

Estructuras de madera de colmenas irradiadas para preservación. Estudio y evaluación a través de la Espectroscopía de Resonancia de Espín electrónico

Mónica G. Huarte¹, Cecilia Magnavaca², Emilio Rubín de Celis¹.

¹ Cát. Física. Fac. Farmacia y Bioquímica, UBA. ² Lab. de Efluentes y Productos
Irradiados.

Centro Atómico Ezeiza. CNEA.

CABA, Argentina

47831696

monicahuarte@hotmail.com

Resumen

La irradiación es ampliamente utilizada para esterilización, desinfección y preservación de productos entre ellos los alimenticios. Argentina uno de los primeros exportadores de miel mundial, la utiliza para proteger estructuras de madera de colmenas (EMC) evitando la aplicación de acaricidas químicos entre sus ciclos de uso. Evaluar, mediante una metodología confiable, si estos materiales han sido o no irradiados es importante. La radiación ionizante aplicada a materiales puede detectarse debido a la generación de radicales libres (RL) identificables mediante Espectroscopía de Resonancia de Espín Electrónico (ESR). La celulosa en la madera, está asociada a la presencia de RL que permanecerían atrapados en su estructura. Nuestro objetivo consistió en evaluar la ESR como metodología para detectar la presencia o ausencia de irradiación en EMC en diferentes condiciones a través del tiempo. EMC nueva (MN) y reciclada (MR) fueron irradiadas con 0-10-15 y 20 kGy. Sus astillas fueron medidas usando un espectrómetro Bruker ECS-106 de banda X. Las muestras no irradiadas (MNOI) mostraron una señal nativa. Los resultados en las muestras irradiadas (MI) señalaron: 1. Incremento en la altura de la señal nativa (h_0), proporcional a la dosis; 2. Aparición de dos picos “satélites” a ambos lados de la señal nativa exclusivamente en las MI, que persistieron más de un año; 3. Diferencia en las cinéticas de decaimiento de h_0 para MN y MR ($t_{1/2}$: 1-5 y 5-20 días respectivamente); 4. La relación h_0 /dosis/m fue mayor para MR que para MN. Éstos resultados indican que la ESR sería muy útil para evaluar de manera concluyente la presencia o ausencia de irradiación diferenciando distintos tipos de madera procesada en el tiempo. Esta metodología permitiría analizar otras estructuras de madera.

Palabras clave: irradiación, espectroscopía de resonancia de Espín electrónico, madera, radicales libres

1. Introducción

El tratamiento mediante radiaciones ionizantes es una herramienta altamente confiable ⁽¹⁾. Se utiliza para esterilización, desinfección o preservación de productos. Este tratamiento reduce las pérdidas de alimentos, mejora sus cualidades higiénicas no presentando problemas de toxicidad a diferencia de otros tratamientos ⁽²⁾. La industria apícola argentina, una de las primeras exportadoras mundiales de miel, utilizó la irradiación con Cobalto 60 de ceras y colmenas para combatir exitosamente la Loque americana ⁽³⁾. Luego, este tratamiento fue generalizado entre ciclos de uso para colmenas como profilaxis en el control integrado de plagas, evitando el uso de pesticidas limitados por normas internacionales. Teniendo en cuenta las exigencias sanitarias de la Unión Europea ⁽⁴⁾, sobre calidad y seguridad alimentaria y, las normas elaboradas para la aceptación de productos en la Comunidad, ha surgido la necesidad de controlarlas a través de diversas metodologías. Dentro de éstas, la ESR es una de las más utilizadas ⁽⁵⁾. Es sabido, que uno de los efectos físicos-químicos de la radiación sobre la materia es la formación de radicales libres ^{(6), (7)} (RL), y éstos pueden ser identificados a través de ESR. En Europa, primer importador mundial de miel, esta metodología de seguimiento está tipificada ^{(4), (7)} y es ampliamente utilizada para alimentos que contiene este tipo de sustancias. Así materiales como hueso, azúcar y celulosa irradiados pueden ser detectados y cuantificados por ESR ^{(4), (8)}. Así, en madera, la matriz de la celulosa luego de la irradiación, se convierte en un reservorio de radicales libres que permiten su estudio a través de dicha metodología ^{(7), (9)}.

1.1 Objetivo

El objetivo de este trabajo consistió en evaluar a la ESR como metodología para detectar la presencia o ausencia de irradiación en estructuras de madera de colmenas (EMC), sometidas a tratamientos previos de irradiación, en diferentes condiciones a través del tiempo.

2. Materiales y Métodos

Estructuras de madera de colmena, nuevas (MN) y recicladas (MR), fueron tratadas con radiación gamma (Co^{60}) con dosis 0, 10, 15 y 20 KGy en presencia de dosímetros químicos para dicho control. Luego, astillas de madera fueron cargadas en tubos de cuarzo e introducidos en la cavidad de espectrómetro banda X Bruker ECS-106, obteniéndose así sus respectivos espectros de ESR provenientes de las muestras. Los parámetros instrumentales fueron: centro de campo 3445 G, ancho de barrido 1000 G, potencia de la microonda 5.04 mW, frecuencia de la microonda: 9.68 GHz, frecuencia de modulación 50 KHz, ganancia: $2,00 \times 10^4$, número de escanes: 40. Los espectros fueron grabados a 20°C.

3. Resultados y Discusión

El análisis de los resultados provenientes de los espectros obtenidos permitieron estudiar los siguientes puntos:

3.1-*Caracterización de la señal espectral*

3.1.1 Las muestras de madera no irradiadas presentan una señal nativa de baja intensidad la cual aparece aumentada en las muestras irradiadas (Fig. 1a y b).

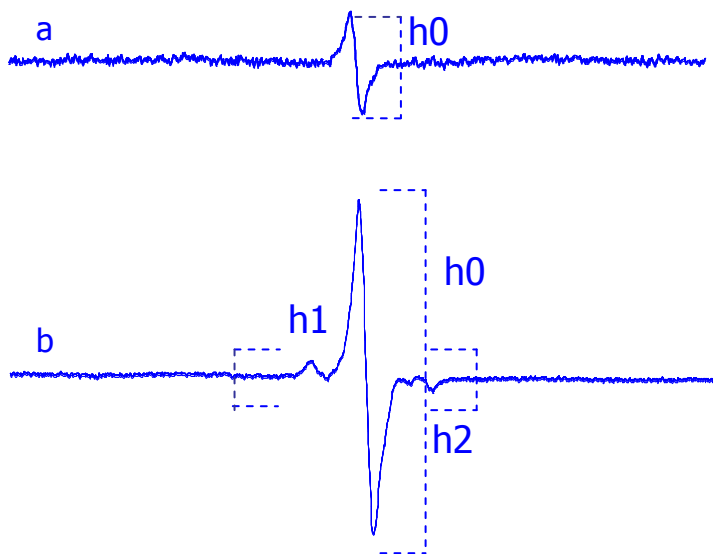


Figura 1: Espectros de estructura de madera no irradiada(a) e irradiada(b)

La intensidad de las señales es medida a través de la altura “pico a pico” (h_0) correspondiente a la primera derivada del espectro y fue expresada por unidad de masa (h_0/m).

3.1.2 Los espectros de las muestras irradiadas (Fig. 1b) presentan además de la señal original, dos picos “satélites” a ambos lados de la señal nativa que aparecen exclusivamente en este tipo de muestras (donde se señala como h_1 y h_2 a las alturas de los picos satélites izquierdo y derecho respectivamente). La aparición de dichos picos está relacionada con los efectos de la irradiación sobre ambos tipos de estructuras de madera analizadas (MN y MR).

3.2 *Relación entre señal y dosis aplicada*

Se observó una relación entre la dosis aplicada y la intensidad de la señal obtenida

3.2.1 Con respecto a la altura del pico central (h_0), aumentó linealmente con el incremento de la dosis en ambas tipos de madera: MN y MR (Figs. 2 y 3).

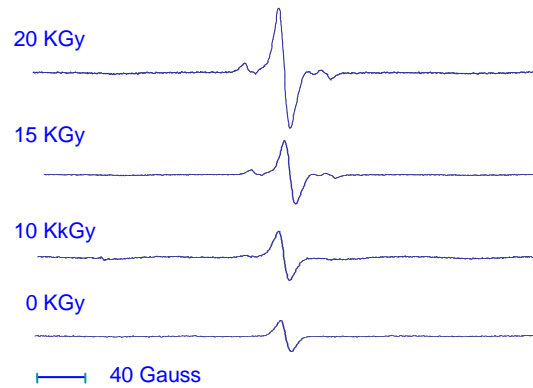


Figura 2: espectros de MN. Variación de la altura espectral del pico central (h_0) con la dosis de irradiación aplicada, presentan igual perfil los espectros de MR

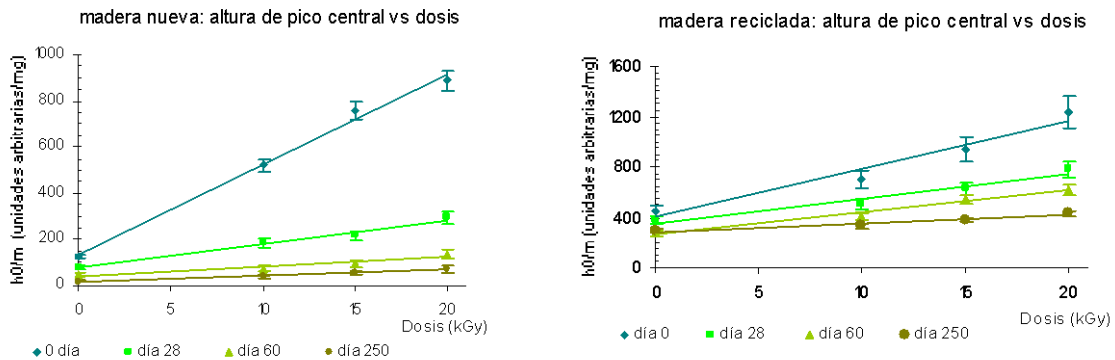


Figura 3: Efecto de la dosis de irradiación sobre la intensidad de la señal principal. Esta fue medida como h_0/m a diferentes tiempos: 0, 28, 60 y 250 días después de la irradiación. Izquierda en MN; derecha en MR. Hay relación lineal entre ambas.

2.2 Con respecto a los picos satélites 1 y 2, su alturas por unidad de masa (h_1/m y h_2/m) mostraron un aumento con el incremento de la dosis, pero la relación no fue lineal como en el caso del pico central para ambos tipos de maderas. Los perfiles fueron similares para los dos picos satélites y para ambas maderas, ver la relación de altura del pico 1 y dosis de MN en Fig. 4.

madera nueva: altura de pico 1 vs dosis

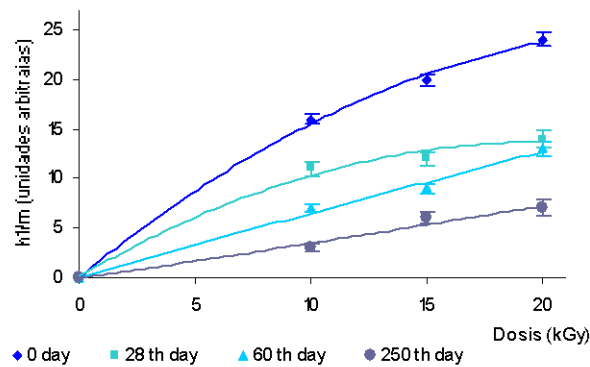


Figura 4: Efecto de la dosis sobre la intensidad de la señal satélite (h1/m), a 0, 28, 60 y 250 días post irradiación en MN.

3.3. Cinética de las señales de MN y MR

Se estudió la cinética de decaimiento de las señales h0/m y h1/m a través del tiempo para ambos tipos de madera

3.3.1 Para la señal central, el aumento de la señal nativa en las muestras irradiadas permaneció un prolongado periodo: más de 360 días (Fig 5 a y b).

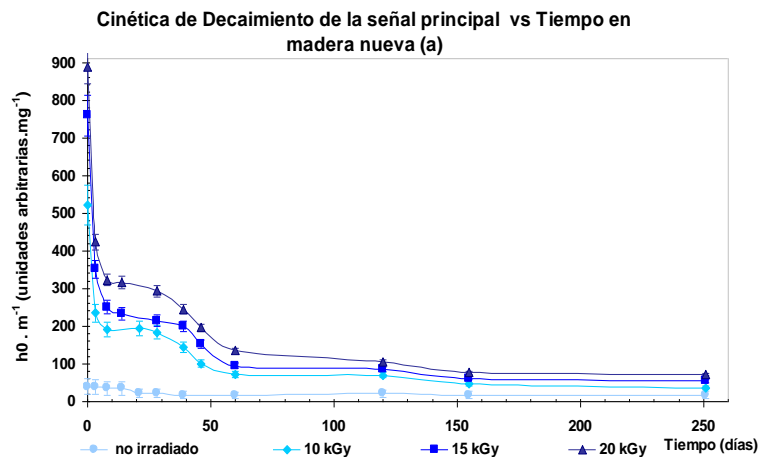


Figura 5(a): Cinética de la señal principal (h0/m) con diferentes dosis de irradiación, para MN: Se muestra el decaimiento de la altura de la señal desde tiempo 0 a 250 días después de ser irradiadas, para las distintas dosis de irradiación: 0, 10, 15 y 20 kGy

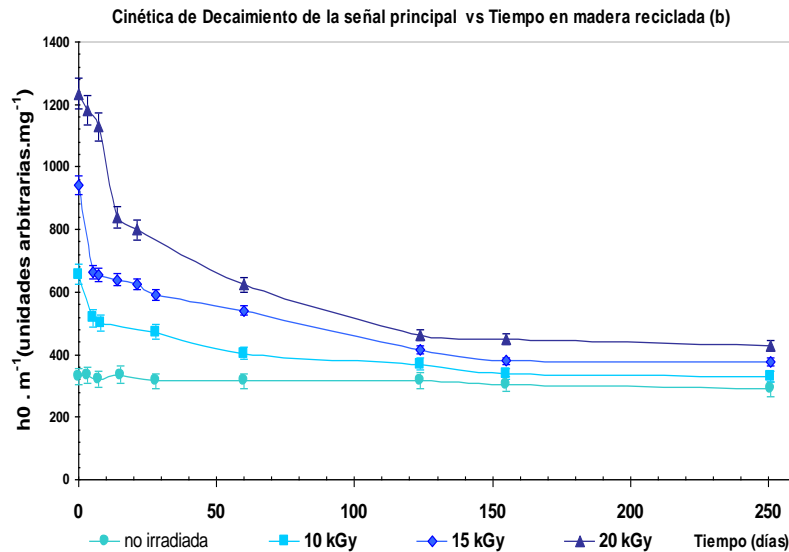


Figura 5(b): Cinética de la señal principal (h_0/m) con diferentes dosis de irradiación, para MR: Se muestra el decaimiento de la altura de la señal con el tiempo en las mismas condiciones que para la estructura de MN

3.3.2. Se observó para ambos tipos de estructuras (MN y MR) un incremento del tiempo de vida media con el aumento de la dosis de irradiación aplicada.

3.3.3. La cinética de decaimiento presentó diferente comportamiento en cada caso (ver tabla 1).

Tabla 1: Dosis de irradiación y tiempo de vida medio de decaimiento de h_0 para MN y MR

Dosis de irradiación (kGy)	$t_{1/2}$ MN (días)	$T_{1/2}$ MR (días)
10	1	4
15	4	6
20	5	17

El $t_{1/2}$ se incrementó con la dosis en ambos tipos de madera, siendo el $t_{1/2}$ de MR mayor que el de MN.

3.3.4. Con respecto a las señales satélites (h_1/m), para ambos maderas, permanecieron por más de 200 días (Fig. 6 y 7), se observó un perfil de decaimiento diferente para MR con respecto a MN, mostrando un rápido decaimiento inicial seguido por un decaimiento lento después del 5° día.

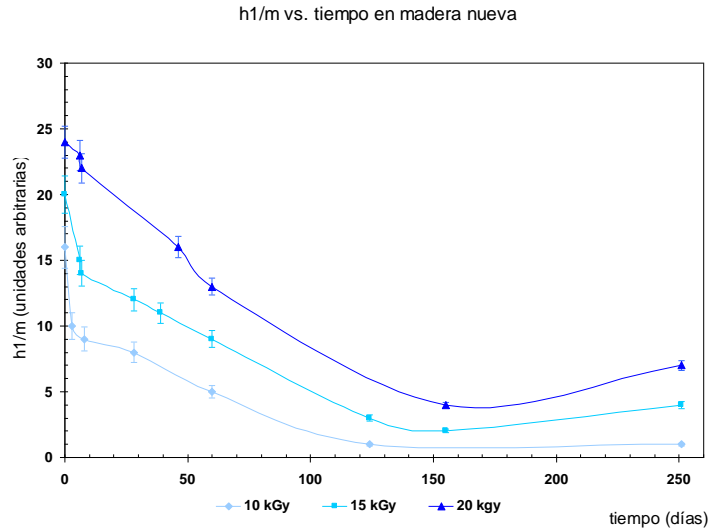


Figura 6: Cinética de decaimiento de la señal satélite 1 con diferentes dosis de irradiación para MN. Se muestra la altura de la señal (h1/m) con irradiaciones de 0, 10, 15 y 20 kGy desde 0 a 250 días después de irradiadas.

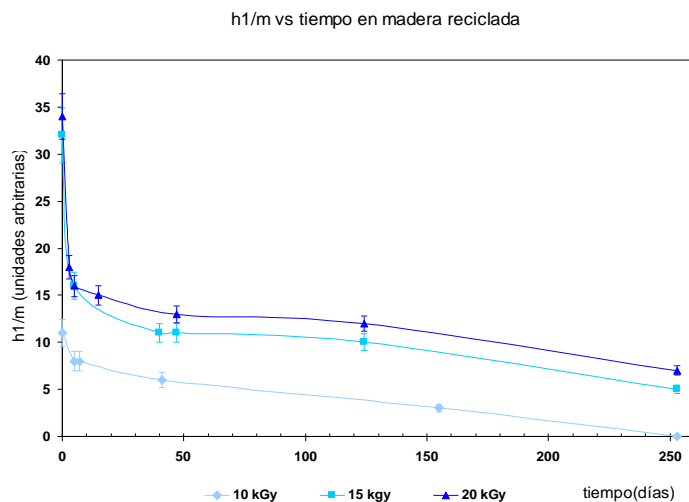


Figura 7: Cinética de decaimiento de la señal satélite 1 con diferentes dosis de irradiación para MR. Se muestra la altura de la señal (h1/m) con irradiaciones de 0, 10, 15 y 20 kGy desde 0 a 250 días después de irradiadas. Nótese la diferencia de perfil con respecto a MN.

3.4. Sensibilidad de detección

Con la finalidad de analizar la sensibilidad de detección instrumental, se evaluó la relación de altura del pico central por unidad de dosis y de masa ($h_0/\text{dosis/m}$) en función del tiempo.

Los resultados indican (Fig. 8) que dicha relación fue más alta para MR que para MN indicando mayor sensibilidad de detección en MR mientras que dicha relación para los satélites fue equivalente en ambas (Fig.9).

El incremento de sensibilidad para MR podría ser debido a alteraciones en la estructura de la celulosa. Esto podría ser causado por las condiciones de irradiación solar, temperatura y humedad previas a la irradiación. Este hecho podría ser responsable de la producción de un alto nivel de generadores de radicales libres en MR en comparación con MN.

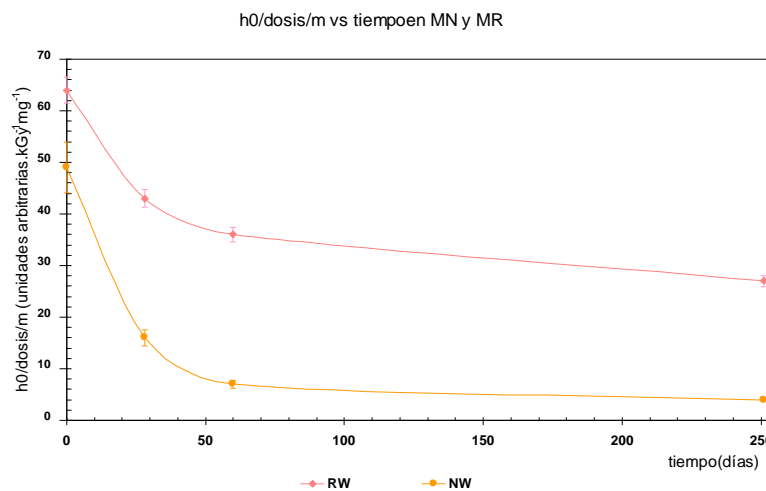


Figura 8: Relación entre $h_0/\text{dosis/m}$ y tiempo en MN y MR. En ambos casos hay una etapa inicial de rápido decaimiento seguido por otra etapa de estabilidad de 60 a 250 días. Dicha relación es más alta para MR.

h1/Dosis/m vs tiempo en MN y MR

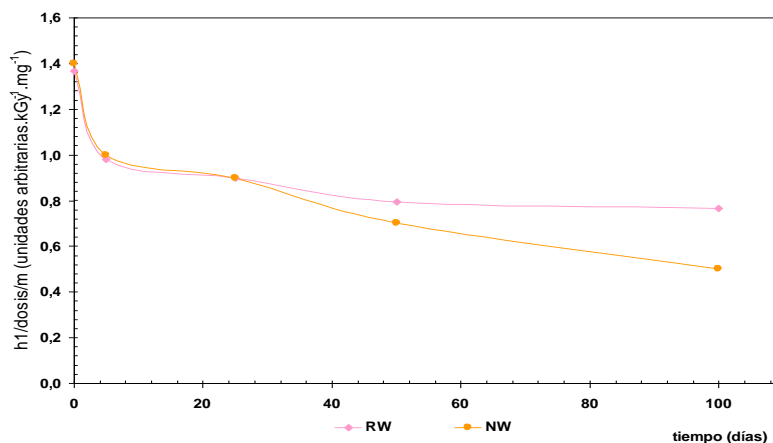


Figura 9: Relación entre h1/dosis/m y tiempo en MN y MR. En ambos casos hay un decaimiento similar en la etapa inicial a diferencia del decaimiento observado para h0, seguido de una etapa de estabilidad para MR mientras que para MN muestra un suave decaimiento a partir del día 24. Después de dicho día hay una diferencia en la sensibilidad, siendo mayor para MR en comparación con MN

4. Conclusiones

El estudio espectral permitió caracterizar el material irradiado y diferenciarlo del no irradiado. Primeramente, la madera mostró la presencia de una señal de radicales libres nativos, detectable de baja intensidad pero de alta estabilidad a temperatura ambiente. La irradiación produjo un aumento de la intensidad de la señal original a la par que evidenció la presencia de nuevos radicales resultado incuestionable del proceso de irradiación recibido. La ESR permitió identificar el tratamiento previo de irradiación de madera por más de 360 días posteriores a la irradiación diferenciándolos de acuerdo con la dosis aplicada. Se observaron diferencias espectrales entre MN y MR con respecto a sus cinéticas de decaimiento y sensibilidad. Estos resultados sugieren que la espectroscopía ESR puede ser útil para detectar diferentes tipos de madera irradiada a lo largo del tiempo. Este análisis podría ser útil para evaluar diferentes condiciones de almacenamiento y analizar otros tipos de madera.

5. Referencias

1. K. M. Morehouse and M.F Desrosiers.” Electron Spin Resonance Investigations of Gamma-Irradiated Shrimp Shell”. Appl. Radiat. Isot. 44 (1/2), 429-432. 1993.
2. Organización Mundial de la Salud (OMS).” La irradiación de los alimentos, una técnica para conservar y preservar la inocuidad de los alimentos”. Ginebra. Marzo 1989.

3. E. Escobar.” Irradiación de alimentos: una solución para producir alimentos inocuos y reducir las enfermedades producidas por alimentos”. Ingeniería Alimentaria. 55, 136-144. Febrero 2005.
4. CEN: European Committee for Standardization. EN Protocol 1787. “Detection of irradiated food containing cellulose: analysis by electron paramagnetic resonance” Mayo 2000.
5. H. Delincée. “Detection of food treated with ionizing radiation”. Trends in Food Science and Technology 9, 73-82. Setiembre 1998.
6. M. Polat and M. Korkmaz “The ESR spectroscopic features and kinetics of the radiation-induced free radicals in maize”. Food Research International. 37, 293-300. Julio 2004.
7. M. F. Desrosiers “Current status of the EPR Method to detect irradiated food”. Appl. Radiat. Isot. 47(11/12), 1621-1628. Diciembre 1996.
8. J. Raffi, H. Stevenson, M. Kent, J. Thierry and J. Belliardo. “European intercomparison on electron spin resonance identification of irradiated foodstuffs”. Int. J. Food Sci. Technol. 27, 111-124. Noviembre 1992
9. M. Polat and M. Korkmaz.” Kinetics of the Mn²⁺ ion and the free radical observed in γ -irradiated soybean (Glycine max L.)”. Food Research International. 36 (9-10), 1073-1080. Setiembre 2003.