

TECHNOLOGIE DE DECONTAMINATION : OZONE LIQUIDE

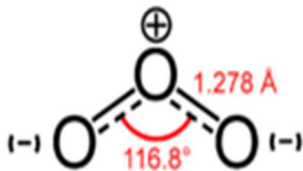


1. PRINCIPE DE LA TECHNOLOGIE

La décontamination de surface à l'aide de substances biocides chimiques consiste à exposer l'aliment par contact direct à une substance chimique ayant des propriétés antimicrobiennes pour réduire la contamination de surface après une courte durée de contact, suivie d'une phase d'élimination du biocide.

Il existe deux types de technologie : les biocides gazeux utilisés principalement pour décontaminer les solides secs divisés, et Les biocides liquides, utilisés en général en solution aqueuse.

Parmi les substances actives, on trouve principalement des biocides oxydants : ces molécules chimiquement très réactives s'attaquent assez indifféremment à toute matière organique, et donc aussi aux microorganismes.



L'**ozone** est un gaz présent à l'état naturel dans la haute atmosphère. C'est une forme allotropique de l'oxygène, il est représenté par le symbole O₃.

L'ozone (O₃) est produit en brisant la molécule d'oxygène présente dans l'air (O₂) : l'oxygène sous forme atomique unitaire est instable et cherche à se recombinaison en O₃.

La production d'ozone se fait en réalité par l'enrichissement d'un courant de gaz riche en oxygène (oxygène pur ou air) en soumettant celui-ci à une décharge électrique (décharge corona), des UV ou par réaction d'électrolyse.

En **solution aqueuse**, la vitesse d'autodestruction de l'ozone dépend du pH, de la nature et de la concentration des sels dissous. Elle est favorisée par la présence d'ions hydroxydes (OH⁻).

L'ozone se décompose en oxygène. Son taux de décomposition varie en fonction des conditions environnementales. Sa demi-vie est respectivement de 20 et 30 minutes dans l'eau et dans l'air.

Du fait de sa toxicité et surtout de son instabilité, l'ozone ne peut pas se stocker. Il est donc produit en continu sur le lieu d'application grâce à un générateur.

- **Caractéristiques techniques**

L'ozone est un **oxydant puissant** utilisé notamment pour le traitement de l'eau (potabilisation). Il agit sur les composés organiques et également sur les bactéries et les particules virales. Du fait de sa décomposition rapide, l'ozone n'a pas de rémanence.

Selon les conditions d'utilisation et les milieux réactionnels, l'ozone peut agir dans l'eau selon quatre procédés d'oxydation :

- L'oxydation simple due à l'oxygène naissant, résultant de la dissociation de O₃ en une molécule d'oxygène (O₂) et un atome instable (O*),
- La catalyse de l'oxydation par O₂ dissous,
- L'ozonolyse : véritable cracking des molécules organiques par destruction des ozonures formés (O₃⁻),
- L'oxydation radicalaire : formation de radicaux libres du type hydroxyle (OH), hydroperoxyde (HO₂), superoxyde (O₂⁻). Ce sont des composés très réactifs avec une durée de vie de quelques secondes. Ils contribuent à la forte réactivité de l'ozone et à son pouvoir oxydant.

La **décontamination chimique agit uniquement en surface**, ce qui réduit l'impact sur la matrice alimentaire, sauf pour les aliments secs poreux. En revanche, si la contamination est présente uniquement en surface, l'efficacité peut être remarquable.

Quelques paramètres de traitement doivent faire l'objet de mises au point et de validation :

- la **concentration** de l'agent biocide dans le milieu au moment de la mise en contact avec l'aliment
- la **température** lors du traitement
- la **durée de contact** avant élimination
- **les paramètres physicochimiques dans le milieu** lors du contact, et en particulier pour les biocides en solution dans l'eau : le pH, la présence d'ions métalliques.

2. APPLICATIONS DE L'EAU OZONÉE

L'ozonation par eau ozonée est une technique de désinfection/stérilisation de l'eau qui commence à se développer dans l'industrie agroalimentaire. Les différentes applications de cet ozone dissout dans l'eau visent à décontaminer l'eau (de réseau ou de forage), les eaux de process, et l'eau des circuits de refroidissement.

L'eau ozonée peut être utilisée :

- en substitution de la chloration pour la décontamination de la surface des fruits et légumes après une étape de pré lavage (laitue, pomme, pomme de terre).
- dans la décontamination des surfaces des équipements de production
- pour la décontamination de la surface des carcasses de viande (fortes concentrations)
- dans le traitement des crustacés comme les crevettes.

- **Impacts microorganismes**

L'ozone a une efficacité antimicrobienne sur un large spectre de microorganismes. Des études ont démontré l'efficacité de l'ozone sur les bactéries Gram négative et Gram positive, des spores de bactéries, moisissures, des virus. Il détruit les microorganismes en surface mais aussi certains contaminants chimiques comme les mycotoxines.

L'action antimicrobienne de l'ozone suit un procédé complexe. Il a été mis en évidence que l'ozone réagissait avec les lipides insaturés ou les composés protéiques de la paroi cellulaire provoquant une modification structurelle de la membrane menant à la lyse cellulaire. L'ozone réagit également avec l'ADN, provoquant une perte de structure et de capacité métabolique et de reproduction.

L'action de l'ozone sur les virus se fait au niveau des protéines de la capsid, des composés lipidiques de l'enveloppe ainsi qu'au niveau des molécules d'ADN et d'ARN.

Pour les spores de bactéries, l'ozone agit au niveau du manteau facilitant ainsi la pénétration des produits réactifs issus de la décomposition de l'ozone à l'intérieur de la spore.

Le désinfectant est actif contre les microorganismes à de faible concentration.

Par rapport aux autres techniques de décontamination disponible, l'utilisation de l'ozone ne permet pas de gain supplémentaire en terme durée de vie des produits transformés.

Certaines études ont cependant démontré la synergie d'action entre un traitement à l'ozone (aqueux ou gaz) associé à une conservation sous atmosphère contrôlée permettant d'augmenter la durée de conservation de certains fruits et légumes frais.

- **Impacts produits**

En fonction de la sévérité du traitement appliqué, Le fort pouvoir oxydant de l’ozone peut avoir un impact sur les propriétés organoleptiques (changement de couleur, apparition de mauvaises odeurs ou saveurs...) et nutritionnelles (réduction de la teneur en vitamines, enzymes, acides aminés et acides gras) des produits traités.

Le traitement d’ozone peut également provoquer des dommages au niveau des tissus des fruits et légumes ou une modification de la composition des produits.

3. IMPACTS ECONOMIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX

- **Données économiques**

Peu de données disponibles. Cette technologie nécessite une étude technique complète pour définir le coût en fonction des installations et de leurs contraintes.

- **Environnement**

Le frein majeur concernant les applications utilisant l’ozone gazeux pour le traitement d’air ou de produits vient de la **toxicité du gaz**, même à faible concentration.

L’autre point pouvant rendre difficile l’utilisation de l’ozone pour la décontamination est le **risque de corrosion** des équipements dans certaines conditions de traitement.

En France, l’ozone est classé comme **agent chimique dangereux** et des mesures de prévention des risques chimiques sont associés à son utilisation (Circulaire DRT n°12 du 24 mai 2006), voir fiche INRS.

Consommation eau	Oui
Consommation énergie	Faible
Rejets	Comme tout procédé utilisant des substances chimiques actives, la décontamination par biocide génère des effluents. Toutefois, dans le cas des biocides oxydants, très réactifs, la demi-vie des substances actives est généralement courte (quelques heures maximum) et certaines substances se décomposent spontanément en résidus non toxiques pour l’environnement
Risques liés à l’installation	Risque pour le personnel : l’ozone est un puissant oxydant induisant des radicaux libres oxygénés cytotoxiques. La VME (valeur moyenne d’exposition sur une durée de 8 h) de l’ozone est de 0,1 ppm. Les premiers signes irritatifs apparaissent entre 0,1 et 0,3 ppm, une dyspnée survient au-delà de 1 ppm et un œdème pulmonaire lésionnel est possible dès 5 ppm. Dans l’industrie agroalimentaire, des concentrations de 2 ppm sont généralement mises en œuvre, avec des temps de contact de quelques minutes. Selon les spécialistes, une teneur de 0,5 ppm dans l’eau est suffisante pour produire des concentrations dépassant la VME. La mesure de l’ozone dans l’air doit être pratiquée avec un appareil de type capteur à semi-conducteur, susceptible de détecter au moins 0,05 ppm. En l’absence de détection d’ozone dans l’atmosphère de travail et de toute plainte du personnel, le risque sanitaire n’est pas significatif. De plus en raison de son instabilité, l’ozone ne peut être stocké (produit sur le lieu d’utilisation et dans des installations sécurisées).

4. CONTRAINTES REGLEMENTAIRES

- **En France**

L'utilisation des biocides pour la décontamination de surface des aliments (autres que d'origine animale) est strictement encadrée en France par la réglementation sur les Auxiliaires Technologiques. Les applications autorisées font l'objet de listes positives et toute nouvelle application doit faire l'objet d'autorisations administratives préalables, accordées par le DGCCRF après instruction du dossier par l'Anses.

L'ozonation est autorisée :

- Pour le traitement décontaminant de l'eau potable (en absence de matière organique). Relève de la réglementation spécifique sur l'Eau Destinée à la Consommation Humaine, (qui n'est pas un aliment au sens réglementaire).

L'ozone (sous forme gaz, ou en solution d'eau ozonée) n'est pas autorisé pour d'autres applications sur aliments, et pas non plus pour la décontamination des surfaces et matériels en contact avec aliments.

=> La réglementation portant sur les Auxiliaires Technologiques est gérée par l'UE pour seulement certaines substances ou usages (décontamination des surfaces des produits d'origine animale, traitement des jus de fruits, traitement des caséines et caséinates, traitements œnologiques, etc.)

Dans tous les cas, il convient d'éliminer les traces de biocides résiduelles, les produits de dégradation des molécules actives, et les produits de dégradation de la matière organique et éventuels produits néoformés, par une étape spécifique d'élimination : rinçage, ventilation, etc.).

- **En Italie**

En Italie, le Ministère de la Santé, avec le protocole du 31 juillet 1996 n°24482, a reconnu l'utilisation de l'ozone dans le traitement de l'air et de l'eau, en tant que protection naturelle pour la stérilisation des environnements contaminés par les bactéries, virus, spores, moisissures et acariens.

C'est un biocide appartenant à la classe 4 : désinfectant des équipements et matériaux en contact avec les aliments.

L'ozone ne laissant pas de résidu, son utilisation est donc permise dans le respect des normes HACCP et du décret n°626/94 qui limite les concentrations utilisées pour protéger la santé des opérateurs.

Conformément aux normes HACCP et au décret n° 626/94, l'utilisateur ne doit donc pas être exposé à plus de 0,1 ppm d'ozone en 8 heures ou plus de 0,3 ppm deux fois par jour pendant 15 minutes.

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

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

5. IMPACT PRODUCTION BIOLOGIQUE

Selon le règlement (CE) N°889/2008 de la COMMISSION du 5 septembre 2008 modifié en Mai 2011, portant modalités d'application du règlement (CE) N°834/2007 du CONSEIL relatif à la production biologique et à

l'étiquetage des produits biologiques en ce qui concerne la production biologique, l'étiquetage et les contrôles (JOUE du 18/09/2008), seuls certains additifs et auxiliaires sont autorisés en agriculture biologique (liste positive figurant à l'annexe VIII parties A et B du règlement (CE) n°889/2008).

ANNEXE VIII « Produits et substances visés à l'article 27, paragraphe 1, point a) et à l'article 27 bis, point a), utilisés dans la production de denrées alimentaires biologiques transformées, de levures et de produits à base de levures biologiques »

PARTIE B – AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES ET AUTRES PRODUITS POUVANT ÊTRE UTILISÉS POUR LA TRANSFORMATION D'INGRÉDIENTS D'ORIGINE AGRICOLE PRODUITS SELON LE MODE DE PRODUCTION BIOLOGIQUE

Version consolidée de mai 2017

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

L'ozone ne fait pas partie de la liste des produits autorisés comme auxiliaire biologique.

Il est seulement autorisé pour certaines applications en aquaculture.

6. ÉQUIPEMENTS, CONSTRUCTEURS, MATURITE ...

- **Maturité de la technologie**

C'est le procédé par décharge corona qui présente le meilleur rendement de production, c'est donc le procédé le plus couramment utilisé de nos jours. L'ozone ainsi produit peut être dissout dans l'eau

Les freins majeurs concernant le développement de la technologie sont d'ordre réglementaire et sécurité des opérateurs, l'ozone étant un gaz toxique.

- **Gammes équipements**

Une **unité de production d'ozone** avec une décharge-corona est composée

- D'une **source d'oxygène (de bouteille)**, ou de l'air fourni par un compresseur
- De **filtres** à poussières pour le conditionnement du flux d'air
- De **sécheurs de gaz** afin de maîtriser l'humidité de l'air. En effet, si l'air contient trop d'humidité celle-ci va réagir avec l'ozone. Ceci conduit à la réduction du rendement de l'ozone.
- D'un **générateur d'ozone** et d'unités de contact qui permettent de mettre en contact l'ozone avec l'eau à décontaminer ou avec l'air dans le cas d'une décontamination d'ambiance
- D'un **destructeur d'ozone** utilisé pour détruire l'excès de gaz. L'ozone est un gaz très nocif pour l'homme même à faible concentration, c'est pour cette raison qu'une unité de destruction d'ozone doit être utilisée afin de réduire la concentration d'ozone à 0.1 ppm. Le mécanisme de destruction d'ozone peut être basé sur différents principes.



Dispositif de traitement d'eau de process.
Ozone service
<http://www.ozone-service.fr/pageeau propre.html>



Dispositif de traitement de l'eau de lavage
Ozone service
<http://www.ozone-service.fr/pagefood.html>

- **Quelques fournisseurs d'équipements :**

OMEGA ENVIRONNEMENTAL – viroforce système pour la décontamination de l'ambiance en milieu hospitalier - <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>

- **Plateforme d'essai**

Institut LaSalle à Beauvais

Le 13 janvier 2017, l'école d'ingénieurs UniLaSalle inaugure sa nouvelle plateforme de recherche dédiée à l'ozone, LASALLE O3.

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

Domaines de recherche : désinfection et stabilisation des produits d'origine biologique (désinfection des produits frais et/ou secs) ;

Génération d'ozone : plusieurs ozoneurs à décharge OZONIA de capacités de production maximales différentes (de 10g à 1,5 kg d'O₃/h)

Pilotes d'ozonation : plusieurs dispositifs pilotes instrumentés permettant les réactions suivantes :

- gaz/liquide pour fluide newtonien (2,0 m³ max) ou non (20 L max)
- gaz/solide divisé (50 kg max) et gaz/solide grossier (80 kg max)

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

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

7. BIBLIOGRAPHIE UTILE

Produits	T°	Paramètres	Articles
Carrots	0.5, 1.0 and 1.5 ppm 3, 5 and 10 min	Salmonella Typhimurium, total mesophilic aerobic bacteria (TMAB) and mould-yeast	Sengun (2014)
Parsley	5 min 1,5 ppm	S. typhimurium.	Sengun (2013)
Lettuce, spinach, and parsley	(12 mg/l)	<i>Escherichia coli</i> and <i>Listeria innocua</i> inoculated	Karaca (2013)
Lettuce (<i>Lactuca sativa</i>) and bell peppers	(0.5 mg/L) 15 -30 min		Alexopoulos (2013)
Fresh-cut carrots	1:2 w/v; @ 200mg O ₃ /h 10 min	Lignification quality	Chauhan (2011)
Fresh-cut green leaf lettuce	0.5-4.5 ppm 0.5-3.5 min	<i>Listeria monocytogenes</i>	Olmez ; Akbas (2009)
Fresh-cut iceberg lettuce	10, 20 and 10 activated by UV C (UV-C) light mg l—1 min	polyphenols and vitamin C (antioxydant)	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)