



Emballages actifs/intelligents destinés à interagir avec les produits carnés

Les absorbeurs d'oxygène

Les absorbeurs d'oxygène sont de plus en plus utilisés dans le secteur agroalimentaire, y compris dans les métiers de la viande. Le rôle des absorbeurs d'oxygène, mais aussi les critères de choix pour une application donnée, sont développés ci-dessous en s'appuyant sur des exemples concrets tels que la lutte contre la photo-oxydation des produits de salaison prétranchés ou la conservation de la viande rouge.

Si le concept « absorbeur d'oxygène » était déjà connu au début du vingtième siècle, son réel développement industriel n'est apparu qu'au cours des années 1970 au Japon puis, au cours des années 1980, aux États-Unis et en Europe.

Aujourd'hui, les absorbeurs d'oxygène effectivement utilisés sont pour l'essentiel des sachets ou des étiquettes adhésives capables de fixer de façon irréversible l'oxygène. Ces absorbeurs d'oxygène renferment une matière active chimiquement réduite qui, en présence d'oxygène, va spontanément s'oxyder et ainsi piéger l'oxygène libre.

Différents types d'accepteurs d'oxygène sont utilisables, ils sont organiques (acide ascorbique, glucose/glucose oxydase...) ou minéraux (fer, cuivre, cobalt...), pour des raisons d'efficacité, de prix et de respect de l'environnement, le fer est l'accepteur d'oxygène le plus largement employé.

Les absorbeurs d'oxygène ATCO sont produits en France et leur formulation fait appel pour l'essentiel à un réactif à base de fer sauf pour quelques applications qui utilisent un réactif à base d'érythorbate de sodium.

Ces absorbeurs d'oxygène sont utilisés dans les différentes filières de l'industrie agroalimentaire mais aussi dans l'industrie pharmaceutique.

Ce texte est consacré, après un rappel sur le rôle des absorbeurs d'oxygène, à préciser les critères qui conduisent à leur choix pour une application donnée.

ROUSSEL E.

Laboratoire STANDA
68 rue Kaskoreff
14050 CAEN



RÔLE DE L'ABSORBEUR D'OXYGÈNE

Un absorbeur d'oxygène introduit dans l'emballage hermétique d'une denrée va supprimer tout l'oxygène présent et réduire les pertes de qualité qu'il occasionne, qu'il s'agisse de phénomènes chimiques d'oxydation ou de développements microbiologiques aérobies bactériens ou fongiques.

Il faut noter que les micro-organismes aérobies sont ceux qui présentent le métabolisme le plus actif et qu'ils sont, par conséquent, responsables de la plupart des pertes de qualité.

Lorsque l'on souhaite éliminer l'oxygène d'un emballage pendant toute sa durée de vie, il faut prendre en compte :

- l'oxygène de l'atmosphère qui entoure la denrée (espace de tête),
- l'oxygène dissous ou inclus dans la denrée,
- l'oxygène entrant par perméabilité des matériaux de l'emballage.

Il est possible de réduire le taux d'oxygène de l'atmosphère autour de la denrée par des techniques bien connues comme le vide, le vide compensé par un gaz neutre ou le balayage par un gaz neutre.

Ces techniques n'éliminent pas tout l'oxygène de l'espace de tête mais permettent d'en réduire le taux jusqu'à moins de 0,1 % pour les plus performantes en fonction de la taille de l'emballage, des cadences et des équipements mis en œuvre. En revanche, elles n'ont que très peu d'effet sur l'oxygène dissous ou inclus dans le produit lui-même qui peut entraîner une remontée très importante du taux d'oxygène de l'espace de tête pouvant atteindre 5 à 10 % dans le cas de denrées très aérées comme des viennoiseries !

Ces mêmes techniques n'ont enfin aucun effet sur l'oxygène qui est susceptible d'entrer par perméabilité des matériaux d'emballage tout au long de leur durée de vie.

La perméabilité à l'oxygène des matériaux est généralement exprimée en $\text{cm}^3 \text{ d'oxygène} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1} \cdot \text{atmosphère}^{-1}$ dans des conditions de température et d'humidité déterminées.

Pour l'utilisation des absorbeurs d'oxygène, il est recommandé d'employer des matériaux dont la perméabilité à l'oxygène est optimisée en fonction de la durée de vie recherchée :

- moyenne barrière ($30 \text{ à } 40 \text{ cm}^3 \text{ d'oxygène} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1} \cdot \text{atmosphère}^{-1}$) pour des durées de vie n'excédant pas 3 semaines,
- haute barrière ($<10 \text{ cm}^3 \text{ d'oxygène} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1} \cdot \text{atmosphère}^{-1}$) pour des durées de vie de 2 à 3 mois,
- très haute barrière ($<1 \text{ cm}^3 \text{ d'oxygène} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1} \cdot \text{atmosphère}^{-1}$) pour des durées de vie de 6 mois et plus.

CHOIX DE LA TAILLE DE L'ABSORBEUR D'OXYGÈNE

Pour chaque emballage, il faut déterminer la quantité d'oxygène présente au moment du conditionnement, mais aussi, la quantité d'oxygène susceptible d'entrer par perméabilité des matériaux d'emballage pendant toute sa durée de vie. Il convient ensuite de choisir un absorbeur dont la capacité d'absorption est supérieure à la valeur ainsi déterminée pour garantir l'absence totale d'oxygène jusqu'à la fin de la durée de vie de l'emballage.

Exemple de calcul du volume d'oxygène à absorber. Ce calcul se décompose en deux parties :

- calcul du volume d'oxygène à absorber dans l'emballage du produit fini après son conditionnement. Celui-ci peut être exprimé en mL (cm^3) par la formule suivante :

$$A = \frac{(V-M)21}{100}$$

V = volume du produit emballé déterminé par immersion dans l'eau, exprimé en mL ;

M = masse du produit fini emballé, exprimé en gramme ce qui suppose que la masse volumique du produit est proche de $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
21% = taux d'oxygène dans l'air. Ce chiffre doit être corrigé après contrôle si l'on réalise un balayage ou une substitution par vide compensé.

- calcul du volume d'oxygène qui sera susceptible d'entrer dans l'emballage par perméabilité du matériau pendant toute la durée de vie du produit. Cette quantité peut s'exprimer en mL de la façon suivante :

$$B = S P D$$

S = surface développée du matériau d'emballage exprimée en m^2 .
P = perméabilité du matériau d'emballage exprimée en $\text{mL d'oxygène} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1} \cdot \text{atmosphère}^{-1}$ (questionner les fournisseurs). Ce chiffre doit être corrigé si la différence de pression n'est pas de 1 atmosphère.

D = durée de vie du produit en jours.

Il convient de choisir un absorbeur d'oxygène dont la capacité d'absorption C sera supérieure à la somme des valeurs A et B ($C > A + B$) précédemment définies, pour s'assurer que l'absorbeur d'oxygène ne soit pas saturé en fin de durée de vie et que le taux d'oxygène soit inférieur à 0,01%.

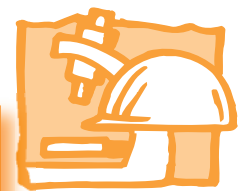
CHOIX DU TYPE D'ABSORBEUR D'OXYGÈNE

Les absorbeurs d'oxygène sont disponibles sous forme de sachets auto réactifs (figure 1). Ils sont conditionnés dans des emballages barrière à l'oxygène et dès l'ouverture de cet emballage, ils commencent à

Figure 1

ABSORBEURS D'OXYGÈNE SOUS FORME DE SACHET (ATCO HV)





réagir avec l'oxygène de l'air. Suivant la formulation et la nature de la membrane perméable utilisée, ils peuvent séjourner à l'air de 1/2 heure à 1 heure avant d'être introduits dans l'emballage de la denrée à protéger (1/2 heure maximum pour les modèles les plus réactifs type ATCO HV et 1 heure maximum pour les modèles ATCO LH ou ATCO FT).

Leur application est manuelle ou automatisée; dans ce dernier cas, la distribution est réalisée à partir d'un bol vibrant (figure 2).

La capacité des absorbeurs d'oxygène auto réactifs sous forme de sachets va de 30 mL à 3000 mL d'oxygène absorbé pour des dimensions respectives de 25*40 mm à 80*125 mm.

Les absorbeurs d'oxygène sont également disponibles sous forme d'étiquettes adhésives activables (figure 3).

L'activation de la réaction d'absorption d'oxygène est réalisée grâce à la vapeur d'eau présente dans l'espace de tête de l'emballage d'une denrée dont l'Aw est supérieure à 0,80.

Dans un premier temps, le réactif inclus dans l'étiquette va absorber quelques mg de vapeur d'eau qui vont déclencher, dans un second temps, la réaction d'absorption de l'oxygène présent. Ces absorbeurs sont moins rapides que les absorbeurs auto réactifs sous forme de sachets; par contre, ils peuvent séjourner pendant une journée à l'air dans un atelier de condition-

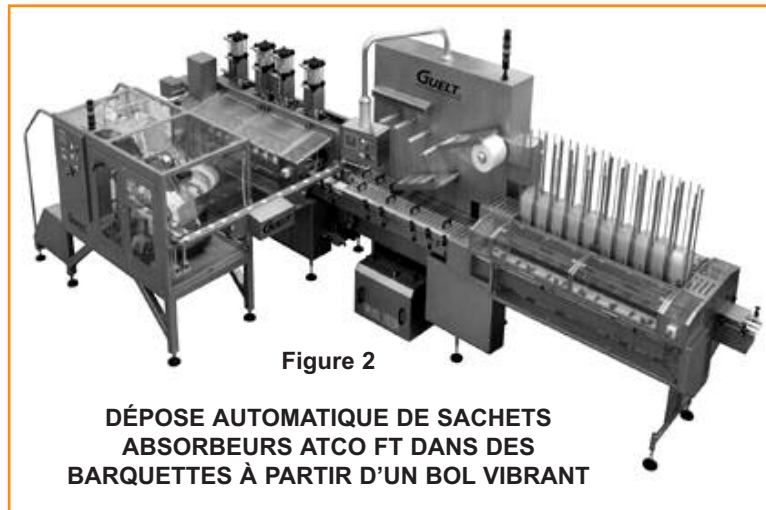


Figure 2

**DÉPOSE AUTOMATIQUE DE SACHETS
ABSORBEURS ATCO FT DANS DES
BARQUETTES À PARTIR D'UN BOL VIBRANT**

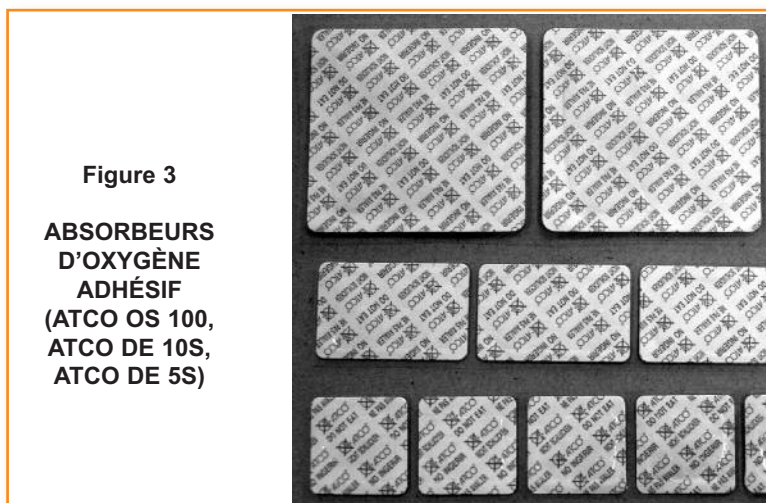


Figure 3

**ABSORBEURS
D'OXYGÈNE
ADHÉSIF
(ATCO OS 100,
ATCO DE 10S,
ATCO DE 5S)**

nement sans réagir avec l'oxygène de l'air ce qui autorise leur application au moyen d'étiqueteuses conventionnelles (figures 4 et 5).

Les capacités d'absorption des absorbeurs d'oxygène sous forme d'étiquettes adhésives vont actuellement de 5 mL à 200 mL d'oxygène absorbé pour des dimensions respectives de 23*23 mm à 50*50 mm et elles sont présentées en rouleaux de plusieurs milliers d'unités.

APPLICATIONS DANS LA FILIÈRE VIANDE

Cas des charcuteries prétranchées

Comme dans d'autres filières, le consommateur veut voir le produit qu'il achète et les services marketing proposent donc de plus en plus souvent des emballages transparents qui, malheureusement, sont propices aux altérations dites de photo-oxydation.



Figure 4

**APPLICATION AUTOMATIQUE
DES ABSORBEURS
ADHÉSIFS ATCO DE 10S À
PARTIR D'UNE BOBINE
POSÉE À PLAT**

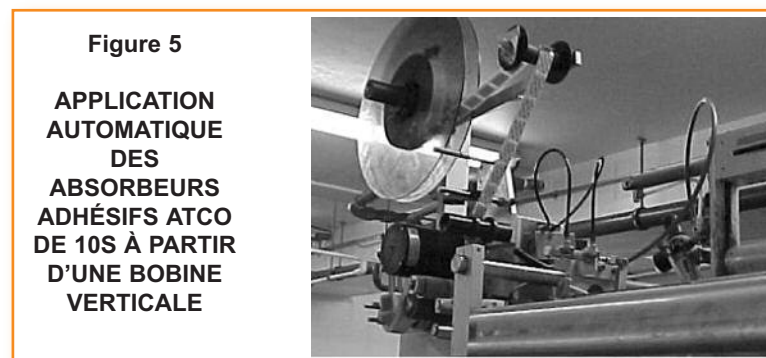


Figure 5

**APPLICATION
AUTOMATIQUE
DES
ABSORBEURS
ADHÉSIFS ATCO
DE 10S À PARTIR
D'UNE BOBINE
VERTICALE**

La lumière des linéaires a un effet sur la couleur de la viande notamment sur les viandes nitritées (salaisons). La photo-oxydation de la nitrosomyoglobine est peu dépendante de la longueur d'onde de la lumière contrairement à la photo-oxydation de la myoglobine.

La décoloration du nitrosopigment conduit à la disparition de la couleur rose, les produits grisonnent. Les sous-produits de la réaction de photo-oxydation (oxygène singulet, radicaux libres) participent ensuite activement à l'oxydation des lipides. La photo-oxydation a lieu en présence d'oxygène même à des concentrations très faibles (<0,1%), il est donc nécessaire que tout l'oxygène présent dans l'emballage soit consommé avant la mise en rayon.

Le recours à un absorbeur d'oxygène est d'autant plus nécessaire que les produits sont de plus en plus propres et rapidement mis en vente.

Ces réactions qui engendrent des modifications organoleptiques, changement de couleur, de goût, perte de vitamines, etc. sont liées à la source lumineuse à laquelle la denrée est exposée mais aussi à la présence d'oxygène y compris à très faible concentration (<0,1%).

Pour des denrées sensibles, comme les charcuteries prétranchées, il a fallu avoir recours aux absorbeurs d'oxygène notamment dans le cas du jambon cuit prétranché pour éviter le phénomène de grisonnement sous l'éclairage des linéaires dans les magasins de distribution. Les absorbeurs d'oxygène sous forme d'étiquettes adhésives se sont avérés bien adaptés à ces applications; ils permettent d'éliminer les traces d'oxygène restant lors du conditionnement sous vide compensé (figure 6).

L'effet de l'éclairage des linéaires a été évalué dans le cadre d'une étude intitulée : « Effet de l'oxygène résiduel et du mode d'éclairage sur la couleur et l'oxydation des lipides du jambon cuit de dinde en conditionnement sous atmosphère modifiée » (Lemoine et al. 2006). Quatre types d'éclairages sont comparés entre eux et avec l'obscurité pour des emballages sans oxygène (avec absorbeur d'oxygène) et avec une teneur réduite en oxygène (1%) en ce qui concerne l'évolution de la

Figure 6

**ABSORBEUR
D'OXYGÈNE
ADHÉSIF ATCO
DE 10S COLLÉ
SOUS
L'OPERCULE
D'UN
EMBALLAGE DE
JAMBON CUIT**



couleur (indice de rouge : a*-CIE-LAB) et l'oxydation des lipides (TBARS : substances réactives à l'acide thiobarbiturique). En présence de 1% d'oxygène, la couleur se dégrade rapidement dans tous les cas d'éclairage et elle reste stable à l'obscurité; a contrario, en absence totale d'oxygène, la couleur reste stable jusqu'à 17 jours à 1°C +/- 1°C, quel que soit le mode d'éclairage.

L'oxydation des lipides en présence de 1% d'oxygène devient importante dès 10 jours sous l'effet des différents modes d'éclairage comparativement à l'obscurité alors qu'en absence totale d'oxygène le niveau des TBARS reste faible.

Cette étude souligne l'importance de l'élimination totale de l'oxygène (0,0%) dans la lutte contre la photo oxydation et le rôle essentiel des absorbeurs d'oxygène.

Cas des viandes rouges

Les absorbeurs d'oxygène sont également utilisés pour la conservation des viandes rouges conditionnées sous atmosphère modifiée. L'utilisation conjointe d'une atmosphère de CO₂ et d'un absorbeur d'oxygène adapté permettant d'éliminer rapidement et totalement l'oxygène résiduel évite la formation de metmyoglobine qui conduit à des accidents de couleur lors d'une conservation prolongée. L'hémoglobine, qui est rouge vif dans sa forme oxygénée en présence d'oxygène, devient rouge sombre dans sa forme réduite en absence d'oxygène mais en présence de faibles teneurs en oxygène (<1%) voire très faibles teneurs en oxygène (<0,1%) elle s'oxyde en metmyoglobine qui donne une couleur grise peu appréciée du consommateur.

Dans le cas d'un conditionnement

sous atmosphère de CO₂ et sans oxygène, la viande est de couleur rouge sombre (peu appréciée du consommateur). Par contre, elle se recolorie en rouge vif (re-blooming) lors de sa remise à l'air d'autant plus complètement et rapidement (15 min environ) que l'oxygène a été éliminé lui aussi complètement et rapidement. Il est donc important d'avoir recours à un absorbeur d'oxygène très réactif (par exemple, l'ATCO HV) capable d'éliminer rapidement les traces d'oxygène présentes notamment dans le cas de la viande hachée qui est conditionnée à très basse température (+/-0°C).

Autres applications

Les absorbeurs d'oxygène sont également utilisés pour la préservation de la qualité des plats préparés, pour le conditionnement de produits fragiles tels que les boudins et saucisses pour lesquels un conditionnement sous vide peu poussé associé à un absorbeur d'oxygène permet de limiter la formation des exsudats.

De la même façon les absorbeurs d'oxygène sont souvent utilisés en complément d'un conditionnement sous atmosphère modifiée par balayage d'un gaz neutre.

ABSORBEURS D'OXYGÈNE ET CONSOMMATEURS

Lors de leur mise sur le marché, les absorbeurs d'oxygène sous forme de sachets étaient souvent cachés dans le conditionnement, puis peu à peu l'expérience montrant que leur emploi était bien accepté par le consommateur lorsque leur présence était bien expliquée, la communication à destination des consommateurs a valorisé de plus en plus souvent les garanties de qualité supplémentaires liées à l'emploi des absorbeurs d'oxygène.

Plus récemment, la mise en marché d'absorbants d'oxygène adhésifs parfaitement intégrés à l'emballage (souvent collés sous l'opercule des barquettes) a permis de rendre leur présence très discrète et de faire en sorte qu'ils soient éliminés en même temps que l'emballage.

BILAN ÉCONOMIQUE

Les avantages liés à l'utilisation des absorbants d'oxygène ne peuvent être chiffrés que cas par cas, mais les coûts de mise en œuvre sont faciles à cerner.

Un absorbant d'oxygène dont la capacité d'absorption va de 5 à 200 mL d'oxygène coûte de 0,02 à 0,05 € environ.

Avec un absorbant d'oxygène, le prix du mL d'oxygène éliminé est le même à une concentration en oxygène élevé (vers 21% d'oxygène comme dans l'air) ou au contraire pour des concentrations très basses proches de 0% d'oxygène.

Avec les autres procédés, les coûts deviennent exponentiels lorsque l'on tente de se rapprocher de 0% d'oxygène (augmentation des investissements, augmentation des consommations de fluides, réduction des cadences des lignes...). L'absorbant sera d'autant plus compétitif que le niveau qualitatif exigé sera élevé.

Ceci montre clairement la complémentarité des absorbants d'oxygène et des techniques classiques de conditionnement sous atmosphère modifiée (vide compensé ou balayage).

Pour toutes ces raisons, les absorbants connaissent un fort développement qui a suscité de nombreuses tentatives d'intégration dans les matériaux d'emballage eux-mêmes pour éviter d'avoir recours à un sachet.

Les résultats des différentes équipes de recherche restent pour l'instant très modestes et l'objectif

des produits testés ou mis en marché est le plus souvent de réduire la perméabilité à l'oxygène des matériaux en incluant une barrière chimique.

En effet les dispositifs ainsi réalisés présentent des capacités d'absorption très faibles et par ailleurs leur vitesse de réaction est considérablement réduite comparativement aux absorbants d'oxygène sous forme de sachets ou d'étiquettes adhésives.

Pour toutes ces raisons, les absorbants d'oxygène sous forme de sachets ou d'étiquettes adhésives restent promis à un bel avenir notamment dans le secteur agroalimentaire.



Science et
Technique

B I B L I O G R A P H I E

E. LEMOINE, E. ROUSSEL, D. RIFF, P. GATELLIER, M. RENERRE (2006). Effect of residual oxygen and lighting mode on colour and lipid oxidation of turkey cooked-ham stored in map. Proceedings of the 52nd ICoMST, Dublin, pp 395-396.