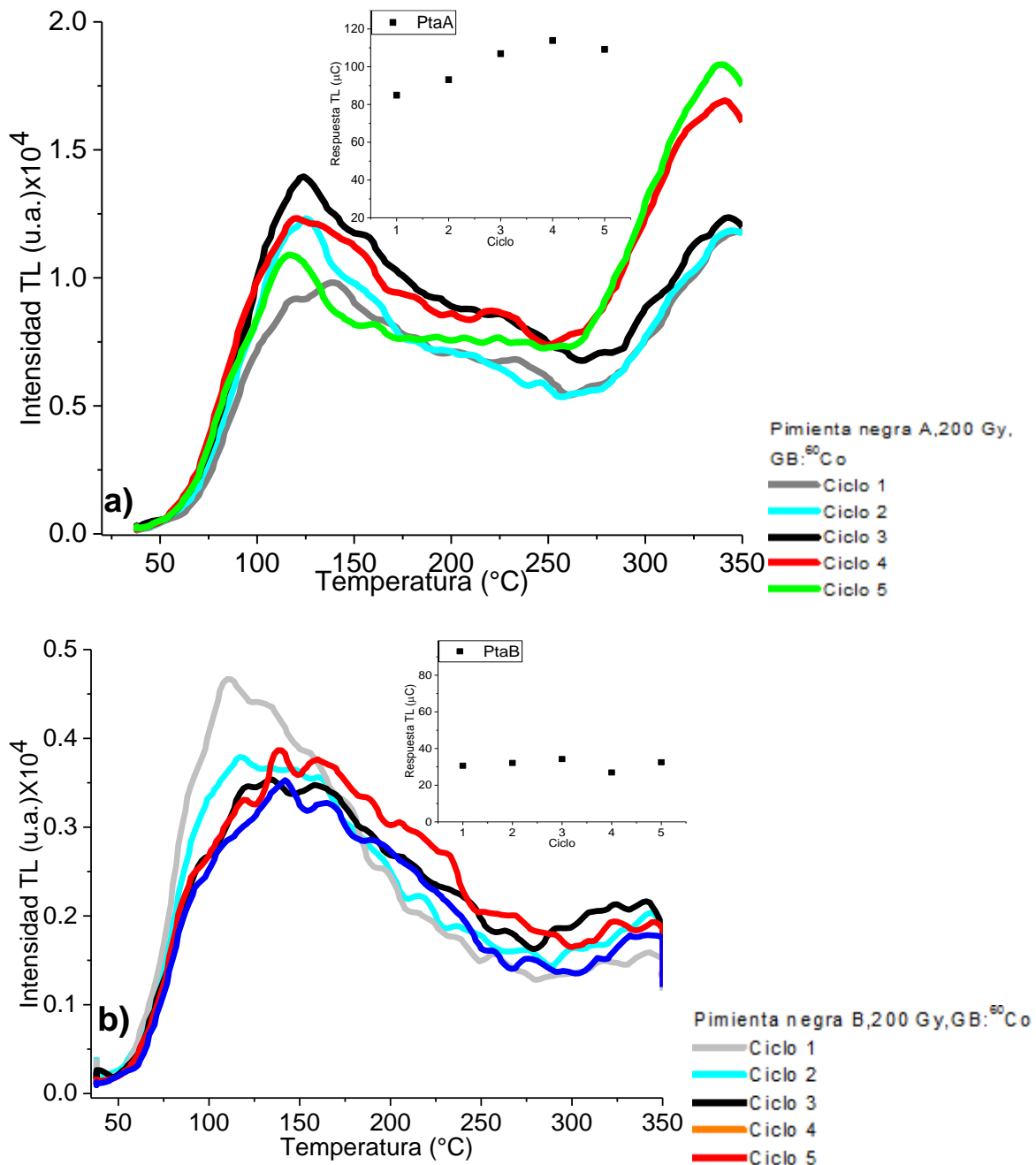


Figura 4.51 Reproducibilidad de las curvas de brillo de los poliminerales (<math><149\mu\text{m}</math>, 4 mg) irradiados a 200 Gy ($\dot{D}= 154.60\text{ Gy/min}</math>): a) pimienta negra A y b) pimienta negra B.$

En la muestra A de pimienta negra (Figura 4.51 a) se observa un pico TL entre 118 y 145 °C según el ciclo (las veces de calentamiento y medida TL) del cual se trate. A diferencia de las muestras de orégano, sus máximos se encuentran en diferentes temperaturas y la intensidad de las curvas de brillo varía entre ciclos, la respuesta TL tiene un coeficiente de variación (cv) de 11.92 %, el cv alto se puede deber a

una sensibilidad a la dosis al calentar las muestras a 400 °C durante 5 minutos en la mufla. La sensibilidad de la muestra refleja un aumento de los valores de la dosis respuesta conforme se calientan más veces los poliminerales.

En la muestra B de pimienta negra (Figura 4.51 b), existen varios picos TL superpuestos. El pico mejor definido y más intenso de las muestras varía entre 112 y 142 °C de acuerdo con el ciclo. La intensidad de sus curvas no varía drásticamente, pero sí su forma. El coeficiente de variación de su respuesta TL fue 8.83 %. Debido a que la intensidad del pico de brillo TL depende del azar de las partículas (cuarzo y feldespato) cuando se forman las muestras pues dependen del tamaño de partícula (Cruz-Zaragoza *et al.*, 2006), por lo que finalmente las curvas dosis respuesta no pueden ser completamente reproducibles (Engin, 2007). Pero se pueden encontrar coeficientes de variación pequeños como en el caso de estas dos especias que se analizaron en esta tesis, sobresaliendo las muestras de orégano que respondieron de manera más adecuada a los resultados de reproducibilidad.

La termoluminiscencia es el mejor método para realizar medidas de reproducibilidad en estas muestras de orégano y de pimienta negra porque se obtuvieron los coeficientes de variación más bajos en comparación con la fotoluminiscencia y la luminiscencia ópticamente estimulada.

CONCLUSIONES

Los poliminerales separados de pimienta negra proveniente de Veracruz y del orégano proveniente de Nuevo León, México, se estudiaron por PSL, OSL y TL, así como su posible aplicación a la detección de la irradiación en los alimentos.

Los resultados de la SEM de los poliminerales de pimienta negra y de orégano mostraron la presencia de monominerales de diversos tamaños, formas y tonalidades, también se observaron agregados de carbonato de calcio en forma de cuernos.

Los resultados de la EDS mostraron la presencia de silicio (Si) y de oxígeno (O) como elementos mayoritarios de los poliminerales de orégano. El carbono (C) y el oxígeno (O) predominan en las muestras de pimienta negra, la cual se supone es rica en materia orgánica como especia.

De acuerdo con la DRX de la muestra de orégano existen minerales de: feldespato, cuarzo, cianita, hematita, magnetita y goethita. Sin embargo, en el difractograma hay varias bandas de feldespatos porque este mineral predomina en la composición final del orégano.

La pimienta negra, en su difractograma muestra minerales de: feldespato, cuarzo, hematita y zircón. Sus resultados de OSL con estimulación de luz azul y luz infrarroja sugieren la presencia de cuarzo y de feldespato en proporciones similares de la composición final de la muestra.

Estas dos especias se irradiaron desde dosis bajas (0.5 Gy) hasta dosis altas (10 kGy) con las fuentes de ^{60}Co en dos irradiadores gamma (Gammabeam 651PT y Gammacell-200) para analizar el comportamiento de su dosis respuesta.

Los datos obtenidos en este trabajo sobre las señales de PSL, OSL y TL permitieron el correcto análisis sobre la detección, reproducibilidad de señales, fading y tratamientos térmicos a los poliminerales de las especias.

El límite positivo para irradiación de alimentos en pimienta negra fue 600 Gy y en orégano fue 1500 Gy con el método de PSL.

Con el método de OSL el límite positivo para alimentos irradiados en pimienta negra fue 5 Gy con luz azul y verde, además de 0.5 Gy con luz infrarroja. Para el orégano fue 0.5 Gy con luz azul e infrarroja, y 10 Gy con luz verde.

Para el método de TL los límites para irradiación positiva en alimentos se encontraron en 100 y 200 Gy para pimienta negra y orégano, respectivamente.

El método que presenta mayor sensibilidad para detectar muestras irradiadas fue OSL con la desventaja de variar su resultado al cambiar la luz de estimulación, seguido de la termoluminiscencia y por último la fotoluminiscencia (PSL).

El método de PSL es fácil de utilizar para dar una respuesta rápida entre muestras irradiadas o no. Sin embargo, tiene la desventaja de no ser altamente sensible en dosis bajas de radiación, pero tiene la enorme ventaja de no separar la parte orgánica de la especia, lo cual hace a este método más rápido.

El método de TL mostró ser adecuado para detectar especias irradiadas porque es capaz de discriminar las muestras independientemente del mineral presente a diferencia de los métodos de OSL y de PSL que dependen del tipo de luz para excitar a las fracciones del cuarzo y feldespato.

El porcentaje disminuido de cuentas totales de fotones fue 40.82 % en orégano y 27.43% en pimienta negra después de realizar segundas medidas en las muestras con el método de PSL, a pesar de ello se identifican como alimentos irradiados.

Fue posible, usando la PSL, detectar al orégano como irradiado (1500Gy) hasta 12 meses de almacenamiento. Mientras que la pimienta negra irradiada a 600 Gy dio resultado intermedio al cabo del año.

Con el método TL, después de 3 meses de almacenamiento de los poliminerales irradiados a 200 Gy, el orégano se detectó positivamente y la pimienta negra hasta un mes.

Con la OSL, los poliminerales de pimienta negra y de orégano irradiados a 5 Gy, fueron negativos a irradiación de alimentos a partir de 4 días de almacenamiento.

La PSL es el mejor método para detectar orégano y pimienta mexicanas irradiadas en largos periodos de almacenamiento en comparación con la TL y la OSL.

Los resultados de reproducibilidad más confiables se obtuvieron con el método de TL. Aproximadamente 5% de coeficiente de variación en orégano y 8% en pimienta negra, siguió el método de PSL y finalmente el método de OSL.

Los datos de reproducibilidad de ambas especias con los métodos de PSL, OSL y TL no fueron completamente reproducibles debido a que al formar las muestras puede haber granos mayores o menores con más o menos cuarzo o feldespato en cada disco con muestra.

Se observó una curva típica de decaimiento de señal de OSL de baja intensidad al usar luz azul en poliminerales de orégano y de pimienta irradiados a dosis bajas (0.5-25 Gy), en comparación con el comportamiento de las señales no exponenciales al usar dosis altas (15Gy-2kGy) con la misma luz de estimulación.

La señal de OSL con luz verde de los poliminerales de pimienta negra y de orégano presentó curvas de decaimiento de baja intensidad con dosis de 0.5 hasta 20 Gy.

Los poliminerales de pimienta y de orégano presentaron señales de OSL de mayor intensidad con luz infrarroja (850 nm), en comparación con luz azul (612 nm), verde (530 nm), y roja (455 nm).

La luz infrarroja (IR) en las señales de OSL para los poliminerales de orégano y de pimienta negra fue la única que tuvo una tendencia lineal en dosis de 0.5 hasta 50 Gy.

La respuesta a IR hace suponer que el feldespato se presenta en la composición de los poliminerales, así como el cuarzo debido a la respuesta de OSL de luz azul (455 nm) y luz verde de 530 nm.

Los picos TL característicos de feldespato en temperatura de 100 °C se encontraron en las muestras de orégano y de pimienta negra, además de un pico característico del cuarzo en temperatura de 110 °C.

El borrado óptico no fue suficiente para eliminar el efecto de la radiación previa de la muestras porque ayudó a sensibilizar las trampas.

Las señales de OSL con luz roja (612 nm) disminuyeron conforme se incrementaba la dosis de radiación probablemente por un mecanismo de captura y recombinación complejo como un reatrapamiento de cargas.

La mejor manera de borrar el efecto de radiación previa en las muestras estudiadas fue por tratamiento térmico, se utilizó una temperatura de calentamiento de 400 °C durante 5 minutos en la mufla.

El método de PSL no discrimina si están o no irradiadas el orégano y la pimienta negra en dosis menores de 300 Gy. Sin embargo, la irradiación comercial de estas especias es entre 6 y 10 kGy.

El límite de detección TL para orégano y pimienta negra irradiados no se logró alcanzar con dosis de radiación bajas (0.5-50 Gy).

Las curvas de brillo de los poliminerales de orégano y de pimienta negra son más intensas al aumentar la razón de dosis (\dot{D}) de las fuentes de radiación de los irradiadores gamma usados.

Ambas especias irradiadas de 10 Gy hasta 10 kGy aumentan la intensidad de sus curvas de brillo cuando su dosis de radiación es mayor.

La respuesta TL del orégano presenta buena linealidad en el intervalo de irradiación de sus poliminerales de 10 hasta 2 000 Gy, los poliminerales de pimienta negra de 10 hasta 3 000 Gy, en dosis superiores ambas especias muestran tendencia exponencial de saturación en sus respuestas TL.

Con el blanqueo térmico parcial de los poliminerales de orégano y de pimienta negra existe un corrimiento de los máximos de sus curvas de brillo hacia temperaturas más altas conforme aumenta su temperatura de blanqueo.

Los picos menos estables en menor temperatura se borran de las curvas de brillo con el blanqueo térmico parcial. Además, se logró definir picos TL que normalmente no se apreciaban en las muestras.

Con el método de levantamiento inicial de las curvas TL del blanqueo térmico se obtuvieron los parámetros de energía de activación E y de factor de frecuencia s en el intervalo de 0.269 a 0.822 eV, y hasta $3.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Los valores calculados de E a partir de las curvas de decaimiento a temperatura ambiente estuvieron entre 0.187 - 0.428 eV, y para s hasta $4.18 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Los parámetros cinéticos E y s obtenidos a partir de curvas blanqueadas térmicamente y de curvas de decaimiento a temperatura ambiente son bajos debido a la cercanía de sus trampas cuando sus picos TL se encuentran muy cercanos entre sí.

De acuerdo con los resultados de PSL, OSL con luz infrarroja y TL se deduce que el mineral mayoritario del orégano es el feldespató, o al menos fue el mineral más sensible.

No se pudo identificar el componente mayoritario de la pimienta negra, debido a que sus picos TL en $110 \text{ }^\circ\text{C}$ sugerían presencia de cuarzo, pero las señales con luz azul y verde de OSL fueron bajas, lo que en todo caso el cuarzo debería estar en menor proporción que el feldespató.

Es importante utilizar fenómenos de luminiscencia (PSL, OSL y TL) para detectar alimentos irradiados en controles de rutina y para evaluar la dosis de muestras comerciales.

Una de las finalidades de este trabajo es fomentar el uso o tratamiento con la irradiación de alimentos en especias, para combatir las plagas, microorganismos o el deterioro de los mismos.

Para generar normas en México que regulen el método de conservación de alimentos por irradiación se demostró en este trabajo que los métodos de PSL, OSL y TL son prácticos y de gran utilidad.

Los resultados experimentales de este trabajo demuestran la factibilidad de usar PSL, OSL y TL como una tecnología en la evaluación y detección de la dosis de alimentos irradiados.

BIBLIOGRAFÍA

- Acquired Engineering. (2002). *CEN EN 13751*. [en línea] (actualizado al 19 de enero de 2018).
Disponible en:
<http://standards.globalspec.com/std/1190954/cen-en-13751> (último acceso al 14 de noviembre de 2017).
- Ahmad N., Fazal H., Abbasi B.H., Farooq S., Ali M., Khan M.A. (2012). Biological role of *Piper nigrum* L. (black pepper): a review *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2, 1945–1953.
- Ahn J.J., Akram K., Jeong M.S., Kwak J.Y., Kwon J.H. (2013a). Identification of irradiated shellfish using well-characterized thermoluminescence properties of biogenic minerals present in the exoskeletons. *Food Anal. Methods* 6, 1345-1352.
- Ahn J.J., Akram K., Kwak J.Y., Jeong M.S., Kwon J.H. (2013b). Reliable screening of various foodstuffs with respect to their irradiation status: A comparative study of different analytical techniques. *Radiation Physics and Chemistry* 91, 186-192.
- Aitken M. (1998). Basic notions: Luminescence. En: OUP Oxford ed. *An Introduction to optical Dating. The Dating of Quaternary Sediments by the Use of Photon-stimulated Luminescence*. Nueva York: Oxford University Press, Cap. 1.
- Alberti A., Corda U., Fucchi P., Bortolin E., Calicchia A., Onori S. (2007). Light induced fading of the PSL signal from irradiated herbs and spices. *Radiation Physics and Chemistry* 76, 1455-1458.
- Arcila Lozano C., Loarca Piña G., Lecona Uribe S., González de Mejía E. (2004). El orégano: propiedades, composición y actividad biológica de sus componentes. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 54(1), 2-13.
- Asta, M. (2011). Girolamo Li Causi's notebook on Italian financial capital. *Studi Storici* 52 (3), 639-649.

- Bagdatlioglu N., Taskin B., Orman S. (2013). The effect of irradiation on antioxidant activities of sage, oregano and basil. *International Journal of Food Science and Technology* 48, 2438–2440.
- Bailey R.M. (2001). Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz. *Radiation Measurements* 33, 17-45.
- Bortolin E., Bustos Griffin, Cruz-Zaragoza E., De Coste V., Onori S. (2005). Electron paramagnetic resonance detection of Mexican irradiated spices. *International Journal of Food Science and Technology* 40, 1–8.
- Bortolin E., Boniglia C., Calicchia A., Alberti A., Fuochi P., Onori S. (2007). Irradiated herbs and spices detection: light-induced fading of the photo-stimulated luminescence response, *International Journal of Food Science and Technology* 42, 330–335.
- Burdet Pierre., Croxall S.A., Midgley P.A. (2015). Enhanced quantification for 3D SEM–EDS: Using the full set of available X-ray lines. *Ultramicroscopy* 148, 158-167.
- Calderón T. (2004). *La Irradiación de Alimentos. Principios, Realidades y Perspectivas de Futuro*. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U.
- Chawla, S, Gundurao T.K., Singhvi A.K. (1998). Quartz thermoluminescence: dose and dose rate effects and their implications. *Radiation Measurements* 29 (1), 53-63.
- Chen R., Kirsh Y. (1981). *Analysis of Thermally Stimulated Processes*. Pergamon Press, Oxford, 28-59.
- Chen R., McKeever SWS. (1997). *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific Publishing, Singapur.
- Chruścińska A. (2010). On some fundamental features of optically stimulated luminescence measurements. *Radiation Measurements* 45 (9), 991-999.
- Cruz-Zaragoza E., Furetta C., Kitis G., Teuffer M., Barboza-Flores. (2006). Oregano y Paprika Spices: Their Thermoluminescent Characteristic for Food

Irradiation Dose Assessment. *American Journal of Food and Technology* 1 (1), 66-76.

- Cruz-Zaragoza E., Marcazzó J., Chernov V. (2012). Photo and thermally stimulated luminescence of polyminerals extracted from herbs and spices. *Radiation Physics and Chemistry* 81, 1227-1231.
- Cruz-Zaragoza E., Roman-López J., Ramos-Cordoba D. (2015). Luminescence detection and dose assessment of irradiated Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) tea leaves. *Applied Radiation and Isotopes* 100, 75-78.
- Cruz-Zaragoza, E. (2004). La irradiación de Alimentos en otros países y en México. En (M. de la P. Ramos Lara, Editor), *Experiencia mexicana en aceleradores de partículas*. México: Siglo XXI Editores.
- Cutrubinis M., Delincee H., Stahl M. (2005). Detection methods for cereal grains treated with low and high energy electrons. *Radiation Physics and Chemistry* 72 (5), 639-644.
- Dekker A.J. (1968) *Solid State Physics*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall.
- Ditlefsen, C., Huntley, DJ. (1994). Optical-excitation of trapped charges in quartz, potassium feldspar and mixed silicates the dependence of photon energy. *Radiation Measurements* 23 (4), 675-682.
- D'Oca M.C., Bartolotta A., Cammilleri C., Brai M., Marrale A., Triolo A. (2007). Qualitative and quantitative thermoluminescence analysis on irradiated oregano. *Food Control* 18, 996 –1001.
- D'Oca M.C., Bartolotta A., Cammilleri C., Giuffrida S., Parlato A., Di Stefano V. (2009). The additive dose method for dose estimation in irradiated oregano by thermoluminescence technique. *Food Control* 20(3), 304-306.
- D'Oca M.C., Bartolotta A., Cammilleri C., Giuffrida S., Parlato A., Di Stefano (2010). A practical and transferable methodology for dose estimation in irradiated spices, based on thermoluminescence dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes* 68 (4–5), 639-642.
- Duller G. (1997). Behavioural studies of stimulated luminescence from feldspars. *Radiation Measurements* 27, 663–694.

- Ehlermann Dieter A.E. (2009). The RADURA-terminology and food irradiation. *Food Control*, 20, 526-528.
- Engin B. (2007). Thermoluminescence parameters and kinetics of irradiated inorganic dust collected from black peppers. *Food Control*, 18 (3), 243-250.
- Eschrig U., Stahl M., Delincée H., Schaller H.J., Roder O. (2007). Electron seed dressing of barley-aspects of its verification. *European Food Research and Technology* 224, 489-497.
- FDA (2012). Irradiation in the production, processing and handling of food. 21 CFR 179 Revised as of April 1 Federal Registration.
- Farkas J. (1998). Irradiation as a method for decontaminating food: A review. *International Journal of Food Microbiology* 44(3), 189-204.
- Farkas J., Ehlermann D.A.E., Mohácsi Farkas Cs. (2014). Food Technologies: Food Irradiation. *Encyclopedia of Food Safety* 3, 178–186.
- Favalli A., Furetta C., Cruz-Zaragoza E. (2006). Computerized glow curve deconvolution of thermoluminescent emission from polyminerals of Jamaica Mexican flower. *Radiation Effects and Defects in Solids* 161 (10), 591-602.
- FAO (2013). *Estadísticas de la FAO*. [en línea] (actualizado al 5 de enero de 2017).
Disponible en:
<http://www.fao.org/statistics/es/> [último acceso el 3 de enero de 2018].
- FAOSTAT (2015). *Food and Agriculture Data*. [en línea] (actualizado al 22 de enero de 2016)
Disponible en:
<http://faostat.fao.org/> [último acceso el 23 de diciembre de 2017].
- Ferreira I., Martins N., Barros L. (2017). Chapter One - Phenolic Compounds and Its Bioavailability: In Vitro Bioactive Compounds or Health Promoters?. *Advances in Food and Nutrition Research* 82, 1-44.
- Franklin A.D., Prescott J.R., Scholefield R.B. (1995) The mechanism of thermoluminescence in an Australian sedimentary quartz. *Journal Luminescence* 63, 317-326.

- Frenzel Louis E. (2003). *Sistemas Electrónicos de telecomunicaciones*. Texas. Mc Graw Hill.
- García Pérez E., Castro Álvarez F., Gutiérrez Uribe J., García Lara S. (2012). Revisión de la producción, composición fotoquímica y propiedades nutraceuticas del orégano mexicano. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas* 3(2), 2-6.
- Gastélum S., Osuna I., Meléndrez R., Cruz-Zaragoza E., Chernov V., Calderón T., Barboza- Flores M. (2002). Application of a thermoluminescence method for the detection of irradiated spices. *Radiation Protection Dosimetry* 101 (1-4), 137-140.
- Gómez-Ros J.M., Furetta C., Cruz-Zaragoza E., Lis M., Torres A., Monsivais G. (2006) Dose dependence and thermal stability of the thermoluminescence emission in inorganic dust from mint and camomile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 566 (2), 727-732.
- Gonçalves J.A.N., Sandonato G.M., Meléndrez R., Chernov V., Pedroza Montero M., De la Rosa E., Rodríguez R.A., Salas P., Barboza Flores M. (2005). OSL and TL dosimeter characterization of boron doped CVD diamond films. *Optical Materials* 27 (7), 1231-1234.
- Gotsiou P., Naxakis G., Skoula M. (2002). Diversity in the composition of monoterpenoids of *Origanum microphyllum* (Labiatae). *Biochemical Systematics and Ecology* 30 (9), 865-879.
- Goulas A., Stahl M., Riganakos k. (2008). Effect of various parameters on detection of irradiated fish and oregano using the ESR and PSL methods. *Food Control* 19 (11), 1076-1085.
- Gutiérrez V., Eulalia E. (2007). Orégano, recursos de alto potencial. *Ciencia y Desarrollo* 33(211), 60-66.
- Guzmán Aguirre S., Cruz-Zaragoza E., Furetta C., Brown F., Barboza-Flores M. (2009). XI International Symposium and XXI National Congress on Solid State Dosimetry. Hermosillo, Son., México.

- Guzmán Aguirre S., Ruiz Gurrola B., Cruz-Zaragoza E., Tufiño A., Furetta A., Favalli A., Brown F. (2011). Study of the glow curve structure of the minerals separated from black pepper (*Piper nigrum* L.). *Radiation Effects and Defects in Solids* 166 (4), 288-296.
- Guzmán Aguirre S. (2013). Propiedades luminiscentes de minerales separados de especias (*Hibiscus sabdariffa* L. y *Piper nigrum* L.) expuestos a radiación ionizante. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas, UNAM.
- Huntley D., Godfrey-Smith D., Haskell E. (1991) Light-induced emission spectra from some quartz and feldspars. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation* 18 (1–2), 127-131.
- Hurlbut, Cornelius S. (1997). Manual de mineralogía. México, edit. Reverté, 14° edición, cap 13.
- Hussain A., Naz S., Nazir H., Shinwari Z.K. (2011). Tissue culture of black pepper (*Piper nigrum* L.) in Pakistan. *Pakistan Journal Botanico* 43, 1069–1078.
- Hutt G., Goksu H., Jaek I., Hiekkanen M. (2001). Luminescence dating of Somero sacristy, SW Finland using the 210 degrees C TL peak of quartz. *Quaternary Science Reviews* 20 (5-9), 773-777.
- Ietswaart H. (1980). A successful development project in Ecuador the institute of economic-research. *International Social Science Journal* 32 (1), 175-178.
- International Atomic Energy Agency. (2009). PROPIEDAD TL DE CUARZO NATURAL Y SIMILITUD EN PIMIENTA NEGRA (*Piper nigrum* L.) [en línea] (actualizado al 9 de enero de 2018).

Disponible en:

<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/41/006/41006901.pdf> [último acceso el 31 de enero de 2018].

- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). (2005). *Guía para la Interpretación de Cartografía Edafología*. [en línea] (actualizado al 25 de enero de 2018).

Disponible en:

www.inegi.org.mx/inegi/SPC/doc/INTERNET/EDAFI.pdf [último acceso el 28 de octubre de 2016].

- Jain M., Singhvi A.K. (2001). Limits to depletion of blue–green light stimulated luminescence in feldspars: implications for quartz dating. *Radiation Measurements* 33, 883-892.
- Jain M., Murray A.S., Bøtter-Jensen L. (2003a). Characterization of blue-light stimulated luminescence components in different quartz samples. Implications for dose measurements. *Radiation Measurements* 37, 441.
- Jain M., Bøtter-Jensen L., Singhvi A.K. (2003b) Dose evaluation using multiple-aliquot quartz OSL: test of methods and a new protocol for improved accuracy and precision. *Radiation Measurements* 37(1), 67-80.
- Kameya H., Saito K., Hagiwara S., Todoriki S. (2015). Detection of Gamma-irradiated Spices after Long-term Storage by ESR, PSL and TL Methods. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 62 (8), 382-393.
- Kawachi S., Suzuki Y., Uosaki Y., Tamura K. (2015). Microbial Reduction and Quality Changes in Powdered White and Black Pepper by Treatment with Compressed Oxygen or Carbon Dioxide Gas. *Food Science and Technology Research* 21(1), 51-57.
- King G.E., Herman F., Lambert R., Valla P.G., Guralnik B. (2016). Multi-OSL-thermochronometry of feldspar. *Quaternary Geochronology* 33, 76-87.
- Kirkin C., Mitrevski B., Gunes G., Marriot P.J. (2014). Combined effects of gamma-irradiation and modified atmosphere on quality of some spices. *Food Chemistry* 154, 255–261.
- Kitis G., Gomez- Ros J.M., Tuyn J. (1998). Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for first, second and general orders of Kinetics. *Journal Physica, D: Appl. Phys* 31, 2636-2641.
- Kitis G., Polymeris G., Sahiner E., Meric N., Pagonis V. (2016). Influence of the infrared stimulation on the optically stimulated luminescence in four K-feldspar samples. *Journal of Luminescence* 176, 32-39.

- Lomax J., Mittelstra D., Kreutzer S., Fuchs M. (2015) OSL, TL and IRSL emission spectra of sedimentary quartz and feldspar samples. *Radiation Measurements* 81, 251-256.
- Malec Czechowska K., Stachowicz W. (2003). Detection of irradiated components in flavour blends composed of non-irradiated spices, herbs and vegetable seasonings by thermoluminescence method. *Nukleonika* 48 (3), 127-132.
- Malec-Czechowska K., Strzelczak G., Dancewicz A.M., Stachowicz W., Delincée H. (2003). Detection of irradiation treatment in dried mushrooms by photostimulated luminescence PR spectroscopy and thermoluminescence measurements. *European Food Research and Technology* 216, 157-165.
- Mamoon A., Abdul Fattah A.A., Abulfaraj W.H. (1994) Thermoluminescence of irradiated herbs and spices. *Radiation Physics and Chemistry* 44 (1–2), 203-206.
- Molins R. (2001). *Irradiación de alimentos, principios y aplicaciones*. Zaragoza: Acribia.
- Napoli E., Mazzaglia A., Restuccia C., Ragni P., Lanza C., Giuseppe R. (2016). The effect of γ -irradiation on chemical composition, microbial load and sensory properties of Sicilian oregano. *Food Science and Technology* 72, 566-572.
- Oniya E., Polymeris G., Jibiri N., Tsirliganis N., Babalola I., Kitis G. (2017). Pure thermal sensitization and pre-dose effect of OSL in both unfired and annealed quartz samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 400,1-10.
- Orduña Amado, G.C. (2016). Análisis termoluminiscente y luminiscencia fotoestimulada de cascarón de huevo comercial irradiado con Co-60 y Cs-137. Tesis de Licenciatura, Química de Alimentos, Facultad de Química UNAM.
- Ortiz A., Ramos Bernal S., Martínez T., Cruz-Zaragoza E., Mosqueira P.S, Sánchez Mejorada G., Negrón Mendoza A. (2005). The behavior of single

crystals of NaCl: Ca²⁺, Mn²⁺ exposed to gamma rays. *Applied Radiation and Isotopes* 63, 733–736.

- Ramos Bernal S., Negrón Mendoza A., Cruz-Zaragoza E. (2000). On the reproducibility of the glow curve of single crystal and commercial LiF. *Radiation Physics and Chemistry* 57 (3–6), 735–738.
- Romero Arellano V. (2006). Propiedades luminescentes de nanocristales de ZrO₂ dopados con iones de Dy³⁺ Y Lu³⁺, tesis de Maestría en Ciencias (óptica). Centro de investigaciones en óptica A.C. León Gto. México.
- SAGARPA (2013). crea INIFAP nueva tecnología para la producción de orégano resistente a fenómenos climáticos [en línea] (actualizado al 7 de enero de 2018).

Disponible en:

<http://www.sagarpa.gob.mx/saladeprensa/2012/Paginas/2013B033.aspx>

- SAGARPA 2014 [en línea] (actualizado al 7 de junio de 2017). Disponible en: <http://www.gob.mx/sagarpa>
- Sanderson C., Latner N., Chiu NC. (2003). Radiological monitoring network for homeland security. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 226, 72.
- Satin M. (1997) *La irradiación de los alimentos*. 2º edición. Zaragoza: Acribia.
- Scott I.M., Gagnon N., Lesage L., Philogene B.J, Arnason J.T. (2005) Efficacy of botanical insecticides from Piper species (Piperaceae) extracts for control of European chafer (Coleoptera: scarabaeidae). *Journal Econ. Entomol* 98, 845–855.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2009). *Comisión Nacional Forestal*. [en línea] (actualizado al 5 de enero de 2018).

Disponible en:

<http://www.conafor.gob.mx/portal/index.php/temasforestales/competitividad/estudio-2009> (último acceso el 9 de enero de 2018).

- Secretaría de Salud (1993). *NOM-033-SSA1-1993. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-033-SSA1-1993, BIENES Y SERVICIOS. IRRADIACIÓN DE ALIMENTOS. DOSIS PERMITIDAS EN ALIMENTOS, MATERIAS*

PRIMAS Y ADITIVOS ALIMENTARIOS. [en línea] (actualizado al 9 de noviembre de 2017).

Disponible en:

<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/033ssa13.html> ,

Así como el aviso de cancelación de la misma, disponible en:

<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/compi/avican033ssa1.html>

[último acceso el 10 de noviembre de 2017].

- Senthil Kumar R., Rajkumar P. (2014). Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses. *Infrared Physics & Technology* 67, 30-41.
- Sfampa I., Polymeris G., Pagonis V., Theodosoglou E., Tsirliganis N., Kitis G. (2015). Correlation of basic TL, OSL and IRSL properties of ten K-feldspar samples of various origins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 359, 89–98.
- Shanmugapriya K., Saravana P.S., Harsha P., Mohammed S.P., Williams B. (2012). Antioxidant potential of pepper (*Piper nigrum* Linn.) leaves and its antimicrobial potential against some pathogenic microbes. *Indian Journal Nat. Prod. Resour.* 3 (4), 570–577.
- Shivraj Hariram N., Arti Shivraj N., Young Soo K., Venkidasamy B., Sathishkumar R. (2017). *In vitro* and *in planta* nematicidal activity of black pepper (*Piper nigrum* L.) leaf extracts. *Crop Protection* 100, 1–7.
- Stachowicz, W., Burlinska, G., Michalik, J., Dzedzic Goclawska, A., Ostrowski, K. (1996). EPR spectroscopy for the detection of foods treated with ionising radiation. In: McMurray, C.H., Stewart, E.M., Gray, R., Pearce, J. (Eds.), *Detection Methods for Irradiated Foods, Current Status*. The Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 171, Cambridge CB4 4WF, UK, 23–32.
- Stachowicz W., Malec-Czechowska K., Danciewicz A.M., Szot Z., Chmielewski A.G. (2002) Accredited laboratory for detection of irradiated foods in Poland. *Radiation Physics and Chemistry* 63 (3–6), 427-429.

- Standard 1.5.3 (2012). Irradiation of food. Australia: Federal register of legislative instruments, vol. 78, FSC, 1–4.
- Suárez R. (2001). Conservación de alimentos por irradiación. *Revista Científica de América Latina y el Caribe* 4(6), 85-124.
- Tsirliganis N., Polymerisa G., Loukou Z., Kitis G. (2006) Anomalous fading of the TL, Blue-SL and IR-SL signals of fluorapatite. *Radiation Measurements*, 41(7–8) 954-960.
- Tsukamoto S., Rades E. (2016). Performance of pulsed OSL stimulation for minimising the feldspar signal contamination in quartz samples. *Radiation Measurements* 84, 26-33.
- Pinnioja S., Pajo L. (1995). Thermoluminescence of minerals useful for identification of irradiated seafood. *Radiation Physics and Chemistry* 46, 753-756.
- Preusser F., Chithambo L., Gotte T., Martini M., Ramseyer K., Sendezera E., Susino G., Wintle A. (2009). *Earth Science Reviews*, 97.
- Poolton N., Botter L., Johnsen O. (1996). On the relationship between luminescence excitation spectra and feldspar mineralogy. *Radiation Measurements* 26 (1), 93-101.
- USDA. (2016). *Office of the Chief Economist*. [en línea] (actualizado al 5 de enero de 2018).
Disponible en:
<https://www.usda.gov/oce/forum/commodity.html> [último acceso el 10 de enero de 2018).
- Villacencio A., Araújo M., Fanaro G., Rela P., Mancini Filho J. (2007). Sensorial analysis evaluation in cereal bars preserved by ionizing radiation processing. *Radiation Physics And Chemistry* 76 (11-12), 1875-1877.
- West, A.R. (1984). *Solid State Chemistry and its Applications*. Great Britain: John Wiley & Sons, Chap.14.
- Feihong Xue, Yihua. Hu, Liumin Fan, Xiaojuan Wang, Guifang Ju, Miao He, Yang Lv, Show more. 2017. Photoluminescence and afterglow of Mn²⁺ doped lithium zinc silicate. *Journal of Luminescence* 183, 68–72.

- Yuhikara E., McKeever S. (2011). *Optically Stimulated Luminescence Fundamentals and Applications*. Oklahoma: WILEY.
- Zimmerman J. The radiation induced increase in 100°C thermoluminescence sensitivity of fired quartz (1971). *Journal Physical*, 4, 3265-3276.

APÉNDICE DE LOS CÁLCULOS DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E) Y DE FACTOR DE FRECUENCIA (s)

La ecuación tipo Arrhenius ($I = \exp(-E/kT)$), se resuelve graficando el logaritmo natural de la intensidad TL ($\ln(I)$), respecto al inverso de la temperatura en grados Kelvin multiplicado con la constante de Boltzmann ($1/Tk$).

El valor de la intersección en el eje y corresponderá a $\ln(I)$, y la pendiente de la recta será igual a $-E/k$. El cálculo de energía de activación finalmente es:

$$E = -m \cdot k \cdot T_m$$

donde: E es la energía de activación (eV), m es la pendiente, k es la constante de Boltzmann (8.6×10^{-5} eV/K), y T_m es la temperatura del máximo de la curva de brillo en Kelvin (K).

Tabla A Datos para obtener la energía de activación a partir de las curvas de brillo del blanqueo térmico parcial de la muestra A de orégano.

Temperatura de blanqueo	Intensidad TL (u.a.)	Temperatura (K)	Ln (I)	1/T(K)
Control (sin calentamiento)	15139.5	323.15	9.625	35.983
	17603	325.15	9.775	35.761
	20413	327.15	9.923	35.54
	23776	328.15	10.076	35.484
	27040	330.15	10.205	35.220
	30241	332.15	10.308	35.007
	34686.5	334.15	10.423	34.798
	39132	335.15	10.547	34.694
	43894.5	337.15	10.652	34.48
	48657	339.15	10.743	34.285
	53916	340.15	10.855	34.184
	59414	342.15	10.955	33.984
	65322.5	344.15	11.037	33.787
	71231	346.15	11.118	33.592
	76403.5	348.15	11.192	33.399
100 °C	30474	353.15	10.324	32.926
	34463	355.15	10.447	32.740
	38734.5	356.15	10.564	32.648
	43006	358.15	10.669	32.466
	48272.125	361.15	10.784	32.196
	53538.25	362.15	10.888	32.107
	58692	363.15	10.980	32.091
	63886.625	365.15	11.064	31.844

	69081.25 73846.125 78611 84960 91849.75 98204.875 104560	367.15 369.15 371.15 372.15 374.15 376.15 378.15	11.143 11.209 11.272 11.349 11.427 11.494 11.557	31.670 31.499 31.329 31.245 31.078 30.912 30.749
150 °C	37829 43576 50751 58007 67685 77363 87760 100024 113844 127664 144342 161020 179217.5 197057.25 214897	372.15 374.15 376.15 377.15 380.15 381.15 383.15 385.15 386.15 389.15 390.15 392.15 394.15 396.15 397.15	10.399 10.682 10.834 10.968 11.122 11.256 11.382 11.513 11.642 11.757 11.879 11.989 12.096 12.191 12.277	31.245 31.078 30.912 30.830 30.587 30.507 30.348 30.190 30.112 29.880 29.803 29.651 29.501 29.352 29.278
200 °C	18993 23099 27162 31958 37446 44267 51109 58381 67466 76551 88998 101780 114398 128756 143114	372.15 374.15 376.15 377.15 380.15 381.15 383.15 385.15 386.15 389.15 390.15 392.15 394.15 396.15 397.15	9.851 10.047 10.209 10.372 10.530 10.697 10.841 10.974 11.119 11.245 11.396 11.530 11.647 11.765 11.871	31.245 31.078 30.912 30.830 30.587 30.507 30.348 30.190 30.112 29.880 29.803 29.651 29.501 29.352 29.278
250 °C	5589 6426 7895.5 9365 11154 13080 15021.5 16963 19973 23642 27353	392.15 394.15 396.15 397.15 399.15 400.15 402.15 404.15 406.15 408.15 409.15	8.628 8.768 8.973 9.144 9.319 9.478 9.617 9.738 9.902 10.070 10.216	29.651 29.501 29.352 29.278 29.131 29.058 28.914 28.771 28.629 28.489 28.419

	31945	411.15	10.371	28.281
	37090	413.15	10.521	28.144
	42235	414.15	10.651	28.076
	47828	416.15	10.775	27.941
300 °C	3146	423.15	8.053	27.479
	3558	425.15	8.176	27.350
	3970	427.15	8.286	27.222
	4679.5	429.15	8.450	27.095
	5389	431.15	8.592	26.969
	6641.5	433.15	8.801	26.844
	7894	434.15	8.973	26.783
	8269	436.15	9.020	26.660
	9577	437.15	9.167	26.599
	11386.5	439.15	9.340	26.478
	13196	441.15	9.487	26.358
	14954	443.15	9.612	26.239
	16712	445.15	9.723	26.121
	19201	446.15	9.862	26.062
	21740	449.15	9.986	25.888

Tabla B Datos para obtener la energía de activación a partir de las curvas de brillo del blanqueo térmico parcial de la muestra B de orégano.

Temperatura de blanqueo	Intensidad TL (u.a.)	Temperatura (K)	Ln (I)	1/T(K)
Control (sin calentamiento)	649.75	323.15	6.475	35.983
	718	325.15	6.576	35.761
	868	327.15	6.766	35.54
	1018	328.15	6.925	35.484
	1204	330.15	7.093	35.220
	1481.125	332.15	7.300	35.007
	1758.25	334.15	7.471	34.798
	2012.625	335.15	7.606	34.694
	2267	337.15	7.726	34.48
	2675	339.15	7.891	34.285
	3134	340.15	8.050	34.184
	3560	342.15	8.177	33.984
	3986	344.15	8.290	33.787
	4379	346.15	8.384	33.592
	4946.5	348.15	8.506	33.399
100 °C	495.625	348.15	6.204	33.399
	551.625	350.15	6.311	33.208
	607.625	352.15	6.408	33.019
	652.8125	353.15	6.480	32.926
	698	355.15	6.548	32.740
	896.6875	356.15	6.797	32.648
	1095.375	358.15	6.998	32.466
	1165	360.15	7.060	32.196

	1364.25	362.15	7.218	32.107
	1531.375	363.15	7.333	32.091
	1684.75	365.15	7.428	31.844
	1806	367.15	7.498	31.670
	2139.625	369.15	7.668	31.499
	2442.625	371.15	7.800	31.329
	2701.125	372.15	7.901	31.245
150 °C	604.5	372.15	6.403	31.245
	707.25	374.15	6.561	31.078
	810	376.15	6.697	30.912
	918.5	377.15	6.822	30.830
	1027	380.15	6.934	30.587
	1186	381.15	7.078	30.507
	1345	383.15	7.204	30.348
	1516	385.15	7.323	30.190
	1776.25	386.15	7.482	30.112
	2025.75	389.15	7.613	29.880
	2275.25	390.15	7.729	29.803
	2514	392.15	7.829	29.651
	2863.5	394.15	7.959	29.501
	3213	396.15	8.080	29.352
	3568.3125	397.15	8.179	29.278
200 °C	1063	392.15	6.968	29.651
	1261.5625	394.15	7.139	29.501
	1460.125	396.15	7.286	29.352
	1625.875	397.15	7.393	29.278
	1791.625	399.15	7.490	29.131
	1936	400.15	7.490	29.058
	2125	402.15	7.661	28.914
	2319.125	404.15	7.748	28.771
	2513.25	406.15	7.829	28.629
	2671.625	408.15	7.890	28.489
	2830	409.15	7.948	28.419
	3010	411.15	8.009	28.281
	3278.8125	413.15	8.094	28.144
	3547.625	414.15	8.173	28.076
	3755.78125	416.15	8.230	27.941
250 °C	555.15625	423.15	6.318	27.479
	613.3125	425.15	6.418	27.350
	663.65625	427.15	6.496	27.222
	714	429.15	6.570	27.095
	850.96875	431.15	6.745	26.969
	967.6875	433.15	6.874	26.844
	1084.40625	434.15	6.988	26.783
	1168.70313	436.15	7.063	26.660
	1253	437.15	7.133	26.599
	1425.10938	439.15	7.261	26.478
	1597.21875	441.15	7.375	26.358

	1727.84375	443.15	7.454	26.239
	1858.46875	445.15	7.527	26.121
	1948.73438	446.15	7.574	26.062
	2039	449.15	7.620	25.888
300 °C	369.5625	448.15	5.910	25.946
	376	450.15	5.929	25.831
	424.375	452.15	6.049	25.716
	472.1875	454.15	6.156	25.603
	520	455.15	6.253	25.547
	621.1875	457.15	6.431	25.435
	703.35938	459.15	6.555	25.324
	785.53125	460.15	6.665	25.269
	823.6875	462.15	6.712	25.160
	861.84375	464.15	6.758	25.052
	875	466.15	6.774	24.944
	993.92188	467.15	6.900	24.891
	1104.79688	469.15	7.006	24.785
	1194.79688	471.15	7.085	24.679
	1271.92188	473.15	7.147	24.575

Tabla C Datos para obtener la energía de activación a partir de las curvas de brillo del blanqueo térmico parcial de la muestra A de pimienta negra.

Temperatura de blanqueo	Intensidad TL (u.a.)	Temperatura (K)	Ln (I)	1/T(K)
Control (sin calentamiento)	191	323.15	5.252	35.983
	245	325.15	5.501	35.761
	319.625	327.15	5.767	35.54
	394.25	328.15	5.976	35.484
	467	330.15	6.146	35.220
	562.6875	332.15	6.332	35.007
	627.9375	334.15	6.442	34.798
	693.1875	335.15	6.541	34.694
	728	337.15	6.590	34.48
	774	339.15	6.651	34.285
	925.1875	340.15	6.829	34.184
	1074.4375	342.15	6.979	33.984
	1223.6875	344.15	7.109	33.787
	1371	346.15	7.223	33.592
	1569.09375	348.15	7.358	33.399
100 °C	403.00781	348.15	5.998	33.399
	470.50391	350.15	6.152	33.208
	538	352.15	6.287	33.019
	648.28125	353.15	6.473	32.926
	758.5625	355.15	6.630	32.740
	846.08594	356.15	6.740	32.648
	933.60938	358.15	6.838	32.466
	999.80469	360.15	6.906	32.196

	1066	362.15	6.971	32.107
	1264.20313	363.15	7.142	32.091
	1452.45313	365.15	7.280	31.844
	1640.70313	367.15	7.402	31.670
	1819	369.15	7.506	31.499
	2022.98438	371.15	7.611	31.329
	2217.90234	372.15	7.703	31.245
150 °C	817	372.15	6.705	31.245
	972.96875	374.15	6.879	31.078
	1128.9375	376.15	7.028	30.912
	1253.46875	377.15	7.133	30.830
	1378	380.15	7.228	30.587
	1543.17188	381.15	7.341	30.507
	1696.51563	383.15	7.436	30.348
	1842.54688	385.15	7.518	30.190
	1969.52344	386.15	7.585	30.112
	2092	389.15	7.645	29.880
	2305.5	390.15	7.742	29.803
	2519	392.15	7.831	29.651
	2787.34375	394.15	7.932	29.501
	3041.5625	396.15	8.019	29.352
	3282.34375	397.15	8.096	29.278
200 °C	879	397.15	6.778	31.245
	1034	399.15	6.941	31.078
	1158.875	400.15	7.054	30.912
	1283.75	402.15	7.156	30.830
	1391	404.15	7.237	30.587
	1587	406.15	7.369	30.507
	1783	408.15	7.486	30.348
	1955.5	409.15	7.578	30.190
	2128	411.15	7.662	30.112
	2347.9375	413.15	7.717	29.880
	2567.875	415.15	7.850	29.803
	2733	416.15	7.913	29.651
	2904.25	418.15	7.973	29.501
	3075.5	420.15	8.031	29.352
	3188.25	422.15	8.067	29.278
250 °C	690.70313	422.15	6.536	27.544
	686	424.15	6.530	27.414
	722	425.15	6.582	27.350
	758	427.15	6.630	27.222
	874.625	429.15	6.773	27.095
	989.50781	431.15	6.896	26.969
	1097.15625	433.15	7.000	26.844
	1196.15625	434.15	7.086	26.783
	1287.46875	436.15	7.160	26.660
	1363.28906	438.15	7.217	26.538
	1436.03125	439.15	7.269	26.478

	1494.01563	441.15	7.309	26.358
	1552	443.15	7.347	26.239
	1666	445.15	7.418	26.121
	1768.25	446.15	7.477	26.062
300 °C	172.3125	423.15	5.147	27.479
	191.625	425.15	5.252	27.350
	206.08594	427.15	5.327	27.222
	220.54688	429.15	5.393	27.095
	232	430.15	5.446	26.969
	258.88281	433.15	5.552	26.844
	278.85938	434.15	5.627	26.783
	294.88281	436.15	5.683	26.660
	304	438.15	5.717	26.599
	316.36914	439.15	5.755	26.478
	328.37695	441.15	5.793	26.358
	340	443.15	5.828	26.239
	387.02441	445.15	5.958	26.121
	434.04883	446.15	6.073	26.062
	468.04883	448.15	6.148	25.946

Tabla D Datos para obtener la energía de activación a partir de las curvas de brillo del blanqueo térmico parcial de la muestra B de pimienta negra.

Temperatura de blanqueo	Intensidad TL (u.a.)	Temperatura (K)	Ln (I)	1/T(K)
Control (sin calentamiento)	631	323.15	6.447	35.983
	718	325.15	6.576	35.761
	868	327.15	6.766	35.54
	1018	328.15	6.925	35.484
	1204	330.15	7.101	35.220
	1475.4375	332.15	7.296	35.007
	1746.875	334.15	7.465	34.798
	2006.9375	335.15	7.603	34.694
	2267	337.15	7.726	34.48
	2675	339.15	7.891	34.285
	3117.5	340.15	8.044	34.184
	3543.5	342.15	8.172	33.984
	3969.5	344.15	8.286	33.787
	4379	346.15	8.384	33.592
	4901.75	348.15	8.497	33.399
	100 °C	2685.8125	372.15	7.895
2929		374.15	7.982	31.078
3176.4375		376.15	8.063	30.912
3404.875		377.15	8.132	30.830
3626		380.15	8.195	30.587
3976.375		381.15	8.288	30.507
4290.6875		383.15	8.364	30.348
4605		385.15	8.434	30.190

	4992	386.15	8.515	30.112
	5370	389.15	8.588	29.880
	5748	390.15	8.656	29.803
	6193.125	392.15	8.731	29.651
	6595.375	394.15	8.794	29.501
	6931.75	396.15	8.843	29.352
	7182.375	397.15	8.879	29.278
150 °C	604.5	372.15	6.403	31.245
	707.25	374.15	6.561	31.078
	810	376.15	6.697	30.912
	918.5	377.15	6.882	30.830
	1027	380.15	6.934	30.587
	1186	381.15	7.078	30.507
	1345	383.15	7.204	30.348
	1516	385.15	7.323	30.190
	1776.25	386.15	7.482	30.112
	2025.75	389.15	7.613	29.880
	2275.25	390.15	7.729	29.803
	2514	392.15	7.829	29.651
	2863.5	394.15	7.959	29.501
	3213	396.15	8.074	29.352
	3568.3125	397.15	8.179	29.278
200 °C	185.78906	372.15	5.220	31.245
	196	374.15	5.278	31.078
	215.5	376.15	5.370	30.912
	235	377.15	5.459	30.830
	267.4375	380.15	5.587	30.587
	299.875	381.15	5.700	30.507
	316.25	383.15	5.755	30.348
	332.625	385.15	5.805	30.190
	339	386.15	5.826	30.112
	346	389.15	5.846	29.880
	353	390.15	5.866	29.803
	406.33594	392.15	6.006	29.651
	459.10938	394.15	6.129	29.501
	511	396.15	6.236	29.352
	560.5	397.15	6.327	29.278
250 °C	553.20313	423.15	6.315	27.479
	609.40625	425.15	6.411	27.350
	661.70313	427.15	6.493	27.222
	714	429.15	6.570	27.095
	840.84375	431.15	6.733	26.969
	954.51953	433.15	6.860	26.844
	1068.19531	434.15	6.973	26.783
	1160.59766	436.15	7.056	26.660
	1253	437.15	7.133	26.599
	1414.73828	439.15	7.254	26.478
	1576.47656	441.15	7.362	26.358

	1707.38281	443.15	7.442	26.239
	1838.28906	445.15	7.516	26.121
	1938.64453	446.15	7.569	26.062
	2039	449.15	7.620	25.888
300 °C	172.3125	423.15	5.147	27.479
	191.625	425.15	5.252	27.350
	206.08594	427.15	5.327	27.222
	220.54688	429.15	5.393	27.095
	232	431.15	5.446	26.969
	258.88281	433.15	5.552	26.844
	278.85938	434.15	5.627	26.783
	294.88281	436.15	5.683	26.660
	304	437.15	5.717	26.599
	316.36914	439.15	5.755	26.478
	328.37695	441.15	5.793	26.358
	340	443.15	5.828	26.239
	387.02441	445.15	5.958	26.121
	434.04883	446.15	6.070	26.062
	468.04883	449.15	6.148	25.888

Tabla E Datos para obtener la energía de activación a partir de las curvas de brillo del decaimiento a temperatura ambiente de la muestra de orégano.

Tiempo de almacenamiento	Intensidad TL (u.a.)	Temperatura (K)	Ln (I)	1/T(K)
0 días	547.49139	334.15	6.305	34.798
	658.33058	335.15	6.489	34.694
	784.74514	337.15	6.665	34.48
	934.7012	339.15	6.840	34.285
	1120.26726	340.15	7.021	34.184
	1337.40535	342.15	7.198	33.984
	1586.99905	344.15	7.369	33.787
	1860.1567	346.15	7.528	33.592
	2166.14314	348.15	7.680	33.399
	2495.0878	350.15	7.822	33.208
	2851.09513	352.15	7.955	33.019
	3230.86563	353.15	8.080	32.926
	3629.45903	355.15	8.196	32.740
	4060.6524	356.15	8.309	32.648
	4524.7341	358.15	8.417	32.466
1 día	1511.01151	372.15	7.320	31.245
	1721.18721	374.15	7.450	31.078
	1952.84572	376.15	7.577	30.912
	2180.56614	377.15	7.687	30.830
	2425.97057	380.15	7.793	30.587
	2698.24344	381.15	7.900	30.507
	2992.98193	383.15	8.003	30.348
	3317.37806	385.15	8.106	30.190

	3672.5472	386.15	8.208	30.112
	4048.68153	389.15	8.306	29.880
	4445.82838	390.15	8.399	29.803
	4856.3986	392.15	8.488	29.651
	5268.58217	394.15	8.569	29.501
	5665.98077	396.15	8.642	29.352
	6075.18794	397.15	8.711	29.278
9 días	444.65181	374.15	6.097	31.078
	518.5877	376.15	6.250	30.912
	593.01151	377.15	6.385	30.830
	676.95382	380.15	6.517	30.587
	774.64627	381.15	6.652	30.507
	877.52025	383.15	6.777	30.348
	999.79779	385.15	6.907	30.190
	1148.54181	386.15	7.046	30.112
	1313.54953	389.15	7.180	29.880
	1504.62922	390.15	7.316	29.803
	1726.05332	392.15	7.453	29.651
	1976.94799	394.15	7.589	29.501
	2227.99155	396.15	7.708	29.352
	2503.16026	397.15	7.825	29.278
	2816.50379	398.15	7.943	29.204
18 días	1404.30332	398.15	7.247	29.204
	1614.36422	400.15	7.386	29.058
	1832.41638	402.15	7.513	28.914
	2071.38112	404.15	7.635	28.771
	2328.5979	406.15	7.753	28.629
	2593.77156	407.15	7.860	28.559
	2859.57576	409.15	7.958	28.419
	3103.94872	411.15	8.040	28.281
	3340.67541	413.15	8.113	28.144
	3584.31556	415.15	8.184	28.008
	3836.17949	416.15	8.252	27.941
	4106.52302	418.15	8.320	27.807
	4389.11218	420.15	8.386	27.675
	4689.33421	421.15	8.386	27.609
	5005.24155	425.15	8.518	27.350
30 días	1378.27171	404.15	7.228	29.651
	1574.35781	406.15	7.361	29.501
	1805.39292	408.15	7.498	29.352
	2067.51224	409.15	7.634	29.278
	2349.86451	411.15	7.762	29.131
	2633.69056	413.15	7.876	29.058
	2909.59062	414.15	7.975	28.914
	3176.90559	416.15	8.036	28.771
	3428.4493	418.15	8.139	29.501
	3659.34848	420.15	8.205	29.352
	3879.03686	422.15	8.263	29.278

	4113.55157	423.15	8.322	27.479
	4364.14831	425.15	8.381	27.350
	4643.97465	427.15	8.443	27.222
	4936.07721	429.15	8.504	27.095
60 días	1599.46824	408.15	7.377	28.489
	1787.50401	409.15	7.488	28.419
	1990.01544	411.15	7.595	28.281
	2202.79618	413.15	7.697	28.144
	2412.38491	414.15	7.788	28.076
	2641.98397	416.15	7.879	27.941
	2899.90632	418.15	7.972	29.501
	3175.27848	420.15	8.063	29.352
	3453.98485	422.15	8.147	29.278
	3710.42534	423.15	8.218	27.479
	3944.61939	425.15	8.280	27.350
	4180.62347	427.15	8.338	27.222
	4413.19588	429.15	8.392	27.095
	4640.34353	430.15	8.442	27.032
	4837.38352	432.15	6.068	26.907
90 días	847.1808	413.15	6.741	28.144
	939.08596	414.15	6.844	28.076
	1032.96955	416.15	6.940	27.941
	1139.97742	418.15	7.038	29.501
	1258.80886	420.15	7.137	29.352
	1385.70804	422.15	7.233	29.278
	1511.51792	423.15	7.320	27.479
	1657.20076	425.15	7.412	27.350
	1821.95382	427.15	7.507	27.222
	2002.17133	429.15	7.601	27.095
	2157.02316	430.15	7.676	27.032
	2312.85766	432.15	7.746	26.907
	2478.30318	434.15	7.815	26.783
	2663.55638	436.15	7.887	26.660
	2860.99024	437.15	7.958	26.599

Tabla F Datos para obtener la energía de activación a partir de las curvas de brillo del decaimiento a temperatura ambiente de la muestra de pimienta negra.

Tiempo de almacenamiento	Intensidad TL (u.a.)	Temperatura (K)	Ln (I)	1/T(K)
0 días	490.26661	323.15	6.194	35.983
	567.84149	325.15	6.341	35.761
	650.5035	327.15	6.477	35.54
	749.74563	328.15	6.619	35.484
	894.00131	330.15	6.795	35.220
	1084.9426	332.15	6.989	35.007
	1331.58698	334.15	7.194	34.798
	1628.03001	335.15	7.395	34.694

	1966.05696	337.15	7.583	34.48
	2349.54691	339.15	7.761	34.285
	2756.12048	340.15	7.921	34.184
	3161.08304	342.15	8.058	33.984
	3594.39962	344.15	8.187	33.787
	4083.29138	346.15	8.314	33.592
	4635.44784	348.15	8.441	33.399
1 día	222.95921	348.15	5.406	33.399
	246.75408	350.15	5.508	33.208
	277.8852	352.15	5.627	33.019
	320.78351	353.15	5.770	32.926
	369.50903	355.15	5.912	32.740
	432.17512	356.15	6.068	32.648
	507.72815	358.15	6.229	32.466
	589.08013	360.15	6.378	32.196
	688.11334	362.15	6.533	32.107
	808.35169	363.15	6.694	32.091
	956.01078	365.15	6.862	31.844
	1121.19784	367.15	7.022	31.670
	1327.14948	369.15	7.190	31.499
	1576.30653	371.15	7.362	31.329
	1845.91638	372.15	7.520	31.245
9 días	723.79385	372.15	6.584	31.245
	847.55871	374.15	6.742	31.078
	1011.38447	376.15	6.919	30.912
	1215.6049	377.15	7.102	30.830
	1433.73893	380.15	7.268	30.587
	1689.12136	381.15	7.431	30.507
	1998.43488	383.15	7.600	30.348
	2359.59878	385.15	7.766	30.190
	2743.76996	386.15	7.917	30.112
	3158.19202	389.15	8.057	29.880
	3599.15545	390.15	8.188	29.803
	4119.09251	392.15	8.323	29.651
	4732.01202	394.15	8.462	29.501
	5442.91856	396.15	8.602	29.352
	6230.02367	397.15	8.737	29.278
18 días	488.49709	372.15	6.191	31.245
	570.96431	374.15	6.347	31.078
	669.51136	376.15	6.506	30.912
	789.96256	377.15	6.671	30.830
	937.95688	380.15	6.843	30.587
	1090.3954	381.15	6.994	30.507
	1262.95979	383.15	7.141	30.348
	1473.41681	385.15	7.295	30.190
	1736.59528	386.15	7.459	30.112
	2029.98587	389.15	7.615	29.880
	2373.28351	390.15	7.772	29.803

	2770.50495	392.15	7.926	29.651
	3253.19347	394.15	8.087	29.501
	3807.78584	396.15	8.244	29.352
	4429.53497	397.15	8.396	29.278
30 días	454.47742	372.15	6.119	31.245
	520.61976	374.15	6.255	31.078
	609.00015	376.15	6.411	30.912
	727.54254	377.15	6.589	30.830
	879.19041	380.15	6.779	30.587
	1061.95717	381.15	6.967	30.507
	1259.67104	383.15	7.138	30.348
	1485.6588	385.15	7.303	30.190
	1747.65997	386.15	7.466	30.112
	2053.875	389.15	7.627	29.880
	2392.28569	390.15	7.779	29.803
	2744.88024	392.15	7.917	29.651
	3139.38826	394.15	8.051	29.501
	3588.75117	396.15	8.185	29.352
	4091.54749	397.15	8.3166	29.278
60 días	2481.89277	392.15	7.816	29.651
	2864.95921	394.15	7.960	29.501
	3342.01807	396.15	8.114	29.352
	3900.87646	397.15	8.268	29.278
	4522.06177	399.15	8.416	29.131
	5170.11538	400.15	8.550	29.058
	5860.75321	402.15	8.676	28.914
	6567.05551	404.15	8.789	28.771
	7278.51486	406.15	8.892	28.629
	7974.01369	408.15	8.983	28.489
	8620.00685	409.15	9.061	28.419
	9228.9847	411.15	9.130	28.281
	9768.18429	413.15	9.186	28.144
	10228.20294	414.15	9.232	28.076
	10570.24548	416.15	9.265	27.941
90 días	404.794	397.15	6.003	31.245
	479.07517	399.15	6.171	31.078
	562.7465	400.15	6.332	30.912
	639.88403	402.15	6.461	30.830
	726.12427	404.15	6.587	30.587
	829.0995	406.15	6.720	30.507
	949.05478	408.15	6.855	30.348
	1092.12179	409.15	6.995	30.190
	1250.27346	411.15	7.131	30.112
	1416.71416	413.15	7.256	29.880
	1569.191	415.15	7.358	29.803
	1719.63957	416.15	7.449	29.651
	1880.62136	418.15	7.539	29.501
	2047.49636	420.15	7.624	29.352

	2238.12019	422.15	7.713	29.278
--	------------	--------	-------	--------

El factor de frecuencia (s^{-1}) se interpreta como el número de veces por segundo que un electrón interactúa con la red para que escape de su trampa, este factor se despeja de la ecuación cinética de primer orden:

$$\frac{\beta E}{kT^2 m} = s * e\left(-\frac{E}{kTm}\right)$$

en donde, β es la velocidad de calentamiento del equipo TL (K/s), E es la energía de activación (eV), k es la constante de Boltzmann (8.6×10^{-5} eV/K), y Tm es la temperatura del máximo de la curva de brillo en grados Kelvin (K).