Acqua elettrolizzata Tecnologia emergente del settore ortofrutticolo

Adatta per i trattamenti in campo, in serra ed in post-raccolta

Maria Chiara Venturini Tecnologo alimentare

Origine, caratteristiche e potenzialità di questa tecnica non-termica di disinfezione alternativa agli agenti chimici tradizionali, applicata al settore ortofrutticolo

consumatori scelgono sempre più spesso i prodotti in grado di rispondere alle aspettative di cibo sano, naturale e con una minore quantità di agenti chimici residui, frutto di tecnologie tradizionali.

Per questo motivo l'attenzione degli operatori del settore alimentare si è focalizzata sui trattamenti, idonei a questa tipologia di prodotti, in grado di eliminare o ridurre significativamente il rischio di contaminazione da microrganismi patogeni e di salvaguardare le caratteristiche sensoriali, organolettiche e nutrizionali che caratterizzano gli alimenti freschi.

In linea con le tendenze della domanda, la ricerca applicata nel comparto dei prodotti ortofrutticoli

ha messo a punto trattamenti di disinfezione alternativi all'utilizzo eccessivo di cloro; tecnologie idonee ai prodotti biologici o diversamente "valorizzati" (lotta integrata, certificazioni volontarie) in grado eliminare o limitare i residui indesiderati e di ridurre la durata delle operazioni preliminari. Tra le proposte, relativamente nuove, l'acqua elettrolizzata suscita interesse come tecnica non-termica di risanamento nell'industria alimentare ed in agricoltura, mostrando le potenzialità per un effettivo utilizzo alternativo agli agenti chimici tradizionali.

Origine e caratteristiche dell'acqua elettrolizzata

L'acqua elettrolizzata (EW) è un liquido "attivato", una soluzione che manifesta un incremento dell'attività chimica per un periodo di tempo limitato (D. Rico *et al.*, 2008).

È prodotta elettrochimicamente da una soluzione di acqua e sale (NaCl o KCl o MgCl₂), in una vasca da elettrolisi contenete un anodo ed un catodo separati da una membrana.

Attivando la corrente elettrica agli elettrodi si ottengono due soluzioni: una ossidante (OEW) ed una riducente (REW).

L'acqua elettrolizzata ossidante (OEW) è una soluzione acida (pH <2,7) con un alto potenziale di ossido-riduzione (ORP>1000mV) che contiene cloro libero, la cui concentrazione dipende dal settaggio della vasca da elettrolisi.

L'acqua elettrolizzata riducente (REW) è una soluzione basica (pH >11) a basso potenziale (ORP <-900mV) (Y.R. Huang *et al.*, 2008).

Gli ioni caricati negativamente migrano verso l'anodo con la formazione di una soluzione acida contenente acido ipocloroso (HOCI) e acido cloridrico (HCI) e la liberazione di gas (O₂ e CI₂), mentre gli ioni caricati positivamente deviano verso il catodo con la formazione di gas (H₂) ed una soluzione alcalina contenente idrossido di sodio (NaOH), come riportato nella figura.

Invece, utilizzando una vasca da elettrolisi senza setto di separazione, si ottiene acqua elettrolizzata a bassa concentrazione di cloro libero (LcEW) il cui pH è vicino alla neutralità (6,2-6,5). L'azione disinfettante dell'acqua elettrolizzata deriva dalla sinergia di tre fattori:

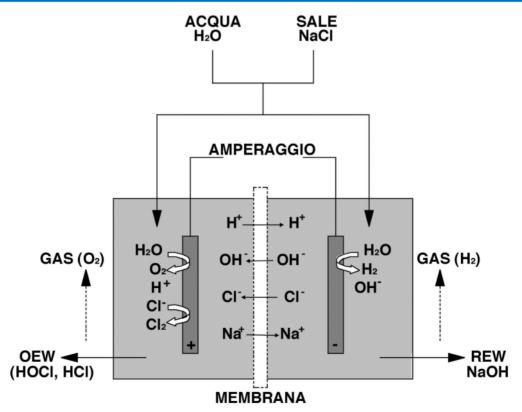
- il pH;
- il potenziale di ossido-riduzione (ORP);
- la concentrazione di cloro libero (in questo caso l'azione è dovuta fondamentalmente alla presenza di acido ipocloroso).

L'attività battericida si manifesta con la modificazione della permeabilità della membrana cellulare e la conseguente alterazione del metabolismo microbico fino alla morte della cellula.

Le soluzioni mantengono le loro peculiarità per un periodo di tempo limitato, 12-21 giorni, se conservate a temperatura ambiente al riparo dalle fonti di calore, dalla luce e dall'aria.

In particolare, l'acqua elettrolizzata acida (OEW) è la soluzione meno stabile; il cloro

Figura
Schema di cella elettrolitica per acqua elettrolizzata (OEW e REW)*



* Y.R. Huang et al., 2008

dissolto in forma gassosa si perde rapidamente per volatilizzazione e nel tempo decrementa l'attività battericida della soluzione.

L'acqua elettrolizzata è un trattamento disinfettante che richiede un investimento iniziale, ma i costi successivi sono molto contenuti

L'acqua elettrolizzata (OEW e REW) può risultare corrosiva per i metalli e dopo l'uso richiede il risciacquo con acqua degli impianti e attrezzature. Rispetto ai trattamenti disinfettanti tradizionali l'EW è relativamente economica in quanto, sebbene richieda un investimento iniziale per l'acquisto dell'unità elettrolitica, i successivi costi di approvvigionamento sono decisamente contenuti (l'acqua, il sale e l'energia elettrica).

Utilizzo dell'EW nei prodotti vegetali

Il trattamento con acqua elettrolizzata è una tecnica potenzialmente adatta per i trattamenti in campo, in serra ed in post-raccolta dei prodotti ortofrutticoli.

Trova applicazione nei sistemi di microirrigazione per il controllo della flora microbica in grado di sviluppare e proliferane nelle acque (*Phytophthora* spp., *Fusarium* spp., *Algae*), ma anche nei trattamenti delle colture orticole in serra per contenere, se non eliminare, la propagazione di *Phytophthora infestans* nel suolo (Al-Quad, *et al.* 2005).

Durante lo stoccaggio delle derrate l'EW agisce efficacemente sull'insorgenza e sulle alterazioni determinate dalle infezioni di origine biotica, in particolare fungine (*Aspergillus*, *Cladosporium* e *Penicillium*).

Ad esempio, l'OEW (60 mg/L cloro libero) può ridurre la popolazione di *Penicillium expansum* tra il 99% ed il 99,9%; la concentrazione di patuli-

na, micotossina responsabile delle contaminazione nelle mele, è generalmente proporzionale all' infezione di questo miceto (Y.R. Huang, et al. 2008).

Anche una soluzione di acqua elettrolizzata ossidante diluita in acqua (rapporto 1:4) abbatte significativamente la germinazione di *Botrytis cinerea* (Buck *et al.*, 2002) e l'incidenza del marciume grigio nelle pesche è rallentata in seguito all'immersione della frutta in OEW (pH 4.0, 290ppm cloro libero) (Al-Quad *et al.*, 2005).

Questa tecnica, non-termica, è particolarmente indicata per la disinfezione dei prodotti "pronti al consumo" in quanto preserva l'aspetto, la *texture* e gli aromi delle derrate fresche ed inoltre rilascia sul prodotto residui di cloro in misura nettamente inferiore rispetto ai disinfettanti clorati tradizionali.

L'acqua elettrolizzata è indicata in particolare per la disinfezione dei prodotti "pronti al consumo"

I vegetali crudi della IV gamma, in seguito al taglio, sono particolarmente suscettibili alla contaminazione per l'esposizione dei tessuti interni alla proliferazione microbica; pertanto la disinfezione durante il lavaggio è un importante ed inevitabile fase per raggiungere la sicurezza igienica ed estendere la *shelf life* di questi prodotti.

I migliori risultati si ottengolo con acqua elettrolizzata ossidante (OEW) ma nel caso in cui una soluzione troppo acida comprometta la qualità del prodotto è possibile ricorrere all'agente riducente (REW) o all'acqua ellettrolizzata a pH neutro (LcEW).

Azione battericida e mantenimento della qualità nei prodotti confezionati e pronti al consumo

Nell'ultimo decennio sono stati pubblicati numerosi studi inerenti all'azione disinfettante dell'ac-

qua elettrolizzata per un ampio spettro di microrganismi, sia degradativi che patogeni (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella enteritidis*, *Salmonella typhimurium*, *Bacillus cereus* e *Listeria monocytogenes*), nei prodotti freschi e sottoposti ad un intervento tecnologico limitato.

Generalmente l'acqua elettrolizzata determina una riduzione della carica microbica dal 99% al 99,9% (vedi *tabella pubblicata a pagg. 54-55*). Come per altri sistemi di disinfezione, l'efficacia dell'acqua elettrolizzata diminuisce in presenza

di residui organici e biofilm.

Il biofilm è una sostanza adesiva (glicopolimero) prodotta dalle colonie microbiche (ad esempio, *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella* spp., *Listeria monocytogenes* ecc.) sulla superficie del prodotto, che determina una protezione da agenti esterni; condizione che può essere indotta dallo stoccaggio prolungato dei vegetali contaminati.

Occorre sottolineare che l'immersione dei vegetali in una soluzione ad alto potenziale di ossidoriduzione ed elevata concentrazione di cloro troppo prolungata o a temperatura non idonea può avere effetti indesiderati sui vegetali quali la perdita di turgore dei tessuti, la percolazione dei liquidi cellulari, la riduzione del contenuto minerale e soprattutto l'accelerazione di reazioni chimiche ed enzimatiche (polifenolossidasi) che possono provocare imbrunimenti.

In generale, saranno le caratteristiche del prodotto vegetale e la trasformazione a cui sarà sottoposto che determineranno il tipo di soluzione (pH, potenziale di ossido-riduzione, concentrazione di cloro libero) e le condizioni di trattamento (temperatura, tempo di contatto).

Ad esempio, in alcuni prodotti di IV gamma (lattuga, spinacio e carota), sono stati ottenuti risultati soddisfacenti con acqua elettrolizzata acida (OEW, <60 mg/L cloro libero) sia nel controllo igienico sia nel mantenimento della turgidità e del colore durante il periodo di durabilità commerciale (Y.R. Huang et al. 2008).

Modificando le condizioni del trattamento (tempo e temperatura) è possibile utilizzare soluzioni a pH neutro, ottenendo risultati analoghi all'OEW.

Nel cavolo cappuccio tagliato a fettine, ad esem-

pio, l'acqua elettrolizzata a bassa concentrazione di cloro (LcEW, pH 6.1, 20 ppm cloro attivo) è in grado di controllare la flora batterica aerobia con gli stessi risultati dell'ipoclorito di sodio (pH 9.6, 150ppm cloro attivo) (S. Koide *et al.*, 2009).

Le condizioni colturali, la morfologia del vegetale o lo stoccaggio prolungato possono determinare una carica microbica elevata e quindi, in questo caso, occorre combinare più interventi tecnologici "mild" per non causare danni al prodotto provocati da processi troppo spinti.

Ad esempio, la coltivazione di germogli di alfaalfa richiede condizioni ambientali con elevata umidità e calore; in questo caso la probabilità di proliferazione microbica ed il rischio di infezioni di *Salmonella* spp., *Escherichia coli* e *Bacillus ce*reus è maggiore.

L'immersione in OEW (65 mg/L cloro attivo) per 64 minuti riduce la popolazione di *E. coli* O157:H7 del 99,8% senza causare danni visibili ai germogli, ma un trattamento preliminare di sonicazione che rende le cellule batteriche più suscettibili all'azione dell'EW permette di ottenere l'azione disinfettante necessaria.

Nella fragola, in cui la superficie del prodotto rende più difficile il contatto con l'agente sanificante, si può ricorrere alla combinazione di acqua elettrolizzata alcalina (REW) e acido citrico (1%) o all'utilizzo di una soluzione a basso contenuto di cloro (LcEW) con insufflamento di aria.

L'efficacia e la versatilità d'uso di questa tecnica ne hanno determinato l'adozione in diversi Paesi: dal 2002, in Giappone, l'acqua elettrolizzata è stata ufficialmente inserita nell'elenco degli additivi alimentari consentiti e contemporaneamente negli Usa è stato approvato dall'Epa (US Environmental protection agency) l'utilizzo nell'industria alimentare della strumentazione per la produzione di acqua elettrolizzata.

Diversi Paesi hanno adottato la tecnica dell'acqua elettrolizzata in virtù della sua efficacia e versatilità d'uso

Tabella Azione battericida dell'EW nei prodotti vegetali

		Y	AZIONE BATTERICIDA DELL'EW NEI PRODOTTI VEGETALI	IDA DELL'	EW NEI PRODO	ITI VEGETALI			
		PROP	PROPRIETÀ DELL'EW			TRATTAMENTO			
DERRATE	MICRORGANISMI	TIPO	Hd	ORP (mV)	CI LIBERO (mg/L)	TEMPO (min)	TEMPERATU- RA (°C)	EFFI- CACIA	RIFERIMENTO BIBLIOGRAFICO
Carota	Batteri aerobi	LCEW	6.8	1	20	4	23	++	Izumi (1999)
Carota	Aerobi totali	Rew/AC (1%)	11.2	1		m	40	+++++	Rahman <i>et al.</i> , (2011)
Carota	Lieviti e muffe	Rew/AC (1%)	11.2	1		m	40	+ + +	Rahman <i>et al.</i> , (2011)
Carota	E. coli 0157:H7	Rew/AC (1%)	11.2	1		М	40	+ + +	Rahman <i>et al.</i> , (2011)
Carota	L. monocytogenes	Rew/AC (1%)	11.2	1		m	40	+ + +	Rahman <i>et al.</i> , (2011)
Cavolo	Batteri aerobi	LCEW	6.1	1	20	10	22	+ +	Koide <i>et al.</i> (2009)
Cavolo	Lieviti e muffe	LCEW	6.1	1	20	10	22	+ + +	Koide <i>et al.</i> (2009)
Cetriolo	Batteri aerobi	OEW	5.6	1130	32	22	23	+ +	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Cetriolo	Coliformi	OEW	2.6	1130	32	2	23	+ + +	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Cetriolo	Funghi	OEW	2.6	1130	32	2	23	+ + +	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Cipolla	E. coli 0157:H7	OEW	2.0	1		m	22	+ + + +	Park <i>et al.</i> , (2008)
Cipolla	E. coli 0157:H7	REW	11.6	ı		2	22	+ + +	Park <i>et al.</i> , (2008)
Cipolla	S. Typhimurium	OEW	2.0	1		m	22	+ + + +	Park <i>et al.</i> , (2008)
Cipolla	L. monocytogenes	OEW	2.0	1		m	22	+ + + +	Park <i>et al.</i> , (2008)
Germogli alfa-alfa	Salmonella spp.	OEW	2.4	1081	84	180	23	+ +	Kim <i>et al.</i> , (2003)
Germogli alfa-alfa	Salmonella spp.	OEW	2.6	1076	8.99	09	23	++	Stan e Daeschel (2003)
Lattuga	E. coli 0157:H7	OEW	5.6	1140	40	2	20	++	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Lattuga	E. coli 0157:H7	OEW	5.6	1	40	-	20	+ + +	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Lattuga	E. coli 0157:H7	OEW	2.6		40	2	20	+ + + +	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Lattuga	E. coli 0157:H7	OEW	2.5	1	45	-	22	+ + + +	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Lattuga	E. coli 0157:H7	OEW	2.5	1	45	m	22	+ + + +	Koseki <i>et al.</i> (2004)

(segue) Tabella Azione battericida dell'EW nei prodotti vegetali

		AZ AZ	AZIONE BATTERICIDA DELL'EW NEI PRODOTTI VEGETALI	DA DELL'EV	V NEI PRODOTT	I VEGETALI			
		PRO	PROPRIETÀ DELL'EW			TRATTAMENTO			
DERRATE	MICRORGANISMI	TIPO	Hd	ORP (mV)	CI LIBERO (mg/L)	TEMPO (min)	TEMPERATU- RA (°C)	EFFICA- CIA	RIFERIMENTO BIBLIOGRAFICO
Lattuga	Salmonella spp.	OEW	2.6	1140	40	5	20	++	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Lattuga	Salmonella spp.	OEW	2.6	1	40	~	20	+ + +	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Lattuga	Salmonella spp.	OEW	2.6	1	40	Ŋ	20	+ + +	Koseki <i>et al.</i> (2004)
Lattuga	L. monocytogenes	OEW	2.5	1130	45	~	22	+ + +	Park <i>et al.</i> (2001)
Lattuga	L. monocytogenes	OEW	2.5	1130	45	m	22	+ + + +	Park <i>et al.</i> (2001)
Lattuga	S. typhimurium	LCEW	7	1	1	72	30	+++	Yang et al. (2003)
Lattuga	E. coli 0157:H7	LCEW	7	1	ı	Ŋ	30	+++	Yang et al. (2003)
Lattuga	L. monocytogenes	LCEW	7	1	ı	Ŋ	30	+ + +	Yang et al. (2003)
Pomodoro	E. coli 0157:H7	OEW	2.0	1	ı	~	22	+ + + +	Park et al., (2008)
Pomodoro	E. coli 0157:H7	REW	11.6	,		Ŋ	22	+ + +	Park <i>et al.</i> , (2008)
Pomodoro	S. typhimurium	OEW	2.0	,	·	m	22	+ + + +	Park et al., (2008)
Pomodoro	L. monocytogenes	OEW	2.0	1	ı	М	22	+ + + +	Park et al., (2008)
Spinacio	Batteri aerobi	LCEW	8.9	1	20	4	23	+ + +	Izumi (1999)
Spinacio	Batteri aerobi	LCEW	6.2	1	7	Ŋ	23	+ + +	Rahman et al., (2010)
Spinacio	Lieviti e muffe	LCEW	6.2	1	Ŋ	Ŋ	23	+++	Rahman et al., (2010)
Spinacio	E. coli 0157:H7	LCEW	6.2	1	Ŋ	Ŋ	23	+ + +	Rahman et al., (2010)
Spinacio	L. monocytogenes	LCEW	6.2	,	Ŋ	Ω	23	+ + +	Rahman et al., (2010)
Fragole	Batteri aerobi	OEW	2.6	1130	32	10		‡	Koseki <i>et al.</i> , (2004)
Fragole	Coliformi	OEW	2.6	1130	32	10		† † †	Koseki <i>et al.</i> , (2004)
Fragole	Funghi	OEW	2.6	1130	32	10		‡	Koseki <i>et al.</i> , (2004)
+++: +++: rich rich rich	riduzione della flora batterica > 1 riduzione della flora batterica > 2 riduzione della flora batterica > 4	a ≥ 1 e < 2 log CFU/g a ≥ 2 e < 4 log CFU/g a ≥ 4 log CFU/g	.FU/g FU/g						