



# TRATAMIENTOS CON OZONO

## INDUSTRIA PESQUERA Y CONSERVERA

# ÍNDICE

<b>1.- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2</b>
<b>2.- CARACTERIZACIÓN DEL OZONO .....</b>	<b>3</b>
2.1.- FICHA DESCRIPTIVA.....	3
2.2.- CARACTERIZACIÓN.....	4
2.3.- MECANISMO DE ACCIÓN.....	5
2.4.- ESPECTRO DE ACCIÓN.....	6
2.5.- EL OZONO COMO BIOCIDA ALTERNATIVO.....	6
<b>3.- PROBLEMAS GENERALES EN EL PROCESADO     DE PRODUCTOS PESQUEROS.....</b>	<b>7</b>
<b>4.- EXPERIENCIA CON OZONO EN PLANTAS CONSERVERAS....</b>	<b>9</b>
<b>5.- NORMATIVA REFERENTE AL OZONO.....</b>	<b>10</b>
<b>6.- DATOS TOXICOLÓGICOS.....</b>	<b>11</b>

María del Mar Pérez Calvo  
Dr. en CC. Biológicas  
Director Técnico de Cosemar Ozono

# 1.- INTRODUCCIÓN

A pesar de que siempre ha existido en la industria alimentaria una política de prevención y control de riesgos que cristalizó en los sistemas de APPCC, en los últimos años se ha percibido un considerable interés de las empresas por la implantación y certificación de sistemas de gestión de la calidad como un medio más de revalorizar y asegurar la excelencia de sus productos.

Sin embargo, la transformación de pescado en un producto apto para el consumo humano conlleva inevitablemente la proliferación de microorganismos nocivos para la salud, lo que constituye el principal origen de los puntos críticos definidos en los sistemas de APPCC de las industrias dedicadas a estas actividades.

La tecnología del ozono, poderoso desinfectante apto para uso alimentario, resuelve eficazmente los problemas de contaminación microbiológica en los puntos problemáticos. Los criterios de definición de Puntos Críticos y la metodología aplicada a la solución del problema, pertenecen al “know-how” de Cosemar Ozono, y han permitido resolver un problema tradicionalmente mal planteado y estudiado por otras compañías, nacionales y europeas, fabricantes de ozono.

Este criterio industrial de venta de soluciones y aplicaciones, con seguimiento integral de la eficacia de la tecnología propuesta, es una característica diferencial de la División Industrial de Cosemar Ozono, dedicada al diseño, ejecución y supervisión de soluciones industriales, con el fin de obtener un producto final de calidad óptima.

## 2.- CARACTERIZACIÓN DEL OZONO

### 2.1.- FICHA DESCRIPTIVA

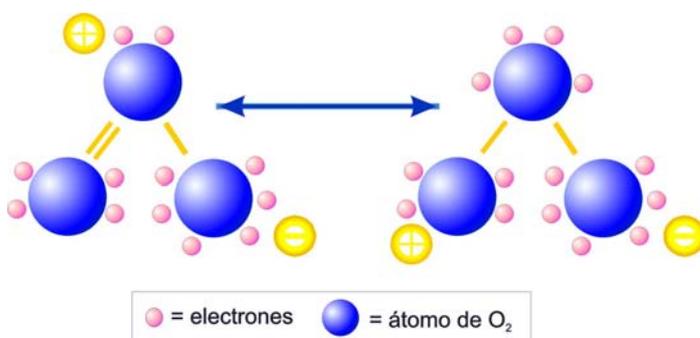
Identificación	
Nombre químico	ozono
Masa molecular relativa	48 g/L
Volumen molar	22,4 m <sup>3</sup> PTN/Kmol
Fórmula empírica	O <sub>3</sub>
Número de registro CAS	10028-15-6
Referencia EINECS	233-069-2
Densidad (gas)	2,144 g/L a 0°C
Densidad (líquido)	1,574 g/cm <sup>3</sup> a - 183°C
Temperatura de condensación a 100kPa	-112°C
Temperatura de fusión	-196°C
Punto de ebullición	-110,5°C
Punto de fusión	-251,4°C
Temperatura crítica	-12°C
Presión crítica	54 atms.
Densidad relativa frente al aire	1,3 veces más pesado que el aire
Inestable y susceptible de explotar fácilmente	Líquido -112°C Sólido -192°C
Equivalencia	1 ppm = 2 mg/m <sup>3</sup>

## 2.2.- CARACTERIZACIÓN

El ozono es un compuesto formado por tres moléculas de oxígeno, cuya función mas conocida es la de protección frente a la peligrosa radiación ultravioleta del sol; pero también es un potente oxidante y desinfectante con gran variedad de utilidades. La más destacada es la desinfección de aguas.

Se trata de un gas azul pálido e inestable, que a temperatura ambiente se caracteriza por un olor picante, perceptible a menudo durante las tormentas eléctricas, así como en la proximidad de equipos eléctricos, según evidenció el filósofo holandés Van Marun en el año 1785. A una temperatura de  $-112^{\circ}\text{C}$  condensa a un líquido azul intenso. En condiciones normales de presión y temperatura, el ozono es trece veces más soluble en agua que el oxígeno, pero debido a la mayor concentración de oxígeno en aire, éste se encuentra disuelto en el agua en mayor medida que el ozono.

La molécula presenta una estructura molecular angular, con una longitud de enlace oxígeno-oxígeno de 1.28 Å.



### Estructura del ozono (O<sub>3</sub>):

es una forma alotrópica del oxígeno producida por la activación de la molécula de O<sub>2</sub> en una reacción endotérmica.

Debido a la inestabilidad del compuesto, en este tipo de

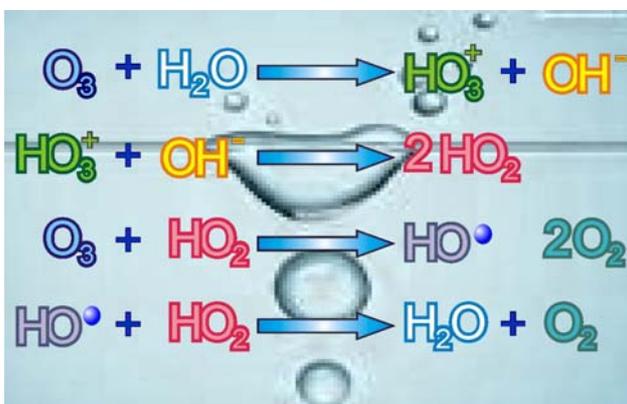
aplicaciones, éste debe ser producido en el sitio de aplicación mediante unos generadores. El funcionamiento de estos aparatos es sencillo: pasan una corriente de oxígeno a través de dos electrodos. De esta manera, al aplicar un voltaje determinado, se provoca una corriente de electrones en el espacio delimitado por los electrodos, que es por el cual pasa el gas. Estos electrones provocarán la disociación de las moléculas de oxígeno que posteriormente formarán el ozono.

## 2.3.- MECANISMO DE ACCIÓN

Cuando este gas es inyectado en el agua, puede ejercer su poder oxidante mediante dos mecanismos de acción:

1. Oxidación directa de los compuestos mediante el ozono molecular.
2. Oxidación por radicales libres hidroxilo.

Los radicales libres hidroxilo, ( $\text{OH}^\bullet$ ), se generan en el agua como a continuación se expone:



Reacciones de formación de radicales libres  $\text{OH}^\bullet$

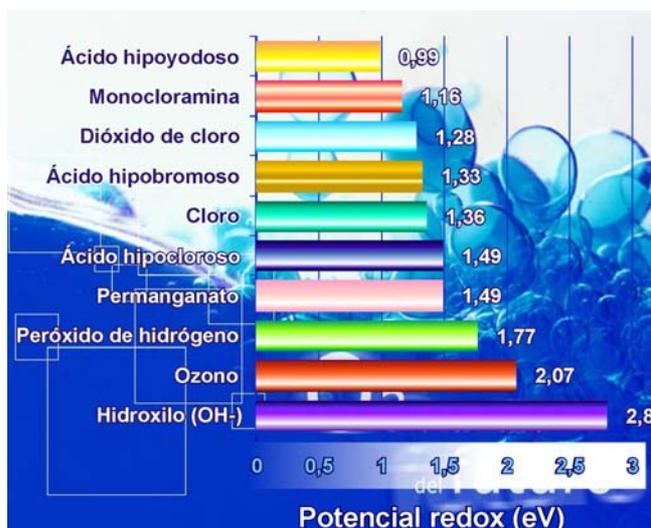
Los radicales libres así generados, constituyen uno de los más potentes oxidantes en agua, con un potencial de 2,80 V. No obstante, presentan el inconveniente de que su vida media es del orden de microsegundos, aunque la oxidación que llevan a cabo es

mucho más rápida que la oxidación directa por moléculas de ozono.

De los oxidantes más utilizados en el tratamiento de aguas, los radicales libres de hidroxilo y el ozono tienen el potencial más alto, como se puede observar en la siguiente tabla:

Así, dependiendo de las condiciones del medio, puede predominar una u otra vía de oxidación:

- ✚ En condiciones de bajo pH, predomina la oxidación molecular.
- ✚ Bajo condiciones que favorecen la producción de radicales hidroxilo, como es el caso de un elevado pH, exposición a radiación ultra-violeta, o por adición



de peróxido de hidrógeno, empieza a dominar la oxidación mediante hidroxilos. (EPA Guidance Manual, 1999).

## **2.4.- ESPECTRO DE ACCIÓN**

Se puede decir que el ozono no tiene límites en el número y especies de microorganismos que puede eliminar, dado que actúa sobre estos a varios niveles.

La oxidación directa de la pared celular constituye su principal modo de acción. Esta oxidación provoca la rotura de dicha pared, propiciando así que los constituyentes celulares salgan al exterior de la célula. Asimismo, la producción de radicales hidroxilo como consecuencia de la desintegración del ozono en el agua, provoca un efecto similar al expuesto.

Los daños producidos sobre los microorganismos no se limitan a la oxidación de su pared: el ozono también causa daños a los constituyentes de los ácidos nucleicos (ADN y ARN), provocando la ruptura de enlaces carbono-nitrógeno, lo que da lugar a una despolimerización. Los microorganismos, por tanto, no son capaces de desarrollar inmunidad al ozono como hacen frente a otros compuestos.

El ozono es eficaz, pues, en la eliminación de bacterias, virus, protozoos, nemátodos, hongos, agregados celulares, esporas y quistes (Rice, 1984; Owens, 2000; Lezcano, 1999). Por otra parte, actúa a menor concentración y con menor tiempo de contacto que otros desinfectantes como el cloro, dióxido de cloro y monocloramias. Además el ozono, como indicábamos previamente, oxida sustancias citoplasmáticas, mientras que el cloro únicamente produce una destrucción de centros vitales de la célula, que en ocasiones no llega a ser efectiva por lo que los microorganismos logran recuperarse (Bitton, 1994).

## **2.5.- EL OZONO COMO BIOCIDA ALTERNATIVO**

Por sus singulares características, el ozono cumpliría con gran parte de los ideales de un biocida como:

- ✚ Ser efectivo frente a un amplio rango de microorganismos.
- ✚ Actuar rápidamente y ser efectivo a bajas concentraciones en un amplio rango de pH.
- ✚ No causar deterioro de materiales.
- ✚ Tener un bajo coste, ser seguro y fácil de transportar, manejar y aplicar.
- ✚ Descomponerse fácilmente sin dejar sustancias peligrosas que puedan perjudicar la salud y el medio.
- ✚ Impedir la formación de película biológica.

Este sistema puede, además, utilizarse tanto como tratamiento de choque como en pequeñas concentraciones de manera continua. Un tratamiento continuo asegura no sólo la ausencia de microorganismos patógenos: también elimina aquellos microorganismos que forman parte de la película biológica, que se presenta como un reservorio de patógenos a eliminar si se quiere prevenir una constante contaminación de las instalaciones.

### **3.- PROBLEMAS GENERALES EN EL PROCESADO DE PRODUCTOS PESQUEROS**

En el transcurso del proceso productivo de una planta conservera se incorporan a las cintas, la maquinaria en general, el suelo y el ambiente (en forma de aerosoles), cantidades importantes de compuestos orgánicos (proteínas, aminos, derivados azufrados, gotas de grasa, etc.), así como una carga bacteriana, de origen entérico y capacidad de vehiculación hídrica, considerable (enterobacterias, coliformes, *E. coli*, estreptococos fecales, *Shigella, s.p.*, estafilococos, *Pseudomonas*, flora esporulada, etc.), sin olvidar la posibilidad de que ocasionalmente pueda producirse una contaminación de componentes y sistemas por *Legionella pneumophila*.

Por otra parte, el uso de aguas con una carga microbiológica elevada, conlleva la recontaminación sistemática de las líneas de trabajo en los aclarados, lo que comporta la aparición de posteriores fenómenos de acantonamiento bacteriano y resistencias cruzadas.

Mediante la utilización correcta de la tecnología del ozono pueden conseguirse los siguientes resultados:

- ✚ Desinfección continuada y sistemática de las conducciones de los sistemas de refrigeración (eliminación de bacterias, hongos, virus y esporas.)
- ✚ Destrucción de los contaminantes químicos depositados en las tuberías de conducción (de aire y de agua.)
- ✚ Destrucción total o parcial de los contaminantes químicos ambientales y del agua que deterioran las características organolépticas del producto (causantes de malos olores y sabores.)
- ✚ Desinfección de las aguas de proceso y de los locales de trabajo (destrucción de microorganismos varios.)
- ✚ Desinfección de las superficies de trabajo, con la utilización de agua ozonizada en las operaciones de aclarado final en los protocolos de limpieza -desinfección.

En resumen, el uso del ozono representa la utilización de un agente desinfectante eficaz, seguro, sin valor residual, que no traslada sabores, olores ni aspecto “extraños” a los elaborados.

## 4. EXPERIENCIA CON OZONO EN PLANTAS CONSERVERAS

La experiencia concreta en la que se aplica agua ozonizada mediante difusores sobre las piezas de atún procedentes de la cocción, en una operación de atemperamiento térmico, constituye uno de los protocolos de actuación implantado por nuestra empresa en varias plantas conserveras de Galicia. El sistema de ducha con agua ozonizada presenta las siguientes ventajas, acreditadas en las citadas industrias:

- ✚ Reduce de modo importante las mermas en el peso de las piezas, originadas por deshidratación y descomposición microbiológica de sustancias orgánicas (proteínas y grasas).
- ✚ Permite un mayor control microbiológico en la superficie de las piezas, desinfectando ésta y consiguiendo una menor difusión microbiana hacia el músculo, lo que retarda la descomposición.
- ✚ Reduce de modo importante la producción de aminas biógenas (histamina, histidina, etc.), generadas por los procesos de descomposición que provoca el metabolismo normal de la flora microbiana.
- ✚ Se nos ha descrito por parte de los departamentos de calidad y producción de usuarios de la aplicación descrita, un ligero blanqueamiento de las superficies en contacto con el agua ozonizada; este dato nos ha llevado al diseño de estudios destinados a obtener, con la aplicación adecuada, resultados más marcados en este aspecto.

Merced a la confidencialidad que debemos a nuestros clientes, no estamos en condiciones de proporcionarles datos cuantitativos procedentes de las conserveras que nos describen estas ventajas, por entender éstas que son patrimonio del conocimiento industrial propio. No obstante, como ya hemos comentado, hemos comprobado “in situ” todas las ventajas que aquí reflejamos, y sí podemos afirmar que todos nuestros clientes han instalado nuevas aplicaciones de ozono con el propósito que aquí se describe, entre muchos otros.

## 5.- Normativa referente al ozono

- ✚ **Real Decreto 865/2003**, por el que se establecen los criterios higiénico-sanitarios para la prevención y control de la legionelosis.
- ✚ **NTP 538 del INSHT**. Legionelosis: medidas de prevención y control en instalaciones de suministro de agua.
- ✚ **Resolución de 23 de abril de 1984**, de la Subsecretaría, por la que se aprueba la lista positiva de aditivos y coadyuvantes tecnológicos autorizados para el tratamiento de las aguas potables de consumo público.<sup>1</sup>
- ✚ **Norma española UNE 400-201-94**, recomendaciones de seguridad en generadores de ozono para tratamiento de aire.
- ✚ **Norma española UNE-EN 1278:1999** de productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada a consumo humano: Ozono, transposición de la Norma Europea EN 1278 de Septiembre de 1998.
- ✚ **Real Decreto 140/2003**, de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- ✚ **Real Decreto 168/1985**, de 6 de febrero, por el que se aprueba la reglamentación técnico-sanitaria sobre condiciones generales de almacenamiento frigorífico de alimentos y productos alimentarios.

---

<sup>1</sup> Complemento de la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el Abastecimiento y Control de Calidad de las Aguas Potables de Consumo Público aprobada por Real Decreto 1423/1982, de 18 de junio (Boletín Oficial del Estado.)

## 6.- Datos toxicológicos

En cuanto a su ficha toxicológica, el ozono está clasificado únicamente como AGENTE IRRITANTE X<sub>i</sub> en aire, no estando clasificado como carcinogénico.

- ✚ Esta clasificación como agente irritante se refiere **exclusivamente a sus concentraciones en aire**, es decir, a los problemas derivados de su inhalación, que dependen de la concentración a la cual las personas están expuestas, así como del tiempo de dicha exposición. La normativa emitida por la OMS recomienda una concentración máxima de ozono en aire, para el público en general, de 0,05 ppm (0,1 mg/m<sup>3</sup>).

Salvo que se almacene líquido a altas presiones, el ozono es generado *in situ*, no pudiendo existir escapes superiores a la producción programada en los generadores, ya que estos únicamente producen el gas, no lo acumulan. Los valores para producir efectos agudos letales son muy altos, de 15 ppm, concentraciones prácticamente inalcanzables en tratamientos convencionales.

- ✚ Disuelto **en agua, el ozono resulta completamente inocuo**, dado que su acción sobre la materia orgánica provoca su rápida descomposición. Únicamente en el caso de tratamientos a altas presiones podría producirse la liberación de ozono al aire, apareciendo entonces en la superficie de intercambio agua-aire concentraciones que podrían considerarse peligrosas; **pero los tratamientos convencionales no se realizan en estas condiciones**. De hecho, **el ozono se encuentra autorizado como coadyuvante en el tratamiento de aguas potables** según la resolución de 23 de Abril de 1984 del Ministerio de Sanidad y Consumo (BOE Núm. 111 de 9 de Mayo del mismo año), estando asimismo reconocido como desinfectante en la potabilización de aguas por la norma UNE-EN 1278:1999. En palabras textuales de la norma española:

*“El ozono se auto-descompone en el agua. Por tanto, a las dosis habitualmente aplicadas, no se requiere generalmente ningún proceso de eliminación. [...]”*

Asimismo, el real decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, incluye el ozono como *sustancia para el tratamiento del agua*, ya que cumple con la norma UNE-EN correspondiente y en vigencia (incluida en el Anexo II del RD, *normas UNE-EN de sustancias utilizadas en el tratamiento del agua de consumo humano*: UNE-EN 1278:1999- Ozono).

Por otra parte, en el *Codex Alimentarius*, el ozono viene definido por tener un uso funcional en alimentos como agente antimicrobiano y desinfectante, tanto del agua destinada a consumo directo, del hielo, o de sustancias de consumo indirecto, como es el caso del agua utilizada en el tratamiento o presentación del pescado, productos agrícolas y otros alimentos perecederos.

A pesar de esta definición y de que desde hace varios años este compuesto se viene considerando como **seguro para alimentos** (GRAS: Generally Recognized as Safe), no fue hasta el año 2001 cuando la FDA (Administración Americana de Alimentos y Drogas), lo **incluyó como agente antimicrobiano de uso alimentario**. Esta autorización permite que el ozono pueda ser utilizado en forma gaseosa o líquida en el tratamiento, almacenaje y procesado de alimentos, incluyendo carne y pollo.

