

TECNOLOGIA DI DECONTAMINAZIONE: OZONO LIQUIDO

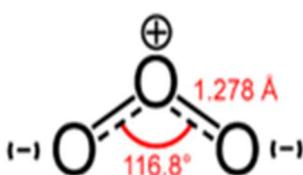


1. PRINCIPIO DELLA TECNOLOGIA

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.

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.

In realtà, 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.

In **soluzione acquosa**, la velocità di autodistruzione dell'ozono dipende dal pH, dalla natura e dalla concentrazione dei sali disciolti. È favorita dalla presenza di ioni ossidrilici (OH⁻).

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** utilizzato in particolare per il trattamento dell'acqua (potabilizzazione). Agisce su composti organici e anche su batteri e particelle virali. A causa della sua rapida decomposizione, l'ozono non ha residui.

A seconda delle condizioni d'uso e dei mezzi di reazione, l'ozono può agire in acqua attraverso quattro processi di ossidazione:

- Semplice ossidazione dovuta all'ossigeno nascente, che risulta dalla dissociazione dell'O₃ in una molecola di ossigeno (O₂) e in un atomo instabile (O^{*}),
- Catalisi dell'ossidazione mediante O₂ disciolto,
- Ozonolisi: vera e propria rottura delle molecole organiche mediante distruzione degli ozonoidi formati (O₃⁻),
- Ossidazione radicalica: formazione di radicali liberi di tipo idrossile (OH), idroperossido (HO₂), superossido (O₂⁻). Sono composti altamente reattivi con una durata di vita di pochi secondi. Contribuiscono all'elevata reattività dell'ozono e al suo potere ossidante.

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'ACQUA OZONIZZATA

L'ozonizzazione con acqua ozonizzata è una tecnica di disinfezione/sterilizzazione dell'acqua che sta iniziando a svilupparsi nel settore agroalimentare. Le varie applicazioni di quest'ozono disciolto in acqua sono destinate a decontaminare l'acqua (acqua di rete o di perforazione), l'acqua di processo e l'acqua dei circuiti di raffreddamento.

È possibile utilizzare acqua ozonizzata:

- in sostituzione della clorazione per la decontaminazione della superficie di frutta e verdura dopo una fase di prelavaggio (lattuga, mela, patata).
- nella decontaminazione delle superfici delle attrezzature di produzione
- per la decontaminazione delle superfici delle carcasse di carne (concentrazioni elevate)
- nel trattamento di crostacei come i gamberetti.

- **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. 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.

Il disinfettante è attivo contro i microrganismi a basse concentrazioni.

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.

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
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	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. 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. Inoltre, a causa della sua instabilità, l'ozono non può essere immagazzinato (prodotto nel luogo d'uso e in impianti messi in sicurezza).

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 è consentita:

- Per il trattamento decontaminante dell'acqua potabile (in assenza di materia organica). Dipende dalla normativa specifica sull'acqua per il consumo umano (che non è un alimento in senso normativo).

L'uso dell'ozono (sotto forma di gas o in soluzione d'acqua ozonizzata) non è consentito 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.htm>

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. L'ozono risultante può essere disciolto in acqua.

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

- **Gamme di 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
- da **filtri** antipolvere per il condizionamento del flusso d'aria
- da **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.
- da 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.
- da 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.



lavaggio.
Ozone service
<http://www.ozone->

Dispositivo per il trattamento dell'acqua di processo.
Ozone service
<http://www.ozone-service.fr/pageeau propre.html>



Dispositivo per il
trattamento dell'acqua di
[service.fr/pagefood.html](http://www.ozone-service.fr/pagefood.html)

- **Alcuni fornitori di apparecchiature:**

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

Mecaprocess / Alphatech - <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/ozone-systems-manufacturer.php>

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 10g 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>

7. BIBLIOGRAFIA UTILE

Prodotti	T°	Parametri	Articoli
Carote	0,5, 1,0 e 1,5 ppm 3, 5 e 10 min	Salmonella Typhimurium, batteri aerobici mesofili totali (TMAB) e lievito-muffa	Sengun (2014)
Prezzemolo	5 min 1,5 ppm	S. typhimurium.	Sengun (2013)
Lattuga, spinaci e prezzemolo	(12 mg/l)	<i>Escherichia coli</i> e <i>Listeria innocua</i> inoculate	Karaca (2013)

Lattuga (<i>Lactuca sativa</i>) e peperoni	(0,5 mg/L) 15 - 30 min		Alexopoulos (2013)
Carote tagliate fresche	1:2 w/v; a 200mg O ₃ /h 10 min	Lignificazione qualità	Chauhan (2011)
Lattuga foglia verde tagliata fresca	0,5 - 4,5 ppm 0,5 - 3,5 min	<i>Listeria monocytogenes</i>	Olmez ; Akbas (2009)
Lattuga iceberg tagliata fresca	10, 20 e 10 attivati da luce UV C (UV-C) mg l—1 min	polifenoli e vitamina C (antiossidante)	Beltran, D;

Sengun, I Y. **Influence of ozonated water on microbial load and shelf life of shredded carrots.** Italian Journal of Food Science 26.4: 383-389. (2014)

Sengun, I Y . **Effects of ozone wash for inactivation of S. Typhimurium and background microbiota on lettuce and parsley.** Journal of Food Safety 33.3: 273-281. (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)

Alexopoulos, A; Plessas, S; Ceciu, S; Lazar, V; Mantzourani, I; et al. **Evaluation of ozone efficacy on the reduction of microbial population of fresh cut lettuce (*Lactuca sativa*) and green bell pepper (*Capsicum annuum*).** Food Control 30.2: 491-496. (2013)

Chauhan, OP, Raju, PS, Ravi, N; Singh, Asha; Bawa, AS. **Effectiveness of ozone in combination with controlled atmosphere on quality characteristics including lignification of carrot sticks.** Journal of Food Engineering 102.1: 43-48. (2011)

Olmez, H; Akbas, M Y. **Optimization of ozone treatment of fresh-cut green leaf lettuce** Journal of Food Engineering 90.4: 487-494. (2009)

Beltran, D; Selma, M V; Marin, A; Gil, M I. **Ozonated water extends the shelf life of fresh-cut lettuce** Journal of Agricultural and Food Chemistry 53.14: 5654-5663. (2005)

Singh, N; Singh, RK; Bhunia, AK. **Sequential disinfection of Escherichiacoli O157:H7 inoculated alfalfa seeds before and during sprouting using aqueous chlorine dioxide, ozonated water, and thyme essential oil** Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie 36.2: 235-243. (2003)

Lionis, C; Faresjo, A; Skoula, M; Kapsokefalou, M; Faresjo, T. **Antioxidant effects of herbs in Crete** Lancet 352.9145: 1987-1988. (1998)

Cohen Maurel, E. **Herbs and spices. Dispensing methods.** Process No. 1094: 50-51. (1994)