

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**Aplicación de la espectroscopía láser de
ruptura (LIBS) a la clasificación y análisis
de alimentos (Laser-induced breakdown
spectroscopy applied to food analysis and
classification)**

Para acceder al Título de

***Graduado en
Ingeniería de Tecnologías de Telecomunicación***

Autor: Marta Calvo Galván

Julio - 2016

GRADUADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS DE TELECOMUNICACIÓN

CALIFICACIÓN DEL TRABAJO FIN DE GRADO

Realizado por: Marta Calvo Galván

Director del TFG: Adolfo Cobo García

**Título: “Aplicación de la espectroscopía láser de ruptura (LIBS) a la
clasificación y análisis de alimentos”**

**Title: “Laser-induced breakdown spectroscopy applied to food
analysis and classification “**

Presentado a examen el día: 14 de Julio de 2016

para acceder al Título de

GRADUADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS DE TELECOMUNICACIÓN

Composición del Tribunal:

Presidente (Apellidos, Nombre): López Higuera, José Miguel

Secretario (Apellidos, Nombre): Conde Portilla, Olga M^a

Vocal (Apellidos, Nombre): Cobo García, Adolfo

Este Tribunal ha resuelto otorgar la calificación de:

Fdo.: El Presidente

Fdo.: El Secretario

Fdo.: El Vocal

Fdo.: El Director del TFG
(sólo si es distinto del Secretario)

Vº Bº del Subdirector

Trabajo Fin de Grado Nº
(a asignar por Secretaría)

Trabajo realizado parcialmente con los medios aportados por el proyecto “OFS4” (TEC2013-47264-C2-1-R)

Palabras clave

- LIBS
- Espectroscopia láser
- Análisis de espectros
- Fotónica
- Patata
- Magnesio
- Plasma
- Suelo
- Calcio
- Déficit
- Nutrientes
- Matlab
- Contenido
- pH
- Background

Agradecimientos

En primer lugar, a mis abuelos y, especialmente a mi abuela Sara. Sé que estaría muy orgullosa si me viera defender este proyecto, porque lo estaría también viéndome en cualquier otra situación.

A mis padres, porque sin ellos no estaría aquí. Gracias por todas las oportunidades que me habéis dado, en la carrera y en la vida.

A mis amigas, las “quicas telecas” y las de fuera. En especial a Marina, por ser mi compañera de prácticas por excelencia, y a Lucía, por su compañía dentro y fuera de la universidad en este último año.

Al departamento de fotónica de la universidad, por su donación de patatas, y a Marina Martínez por su ayuda en el laboratorio.

Por último, a Adolfo, el pilar más importante de este proyecto. Por su tiempo, por su interés, por su disposición, por su optimismo, por su ayuda, por sus consejos y, sobretodo, por sus ganas.

Índice general

1.	Palabras clave	2
2.	Agradecimientos	3
3.	Índice general	4
4.	Índice de figuras	6
5.	Introducción	8
	5.1. Contexto	8
	5.2. Motivación	9
	5.3. Objetivos	9
	5.4. Estructura del proyecto	10
6.	Estado del arte	11
7.	Capítulo I: Planteamiento del Problema	14
	7.1. Déficit de magnesio en el suelo	14
	7.2. Enfoque del proyecto	16
8.	Capítulo II: Implementación	17
9.	Capítulo III: Matlab	20
10.	Capítulo IV: Medidas	24
	10.1. Configuración experimental	24
	10.2. Medidas definitivas	27

11.	Capítulo V: Resultados	29
	11.1. Comparación piel, carne y solanina	29
	11.2. Variedades de patata	32
12.	Conclusiones y líneas futuras	35
	12.1. Conclusiones de medidas	35
	12.2. Conclusiones generales y líneas futuras	36
13.	Anexos y apéndices	38
	13.1. Equivalencia CIC	38
	13.2. Solanina	38
14.	Referencias	39

Índice de figuras

- 0.1. Artículos publicados sobre LIBS
- 0.2. Hoja de cálculo para la identificación de elementos
- 1.1. Contenido de potasio en ppm en función de la textura del suelo
- 1.2. Contenido de magnesio en ppm en función de la textura del suelo
- 1.3. Distribución del suelo en España según los índices de pH
- 2.1. Esquema del montaje LIBS empleado
- 3.1. Diferencias *background* en espectro de 240 a 520 nm
- 3.2. Recta de regresión y píxeles elegidos en espectro
- 3.3. Gráfica del promedio de ratios en función de la posición en la muestra
- 3.4. Gráfica con la intensidad total integrada en función de la posición en la muestra
- 4.1. Calibración del espectrómetro
- 4.2. Fotografía de la muestra tras varios disparos
- 4.3. Muestra de patata y fibra óptica en el montaje
- 5.1. Espectros en piel (arriba) y carne (abajo) de la patata de León en ventana pequeña
- 5.2. Espectros en piel (arriba) y carne (abajo) de la patata de León en ventana grande
- 5.2. Espectros en piel (arriba) y carne (abajo) de la patata con solanina en ventana grande

- 5.4. Ratios de magnesio-calcio en función de la posición para patata oscura de Canarias
- 5.5. Ratio Ca/Mg en función de la posición, desde casi la piel, en patata de Canarias clara
- 5.5. Ratio Ca/Mg en función de la posición, desde casi la piel, en patata de Canarias clara
- 6.1. Ratio Ca/Mg para los distintos tipos de patata
- 7.1. Patata con solanina

Introducción

5.1. Contexto:

La realización de este proyecto se ha basado en la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser, designado habitualmente como LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy). Se emplea para el análisis rápido de elementos en muestras que se encuentren en estado sólido, líquido o gaseoso.

Históricamente, la espectroscopia hacía referencia al uso de la luz visible dispersada a través de un prisma de acuerdo a su longitud de onda. Así fue empleada por Isaac Newton como parte de sus experimentos ópticos en 1666, cuando construyó un instrumento que inducía la dispersión del rayo de luz en un espectro de colores continuo. Este primer análisis de la luz fue el comienzo de la ciencia de la espectroscopia.

Actualmente es una técnica que utiliza la interacción de una muestra con componentes de diferentes frecuencias del espectro electromagnético para realizar un análisis de la composición de la materia. Este análisis se basa en la emisión atómica que se recoge, a través de fibra óptica, del plasma producido por la muestra en su interacción con la luz.

A pesar de su simple operación y versatilidad, LIBS continua en estudio y desarrollo.

Para entender la técnica y el proceso llevado a cabo para la realización del proyecto, es necesario conocer el proceso de formación del plasma.

El plasma es el cuarto estado de agregación de la materia, que podríamos ubicar entre el gaseoso y el fluido. En este estado, las partículas están cargadas eléctricamente y no poseen equilibrio electromagnético. Se forma como respuesta a la interacción de un pulso corto de láser con la suficiente densidad de energía. Cabe destacar que se puede lograr tanto en muestras sólidas, como líquidas o gaseosas.

Se distinguen tres etapas principales en su formación:

- Ruptura de enlaces e inicio del plasma: se rompen los enlaces entre las moléculas del material y se crea el plasma.
- Expansión: Momento óptimo de captura del espectro para observar los picos de los distintos elementos en ciertas longitudes de onda.
- Enfriamiento: En esta última, capturable fijando un mayor retraso entre el disparo del láser y la captura del espectro, aparecen unas emisiones más "difusas" correspondientes a emisiones moleculares.

5.2. Motivación:

La motivación general para la realización del proyecto se ha basado en el interés por la fotónica, despertado por la asignatura “Comunicaciones Ópticas”: Un primer contacto con la luz, concebida como un recurso fundamental para las comunicaciones, que nos ha permitido interiorizar conceptos hasta el momento abstractos. A pesar de ser actualmente la base de la transmisión de información en las redes por cable, en mi opinión un aspecto clave para cualquier ingeniero de telecomunicación, es un tema apenas profundizado en el grado. Es este estudio de las características de la luz, y su comportamiento en las diferentes longitudes de onda, el que genera el interés por descubrir aún más posibilidades de la luz y profundizar en un tema prácticamente nuevo hasta el momento. Concibo, por tanto, este proyecto más como una ampliación a los conocimientos del grado que como una profundización de los mismos.

La posibilidad de determinar la composición de un material en función de la respuesta a su interacción con la luz y la oportunidad de realizar medidas en un laboratorio dotado con equipos potentes y actuales, determina la elección del tema entorno al que gira este proyecto.

Por otro lado, y para abordar una aplicación específica, una noticia sobre el déficit de magnesio en el suelo español y su repercusión directa en la salud de la población [2], fue elegida como punto de partida en la investigación sobre el tema.

5.3. Objetivos:

El objetivo principal de este proyecto es la ampliación de conocimientos de fotónica y, más concretamente, de la técnica LIBS para determinar la composición de la materia orgánica. A través del estudio de los espectros recogidos de la interacción del haz de láser con la patata, se pretende analizar el contenido de magnesio de la misma.

Por otra parte, el desarrollo de los conocimientos de la herramienta Matlab para llegar hasta las conclusiones del proyecto y enfocarlos más hacia el área de las telecomunicaciones.

- Se desea implementar un algoritmo que logre la máxima eliminación posible del ruido de fondo, o *background*. De esta forma se pretende que las intensidades de los picos de elementos que aparecen en los espectros (eje Y), se midan en relación a un *background* fijo y no al punto cero del eje. Así, obtendremos unos valores de intensidad más fiables e independientes de la fluctuación del plasma, que en ocasiones genera niveles altos de ruido en ciertas partes del espectro.

5.4. Estructura del proyecto:

Después de hacer una breve visión general del estado del arte de la técnica LIBS y su aplicación en la identificación de nutrientes, esta memoria se divide en los siguientes capítulos:

- **Capítulo I: Planteamiento del problema:**
En este capítulo se plantean y explican tanto la base de la aplicación del proyecto: el déficit de magnesio en los suelos de España, como el proceso seguido para el desarrollo de este proyecto.
- **Capítulo II: Implementación:**
Breve explicación del montaje usado para el análisis, especificando las características de los equipos empleados. Se incluye además un esquema del montaje.
- **Capítulo III: Matlab:**
Trabajo desarrollado en la herramienta Matlab. Implementación de una función para quitar el *background* y obtener una intensidad de pico que no dependa de éste. Así lograr una comparación de ratios más real.
- **Capítulo IV: Medidas:**
Se explican tanto las primeras medidas, que supusieron una búsqueda de las condiciones experimentales óptimas, como las medidas definitivas, que sirvieron para catalogar los espectros y llegar a las conclusiones finales.
- **Capítulo V: Resultados:**
Se exponen en este capítulo los resultados de las medidas definitivas tras el análisis de los espectros con la herramienta Matlab. Estos se presentan de forma objetiva, sin entrar en las conclusiones que pudieran derivarse de su interpretación.
- **Conclusiones:**
Por un lado, se enuncian las conclusiones finales, no sólo de las medidas en particular, sino también del proyecto en general. Además, se enuncian las posibles líneas futuras de trabajo a partir de este proyecto.

Estado del arte

A pesar de que la técnica LIBS es relativamente reciente, con el desarrollo de la tecnología, y más concretamente los láseres, la publicación de artículos y patentes ha tenido un fuerte aumento en los últimos años.

La técnica LIBS fue empleada por primera vez en 1963. Sin embargo, no fue hasta 1980 cuando, gracias a los láseres confiables en particular y al desarrollo instrumental en general, se produjo un aumento considerable de estudios teóricos y diagnósticos LIBS. Podemos observar este crecimiento en la Figura 0.1. [1].

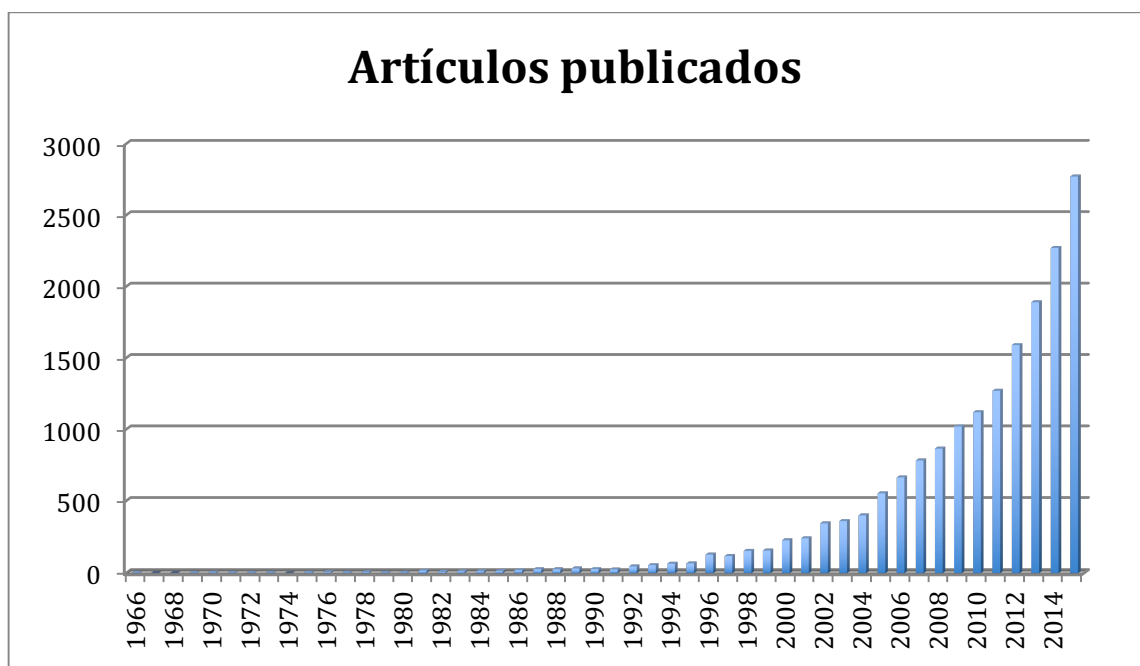


Figura 0.1.: Artículos publicados sobre LIBS

Actualmente encontramos muchas aplicaciones de la espectroscopia de plasma inducido por láser gracias a su capacidad de análisis rápido, in situ y multielemental de cualquier tipo de muestra. Algunos ejemplos se detallan a continuación:

- **Arqueología:** Determinar la composición de un mineral, una roca o un fósil, en ocasiones supone laboriosos trabajos de laboratorio que abarcan largos períodos de tiempo para que la muestra reaccione a determinados compuestos. Gracias a LIBS, se puede determinar la composición del material y aproximar la cantidad de cada componente en un corto período de tiempo. De esta forma se puede incluso estimar la fecha de la muestra o el proceso óptimo de restauración.

- Pintura: De la misma forma, gracias a LIBS se puede aclarar la autenticidad de una determinada obra, en función de si los pigmentos empleados datan de la época.
- Medicina: LIBS también ha sido ampliamente utilizado en el campo de la medicina en aplicaciones como el análisis de tejidos para determinar la presencia de tumores, la detección de anomalías en la vena aorta [3] o el estudio de la composición de la córnea de un ojo de bovino [4].
- Soldadura: monitorización y control del proceso de soldadura para evitar, en la medida de lo posible y en las aplicaciones que se pueda, estos costosos procedimientos de certificación de calidad a posteriori [5].

Más relacionado con este proyecto, se han publicado en los últimos años artículos sobre el estudio de la composición de muestras orgánicas mediante la técnica LIBS. Se destaca a continuación la investigación llevada a cabo de los más relevantes:

- Determinación de elementos nutritivos en hojas de naranja [6].
- Detección rápida de metales pesados en frutas [7].
- Caracterización del plasma inducido en carne de patatas [8].
- Caracterización de los componentes principales en tejidos de papa [9].
- Medidas comparativas de elementos minerales en leche en polvo mediante LIBS y espectroscopia de emisión atómica en plasma inducido [10].
- Evaluación de la concentración de elementos menores en patatas usando LIBS [11].
- Investigación de plasmas producidos por ablación láser usando pulsos simples y dobles en el análisis de comida. Demostrado con pruebas en piel de patatas [12].
- Aplicaciones biológicas del análisis de trazas de elementos mediante la técnica LIBS [13].
- Análisis de trazas de elementos en vegetales frescos usando LIBS ultravioleta con pulsos de nanosegundos [14].
- Trazado de acumulación principal de magnesio y cobre en tejidos de plantas mediante LIBS y espectroscopia inductiva de ablación láser en masa de plasma [15].

Gracias a estos artículos se ha creado una hoja de cálculo en Excel en donde se recogen todas las longitudes de onda que tienen elementos reportados, así como el número de veces que se han citado. Aplicando filtros podemos ordenar el espectro y obtener las longitudes donde aparecen elementos, así como buscar todas las longitudes en las que aparece un elemento específico. De esta forma se han podido identificar algunos picos que, por la resolución del espectro en ventana grande, no resultaban tan evidentes. Además, nos ha permitido hacer medidas en rangos concretos del espectro con el objetivo de encontrar un determinado elemento. Se adjunta en la Figura 0.2. una imagen de la tabla realizada:

	A	B	C	D	E	F
	LONGITUD DE ONDA	ELEMENTO	Nº DE REFERENCIAS			
1						
2	315.887	Ca II	3			
3	370.603	Ca II	1			
4	393.366	Ca II	3			
5	396.847	Ca II	4			
6	458.147	Ca I	2			
7	487.813	Ca I	1			
8	504.162	Ca I	1			
9	610.272	Ca I	1			
10	644.981	Ca I	1			
11	647.166	Ca I	1			
12	649.965	Ca I	1			
13	543.70	O I	1			
14	238.20	Fe II	1			
15	239.56	Fe II	1			
16	243.22	Co I	1			
17	243.69	Co I	1			
18	247.86	C I	3			
19	251.43	Si I	2			
20	251.61	Si I	1			
21	251.92	Si I	2			
22	252.41	Si I	2			
23	257.60	Mn II	1			
24	259.94	Fe II	1			
25	260.56	Mn II	1			
26	277.98	Mg I	2			
27	279.56	Mg II	2			
28	279.81	Mn I	1			
29	280.27	Mg I	2			
30	283.31	Pb I	1			
31	285.21	Mg I	3			
32	288.16	Si I	3			
33	293.91	Mn II	1			
34	300.05	Fe II	1			
35	300.26	Ni I	1			
36	300.35	Ni I	1			
37	305.73	Na II	1			

Figura 0.2.: Hoja de cálculo para identificación de elementos

Por otro lado, se ha observado la implementación LIBS utilizada en estos artículos, así como los parámetros de medida. Determinando que en la mayoría de los experimentos se utiliza una configuración muy similar en la que varían, si acaso, algunos parámetros de medida como son el retardo de captura o el tiempo de los pulsos. Otros, tales como la energía utilizada, el tipo de láser o la disposición de los instrumentos coinciden en la mayoría de los artículos con el utilizado en el laboratorio.

Capítulo I: Planteamiento del problema

8.1. Déficit de magnesio en el suelo:

Recientemente se ha publicado una entrevista a Ana María Lajusticia [2], en la que se explicaba el déficit de magnesio presente en un gran porcentaje de la población española debido a la falta de este elemento en los abonos actuales. Desde los años cincuenta se ha remplazado el abono tradicional, rico en magnesio, por uno basado en nitrógeno, fósforo y potasio. Además de ser evidente la falta de este nutriente en las plantas, nos encontramos con el problema añadido de la oposición entre el magnesio y el potasio. Esto es, si hay mucho potasio en el suelo, la cantidad de magnesio que la planta puede absorber es limitada, aún si hay cantidades suficientes de magnesio. Este antagonismo también sucede entre otros elementos (como el calcio) y, para asegurar una correcta absorción de nutrientes por parte de las plantas, se deben cumplir unos determinados ratios (meq/100g [Anexo I]) en la composición del suelo [16]:

- $K/Mg \in [0.2 - 0.5]$ correcto
- $K/Mg > 0.5$ carencia de magnesio y exceso de potasio
- $K/Mg < 0.2$ carencia de potasio y exceso de magnesio
- $Ca/Mg = 5$ correcto
- $Ca/Mg > 10$ carencia de magnesio

Se estima que la diferencia entre países occidentales y orientales en la ingesta de magnesio es de más del doble, a favor de los países orientales.

A continuación, se detallan tanto los niveles (ppm) de potasio en el suelo según la textura (Figura 1.1.) [17] como los de magnesio (Figura 1.2.) [16]:

Potasio (ppm)	Arenoso	Franco	Arcilloso
Muy bajo	0-60	0-80	0-100
Bajo	60-120	80-160	100-200
Medio	120-180	160-235	200-300
Alto	180-300	235-390	300-490
Muy alto	>300	>390	>490

Figura 1.1.: Contenido de potasio en ppm en función de la textura del suelo

	Clasificación		
	Bajo	Normal	Alto
Secano			
Arenoso	< 41	42 - 60	> 61
Franco	< 55	56 - 85	> 86
Arcilloso	< 70	71 - 110	> 111
Regadío			
Arenoso	< 50	51 - 73	> 74
Franco	< 60	61 - 95	> 96
Arcilloso	< 85	86 - 145	> 145

Figura 1.2.: Contenido del magnesio en ppm en función de la textura del suelo

En el siguiente mapa (Figura 1.3) se puede observar la distribución del magnesio en la península y las islas, teniendo en cuenta la relación entre éste y el pH: cuanto menos pH, más compleja resulta la absorción del Mg en plantas.

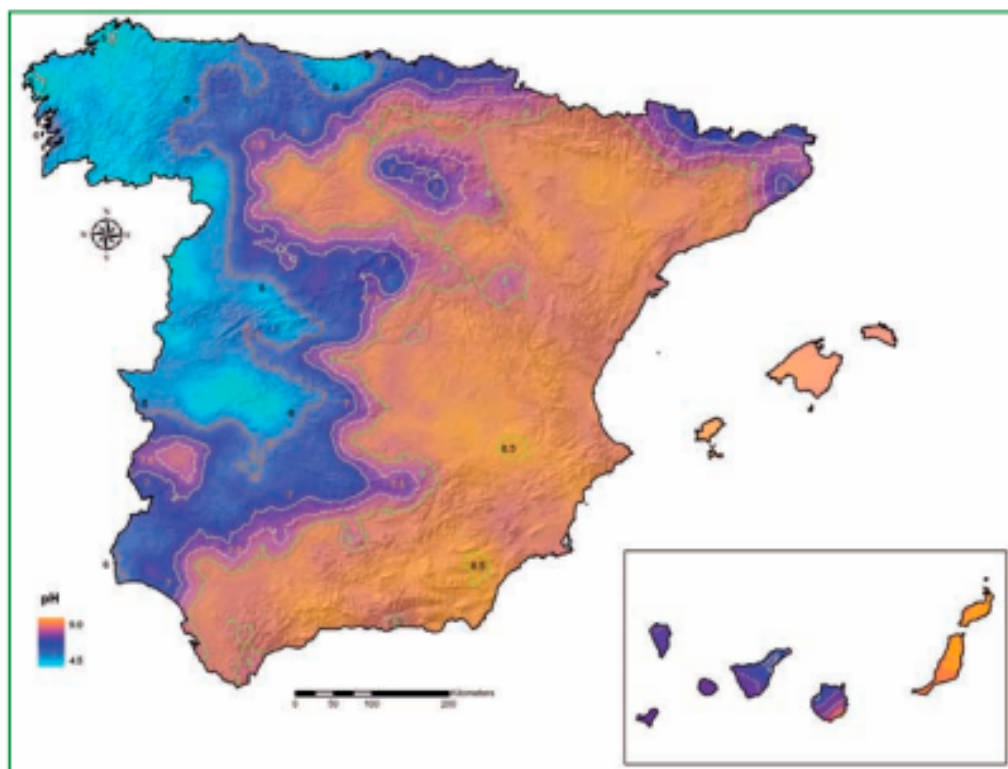


Figura 1.3.: Distribución del suelo en España según los índices de pH (colores fríos: suelo ácido; colores cálidos: suelo básico).

Las partes azules corresponden con los suelos más ácidos (menor PH y, por tanto, menos Mg) y las partes rojizas con los suelos más alcalinos (teóricamente más favorables para el Mg).

8.2. Enfoque del proyecto:

Debido a que la patata es un alimento con gran concentración de magnesio, se ha decidido medir diferentes variedades de patatas, procedentes de distintas regiones, con el fin de identificar posibles diferencias en el contenido de magnesio. Además, todas las medidas se han realizado tanto en piel como en carne para esclarecer en qué parte se concentra más cada elemento.

A continuación, se detallan las proporciones aproximadas en las que se concentran algunos de los elementos más destacables por cada 100 g de patata:

- Sodio: 6 mg
- Potasio: 421 mg
- Magnesio: 23 mg
- Hierro: 0.8 mg
- Calcio: 12 mg

El proceso llevado a cabo consiste en enfocar con el láser una muestra de patata, tanto en la piel como en la carne, recoger el plasma generado mediante una fibra óptica y visualizar el espectro en el ordenador.

En primer lugar, se identifican los picos más relevantes de los espectros obtenidos para después centrarse en aquellos más relevantes para nuestra aplicación: Calcio y Magnesio.

A continuación, se utiliza un código en Matlab para comparar los ratios entre dos elementos determinados. Se desea implementar un pequeño código capaz de medir la intensidad de los picos respecto a un eje horizontal de *background* nulo. Este proceso se explicará con más profundidad en el Capítulo III.

Capítulo II: Implementación

Para la realización de las medidas en el laboratorio, al igual que en la mayoría de los artículos referenciados, se ha utilizado un láser de estado sólido Nd: YAG (Cristal de Itrio y Aluminio- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) como fuente de excitación, espejos para dirigir el haz del láser, una lente para focalizar la luz hacia la fibra, fibra óptica para recoger el espectro del plasma, un espectrómetro, un detector CCD y un ordenador. Adicionalmente, se emplea una cámara y una base para la muestra con motores integrados.

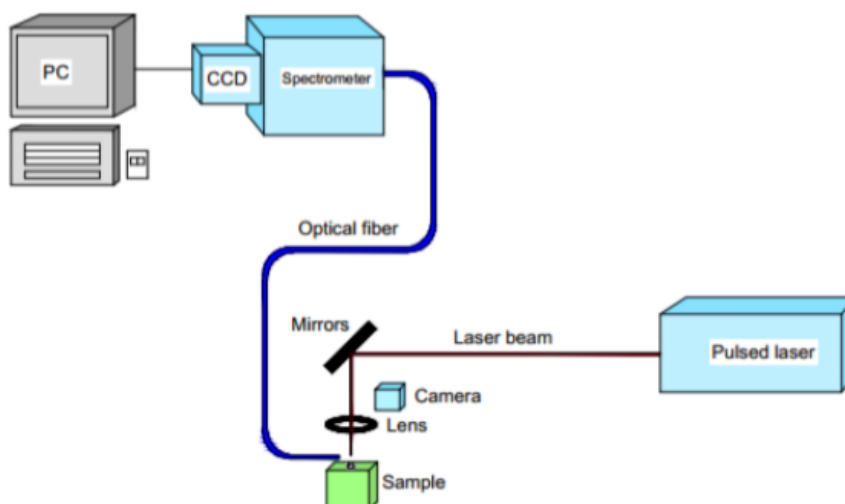


Figura 2.1: Esquema del montaje

- Láser Nd:YAG: El modelo es LOTIS LS-2147, que emite a una longitud de onda de 1064nm, en el infrarrojo cercano. Permite obtener pulsos muy estrechos temporalmente (16 ns) y con elevada energía mediante la técnica de Q- switching (hasta 0.8 J), en la que el láser almacena una gran cantidad de energía a partir de la lámpara de bombeo, para luego liberarla en un pulso de gran potencia y unos nanosegundos de duración.
- Espejos y lente: Se emplean para dirigir la luz. Los espejos desde el láser hasta la muestra y la lente hacia la fibra.
- Cámara: recoge una imagen de la superficie de la muestra a través de la óptica de focalización del láser, lo que permite dirigir el siguiente disparo desde el ordenador.
- Espectrómetro: ACTON SP300. A partir de la luz que recibe de la fibra óptica, analiza el espectro de frecuencias ópticas. El rango oscila entre los 200 y 1100 nm.

- CCD PI-MAX3: convierte los fotones de una determinada longitud de onda en una señal eléctrica que pueda ser manipulada por un sistema electrónico digital. En nuestro montaje se obtiene una imagen bidimensional cuyo eje horizontal es la longitud de onda, y cuyo eje vertical se corresponde con la posición vertical en la rendija de entrada para la luz. Sumando todos los píxeles verticales se obtienen un espectro “convencional”, en el que cada longitud de onda tiene asociado un valor de intensidad luminosa.
- Ordenador: Empleamos el software Matlab tanto para fijar las características de emisión del láser y los motores de la base de la muestra, como para procesar los espectros. Adicionalmente, se emplea un software específico en la calibración y selección de las ventanas del espectro que deseamos obtener.

Para la formación del plasma empleamos una energía total de bombeo de 36 Julios, que se transforma en pulsos de aproximadamente 10 mJ. El número de pulsos ha sido fijado a 50 por cada punto espacial y la frecuencia de estos es de 10 Hz, aunque la duración de cada pulso es de 16 ns. El tiempo de captura de la señal del plasma es de 20 μ s. La ganancia, el tiempo de retraso para la captura y la separación de los pulsos son parámetros que varían en función del experimento.

En el caso de la ganancia, existe una dependencia con la ventana del espectro que estemos visualizando. Hay rangos que requieren más ganancia porque los picos aparecen con poca intensidad. La ganancia típica empleada en las medidas finales ha sido de 3.

El tiempo de retraso, que es lo que esperamos para empezar a capturar el plasma, se fijó inicialmente en 500 ns pero se observó que reduciéndolo a 400 ns mejoraba mucho la claridad con la que aparecen los picos en el espectro. Se emplearon, por tanto, 400 ns de retraso en las medidas realizadas para la comparación de las diferentes patatas en piel y carne. Debido a que la ventana de captura es de 20 μ s, el proceso sería: 0.4 μ s después del disparo del láser se captura la luz del plasma hasta pasados 20 μ s, momento en el que ya se ha extinguido el plasma.

La separación de cada disparo también se ha ido modificando en función del experimento. Para cada variedad de patata, y tanto en piel como en carne, se han empleado 20 puntos separados 1mm, cada punto medido sobre una línea de 2mm con el láser moviéndose continuamente para ablacionar el material más superficial y no penetrar mucho en la patata. Para las medidas en las que se ha recorrido desde la carne hasta la piel, se ha usado una separación de unas 100 micras para distinguir concentraciones en la parte de la carne más externa y, por tanto, cercana a la piel.

Capítulo III: Matlab

Una problemática que se plantea al medir los ratios de intensidades de dos picos diferentes es el efecto del *background* o ruido de fondo, especialmente si las líneas de los dos elementos que queremos comparar se encuentran muy separados.

El programa que se ha empleado para procesar los espectros, y sacar los ratios de dos elementos concretos, tenía integrada una función, *IntegraPico*, que devuelve la altura del pico deseado. Se ejecuta desde el programa principal, *procesamat_v07_patataM*, primero para la intensidad de un elemento y después para la del que queremos usar para compararlo.

El inconveniente de esta función es que se calcula la intensidad de cada pico, eje y, desde el punto fijo mínimo, $y=0$. Como se puede observar en el siguiente espectro, Figura 3.1., en ocasiones el ruido de fondo es notablemente diferente para picos muy separados.

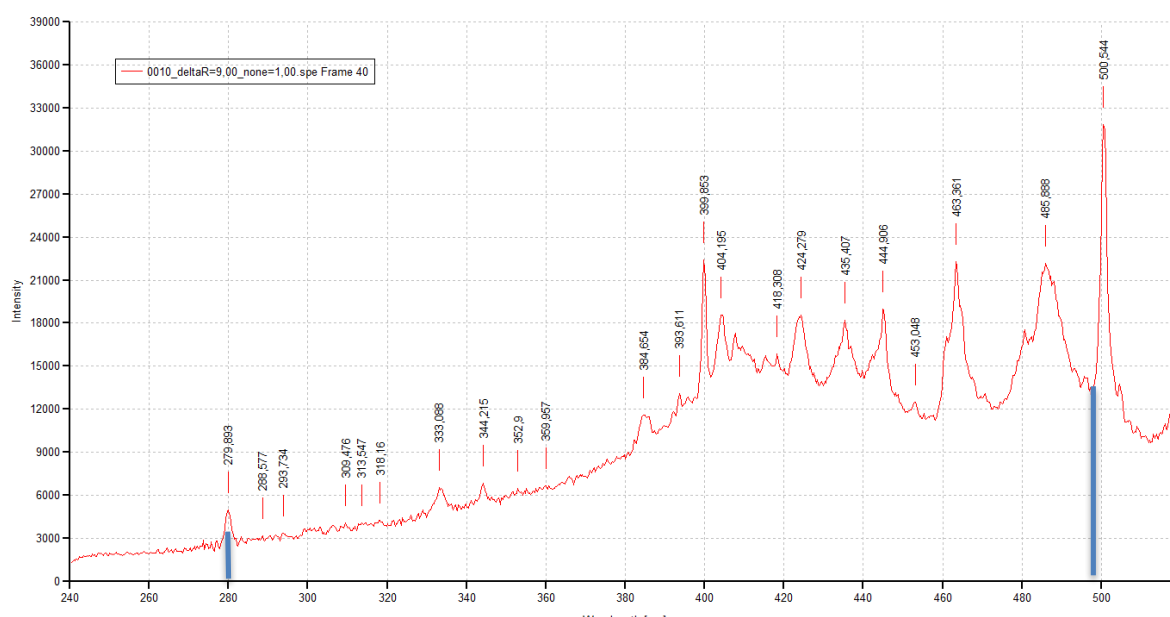


Figura 3.1.: Diferencias background en espectro de 240 a 520 nm.

Como se aprecia en la Figura 3.1., el ratio entre las intensidades del magnesio (Mg I, 279.55 nm) y del nitrógeno (N II, 500.53 nm) no será del todo preciso ya que la altura a la que empiezan ambos picos es muy diferente.

Para tratar de solventar este problema y llegar a unas conclusiones finales más fiables, se ha implementado un pequeño algoritmo que calcula la altura del pico desde una recta de regresión situada aproximadamente por encima del *background*.

Aunque el algoritmo se ha añadido a la función *IntegraPico* existente, eligiendo la variable `flag_integrar=3`, sus argumentos de entrada son únicamente dos: un vector que contiene 5 píxeles y el espectro deseado. El vector se compone del píxel en el que se encuentra el pico deseado, dos separados entre sí y situados a la izquierda del pico y dos más situados a la derecha, también separados entre sí. Todos ellos son elegidos manualmente por el usuario para garantizar que son los óptimos para hallar la recta de regresión.

A partir de este vector, el algoritmo utiliza todos los píxeles situados entre el primero y el segundo de la izquierda del pico y todos los situados entre el primero y el segundo de la derecha para calcular una recta de regresión. En la Figura 3.2. vemos un ejemplo de los 5 píxeles del vector y la recta de regresión:

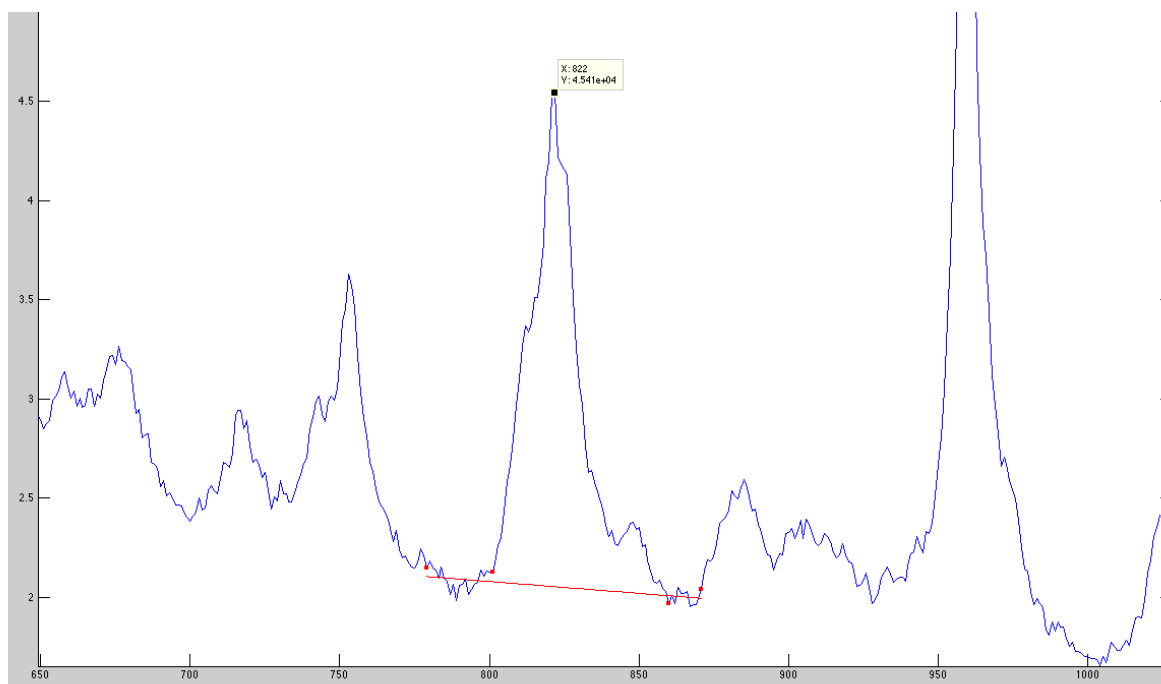


Figura 3.2.: Recta de regresión y píxeles elegidos en espectro

El argumento de entrada de la función en este ejemplo sería `pixeles_mg= [779 801 822 860 871]`, situándose el pico deseado en el píxel 822. La función acumula todos los píxeles situados entre 779 y 801 y entre 860 y 871 para calcular la recta de regresión que se observa en la imagen. Después halla la diferencia del valor “y” en el píxel 822, restando la altura del pico con la de la recta de regresión.

El programa principal que llama a la función, utiliza *IntegraPico* en más de una ocasión para calcular las intensidades de dos picos diferentes. Con ellas, además del valor promedio de los ratios y del espectro promedio, devuelve:

- Una gráfica, Figura 4.3., con el promedio de ratios de todos los espectros, descartando los no válidos, en función de la distancia de los puntos de disparo. Es decir, `deltaR` representa la longitud en la que el láser va recorriendo la muestra de patata, generalmente desde la piel hacia el interior.

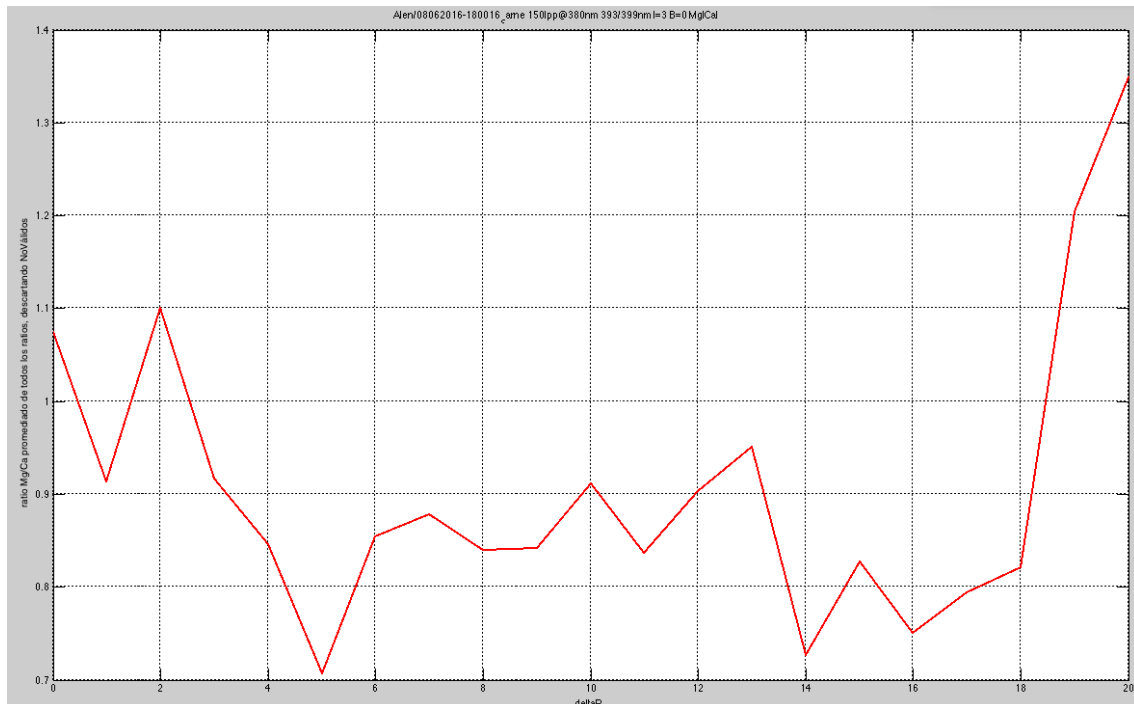


Figura 3.3.: Gráfica del promedio de ratios en función de la posición en la muestra

- Una gráfica, Figura 3.4., con la intensidad total integrada en función de la posición del disparo. Ésta se utilizará para la detección de errores. Si se observa una fuerte caída con gran diferencia de intensidades, es probable que haya que descartar esa medida.



Figura 3.4.: Gráfica de la intensidad total integrada en función de la posición en la muestra

A continuación, se incluye el algoritmo completo, así como la explicación de su estructura principal:

```
elseif (flag_integrar==3) % altura respecto a background
    alturas_mg=[espe(pixeles_mg(1)) espe(pixeles_mg(2))
    espe(pixeles_mg(3)) espe(pixeles_mg(4)) espe(pixeles_mg(5))];
    hold on

plot(pixeles_mg,alturas_mg,'ro','markersize',4,'markerfacecolor'
,'r')

    i=peixeles_mg(2)-peixeles_mg(1);
    for n=1:i
        xizq(n)= peixeles_mg(1)+n-1;
        yizq(n)= espe(xizq(n));
    end

    j=peixeles_mg(5)-peixeles_mg(4);
    for k=1:j
        xdcha(k)= peixeles_mg(4)+k;
        ydcha(k)= espe(xdcha(k));
    end

    x=[xizq xdcha]
    y=[yizq ydcha]
    z=length(x);
    xx=x(1):1:x(z);
    p=polyfit(x,y,1);
    yy=polyval(p,xx);
    plot(xx,yy,'r')
    salto=peixeles_mg(3)-peixeles_mg(1)+1;
    ipico=alturas_mg(3)-yy(salto)
end
```

En primer lugar, utilizando la función *espe()* se calculan las intensidades, eje y, de los cinco píxeles del vector de entrada. Después, utilizando un bucle, se almacenan en vectores tanto los píxeles entre los dos puntos elegidos a la izquierda del pico (*xizq*), como sus respectivas intensidades (*yizq*). De la misma forma se utiliza otro bucle para los píxeles entre los dos elegidos a la derecha del pico. Se juntan en dos vectores, uno para las “x” y otros para las “y”, todos los puntos elegidos que se utilizarán en la recta. Se crea un vector que recorra de uno en uno todos los puntos del vector x y, utilizando un polinomio de grado 1 para que sea una recta y no una curva, se crea la recta de regresión. Por último, empleando la altura del píxel central (previamente calculada con *espe*) y la recta de regresión en el píxel del pico, se devuelve la intensidad de éste, *ipico*.

Capítulo IV: Medidas

10.1. Configuración experimental:

Para la elaboración de este proyecto se han realizado más de treinta medidas diferentes que nos han permitido obtener la configuración de medida óptima, en el caso de las primeras, y llegar a las conclusiones finales, en el de las últimas.

Antes de empezar con cada tipo de medida, se calibró el equipo. Se debe tener en cuenta que la calibración no siempre es fácil, ya que ésta depende de ciertas líneas de emisión de argón y mercurio (Figura 4.1.) que proporciona una lámpara. En función de la ventana que se elija, pueden o no aparecer dos de estas líneas. Además, influye la altura a la que se coloca la muestra, que también se debe modificar en función del grosor de ésta. Como se explicó en el Capítulo II: Implementación, la ganancia puede ser ajustable para cada tipo de medida ya que no en todos los rangos del espectro aparecen los picos con la misma intensidad.

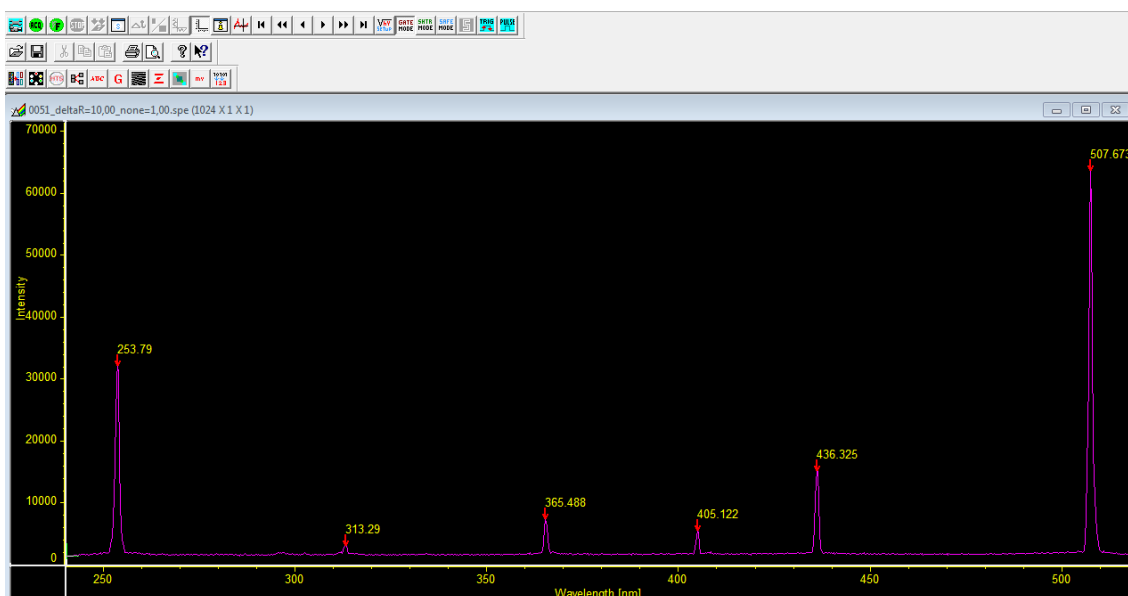


Figura 4.1.: Calibración del espectrómetro

Así mismo el espaciado entre pulsos también fue reconfigurado en varias ocasiones. Si se disparan muchos pulsos seguidos en el mismo punto de la muestra, ésta se agujerea y el plasma apenas sale a la superficie. En la Figura 4.2. se observa la muestra tras varios disparos.

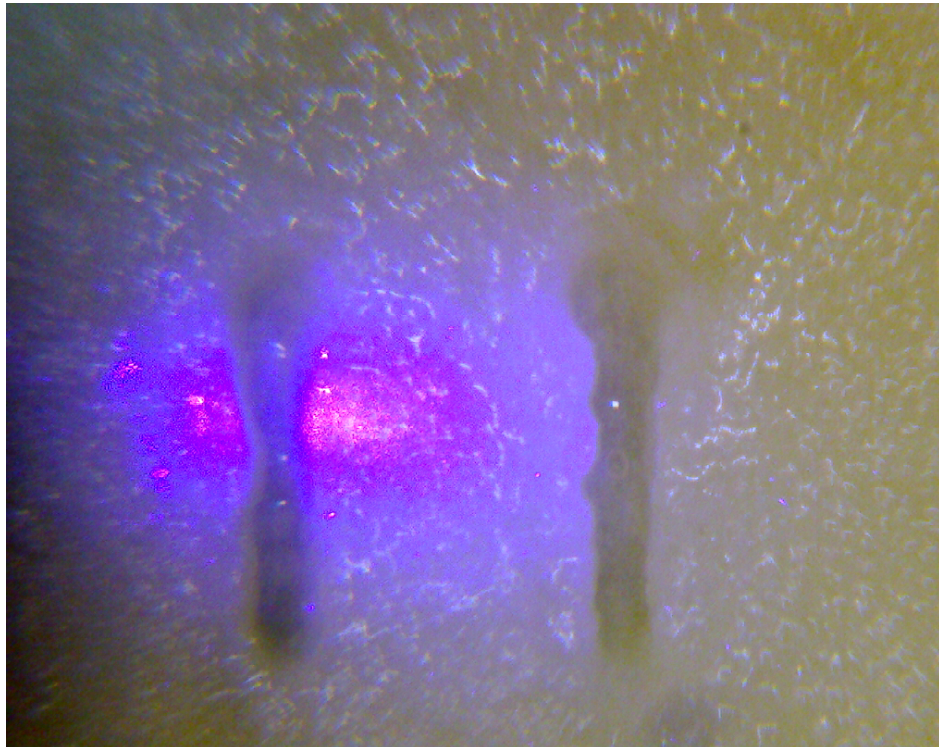


Figura 4.2.: Fotografía de la muestra tras varios disparos

Por otro lado, la fibra o la lente se ensucian con facilidad debido a la proximidad a la muestra a la que se encuentran. En la Figura 4.3. se observa el montaje con la fibra colocada directamente sobre la muestra, sin la utilización de la lente para dirigir la luz:



Figura 4.3.: Muestra de patata y fibra óptica en el montaje

Se trata, por tanto, de un proceso muy complejo y delicado cuyo éxito depende de números factores. En nuestro caso, el mayor problema de calibración ha surgido por la lente. Era complicado ajustar su enfoque para recoger la mayor cantidad de luz posible y el requerimiento de una nueva calibración, para cambiar el rango de espectro deseado, modificaba el enfoque inicial.

Es por esto que muchas medidas, y especialmente las primeras, no se han tenido en cuenta para las conclusiones finales.

En primer lugar, se utilizó una patata procedente de León. Con ella se hicieron algunas medidas relevantes:

- Primero en la ventana grande de 360 a 640 nm, centrada en 500 nm, sabiendo que una línea de emisión característica del Magnesio (Mg I) es 383.83 nm, y para hacer una vista general de los principales picos detectables.
- A continuación en la ventana de 240 a 520 nm, centrada en 380 nm, para tratar de localizar la líneas de emisión conocidas del Magnesio de 285.21 nm (Mg I) y 279.55 nm (Mg II). Tan sólo apareció el pico de 279.55 nm.
- El segundo día en el rango de 255 a 295 nm, es decir, en ventana pequeña, para intentar localizar de nuevo el pico de Magnesio (Mg) de 285.21 nm. Esta vez sí se podía observar este pico, aunque con una intensidad notablemente menor que la del de 279.55 nm.
- El tercer día se realizaron medidas, en primer lugar, en la misma ventana que el día anterior, con una ganancia un poco superior para apreciar con más claridad los picos detectados. En segundo lugar, en la ventana grande de 500 a 780 nm, centrada en 640 nm. No se encontró en esta ventana información relevante para nuestra aplicación de proyecto.
- Las primeras medidas del cuarto día de laboratorio se centraron en la ventana pequeña de 375 a 415 nm, centrada en 395 nm. Se encontró el pico de nitrógeno (N II) de 399.5 nm, que aparecerá con frecuencia en las siguientes medidas.
- Después se midió la misma ventana pequeña, pero esta vez avanzando desde la zona de la piel hasta la parte más interna de la carne. Se observó que en los picos aparecían con más intensidad en la piel y se obtuvieron medidas saturadas. Además, en uno de los pasos aparecieron tan sólo tres picos claros que tomarán importancia en medidas posteriores: calcio (Ca II), en 393.37 y 396.847 nm, y el nitrógeno (N II) de 399.5 nm.

Estas medidas sirvieron para fijar, por un lado, las características óptimas de calibración y montaje y, por otro, la ventana del espectro que se emplearía para las medidas definitivas.

10.2. Medidas definitivas:

Se realizaron dos tandas de medidas, enfocadas a obtener distintas conclusiones. En primer lugar, utilizando la patata de león y otra de Valderredible con presencia de solanina [Anexo II]. Ambas patatas se midieron tanto en piel, como en carne, para tratar de esclarecer también las posibles diferencias en función del tipo de muestra. La última tanda de medidas se realizó sobre un total de 9 patatas, en las mismas condiciones de medida y calibración. De nuevo, para cada patata se realizaron disparos tanto en piel como en carne y, en algún caso concreto, un recorrido desde la piel hasta la carne, con separaciones mínimas para intentar captar alguna diferencia en las partes más próximas a la piel. Los resultados y las conclusiones de estas muestras se encuentran en los dos últimos capítulos de la memoria: Capítulo V: Resultados y Conclusiones.

Para la primera tanda se han seleccionado un total de seis espectros:

- De la patata de León, cuatro. Dos para la ventana grande, centrada en 380 nm, y dos para la ventana pequeña, centrada en 395 nm. En ambos casos uno para la piel y otro para la carne.
- De la patata de Valderredible con solanina, dos más. Piel y carne en la ventana grande centrada en 380 nm.

En estas medidas se empleó una ganancia de 2 en el caso de la ventana grande y de 20 en el de la pequeña.

La segunda tanda de medidas se centró en la comparación de distintas clases de patata, observando el ratio de magnesio-calcio. Éste, mide la diferencia entre la intensidad óptica de una determinada línea de emisión del magnesio, respecto a otra de calcio.

Todas las medidas se han realizado en la ventana grande centrada en 380 nm y con una ganancia de 3. Se redujo el retraso de captura de la luz del plasma a 400ns para observar con más claridad picos.

Para cada patata, hay al menos una medida en la carne que consta de 20 puntos separados 1mm, cada punto medido sobre una línea de 2mm con el láser moviéndose continuamente para ablacionar el material más superficial y que no penetre excesivamente en la patata. De la misma forma se hicieron medidas en la piel. Estas fueron las medidas estándar.

Hay alguna medida “borde a borde” en la que se ha recorrido la muestra de borde a borde. Unos primeros puntos sobre la piel de la izquierda, luego entrando en la zona de carne, y terminando con varios puntos finales en la piel. El propósito es buscar variaciones de los picos, y por tanto de la concentración de los elementos, en función de la posición dentro de la patata, lo que daría una idea de su distribución espacial.

También existe alguna medida empezando en la carne y midiendo con muy poca separación, unas 100 micras, hasta entrar en la piel, para ver si existe alguna pequeña variación de algún elemento al penetrar en la carne, es decir, que se concentre en la parte exterior de la carne y haya menos o más que en el centro de la patata.

Las líneas de emisión elegidas para el procesado de espectros fueron 297.8 nm para el magnesio, Mg II, y 423.6 nm para el calcio, Ca I. Para cada tipo de medidas, piel, carne, borde a borde... se visualizó el espectro y se eligieron los píxeles óptimos para el cálculo de la recta de regresión. Aunque en la mayoría de los casos estos coincidieran, se garantizó que la intensidad óptica de cada pico dependiera lo menos posible del ruido de fondo.

En las patatas de marca MonteAlen, la de Olea, la de Ribadeo, la de Valderredible y la de variedad Violeta de Francia, se hicieron medidas estándar en piel y carne.

Para las patatas de Canarias, en la oscura se hicieron no sólo las medidas estándar, sino también un experimento de borde a borde. Se recorrieron 32 mm captando la piel al principio, en uno o dos puntos, y hasta el final. Como en un principio no se llegó a la parte de piel del final, se repitió el experimento logrando recorrer piel, carne y piel otra vez. Sin embargo, los últimos disparos impactaron fuera de la muestra, por lo que a partir del $\Delta R = 34$ mm se deben descartar los espectros.

En la clara, dos escaneos de 20x2 mm. Uno partiendo del borde, cada 0.1 o 0.2 mm, para comprobar si el magnesio desciende. Y otro hasta la piel, de forma que empieza en la carne y luego recorre un par de puntos en la piel hasta el final de la muestra.

Capítulo V: Resultados

11.1. Comparación piel, carne y solanina:

Para la primera tanda de medidas, se presentan los seis espectros elegidos en las figuras 5.1., 5.2. y 5.3., respectivamente. En la 5.1. y la 5.2. la patata de León:

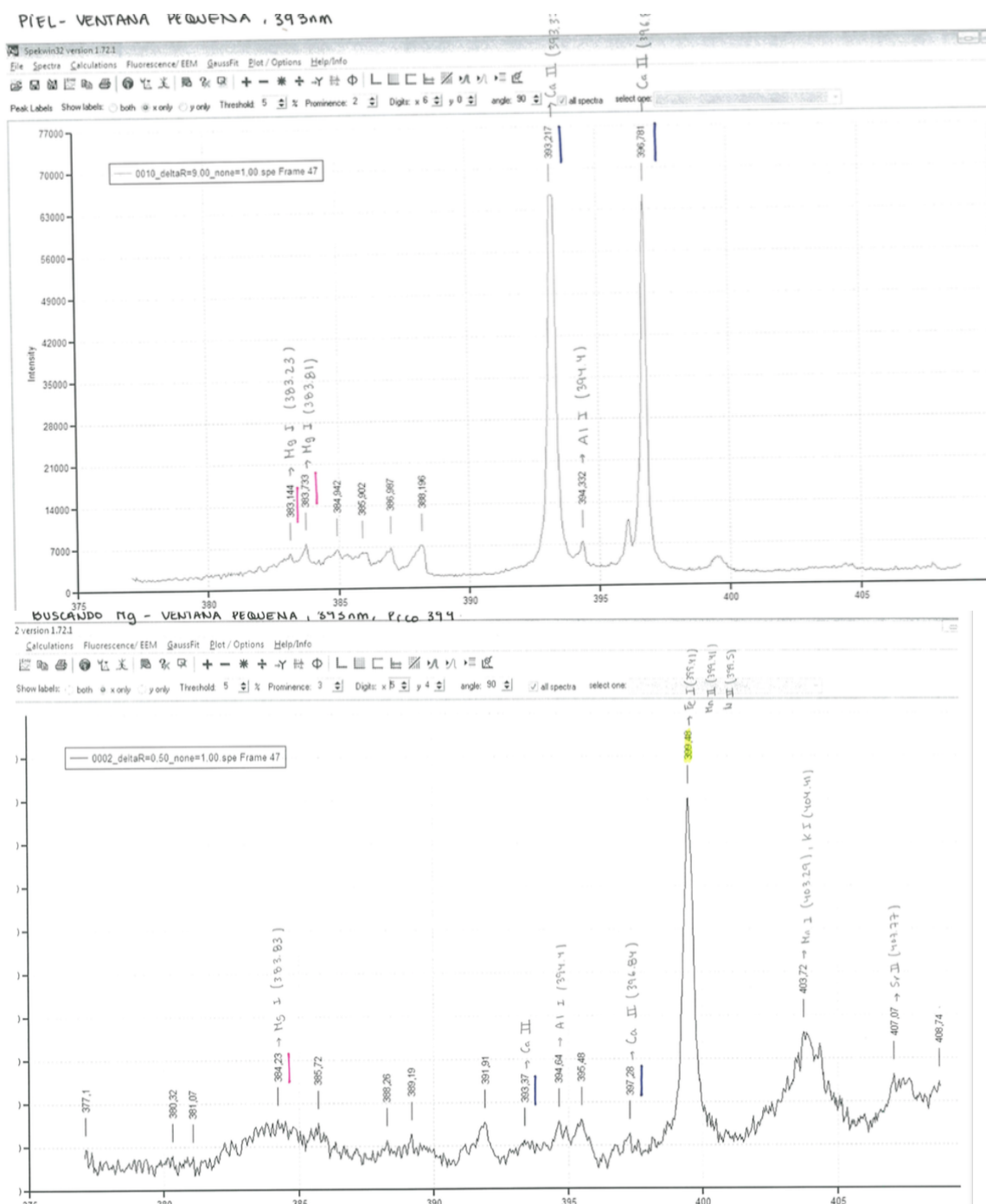


Figura 5.1.: Espectros en piel (arriba) y carne (abajo) de la patata de León en ventana pequeña

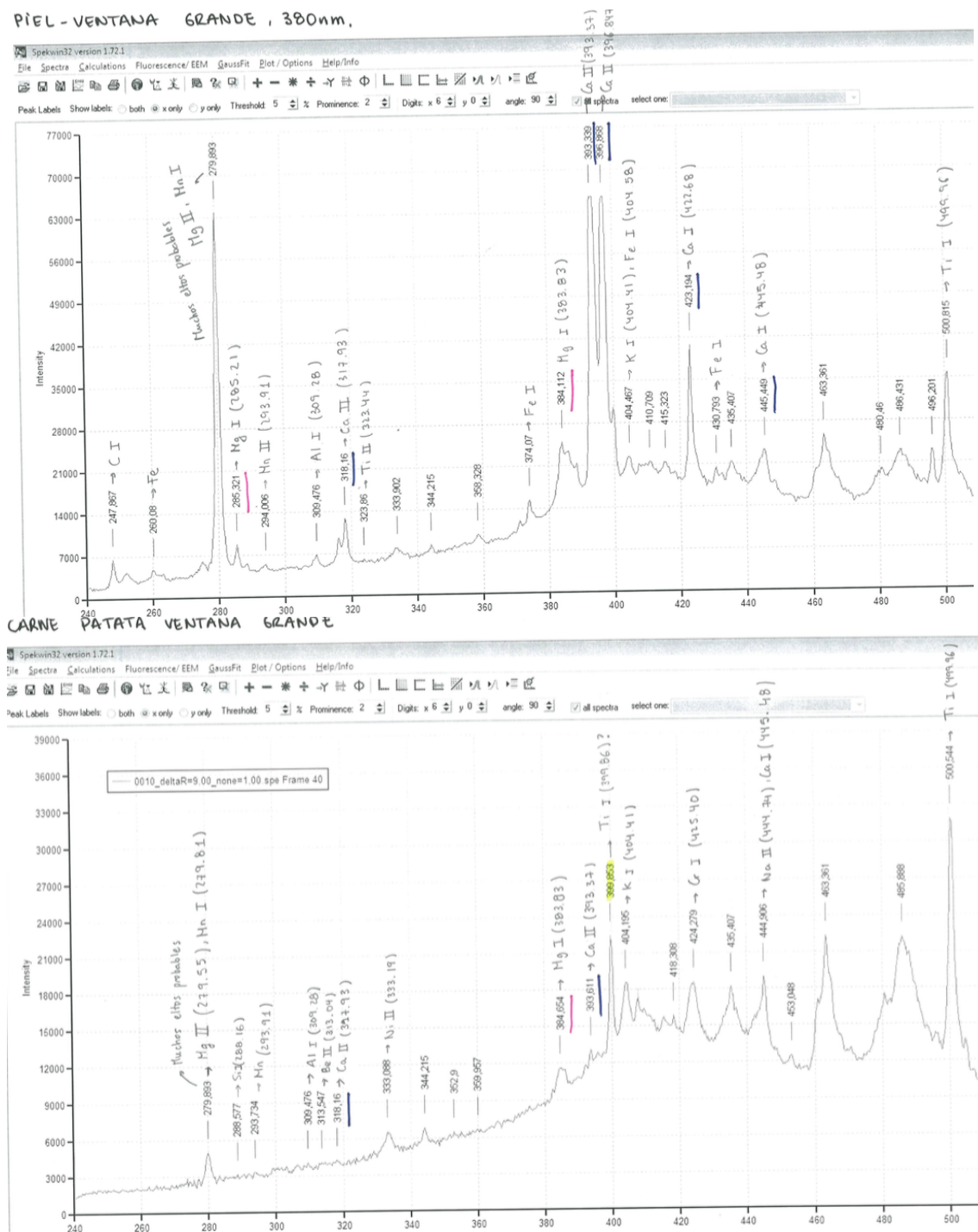


Figura 5.2.: Espectros en piel (arriba) y carne (abajo) de la patata de León en ventana grande

A partir de estos primeros espectros podemos observar en la piel ciertas líneas de emisión que no se aprecian en la carne: Carbono, C I (247.867 nm); hierro, Fe I (260.08, 374.07 y 430.793 nm); magnesio, Mg I (285.321 nm); calcio, Ca II (396.847 nm) y Ca I (423.194 nm); y fósforo, P II, (486.431 y 496.201 nm).

Además, la mayoría de las intensidades son mucho más altas, sobretodo la del pico de 279.893 nm (Mg II), aunque el Ti I de 500 nm aparece con menor intensidad.

Por otro lado, cabe destacar que no aparece el N II de 399 nm, característico en todos los espectros de carne.

A continuación, se muestran en la Figura 5.3. los dos espectros de la patata de Valderredible con solanina:

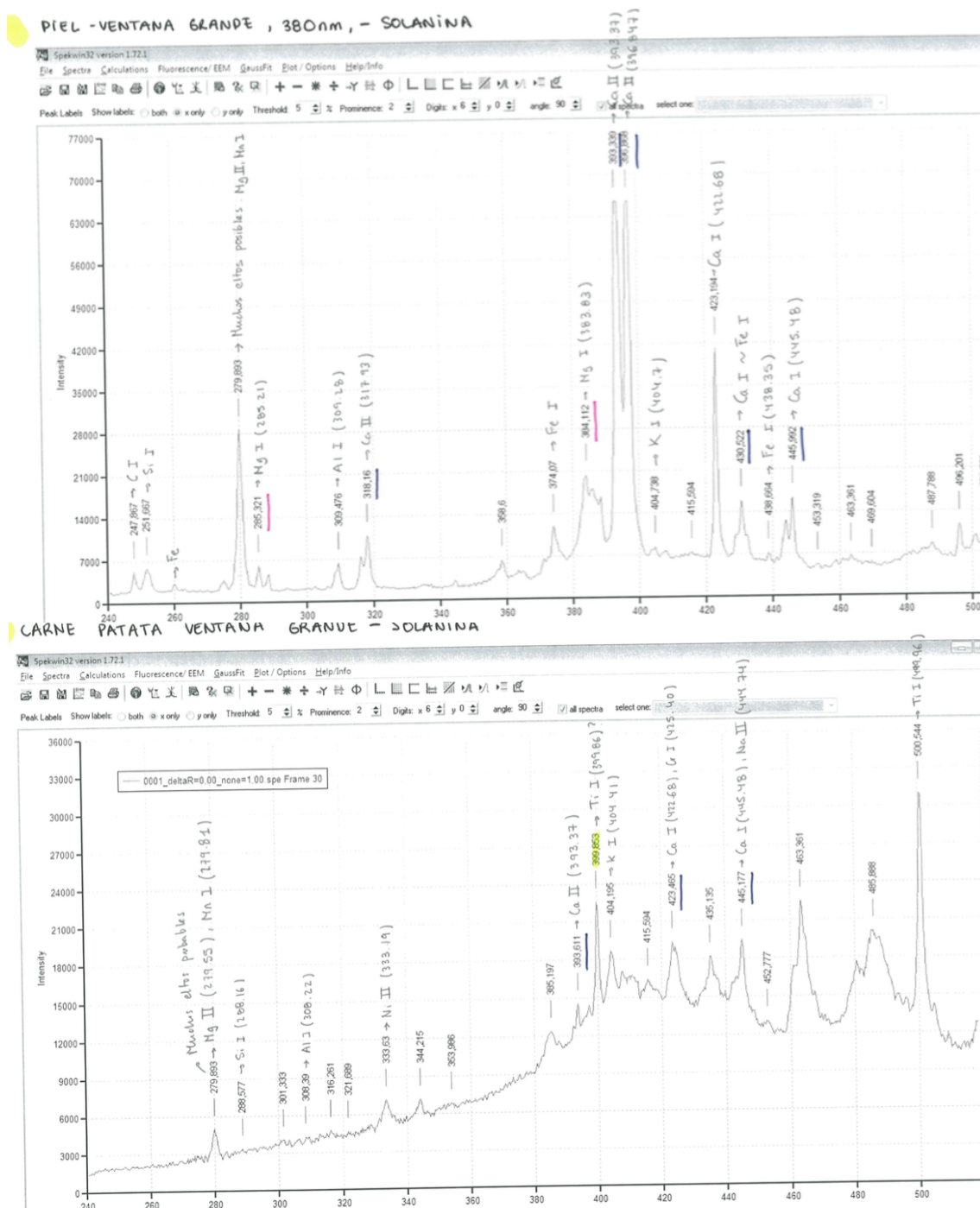


Figura 5.3: Espectros en piel (arriba) y carne (abajo) de la patata con solanina en ventana grande

Comparando este último espectro, en el que la carne de la patata presenta toxicidad, con el de la carne de la patata de León, no se aprecia ninguna diferencia significativa.

Es en la piel donde se aprecian algunas diferencias, aunque tampoco son demasiado esclarecedoras. En la patata con solanina aparecen más pronunciados los picos de 251.667 nm (Fe II), 422.68 nm (Ca I) y 430.552 nm (Fe I). Lo contrario ocurre con los picos de Mg II (279.52 nm) y Fe II (463.36 nm), que se aprecian con mayor intensidad en la patata sin solanina, o con el Ti I (500 nm) que no aparece en la patata que presenta toxicidad.

11.2. Variedades de patata:

Respecto a la segunda tanda de medidas, se explican a continuación los resultados obtenidos para cada patata:

- Patata marca MonteAlen: En la carne se obtuvo un ratio de 0.3355, mientras que en la piel fue de 0.9907. Siendo la intensidad luminosa del calcio predominante en toda la patata, sí se observa que en la piel la línea de emisión del magnesio tiene mucha más intensidad que en la carne.
- Patata de Olea: El ratio para la carne fue de 0.6141 y el de la piel, de 1.1024. En este caso la intensidad óptica del magnesio supera a la del calcio en la piel.
- Patata de Ribadeo: Se encuentra una gran diferencia en la intensidad del calcio, respecto a la del magnesio, en la carne, con un ratio de 0.1166. En la piel, sin embargo, se observó un ratio similar al de la patata de MonteAlen, de 0.9053.
- Patata de Velderredible: Los resultados obtenidos, al igual que en el resto de patatas, denotan más concentración de magnesio en la piel que en la carne, siendo los ratios de comparación de 0.2238 en la carne y 1.3156 en la piel.
- Patata de Francia variedad Violeta: El ratio en la carne de esta variedad de patata fue muy parecido al del resto de variedades: 0.4107. Sin embargo, se encontró que, esta vez, la intensidad del magnesio en la piel seguía siendo notablemente menor a la del calcio. El ratio en la piel fue de 0.6474.
- Patata de Canarias oscura: El ratio calculado para la carne fue de 0.5588 y para la piel de 2.7649, el más alto de todas las variedades. Esto indica que la intensidad lumínica del magnesio en la piel duplica a la del calcio, mientras que en la carne pasa prácticamente lo contrario. En la medida

definitiva de borde a borde, donde se pretende observar la diferencia de concentración del magnesio en piel y carne, los últimos disparos impactaron fuera de la muestra por lo que se deben descartar los ratios de los últimos puntos. En la figura 5.4. se observa la diferencia de ratios en función del espacio recorrido por el láser. A partir del $\Delta R = 34$ mm el láser dispara fuera de la muestra, por lo que la curva carece de sentido. Se observa con claridad el punto en el que el láser dispara fuera de la piel ($\Delta R = 3$ mm) y en el que vuelve a entrar en la piel ($\Delta R = 32$ mm):

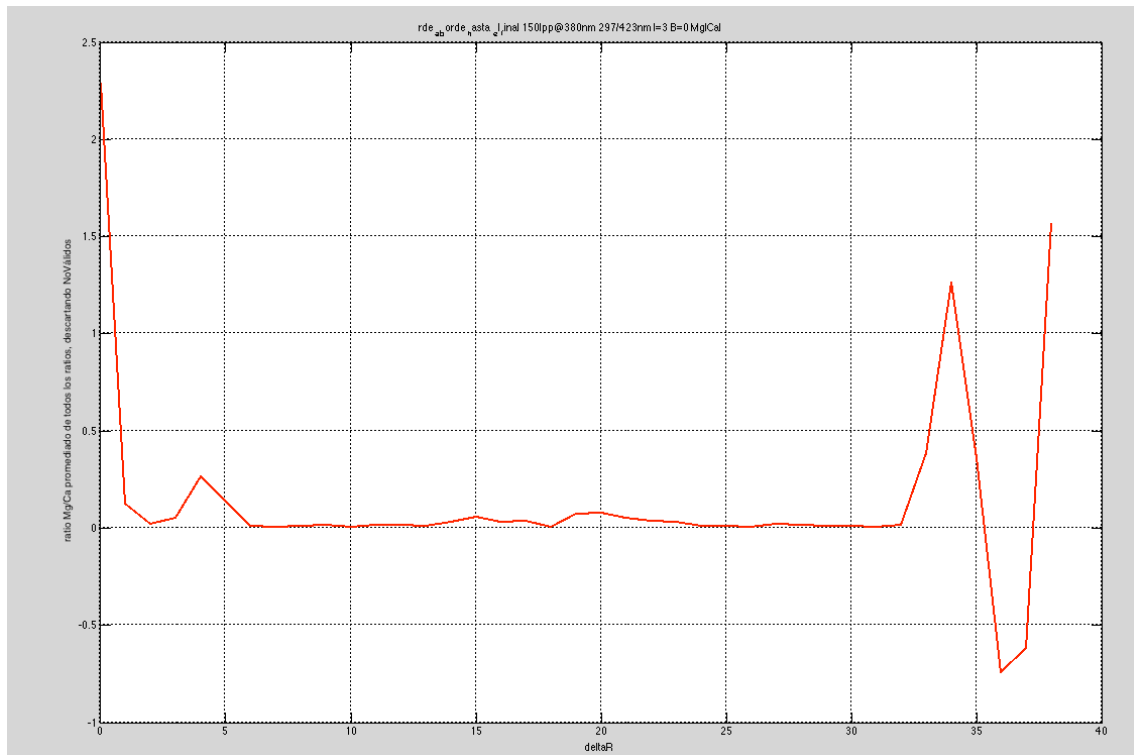


Figura 5.4.: Ratios de magnesio-calcio en función de la posición para patata oscura de Canarias

- Patata de canarias clara: Además de las medidas estándar, donde se obtuvieron los ratios de 0.2024 para carne y 2.7016 para piel, se realizaron dos escaneos de 20x2 mm. El primero, cuyo resultado se puede observar en la Figura 5.5., analiza desde los puntos más cercanos a la piel hasta el centro de la carne. En la Figura 5.6., se encuentran los resultados del segundo escaneo, donde, por el contrario, se empieza en puntos del centro de la carne y se termina con la piel. La piel se alcanzó en $\Delta R = 1$ mm. El propósito de estos dos experimentos es observar si la zona de carne más próxima a la piel concentra más magnesio que la que se encuentra más alejada. Para esta patata se observa que en los disparos a la piel el espectro es mucho más estable. Además, pese a existir un pico incongruente en la Figura 5.5., se aprecia en la 5.6. como la intensidad luminosa del magnesio respecto a la del calcio es mayor a medida que se acerca a la piel.

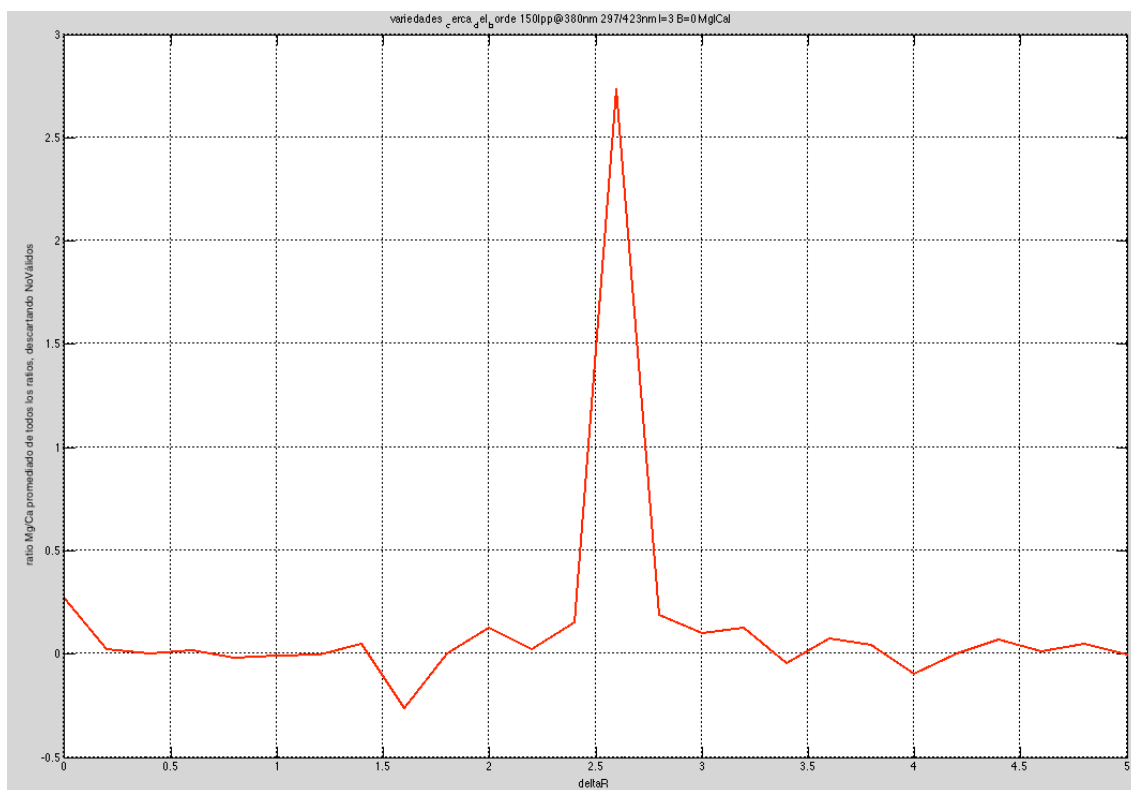


Figura 5.5.: Ratio Ca/Mg en función de la posición, desde casi la piel, en patata de Canarias clara

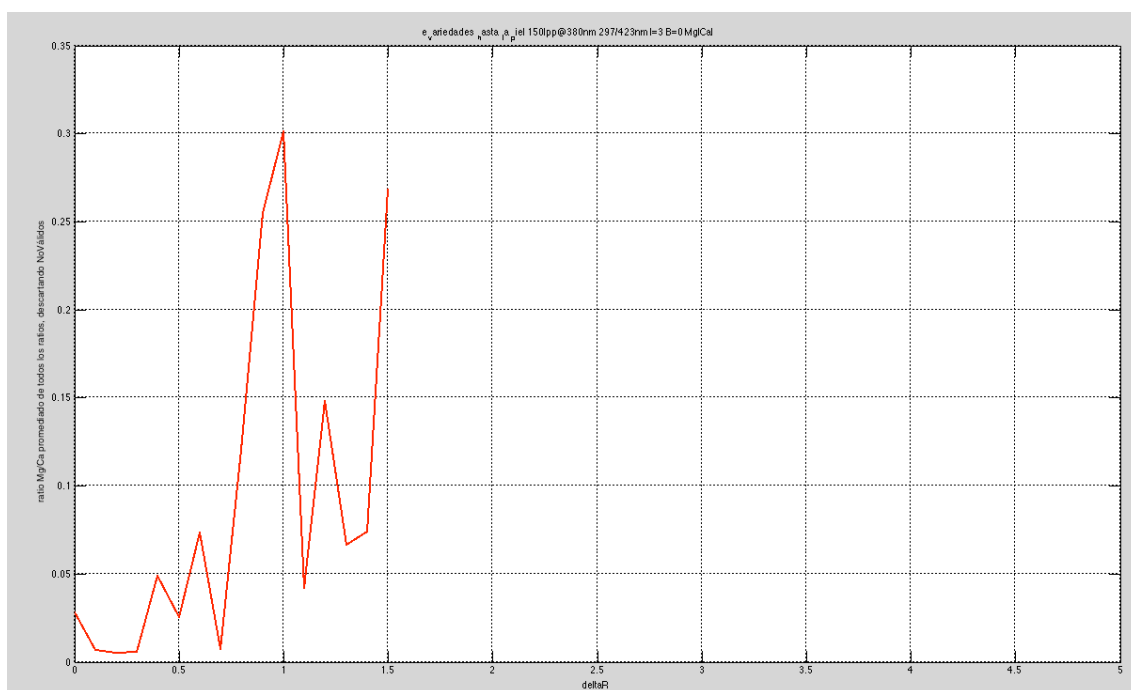


Figura 5.6.: Ratio Ca/Mg en función de la posición, hasta la piel, en patata de Canarias clara

Conclusiones y líneas futuras

12.2. Conclusiones de medidas:

Conclusiones piel-carne:

En base a los ratios obtenidos y a los resultados presentados tanto en las figuras 5.1., 5.2. y 5.3., de la primera toma de medidas, como en las 5.4., 5.5. y 5.6., de la segunda, podemos suponer que el contenido de magnesio es mayor en la piel que en la carne. Esto ha sucedido para las distintas variedades de patata medidas e independientemente de la ventana utilizada.

Observando sólo las figuras 5.1. y 5.2. y sin hacer uso de los ratios, se verifica que la intensidad con la que aparecen los elementos en la piel es, en general aunque no para todos ellos, mayor que en la carne.

Además, a partir de las Figura 5.4. y 5.6., podemos concluir, al menos para las dos patatas de Canarias, y suponer, para todas las demás, que la concentración de magnesio en la carne aumenta a medida que nos acercamos a la piel.

Conclusiones solanina-no solanina:

Por otro lado, y pese a la comparación de la figura 5.3. con las demás, no se aprecian diferencias significativas en la concentración de elementos entre la patata que presenta toxicidad y el resto.

Conclusiones variedades de patata:

Se presenta en la figura 6.1. una gráfica con los resultados de los ratios para los diferentes tipos de patata, en piel y en carne. La concentración de magnesio respecto al calcio es similar en todos los tipos de patata medidos excepto en las de Canarias, donde la concentración de magnesio en la piel es claramente superior.

Comparando este gráfico con el mapa de la figura 1.3., salvo si las patatas de Canarias fueran de la isla de Lanzarote o Fuerteventura, donde el suelo es mayoritariamente alcalino, no podemos relacionar la intensidad luminosa del magnesio con la distribución de pH del suelo. En el caso de que sí lo sean, podría existir cierta relación ya que estas dos patatas presentan mayor concentración de magnesio en la piel que el resto, cultivadas todas ellas en suelos más ácidos. Recordamos que la absorción del magnesio por parte de las plantas era más favorable en terrenos alcalinos, donde existe más pH.

Por otro lado, la patata de Valderredible también presenta una concentración ligeramente superior y esta localidad cántabra se encuentra más cerca del sur que el resto, donde los suelos son un poco menos ácidos.

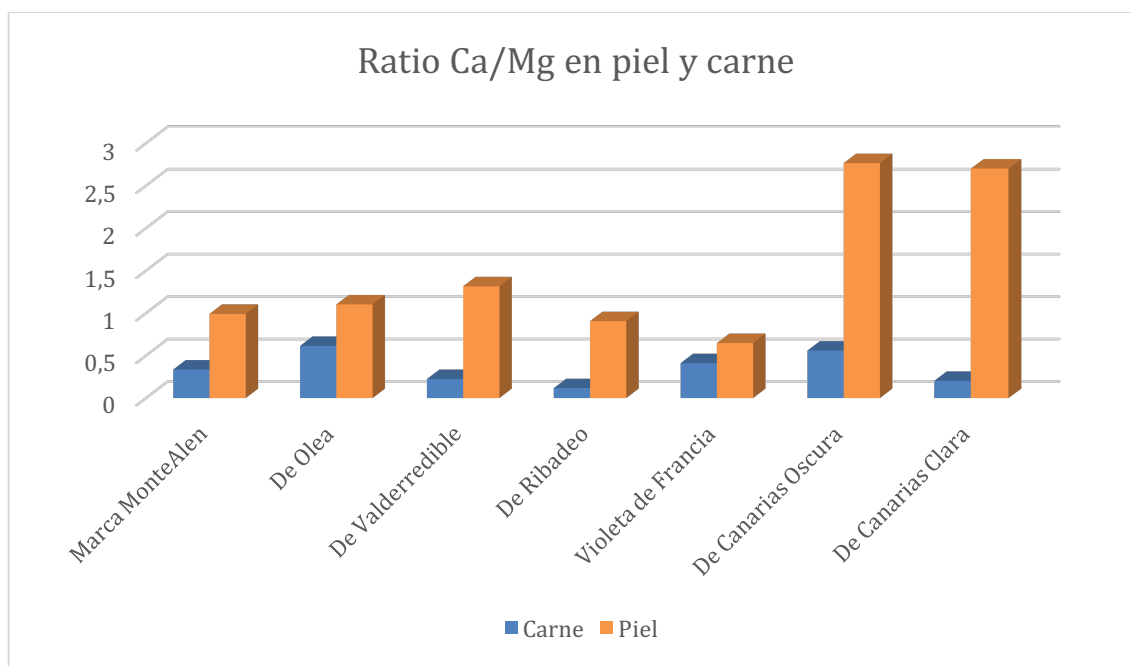


Figura 6.1.: Ratio Ca/Mg para los distintos tipos de patata

Cabe destacar también la importancia de la investigación previa a el análisis de medidas. Conocimientos como la composición de la patata han resultado cruciales en la identificación de picos de los espectros.

12.2. Conclusiones generales y líneas futuras:

Se comprueba la utilidad de la técnica LIBS para determinar la composición atómica de diferentes materiales, aún con la complejidad existente en la identificación de picos.

Por otro lado, se comprueba la necesidad de reducción del ruido de fondo al máximo posible para poder aprovechar todo el potencial que ofrece la técnica. Cabe destacar la diferencia del valor de los ratios en el caso de no utilizar la función *IntegraPico*, lo que corrobora la importancia de desarrollar pequeños algoritmos que eliminen éste.

En cuanto a las líneas futuras de trabajo, resultaría interesante utilizar la ToolBox de Matlab de Análisis de Redes Neuronales para la clasificación de espectros. Se emplearían un par de espectros de piel y otro de espectros de carne como

entrenamiento para que la herramienta clasificase cualquier nuevo espectro en función de si éste pertenece a la zona de la piel o de la carne. Si se realizaran medidas de más patatas, procedentes de lugares con distintas concentraciones de pH, y se corroborara la hipótesis de que ésta influye en la concentración de magnesio de la patata, también se podría usar esta herramienta para la clasificación en función de si procede de suelo alcalino o ácido.

Además, se podría analizar, en las mismas muestras, los ratios de otros elementos de interés, como el potasio, de la misma forma que se ha hecho en este proyecto con el magnesio. Incluso analizar el ratio de magnesio comparado con otro elemento o elegir líneas de emisión diferentes.

Por último, si se investigase un poco más el proceso de formación del plasma y se confirmara que con un tiempo de retraso mayor se pueden captar los átomos reagrupándose de nuevo en moléculas, se podría entonces analizar más patatas con solanina para tratar de captar la molécula tóxica.

Anexos

13.1. Equivalencia CIC:

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se expresa habitualmente en miliequivalente de hidrógeno por 100 gramos de suelo (meq/100 g). Se considera que un equivalente es el peso de un elemento que desplaza un peso atómico de hidrógeno.

En el laboratorio, la CIC se mide como la suma en partes por millón (ppm) de los cationes desplazados, estos valores son llevados a “meq/100 g” de suelo de la siguiente manera [19]:

$$\text{meq/100 g} = \text{ppm del catión} / (\text{peso equivalente} \times 10)$$

- Magnesio: 120 ppm Mg = 1 meq Mg/100 g coloide
- Calcio: 200 ppm Ca = 1 meq Ca/100 g coloide
- Potasio: 390 ppm K = 1 meq K/100 g coloide
- Hidrógeno: 10 ppm H = 1 meq H/100 g coloide
- Sodio: 230 ppm Na = 1 meq Na/100 g coloide

13.2. Solanina:

La solanina ($\text{C}_{45}\text{H}_{73}\text{NO}_{15}$) es una molécula presente en las hojas, los frutos y los tubérculos de ciertos alimentos como el tomate, la berenjena o la patata. Esta molécula presenta cierta toxicidad para el ser humano, y en el caso de la patata se manifiesta como una zona de tono verdoso tanto en la piel como en la carne, y se genera en zonas expuestas a la luz solar. En la figura 7.1. se observa una patata de Valderredible con presencia de solanina:

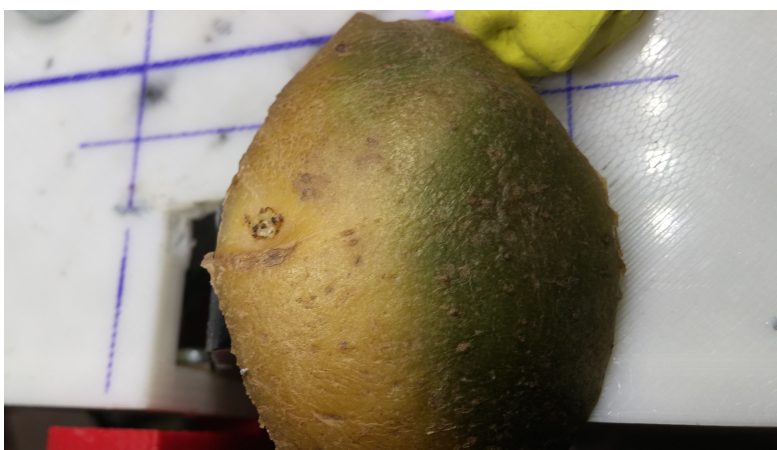


Figura 7.1. Patata de Valderredible con solanina

Referencias

- [1] Moreira, L., Ponce L. y De Posada, E. (2012). Descubriendo la materia mediante luz láser: La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) como método para determinar la composición elemental de la materia. Saarbrücken: Editorial Académica Española.
- [2] Lajusticia, A. (2016, Enero). El magnesio no es una panacea, pero el 80% tiene déficit. Periódico El Mundo.
- [3] González V. (2013). Técnicas de umbralización para la detección de anomalías en la pared aórtica mediante OCT. Santander: Biblioteca Digital Ucrea.
- [4] L. M. Sierra, L. Rosellón, P. Pacheco, J. Álvarez, R. Sarmiento. (2012). Aplicación de la técnica LIBS en estudio de la composición de la córnea de un ojo de bovino. III Conferencia Andina y del Caribe en Óptica y sus Aplicaciones (CANCOA).
- [5] Sánchez, H. Espectroscopia de Emisión en Plasmas: Aplicación a la Optimización del Proceso de Soldadura LÁSER y TIG. Universidad de Cantabria: Trabajo Fin de Grado.
- [6] Yao, M., Liu, M., Zhao, J. y Huang, L. (2010). "Identification of Nutrition Elements in Orange Leaves by Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Intelligent Information Technology and Security Informatics (IITSI), 2010 Third International Symposium on*, Jinggangshan, 398-401.
- [7] Yao, M., Liu, M., Zhao, J. y Huang, L. (2009). Rapid Detection of Heavy Metal Contents in Fruits by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Proceedings of the Second Symposium International Computer Science and Computational Technology(ISCST '09)*. Huangshan, P. R. China, pp. 098-101.
- [8] Lei, W., Motto-Ros, V., Boueri, M., Ma, Q., Zhang, D., Zheng, L., Zeng, H. y Yu, J. (2009). Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes. *Atomic Spectroscopy*, 64 (9), 891-898.
- [9] Garcimuño, M. y Bertuccelli, G. (2015). Caracterización de los componentes principales en tejidos de papa (*Solanum tuberosum*) usando LIBS. *Óptica Pura y Aplicada* 48 (3), 215-224.
- [10] W. Q. Lei, J. El Haddad, V. Motto-Ros, N. Gilon-Delepine, A. Stankova, Q. L. Ma, X. S. Bai, L. J. Zheng y H. P. Zeng. (2011) Comparative measurements of mineral elements in milk powders with laser-induced breakdown spectroscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400 (10), 3303-3313.

- [11] Beldjilali, S., Borivent, D., Mercadier, L.; Mothe, E.; Clair, G. y Hermann, J. (2010). Evaluation of minor element concentrations in potatoes using laser-induced breakdown spectroscopy. *Atomic Spectroscopy*, 65 (8), 727-733.
- [12] Beldjilali, S., Yip, WL., Hermann, J., Baba-Hamed, T y Belasri, A. (2011). Investigation of plasmas produced by laser ablation using single and double pulses for food analysis demonstrated by probing potato skins. *Anal Bioanal Chem* 400 (7), 2173-2183.
- [13] Kaisera,J., Novotny, K., Madhavi, M., Hrdlickaf A., Malinaa R., Hartl, M., Adame, V. y Kizek R. (2011). Trace elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy—Biological applications. *Surface Science Reports*, 67 (11–12).
- [14] Juvé, V., Portelli, R., Boueri, M., Baudalet, M. y Yu, J. (2008). Space-resolved analysis of trace elements in fresh vegetables using ultraviolet nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Atomic Spectroscopy*, 63 (10), 1047–1053
- [15] Kaisera,J., Novotny, K., Madhavi, M., Hrdlickaf A., Malinaa R., Hartl, M., Adame, V. y Kizek R. (2008). Mapping of lead, magnesium and copper accumulation in plant tissues by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.
- [16] Andrades, M. y Martínez M^º E. (2014). Fertilidad del suelo y parámetros que la definen. *Material didáctico agricultura y alimentación*. Logroño: Universidad de la Rioja, Servicio de Publicaciones.
- [17] INIA: Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimenticia. <http://www.inia.es/IniaPortal/verPresentacion.action>
- [18] NIST: National Institute of Standards and Technology. Physical Meas Laboratory. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [19] Ruben, J. (2015). Análisis de Suelo – Interpretación.