

TECNOLOGIA DI DECONTAMINAZIONE: OZONO GASSOSO



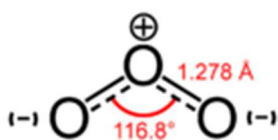
1. PRINCIPIO DELLA TECNOLOGIA

La decontaminazione delle superfici per mezzo di sostanze chimiche con biocidi comporta l'esposizione dell'alimento a contatto diretto con una sostanza chimica dalle proprietà antimicrobiche per ridurre la contaminazione superficiale dopo un breve tempo di contatto, seguito da una fase di rimozione del biocida.

Esistono due tipi di tecnologie: i biocidi gassosi utilizzati principalmente per decontaminare i solidi secchi divisi e i biocidi liquidi, generalmente utilizzati in soluzione acquosa.

I biocidi gassosi sono gas a temperatura ambiente, non si ottengono mediante la vaporizzazione di liquidi: l'aria ozonizzata, ottenuta per scarica elettrica in corrente d'aria o d'aria arricchita di ossigeno.

Tra le sostanze attive, vi sono principalmente i biocidi ossidanti: queste molecole chimicamente molto reattive si attaccano a qualsiasi materia organica, e quindi anche ai microrganismi, in modo piuttosto indiscriminato.



L'**ozono** è un gas presente allo stato naturale nell'atmosfera superiore. È una forma allotropica dell'ossigeno, rappresentata dal simbolo O₃.

L'ozono (O₃) viene prodotto rompendo la molecola di ossigeno presente nell'aria (O₂): l'ossigeno in forma atomica unitaria è instabile e cerca di ricombinarsi in O₃.

L'ozono è prodotto arricchendo un flusso di gas ricco di ossigeno (ossigeno puro o aria) sottoponendolo a una scarica elettrica (scarica corona), a degli UV o mediante reazione di elettrolisi.

L'ozono si decompone in ossigeno. Il suo tasso di decomposizione varia a seconda delle condizioni ambientali. Il suo tempo di dimezzamento è di 20 e 30 minuti rispettivamente in acqua e in aria.

A causa della sua tossicità e soprattutto della sua instabilità, l'ozono non può essere stoccato. Pertanto, è continuamente prodotto nel luogo di applicazione grazie ad un generatore.

- **Caratteristiche tecniche**

L'ozono è un **potente ossidante**. Può ossidare composti organici e agisce anche su batteri e particelle virali. A causa della sua rapida decomposizione, l'ozono non ha residui.

La decontaminazione chimica agisce solo sulla superficie, riducendo così l'impatto sulla matrice alimentare, tranne che per gli alimenti secchi porosi. Tuttavia, se la contaminazione è presente solo in superficie, l'efficacia può essere notevole.

Alcuni parametri di trattamento devono essere messi a punto e convalidati:

- la **concentrazione** dell'agente biocida nel mezzo al momento del contatto con l'alimento
- la **temperatura** durante il trattamento
- il **tempo di contatto** prima dello smaltimento
- i **parametri fisico-chimici nel mezzo** al momento del contatto, in particolare per i biocidi in soluzione acquosa: il pH, la presenza di ioni metallici.

2. APPLICAZIONI DELL'OZONO GASSOSO

L'ozono O₃ e più precisamente l'aria ozonizzata, ottenuta per scarica elettrica in corrente d'aria, o d'aria arricchita di ossigeno, è un biocida ossidante che distrugge i microrganismi in superficie, ma anche alcuni contaminanti chimici come le micotossine.

Applicazioni che utilizzano ozono gassoso sono:

- Il trattamento dei gusci d'uovo,
- La decontaminazione dei prodotti secchi (pepe, pistacchi con guscio, cereali, spezie,...) per ridurre la contaminazione di spore di batteri e muffa. L'efficacia della tecnologia dipenderà dall'Aw (attività idrica, proprietà dell'alimento in relazione al suo contenuto d'acqua e alla sua disponibilità per i microrganismi), nonché dalla composizione dei prodotti, dalle condizioni ambientali (umidità, temperatura). In effetti, i tassi di decontaminazione ottenuti sono migliori quando si trattano chicchi di cereali e pepe intero rispetto a quando si trattano le polveri.
- La decontaminazione dell'atmosfera e delle superfici dei laboratori. Il trattamento con ozono gassoso richiede un tempo di contatto più lungo rispetto all'ozono in soluzione acquosa per raggiungere lo stesso livello di decontaminazione sulla superficie delle attrezzature. Per ottenere un'efficace decontaminazione dell'aria e delle superfici di un laboratorio, è necessario conteggiare una concentrazione di ozono di 20 ppm con un tempo di contatto che vada da 30 minuti a 1 ora.
- L'ozono gassoso può essere utilizzato anche in zone di stoccaggio della frutta, avendo però un'efficacia limitata.
- OXYGREEN™ è un processo autorizzato in Francia per la decontaminazione all'ozono dei cereali.



Il processo utilizza un reattore verticale agitato, i grani sono spazzati da una corrente d'aria ozonizzata. Questo processo consente di ottenere cereali molto ben decontaminati per la produzione di farine ad alta qualità microbiologica.

Riduce il tasso di batteri di un fattore 10.000, i funghi di un fattore 1.000, induce una mortalità del 99% degli insetti ed elimina dal 60 al 90% delle micotossine.

Nel caso del processo Oxygreen sviluppato dalla società GOEMAR, il freno normativo è considerevole. L'autorizzazione per l'uso del processo Oxygreen è limitata alle farine di frumento e il processo deve essere certificato Novel Food.

- **Impatti sui microrganismi**

L'ozono ha efficacia antimicrobica su un ampio spettro di microrganismi. Studi hanno dimostrato l'efficacia dell'ozono su batteri Gram-negativi e Gram positivi, spore di batteri, muffe, virus. È attivo contro i microrganismi a basse concentrazioni.

Distrugge i microrganismi superficiali, ma anche alcuni contaminanti chimici come le micotossine.

L'azione antimicrobica dell'ozono segue un processo complesso. È stato dimostrato che l'ozono reagisce con lipidi insaturi o composti proteici della parete cellulare causando una modifica strutturale della membrana che porta alla lisi cellulare. L'ozono reagisce anche con il DNA, causando la perdita della struttura e della capacità metabolica e riproduttiva.

L'azione dell'ozono sui virus avviene a livello delle proteine capsidiche, dei composti lipidici dell'involucro e a livello delle molecole di DNA e RNA.

Per le spore batteriche, l'ozono agisce a livello del mantello, facilitando la penetrazione di prodotti reattivi derivanti dalla decomposizione dell'ozono all'interno della spora.

Rispetto alle altre tecniche di decontaminazione disponibili, l'uso dell'ozono non consente di aumentare la durata dei prodotti trasformati.

Tuttavia, alcuni studi hanno dimostrato la sinergia di azione tra un trattamento all'ozono (acquoso o gassoso) associato ad una conservazione in atmosfera controllata che consente di aumentare la durata di conservazione di alcuni tipi di frutta e verdura fresca.

- **Impatti sui prodotti**

A seconda della severità del trattamento applicato, il forte potere ossidante dell'ozono può avere un impatto sulle proprietà organolettiche (modifica del colore, comparsa di cattivi odori o sapori,...) e nutrizionali (riduzione del contenuto di vitamine, enzimi, aminoacidi e acidi grassi) dei prodotti trattati.

Il trattamento all'ozono può anche causare danni ai tessuti di frutta e verdura o modificare la composizione dei prodotti.

Gli studi hanno permesso di osservare che il trattamento all'ozono comporta una riduzione dell'acido ascorbico nei broccoli e nel sedano, ma anche l'ossidazione dei carotenoidi nei broccoli, nei cetrioli, nei funghi e nelle carote.

3. IMPATTI ECONOMICI E AMBIENTALI

- **Dati economici**

Pochi dati disponibili. Questa tecnologia richiede uno studio tecnico completo per definire il costo in funzione degli impianti e dei loro vincoli.

- **Ambiente**

Il freno principale alle applicazioni che utilizzano l'ozono gassoso per il trattamento dell'aria o dei prodotti deriva dalla tossicità del gas, anche a basse concentrazioni.

Un altro punto che può rendere difficile l'uso dell'ozono per la decontaminazione è il rischio di corrosione delle attrezzature in determinate condizioni di trattamento.

In Francia, l'ozono è classificato come agente chimico pericoloso e le misure per prevenire i rischi chimici sono associate al suo uso (Circolare DRT n° 12 del 24 maggio 2006), cfr. scheda tecnica INRS.

Consumo di acqua	Sì, se risciacquo
Consumo energetico	Basso
Scarichi/rifiuti	Come qualsiasi processo che utilizzi sostanze chimiche attive, la decontaminazione mediante biocida genera effluenti. Tuttavia, nel caso di biocidi ossidanti altamente reattivi, il tempo di dimezzamento delle sostanze attive è generalmente breve (al massimo poche ore) e alcune sostanze si decompongono spontaneamente in residui non tossici per l'ambiente.
Rischi legati all'impianto	<p>Rischio per il personale: l'ozono è un potente ossidante che induce radicali liberi ossigenati citotossici. Il VME (valore medio di esposizione su 8 ore) dell'ozono è 0,1 ppm. I primi segni irritativi appaiono tra 0,1 e 0,3 ppm, la dispnea si manifesta al di sopra di 1 ppm e l'edema polmonare lesionale è possibile già a partire da 5 ppm.</p> <p>Nel settore agroalimentare vengono generalmente utilizzate concentrazioni di 2 ppm, con tempi di contatto di alcuni minuti. Gli esperti ritengono che 0,5 ppm in acqua sia sufficiente per produrre concentrazioni superiori al VME. La misurazione dell'ozono nell'aria deve essere effettuata con un sensore a semiconduttore in grado di rilevare almeno 0,05 ppm. In assenza di rilevamento dell'ozono nell'atmosfera di lavoro e di eventuali lamentele da parte del personale, il rischio per la salute non è significativo.</p> <p>Inoltre, a causa della sua instabilità, l'ozono non può essere immagazzinato (prodotto nel luogo d'uso e in impianti messi in sicurezza).</p>

4. VINCOLI NORMATIVI

- **In Francia**

L'uso di biocidi per la decontaminazione superficiale degli alimenti (diversi da quelli di origine animale) è rigorosamente disciplinato in Francia dalla normativa sui coadiuvanti tecnologici. Le applicazioni autorizzate sono incluse in un elenco e qualsiasi nuova applicazione deve essere oggetto di autorizzazioni amministrative preventive, concesse dalla DGCCRF dopo l'esame del fascicolo da parte dell'Anses.

L'ozonizzazione sotto forma di gas è un processo autorizzato per la decontaminazione dei cereali (processo OXYGREEN™).

L'uso di questa tecnologia non è autorizzato in altre applicazioni alimentari, né tanto meno per la decontaminazione di superfici e materiali a contatto con gli alimenti.

=> La normativa sui coadiuvanti tecnologici è gestita dall'UE solo per alcune sostanze o determinati usi (decontaminazione delle superfici dei prodotti di origine animale, trattamento dei succhi di frutta, trattamento delle caseine e dei caseinati, trattamenti enologici, ecc.)

In tutti i casi, le tracce residue di biocidi, i prodotti di degradazione delle molecole attive, i prodotti di degradazione della materia organica e gli eventuali prodotti di nuova formazione devono essere eliminati con una specifica fase di smaltimento: risciacquo, ventilazione, ecc.

- **In Italia**

In Italia, il Ministero della sanità, con il protocollo del 31 luglio 1996 n. 24482, ha riconosciuto l'uso dell'ozono nel trattamento dell'aria e dell'acqua come protezione naturale per la sterilizzazione di ambienti contaminati da batteri, virus, spore, muffe e acari della polvere.

Si tratta di un biocida appartenente alla classe 4: disinfettante per attrezzature e materiali a contatto con gli alimenti.

Poiché l'ozono non lascia residui, il suo uso è pertanto consentito nel rispetto delle norme HACCP e del decreto 626/94, che limita le concentrazioni utilizzate per proteggere la salute degli operatori.

Conformemente alle norme HACCP e al decreto 626/94, l'utilizzatore non deve essere esposto a più di 0,1 ppm di ozono in 8 ore o più di 0,3 ppm due volte al giorno per 15 minuti.

DECRETO LEGISLATIVO DEL 19 SETTEMBRE 1994 N. 626 con modifiche ed integrazioni del Decreto Legislativo 19 marzo 1996 n. 242

<http://www.pg.infn.it/sez/sicurezza/626-7.html>

5. IMPATTO SULLA PRODUZIONE BIOLOGICA

A norma del regolamento (CE) n. 889/2008 della COMMISSIONE, del 5 settembre 2008, modificato nel maggio 2011, recante le modalità di applicazione del regolamento (CE) n. 834/2007 del CONSIGLIO relativo alla produzione biologica e all'etichettatura dei prodotti biologici per quanto riguarda la produzione biologica, l'etichettatura e i controlli (GU UE del 18/09/2008), **in agricoltura biologica sono autorizzati solo alcuni additivi e coadiuvanti** (elenco di cui all'allegato VIII, parti A e B, del regolamento (CE) n°889/2008).

ALLEGATO VIII "Prodotti e sostanze di cui all'articolo 27, paragrafo 1, lettera a), e all'articolo 27 bis, lettera a), utilizzati nella produzione di alimenti biologici trasformati, lieviti e prodotti a base di lievito biologico".

PARTE B - COADIUVANTI TECNOLOGICI E ALTRI PRODOTTI CHE POSSONO ESSERE UTILIZZATI NELLA TRASFORMAZIONE DI INGREDIENTI DI ORIGINE AGRICOLA OTTENUTI CON IL METODO DI PRODUZIONE BIOLOGICA.

Versione consolidata di maggio 2017

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R0889-20170521&from=EN>

L'ozono non è incluso nell'elenco dei prodotti autorizzati come coadiuvanti biologici.

È consentito solo per alcune applicazioni in acquacoltura.

6. ATTREZZATURE, COSTRUTTORI, MATURITÀ...

- **Maturità tecnologica**

Il **processo mediante scarica corona** ha la resa produttiva migliore, quindi è il processo più comunemente utilizzato ad oggi.

I principali ostacoli allo sviluppo tecnologico sono le normative e la sicurezza degli operatori, dato che l'ozono è un gas tossico.

- **Attrezzature**

Un'**unità di produzione di ozono** con scarica corona è costituita da:

- una **fonte di ossigeno (dalla bombola)** o aria fornita da un compressore
- **filtri** antipolvere per il condizionamento del flusso d'aria
- **essiccatori di gas** per controllare l'umidità dell'aria. Se l'aria contiene troppa umidità, reagisce con l'ozono. Ciò comporta una riduzione della resa dell'ozono.
- un **generatore di ozono** e unità di contatto che permettono di mettere a contatto l'ozono con l'acqua da decontaminare o con l'aria in caso di decontaminazione ambientale.
- un **distruttore di ozono** usato per distruggere il gas in eccesso. L'ozono è un gas molto nocivo per l'uomo anche a basse concentrazioni, ragion per cui è necessario utilizzare un'unità di distruzione dell'ozono per ridurre la concentrazione di ozono a 0,1 ppm. Il meccanismo di distruzione dell'ozono può basarsi su principi diversi.



Fonte: Sistema ad ozono gassoso – OZOMAX

- **Alcuni fornitori di apparecchiature:**

OMEGA ENVIRONNEMENTAL - sistema viroforce per la decontaminazione di ambienti ospedalieri - <http://omegaenv.com/services/viroforce-disinfection-deodorizing/>

Mecaprocess - <http://www.mecaprocess.fr/desinfection-ozone.php>

Ozone Service - <http://www.ozone-service.fr/desinfection-eau-lavage-arrosage-e-coli-ozone.html>

<http://www.ozone-service.fr/index.html>

LENNTECH - <http://www.lenntech.fr/>

OZOMAX - <http://www.ozomax.com/fr/>

ETIA - OZOSTERIL - <http://www.ozosteril.com/index.html>

SUEZ – OZONIA - <http://www.ozonia.com/ozone.php>

- **Piattaforma di test**

Istituto LaSalle a Beauvais

Il 13 gennaio 2017, la scuola di ingegneria UniLaSalle inaugura la sua nuova piattaforma di ricerca dedicata all'ozono, LASALLE O3.

<https://www.unilasalle.fr/dossier/lozone-solution-optimale-de-decontamination/>

Aree di ricerca: disinfezione e stabilizzazione dei prodotti di origine biologica (disinfezione di prodotti freschi e/o secchi);

Generazione di ozono: diversi generatori di ozono a scarica OZONIA con diverse capacità di produzione massima (da 10 g a 1,5 kg di O₃/h)

Pilota di ozonizzazione: numerosi dispositivi pilota strumentali che permettono le seguenti reazioni:

- gas/liquido per fluido newtoniano (max 2,0 m³) o meno (20 L max)
- gas/solido diviso (max 50 kg) e gas/solido grezzo (max 80 kg)

<https://www.unilasalle.fr/recherche/recherche-service-de-nos-ambitions/lasalle-o3/>

<https://www.unilasalle.fr/?s=ozone>

Prodotti	ozono	Parametri	Articoli
origano, timo, tè di montagna, verbena al limone e camomilla	4 ppm per 30 min		Kazi, 2017
Origano essiccato	120 min di ozono 2,8 e 5,3 mg/l.	Salmonella	Torlak, E 2013
Prezzemolo	950 µL/l 20 min		Karaca, H (2013)
Menta piperita, santoreggia annua (valeriana indiana, melissa, timo iraniano)	0,3, 0,6 e 0,9 ml/L con tempi di 10 e 30		VALI ASILL (2013)
Pomodori Thomas interi e tagliati freschi	4 µL-1 di O ₃ per 30 min ogni 3 h	comportamento metabolico e qualità sensoriale e microbica	Aguayo, E (2006)
Papaia tagliata fresca	9,2 ± 0,2 µl/L a 10, 20 e 30 min.	sostanze fitochimiche e carica microbica (coliformi e batteri mesofili)	Aguayo, E (2006)
Peperoni rossi in fiocchi	0,1, 0,5 e 1,0 ppm 360 min 1,0, 5,0, 7,0 e 9,0 ppm 360 min (spore)	<i>Escherichia coli</i> , <i>Bacillus cereus</i> spore di <i>B. cereus</i>	Akbass (2008)

7. BIBLIOGRAFIA UTILE

Kazi M, Parlapani FF, Boziaris IS, Vellios EK, Lykas C . **Effect of ozone on the microbiological status of five dried aromatic plants.** J Sci Food Agric. Jul 31. (2017)

Wani, S, Maker, KM, Thompson, JR. **Effect of Ozone Treatment on Inactivation of Escherichia coli and Listeria sp. on Spinach** Agriculture, 5, 155-169; (2015)

https://www.researchgate.net/publication/277586967_Effect_of_Ozone_Treatment_on_Inactivation_of_Escherichia_coli_and_Listeria_sp_on_Spinach

Alwi, N.A.; Ali, A. **Reduction of Escherichia coli O157, Listeria monocytogenes and Salmonella enterica sv. Typhimurium populations on fresh-cut bell pepper using gaseous ozone.** Food Control 46, 304–311. (2014)

VALI ASILL, AZIZI, BAHREINI, AROUIEE **The Investigation of Decontamination Effects of Ozone Gas on Microbial Load and Essential Oil of Several Medicinal Plants** Notulae Scientia Biologicae, , No 1 (2013)

<https://notulaebiologicae.ro/index.php/nsb/article/view/8297>

Torlak, E; Sert, D; Ulca, P. **Efficacy of gaseous ozone against Salmonella and microbial population on dried oregano.** International Journal of Food Microbiology 165.3: 276-280. (2013)

Karaca, H; Velioglu, Y S. **Effects of ozone treatments on microbial quality and some chemical properties of lettuce, spinach, and parsley** Postharvest Biology and Technology 88: 46-53. (2013)

Akbas, MY Ozdemir , **Effect of gaseous ozone on microbial inactivation and sensory of flaked red peppers,** International journal of food science and technology, Volume 43, Issue 9 Pages 1657–1662 (2008)

Aguayo, E; Escalona, V H; Artes, F. **Effect of cyclic exposure to ozone gas on physicochemical, sensorial and microbial quality of whole and sliced tomatoes** Postharvest Biology and Technology 39.2: 169-177. (2006)

Warriner, K; Ibrahim, F; Dickinson, M; Wright, C; Waites, W **Seed decontamination as an intervention step for eliminating Escherichia coli on salad vegetables and herbs .** Journal of the Science of Food and Agriculture 85.13: 2307-2313. (2005)

Toxicité de l'eau ozonée - F. Testud

Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, 2008, Vol.69, N°4, pages 632-633

PIPAME Les innovations technologiques, leviers de réduction du gaspillage dans le secteur agroalimentaire
3.7 DECONTAMINATION CHIMIQUE DE SURFACE DES ALIMENTS, pp. 215-225