Anne Marie RIQUET
CR1 INRA (UMR SCALE)
Expert AFSSA MCDA

MATERIAUX AU CONTACT DES ALIMENTS

- Interactions emballage - aliment
- Structure des matériaux et mobilité moléculaire
- Matériaux à propriétés spécifiques

l'emballage alimentaire

Etat de la recherche

Législation...

Possibilités d'innovation

Anne-Marie RIQUET; CR1- INRA, Massy

Emballage ⇨ améliorer la conservation des aliments

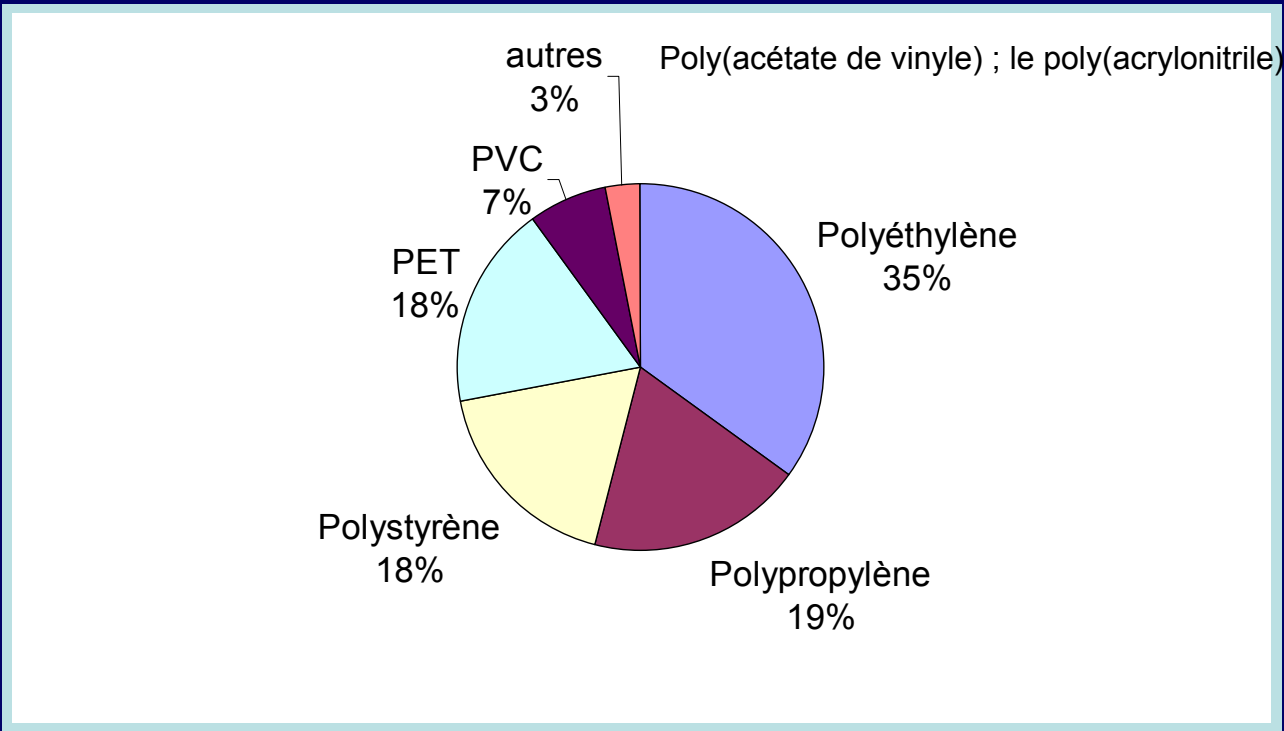
- Verre
- Métaux
- Polymères naturels (papier, carton, bois..)
- Polymères de synthèse (plastique, vernis..)
- P.nat. + P. synt. (papiers sulfurisés, multicouches papier-propyl

Le terme générique « plastique » regroupe

- Thermodurcissables
- Thermoplastiques

Problèmes de contamination

Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire



Information du Syndicat des producteurs de matières Plastiques

interactions emballages / aliments

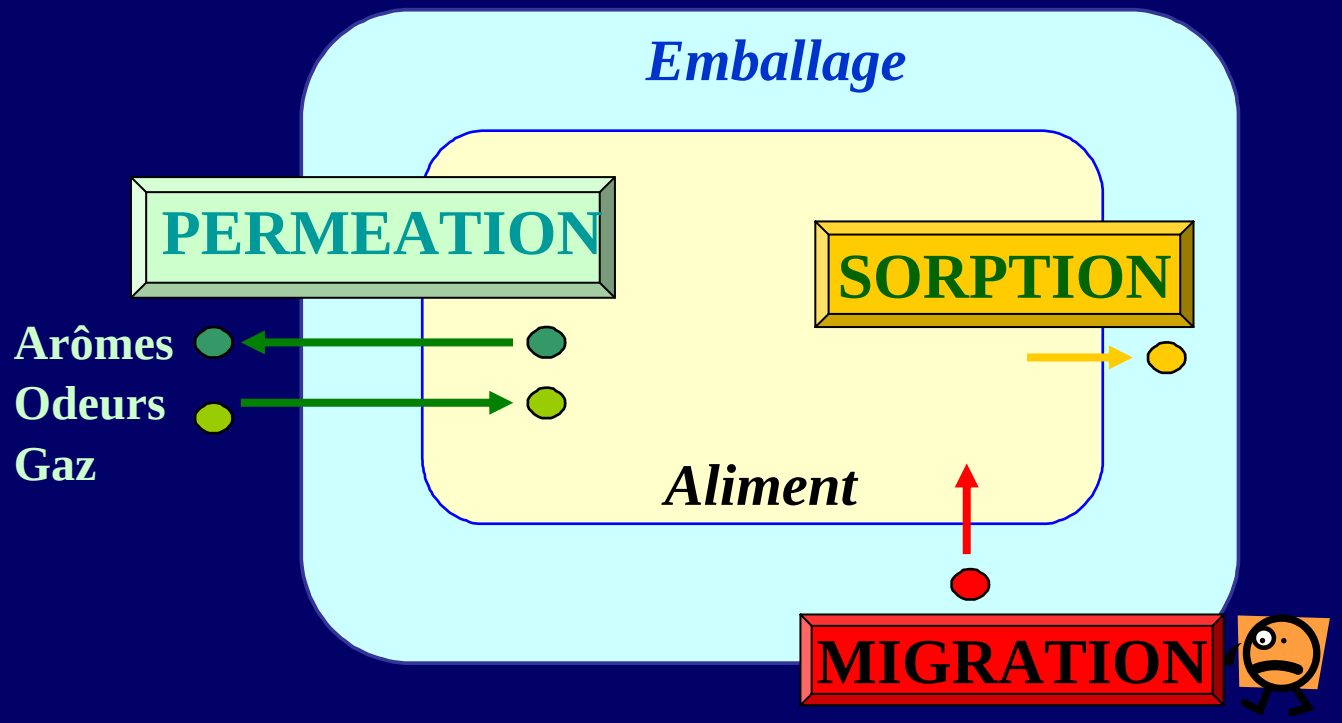
Risque chimique

Inertie rarement totale…

😐 **Altération des propriétés organoleptiques**

☹ **Problèmes d'ordre toxicologique**

Échanges de matières entre les matériaux et leur environnement

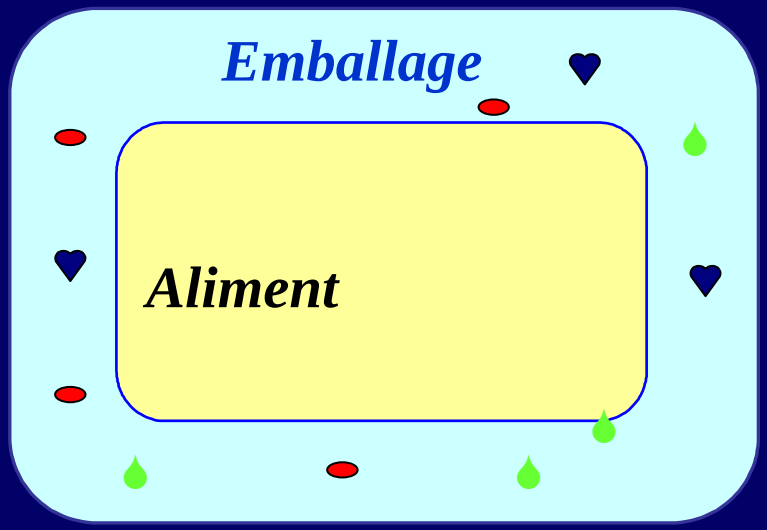


- **SORPTION, PERMEATION :**
  Effet négatifs sur la qualité organoleptique des aliments
- **MIGRATION :**
  Danger

Nature des substances migrantes

- Résidus de monomères ayant servi à la polymérisation
- Adjuvants technologiques des polymères
  - *Les stabilisants nécessaires à l'existence du polymère*
  - *Les adjuvants permettant de faciliter la mise en œuvre*
- Les produits de réactions ou de dégradation des adjuvants

Liste positive : 700 substances autorisées (CSAH) pour l'emballage alimentaire



♥ : Composé sans limitation

Composés soumis à une limite

règlement 1935/2004

Les monomères: quelques exemples..

Chlorure de vinyle monomère	78/142/CEE	Teneur maximale des matériaux et objets : 1 mg/kg de produit fini Migration limitée à 0,01 mg/kg (essai sur denrée ou à défaut sur simulant si impossible)
	80/766/CEE	Méthode de contrôle de la teneur des matériaux et objets par chromatographie en phase gazeuse, selon la technique dite « espace de tête »
	81/432/CEE	Méthode d'essai de migration par chromatographie en phase gazeuse, selon la technique dite « espace de tête »
Vernis	Résolution AP (96)5 Conseil de l'Europe	- Conformité aux exigences des directives 82/711/CEE, 85/572/CEE, 90/128/CEE, 93/8/CEE, - Liste d'inventaire de substances utilisées pour la fabrication des vernis et considérées toxicologiquement acceptables

Les adjuvants technologiques

	PE	PP	PS	PVC	PET	PVAc	PC	Epoxy	Nylon
Antioxydant	X	X	X	X					X
Stabilisant à la chaleur				X		X			
Stabilisant UV	X	X	X	X				X	
Antistatique	X	X	X	X	X	X	X		X
Modificateurs d'impact	X	X	X	X	X	X	X		
Initiateur			X	X		X			
Catalyseur	X	X			X		X		X
Lubrifiants, Agents de démoulage	X	X	X	X	X			X	
Plastifiants			X	X		X			
Charges	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Renforts	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Utilisation des additifs dans les principaux plastiques
(d'après M. Steven)

Les adjuvants sont responsables de la diversité des matériaux plastiques et participent grandement à la créativité des producteurs

Réglementation et sécurité alimentaire

Pourquoi réglementer ?

SUBSTANCE	Ingestion journalière maximale (UK 1998, MAFF)	Dose journalière admissible (SCF, 1992)
Bis(2-ethylhexyl) adipate (venant de l'emballage)	8,4 mg *	18 mg *
Edulcorants, émulsifiants, stabilisants (additifs alimentaires)	de 0,06 à 600 mg ; en général : de 60 à 600 mg	

* calculé d'après la migration pour un consommateur de 60 kg ingérant quotidiennement 1 kg de nourriture conditionnée

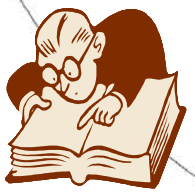
Comparaison de l'ingestion de migrants et d'additifs alimentaires (d'après Barlow)

La législation des matériaux au contact des aliments

1. Les organismes réglementaires

Le conseil de l'Europe
- Recommandations
- Conflits

L'Union Européenne
- Harmonise les réglementations nationales

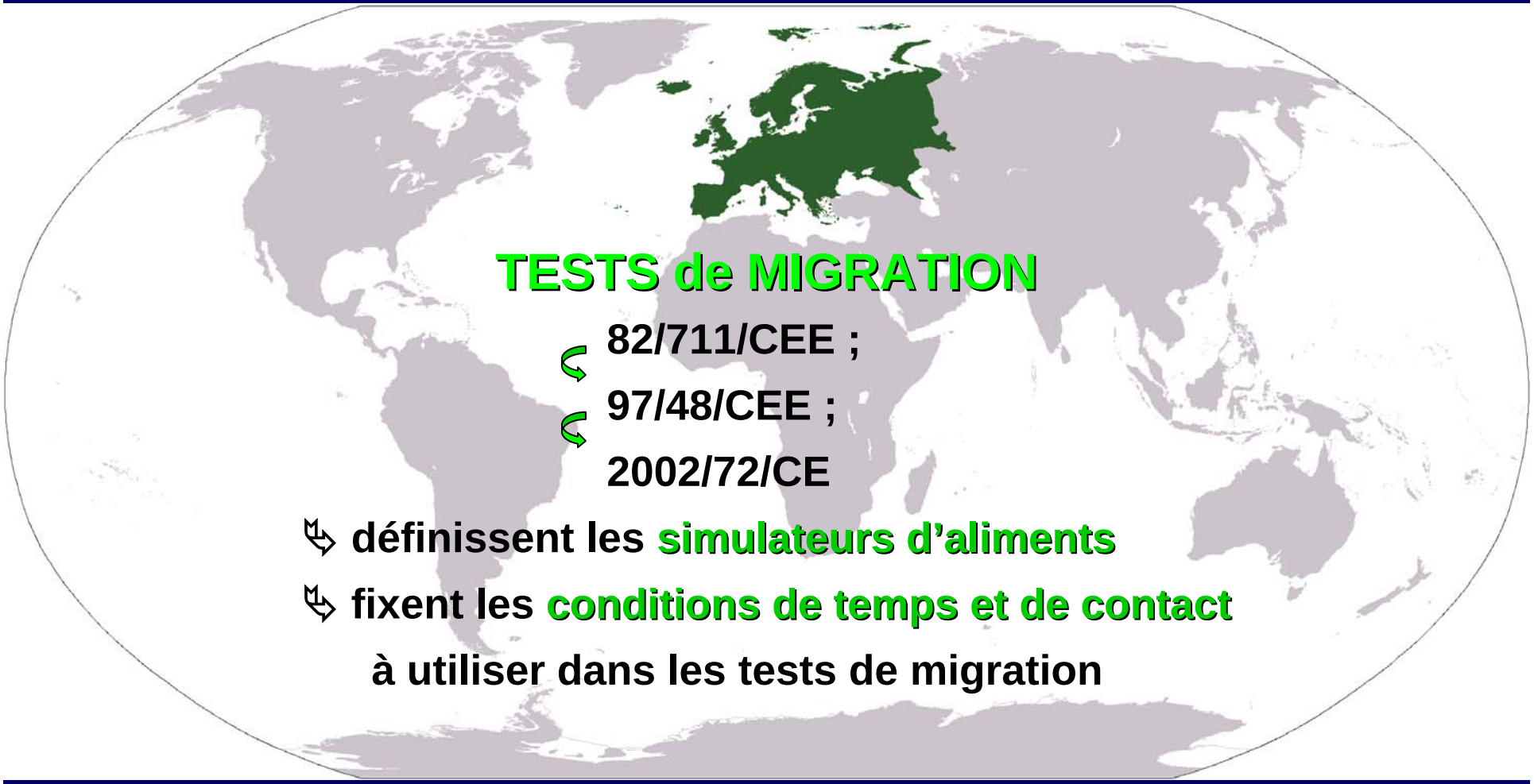


La France
- DGCCRF
- AFSSA

<u>Objectif</u> : Libre circulation des denrées alimentaires par une harmonisation des réglementations notamment sur les emballages

La législation des matériaux au contact des aliments

2. Réglementation sur les matières plastiques



TESTS de MIGRATION

- 82/711/CEE ;
- 97/48/CEE ;
- 2002/72/CE

➪ définissent les **simulateurs d'aliments**

➪ fixent les **conditions de temps et de contact** à utiliser dans les tests de migration

La législation des matériaux au contact des aliments

2. Réglementation sur les matières plastiques

2.1. Types d'aliments et simulateurs d'aliments

Aliment en contact	Simulants	
Aqueux (pH > 4,5)	A	Eau distillée
Acides	B	Acide acétique à 3 %
Alcooliques, alcooliques et aqueux	C	Ethanol à 10 %
Gras	D	Huile d'olive
Alcooliques et acides	C et B	
Gras et aqueux	D et A	
gras et acides	D et B	
Gras, alcooliques et aqueux	D et C	
Gras, alcooliques et acides	D, C et B	

Utilisation des simulateurs d'aliments selon la directive 97/48/EU

Lorsque l'essai dans l'huile d'olive n'est pas réalisable ⇨ isooctane, éthanol

milieux volatils simulant les matières grasses

Aliment gras (complexe)

Simulateur d'aliments gras

Huile d'olive

- **migration importante** ***(adjuvants lipophiles)***

➔***essentielle pour juger de la compatibilité alimentaire***

- **difficultés analytiques** ***(rd extraction, interférence, ….***

Solvants (isooctane, éthanol)

Matériaux polaires

Matériaux apolaires

Migration globale

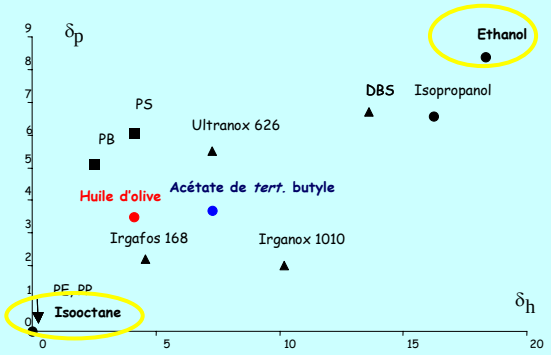
Interactions Polymère/Simulateurs ?

Paramètres de solubilité

recherche

Équivalence entre l'huile d'olive et les mélanges de solvants

Représentation graphique des paramètres de solubilité (δ) de polymères, additifs, solvants selon vanKrevelen



☺ *L'acétate de tert. butyle est susceptible de présenter le même type d'interaction que l'huile d'olive*

Les solvants volatils actuellement utilisés sont très mal adaptés pour avoir les mêmes types d'interactions que l'huile d'olive

Mélanges de solvants ayant la même solubilité que l'huile d'olive à 40°C

Matériaux	PP	PE	PS	PVC rigide	Organosol vinylique
Mélanges de Solvants	Éthanol + 8% TBA	Éthanol + 8% TBA	Isopropanol + 5% TBA	Iso octane + 10% TBA	Iso octane + 5% TBA

La législation des matériaux au contact des aliments

2. Réglementation sur les matières plastiques

2.2. directives temps, température

Conditions de contact dans **l'emploi réel**	Conditions d'essais
Durée de contact	Durée de contact
t ≤ 0,5h	0,5h
0,5h < t ≤ 1h	1h
1h < t ≤ 2h	2h
2h < t ≤ 24h	24h
t > 24h	10j

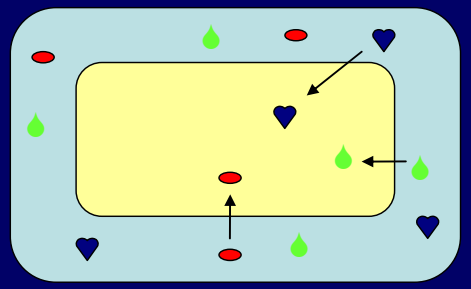
Conditions de contact dans l'emploi réel	**Conditions d'essais**
Température de contact	Température d'essais
T ≤ 5°C	5°C
5°C < T ≤ 20°C	20°C
20°C < T ≤ 40°C	40°C
40°C < T ≤ 70°C	70°C
70°C < T ≤ 100°C	100°C ou temp. de reflux
100°C < T ≤ 121°C	121°C
121°C < T ≤ 130°C	130°C
130°C < T ≤ 150°C	150°C
T > 150°C	175°C

10 jours , 40°C

La législation des matériaux au contact des aliments

2. Réglementation sur les matières plastiques

2.3. Contrôle de la migration



①Migration globale : 60mg/kg (10 mg/dm²)

Mesure non discriminante

②Migration spécifique (LMS)

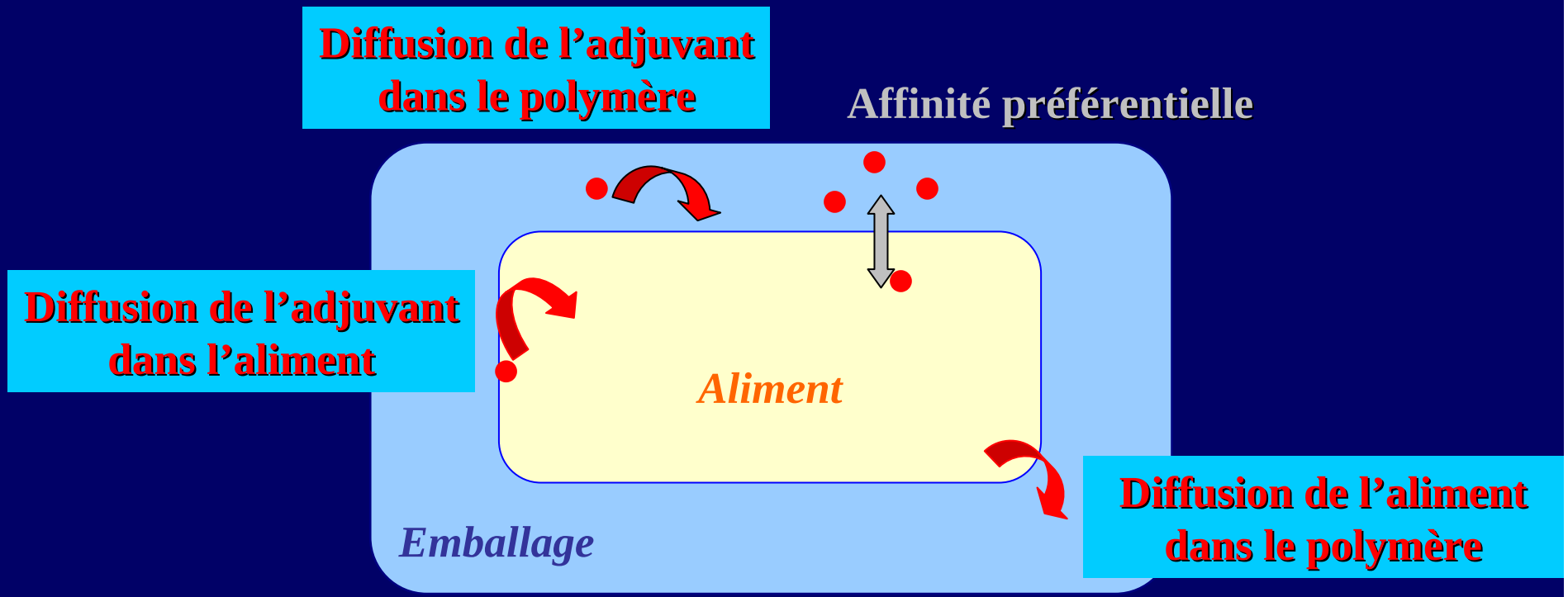
⇩

Fiabilité et reproductibilité des tests ?

Paramètres qui gouvernent les phénomènes de migration ?

Paramètres influençant la migration….

(1) les phénomènes de diffusion
(2) de l'affinité préférentielle



Démarches prédictives de la migration par modélisation mathématique

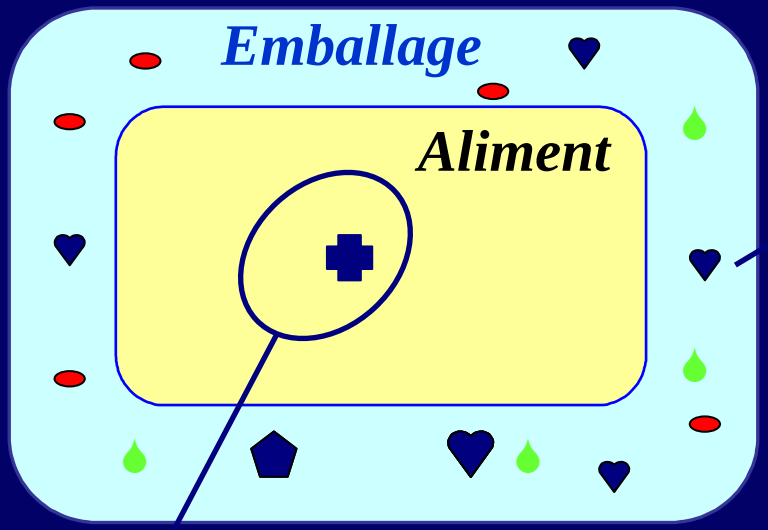
On dispose actuellement de plusieurs logiciels pour estimer la migration maximale susceptible de se produire. Logiciels qui résultent d'action de recherche (smewise) ou de réseaux thématiques (migratest) :

MIGRATEST, logiciel commercialisé par FABES (Munich). Ce logiciel repose sur des hypothèses de calcul simplifiées. Il néglige l'interaction du polymère avec le simulateur et considère des coefficients de diffusion constants

SMEWISE (Specific Migration With Swelling Effects), logiciel téléchargeable sur le site de l'INRA. Ce logiciel prend en compte les interactions entre l'emballage et l'aliment, avec des coefficients de diffusion évoluant avec la pénétration de la matière grasse dans les matériaux.

Paramètres influençant la migration….

(3) la réactivité des migrants



« Migrants potentiels »
Résidus de monomères
Adjuvants technologiques

règlement 1935/2004

Composés néoformés
(Produits de dégradation et de réaction)

~~règlement 1935/2004~~

Paramètres influençant la migration….

(2) la réactivité des migrants : composés néoformés

Définition

Un néo-formé est le produit d'une réaction chimique subie par un constituant d'emballages dans le matériau ou dans l'aliment.

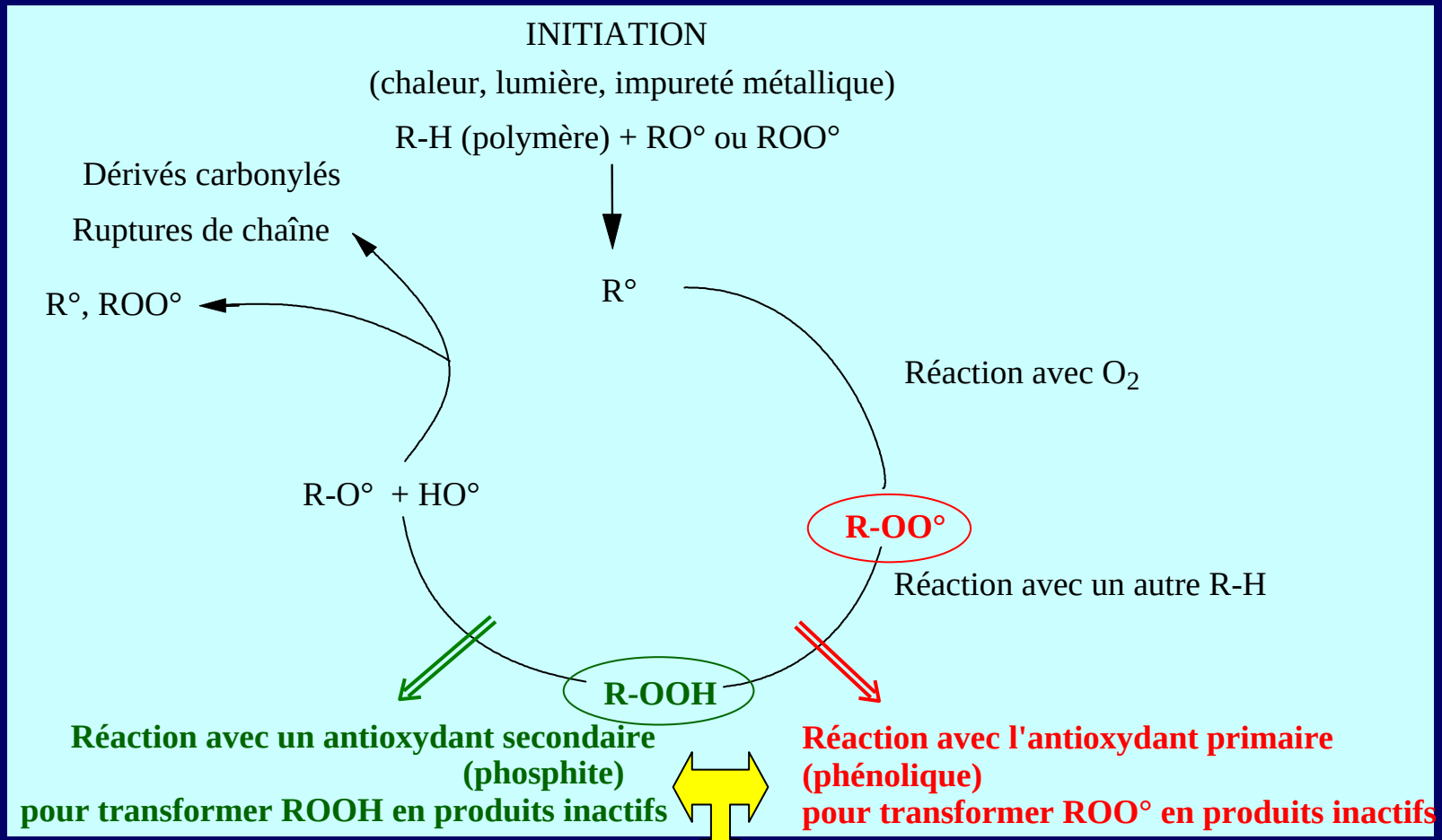
☹ Altération des propriétés organoleptiques
☹ Problèmes d'ordre toxicologique

Traitements potentiellement précurseurs

- **Mise en œuvre du matériau**
- **Posts traitements du matériau fini**
  Hautes pressions, lumière pulsée, traitements de surface, ionisation (β , γ)
  …

Traitements potentiellement précurseurs …..

➲ Mise en œuvre du matériau

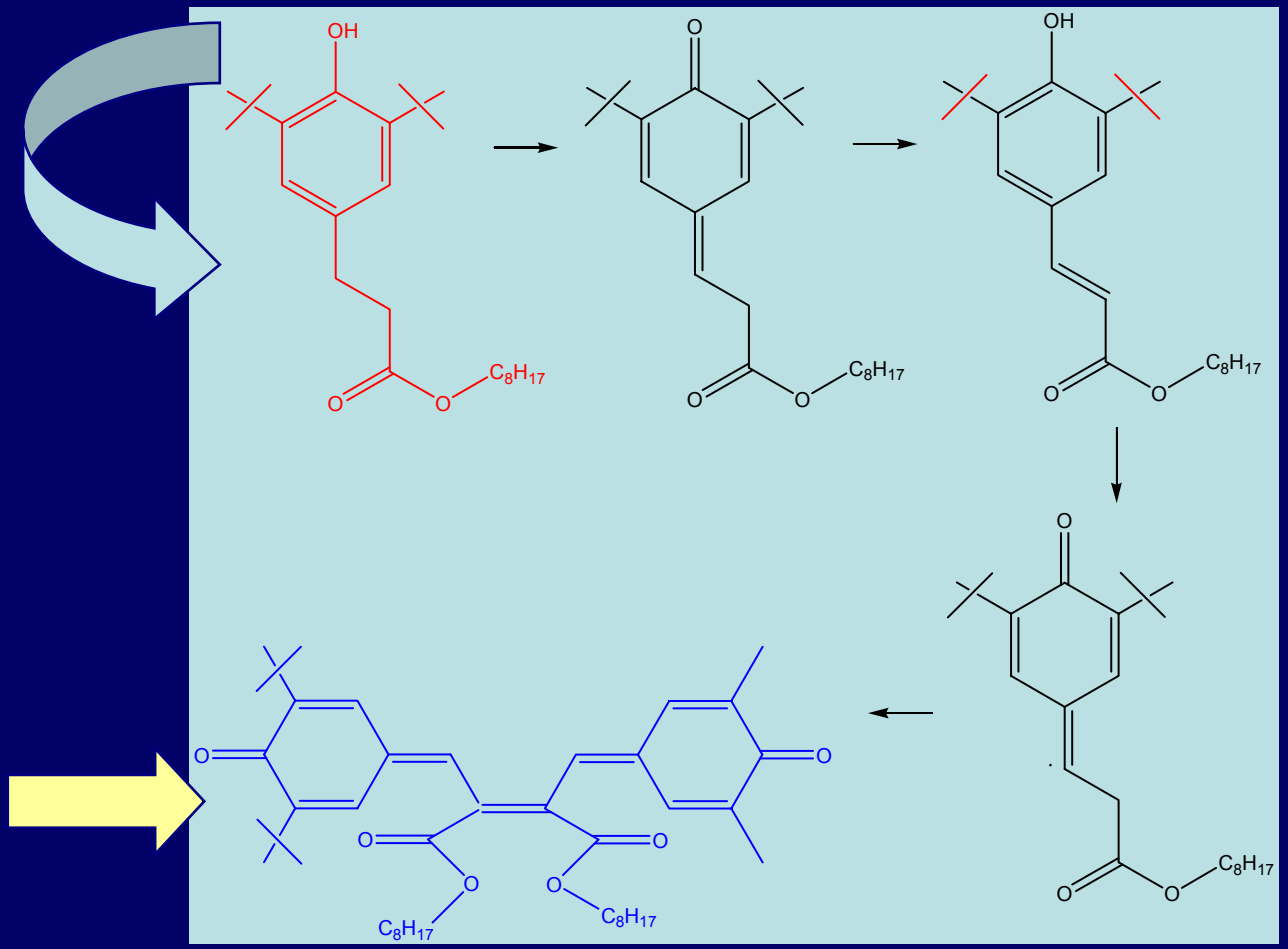


néoformés issus de réactions intentionnelles

Traitements potentiellement précurseurs …..

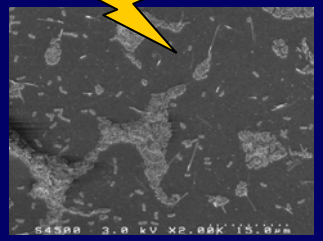
➲ Mise en œuvre du matériau

anti-oxydant 1^{aire} (ROO° → ~~ROOH~~)



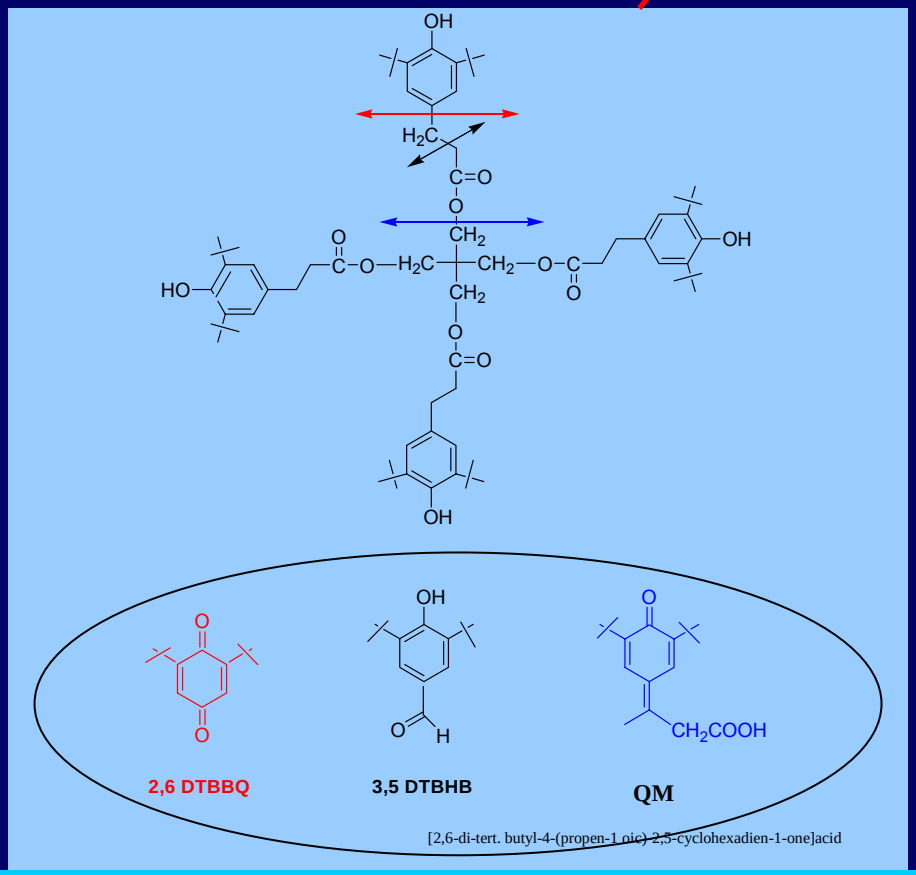
Traitements potentiellement précurseurs …..

➲ post traitement du matériau fini (décontamination β)



recherche

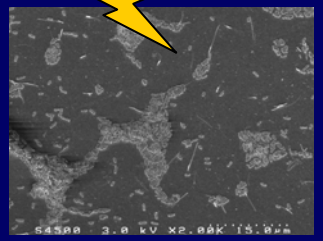
anti-oxydant 1aire (ROO° → ROOH)



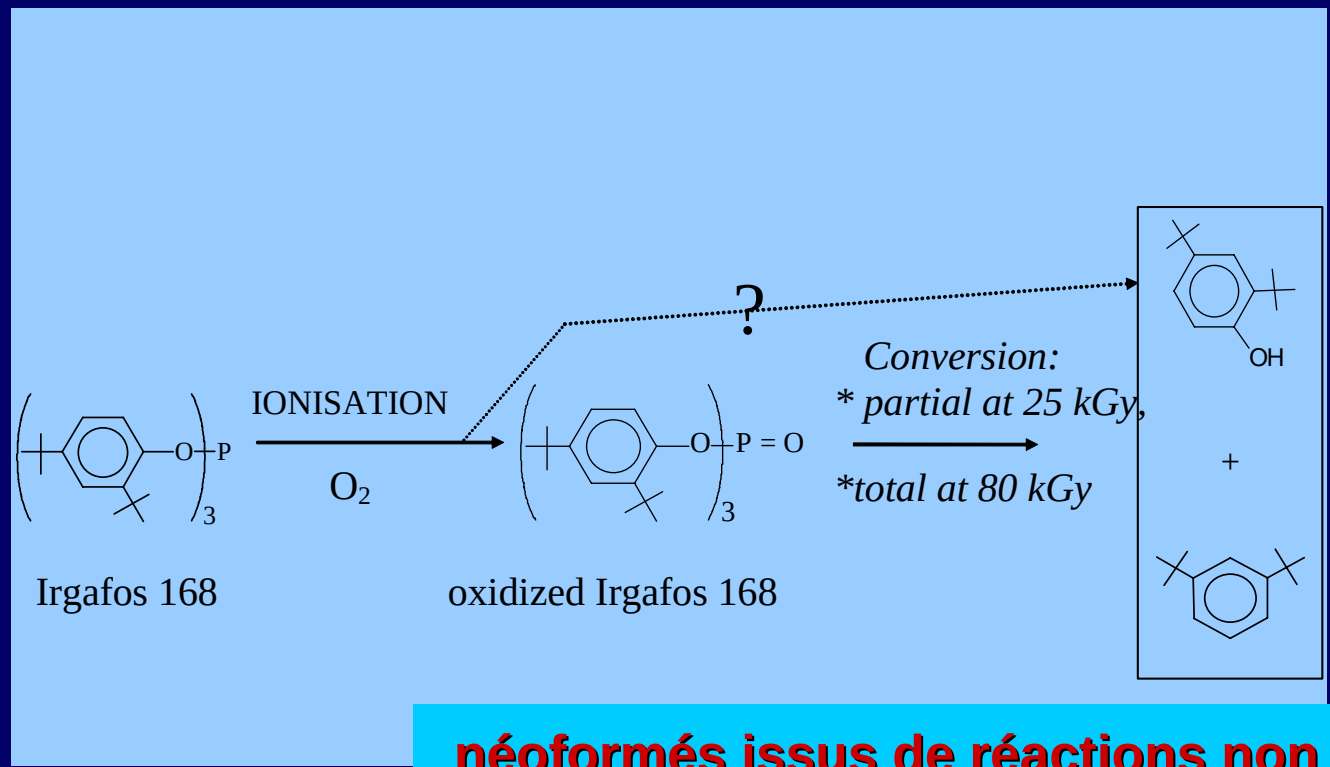
néoformés issus de réactions non intentionnelles

Traitements potentiellement précurseurs …..

➲ post traitement du matériau fini (décontamination β)



anti-oxydant 2^{aire} (ROOH $\not\rightarrow$ RO° + OH°)



néoformés issus de réactions non intentionnelles

Composés Néoformés ....

Que faire ?

- **Développer des connaissances sur la chimie des néoformés**
- **Mettre en évidence les points critiques qui conduisent à la formation de néoformés**
  - établir une liste d'alerte des substances précurseurs de néoformés
  - établir une liste d'alerte des traitements précurseurs

Aider :

- **Les autorités à réglementer ;**
- **Les industriels à améliorer et à certifier la sécurité alimentaire de leurs produits.**

Bilan du risque chimique

➲ **La sécurité alimentaire** des consommateurs n'a jamais été aussi bien assurée, notamment grâce aux emballages plastiques

- Pourtant le sentiment d'insécurité est grandissant à cause de
  - l'amélioration des connaissances scientifiques, mais surtout
  - l'impact médiatique de quelques affaires (avérées infondées), ou ne concerne pas directement les matières plastiques

- Dans ce contexte, le législateur européen a proposé un projet de **«super Règlement»** pour les emballages alimentaires, visant essentiellement
  - les NIAS (substances non intentionnellement ajoutées)
  - certains matériaux non couverts par une réglementation spécifique
- En réponse aux difficultés techniques de mise en œuvre d'un tel projet l'industrie développe une proposition alternative qui cherche à **évaluer les risques d'exposition** pour le consommateur

La législation des matériaux au contact des aliments

2. Réglementation sur les matières plastiques

2.3. Contrôle de la migration
2.4 Exposition du consommateur

La chimie analytique ou les modèles de prédiction de la migration n'indiquent pas le danger réel de migration :

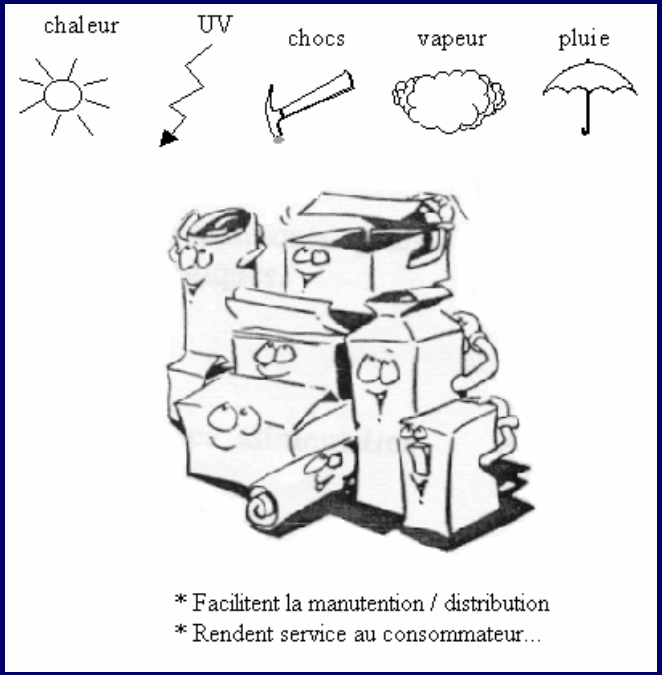
⇨ des approches toxicologiques globales sur les migrats sont en gestation

⇨ Il faut pouvoir évaluer l'exposition des consommateurs en couplant ces Informations aux données de consommation

Évaluation du risque

« contamination + consommation »

⇨ Fonctions de l'emballage alimentaire … :



…Il s'agit là d'actions « passives » assurées par l'emballage traditionnel

♫ innovation = nouveaux matériaux ayant un rôle actif vis à vis de l'aliment

➔ **Définition…**

« Un emballage actif offre plus qu'une simple protection.
Il interagit avec le produit et, dans certains cas
répond à des changements du milieu environnant ou du produit lui même »

➔ **Types d'emballage actifs…**

Substances chimiques fonctionnelles présentes dans l'emballage

➔ Deux voies pour mettre en œuvre un emballage actif….

2. Incorporation d'un agent actif dans l'emballage

1.Voie naturelle

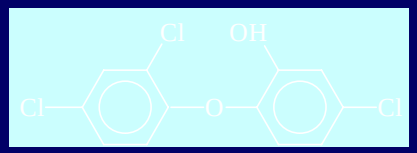
Feuilles végétales

Accessoires d'emballage

Sachets individuels disposés dans l'emballage

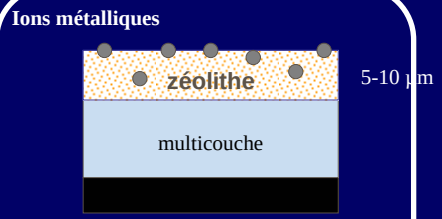
Incorporation

Incorporation d'actifs directement dans le matériau au cours de sa fabrication



2, 4, 4'-trichloro-2' hydroxydiphényl éther

Immobilisation



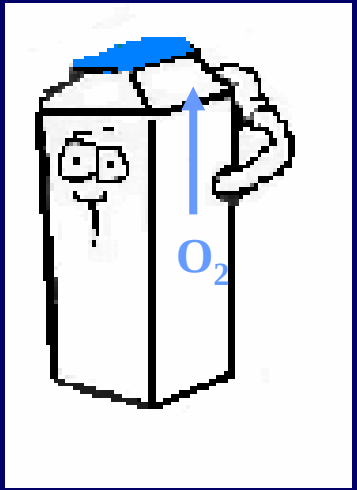
L'actif est immobilisé à l'interface E/A

➔ 2 groupes d'accessoires d'emballage selon leur mécanisme d'action :

PIEGEURS

↑

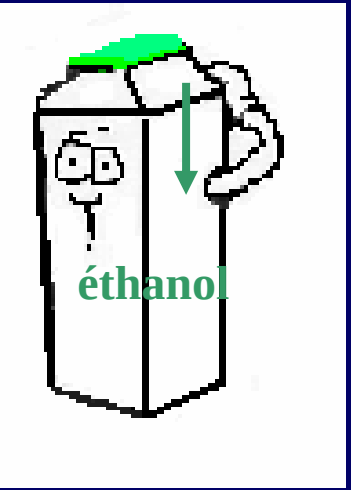
Absorbent



EMETTEURS

↓

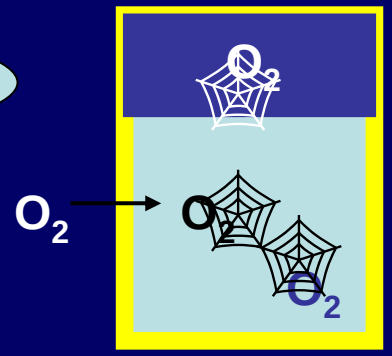
Libèrent



Incorporation d'éléments actifs sous forme d'accessoires d'emballage

Type	Example of use areas	•**Examples of components used**
•Oxygen absorber	•Cheese, bakery wares, confectionery, nuts, milk powder, coffee, tea, beans, grains, pasta, meat products, ready-to-eat products	•Ferro-compounds, ascorbic acid, metal salts, glucose oxidases
•Humidity absorbers	•Bakery wares, meat, fish and poultry, ready-to-eat dishes, cuts of fruits and vegetables	•Glycerol, clay, silicium oxide, propylene glycol, poly acrylates
•Carbon dioxide •absorbers	•Roasted coffee	•Calcium hydroxide and sodium hydroxide or potassium hydroxide
•Absorbeurs d'éthylène	•Fruits (pommes, abricots, bananes, mangues, concombres, tomates, avocats), légumes (carottes, pommes de terre, choux de Bruxelles)	•Alumine •permanganate de potassium, •carbone, zéolite
•Absorbers of off flavours; amines and aldehydes	•Food which can easily be oxidised, like proteins; fats in fish products, snacks and fruit juices	•Citric acid in polymers; cellulose esters; polyamide

➔ Absorbeurs d'oxygène



nature → **Système réactif oxydable : fer***
(Cu, Co, acide ascorbique, enzyme…)

action → **Réduire (18-24h) et maintenir O_2 à des niveaux très faibles**

introduction → **Sachets (réactif pulvérulent)**
Étiquettes adhésives (réactif compressé)

commercialisation → **Japon : « ageless » ; Mitsubishi**
USA : « fresh pax », « fresh max » ; Multiforme
« ATCO » ; Standa (F) et Emco Packaging (UK)

* $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$

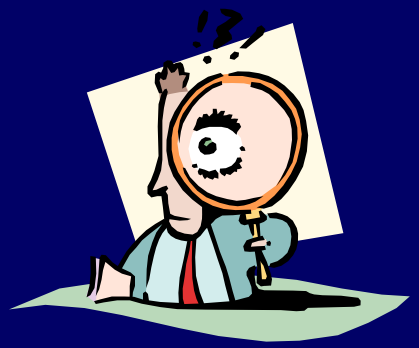
$\frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2OH^-$

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

$Fe(OH)_2 + \frac{1}{4}\,O_2 + \frac{1}{2}\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$

Inconvénient de l'absorbeur d'oxygène

acceptation par le consommateur…



Où en est la recherche ?

➲ Inclure le principe absorbeur dans les matériaux d'emballage

- Pb d'ordre technologique
- Efficacité

recherche

Antimicrobial food packaging systems constructed by researchers

Antimicrobial agents	Packaging materials	Foods	Micro-organisms	Researchers
Organic acids				
Benzoic acids	PE	Tilapia fillets	Total bacteria	Huang *et al.*, 1997
	Ionomer	Culture media	*Pen. spp., Asp. niger*	Weng *et al.*, 1997
Para-benzoate	LDPE	Simulants	Migration test	Dobias *et al.*, 2000
	PE coating	Simulants	Migration test	Chung *et al.*, 2001a
	Styrene-acrylate	Culture media	*S. cerevisiae*	Chung *et al.*, 2001b
	PE-co-Met-acrylate	Culture media	*Asp. niger, Penn. spp.*	Weng *et al.*, 1999
Benzoic and sorbic acids	LDPE	Culture media	*S. cerevisiae*	Han and Floros, 1997
Sorbates	OE, BOPP, PET	Water, cheese	Migration test	Han and Floros, 1998a, 1998b
	LDPE	Cheese	Yeast, mold	Devlieghere *et al.*, 2000a
	MC/palmitic acid	Water	Migration test	Rico-Pena and Torres, 1997
	MC/HPMC/fatty acid	Water	Migration test	Vojdani and Torres, 1990
	MC/chitosan	Culture media		Chen *et al.*, 1996
	Starch/glycerol	Chicken breast		Baron and Sumner, 1993
	WPI	Culture media	*S. cerevisiae, Asp. niger, Penn. rogueforti*	Ozdermir, 1999
	CMC/paper	Cheese		Ghosh *et al.*, 1973, 1977
	PE	Culture media	*S. cerevisiae*, molds	Weng and Chen, 1997; Weng and Hotchkiss, 1993
Sorbate and propionates	PE/foil	Apples	Firmness test	Yakovleva *et al.*, 1999
Acetic, propionic acid		Water	Migration test	
Enzymes				
Lysozyme	PVOH	Water	Migration test	Buonocore *et al.*, 2003
Lysozyme, nisin, EDTA	SPI, zein	Culture media	*E. coli, Lactobacillus plantarum*	Padgett *et al.*, 1998
Lysozyme, nisin, propyl paraben, EDTA	WPI	Culture media	*Lis. monocytogenes, Sal. typhimurium, E. coli* O157: H7, *B. thermosphacta, S. aureus*	Rodrigues and Han, 2000; Rodrigues *et al.*, 2000
Immobilized lysozyme	PVOH, nylon, cellulose acetate	Culture media	Lysozyme activity test	Appendini and Hotchkiss, 1996, 1997
Glucose oxidase		Fish		Fields *et al.* 1986
Bacteriocins				
Nisin	PE	Beef	*B. thermosphacta*	Siragusa *et al.*, 1999
	HPMC	Culture media	*Lis. monocytogenes, Staphyl. aureus*	Coma *et al.*, 2001
	HPMC/stearic acid	Culture media	*Lis. monocytogenes, S. aureus*	Sebti *et al.*, 2002
	Corn zein	Shredded cheese	Total aerobes	Cooksey *et al.*, 2000
	Corn zein, wheat gluten	Culture media	*Lactobacillus plantarum*	Dawson *et al.*, 2003
	Ethylene-co-acrylic	Culture media	*Lactobacillus leichmannii*	Leung *et al.*, 2003
Nisin, lacticins	LDPE, poly-amide	Culture media	*M. flavus, Lis. monocytogenes*	An *et al.*, 2000
	LDPE, poly-amide	Oyster, beef	Total aerobes, coli-form	Kim *et al.*, 2002

(Continued)

recherche

(Continued)

Antimicrobial agents	Packaging materials	Foods	Micro-organisms	Researchers
Nisin, EDTA	PE, PE-PE oxide	Beef	*B. thermosphacta*	Cutter *et al.*, 2001
Nisin, citrate, EDTA	PVC, nylon, LLDPE	Chicken	*Sal. typhimurium*	Tatrajan and Sheldon, 2000
Nisin, organic acids mixture	Acrylics, PVA-co-PE	Water	Migration test	Choi *et al.*, 2001
Nisin, lauric acid	Zein	Simulants	Migration test	Hoffman *et al.*, 2001
	Soy protein	Turkey bologna	*Lis. monocytogenes*	Dawson *et al.*, 2002
Nisin, pediocin	Cellulose casing	Turkey breast, ham, beef	*Lis. monocytogenes*	Ming *et al.*, 1997
Pediocin	WPI	Culture media	*Lis. innocua*	Quintero-Salazar *et al.*, 2003
Polymers				
Chitosan		Cheese	*Lis. monocytogenes, Lis. innocua*	Coma *et al.*, 2002
	Chitosan/paper	Strawberry	*E. coli*	Yi *et al.*, 1998
Chitosan, herb extracts	LDPE	Culture media	*Lb. plantarum, E. coli, S. cerevisiae, Fusarium oxysporum*	Hong *et al.*, 2000
Chitosan acetate		Culture media	*E. coli, Vibrio vulnificus, Sal. typhimirium, Sal. enteritidis; Shigella sonnei*	Park *et al.*, 2003
UV irradiation, excimer laser	Nylon	Culture media	*Pseudomonas fluorescens, Enterococcus faecalis, S. aureus*	Paik *et al.*, 1998; Paik and Kelly, 1995
Natural extracts				
Grapefruit seed extract	LDPE, nylon	Ground beef	Total aerobes, coli-form bacteria	Ha *et al.*, 2001
	LDPE	Lettuce, soy-sprouts	*E. coli, S. aureus*	Lee *et al.*, 1998
Grapefruit seed extract, lysozyme, nisin	Na-alginate, k-carrageenan	Culture media		Cha *et al.*, 2002
Clove extract	LDPE	Culture media	*L. plantarum, F. oxysporum, E. coli, S. cerevisiae*	Hong *et al.*, 2000
Herb extract, Ag-zirconium	LDPE	Lettuce, cucumber	*E. coli, S. aureus, Leu. mesenteroides, S. cerevisiae, Asp. niger, Asp. oryzae, Pen. chrysogenum*	An *et al.*, 1998
	LDPE	Strawberry	Firmness test	Chung *et al.*, 1998
Cinnam-aldehyde, eugenol, organic acid	Chitosan	Bologna, ham	*Enterobac.*, Lactic acid bacteria, *Lb. sakei, Serratia. spp.*	Outtara *et al.*, 2000a, 2000b
Horseradish oil	Paper in pouch	Ground beef	*E. coli* O157:H7	Nadarajah *et al.*, 2002, 2003
Horseradish extract and *Lactobac. reuteri* (probiotics)	PE/EVOH/PET pouch	Ground beef	*E. coli* O157:H7	Muthukumarasamy *et al.*, 2003
Allyl isothiocyanate	PE film/pad	Chicken, meats, smoked salmon	*E. coli, S. enteritidis, Lis. monocytogenes*	Takeuchi and Yuan, 2002
Green tea extract (catechins)	PVA/starch	Culture media	*E. coli*	Chen *et al.*, 2003
Basil extract	LDPE	Culture media	*E. coli*	Suppakul *et al.*, 2003b
Others				
Benomyl	Ionomer	Culture media		Halek and Garg, 1989
Imazalil	LDPE	Bell pepper		Miller *et al.*, 1984

recherche

(Continued)

Antimicrobial agents	Packaging materials	Foods	Micro-organisms	Researchers
	LDPE	Cheese		Weng and Hotchkiss, 1992
Ageless	Sachet	Bread	Molds	Smith *et al.*, 1989
BHT	HDPE	Breakfast cereal		Hoojjatt *et al.*, 1987
Ethanol	Silicagel sachet	Culture media		Shapero *et al.*, 1978
	Silicon oxide sachet	Bakery		Smith *et al.*, 1987
Hinokithiol	Cyclodextrin sachet	Bakery		Gontard, 1997
Chlorine dioxide	Plastic films		Migration test	Ozen and Floros, 2001
Hexanal, hexenal, hexyl acetate	Modified atmosphere packaging	Sliced apple	*E. coli, Sal. enteritidis, Lis. monocytogenes*	Lanciotti *et al.*, 2003
Carbon monoxide	Modified atmosphere packaging	Pork chops	Total bacteria, lactic acid bacteria	Krause *et al.*, 2003
Triclosan	Styrene-co-acetate	Culture media	*Enterococcus faecalis*	Chung *et al.*, 2003
	LDPE	Chicken breast	*Lis. monocytogenes, S. aureus, Sal. enteritidis, E. coli* O157:H7	Vermeiren *et al.*, 2002
Hexamethylenetetramine	LDPE	Orange juice	Yeast, lactic acid bacteria	Devlieghere *et al.*, 2000b
Silver zeolite, silver nitrate	LDPE	Culture media	*S. cerevisiae, E. coli, S. aureus, Sal. typhimurium, Vibrio parahaemolyticus*	Ishitani, 1995
Antibiotics	PE	Culture media	*Sal. typhimurium, Klebsiella pheumoniae, E. coli, S. aureus*	Han and Moon, 2002

MC, methyl cellulose; HPMC, hydroxypropyl methyl cellulose; WPI, whey protein isolate; CMC, carboxyl methyl cellulose; SPI, soy protein isolate; PE, poly ethylene; PVA, polyvinyl acetate; EVOH, ethylene vinyl alcohol; PVOH, polyvinyl alcohol.

commercialisé

Examples of commercial antimicrobial packaging products and manufacturers

	Active compounds	Manufacturer	References
Matech	Ag oxide	Daikoku Kasei Co. (Japan)	Brody *et al.*, 2001
Silvi Film	Ag oxide	Nimiko Co. (Japan)	Brody *et al.*, 2001
Okamoto Super Wrap		Okamoto Industries, Inc. (Japan)	Brody *et al.*, 2001
Apacider	Ag zeolite and others	Sangi Co. (Japan)	Brody *et al.*, 2001
Zeomic	Ag zeolite	Shinanen New Ceramics Co. (Japan)	Brody *et al.*, 2001
Bactekiller	Ag zeolite	Kanebo Co. (Japan)	Brody *et al.*, 2001
Zeomix		Mitsubishi Int. Corp. (Japan)	Brody *et al.*, 2001
AgION		AgION Technologies LLC (USA)	Suppakul *et al.*, 2003a; www.agion-tech.com
MicroFree	Ag, copper oxide, zinc silicate	DuPont (USA)	Vermeiren *et al.*, 2002; Brody *et al.*, 2001
Novaron	Ag zirconium phosphate	Milliken Co. (USA)	Vermeiren *et al.*, 2002
Surfacine	Ag-halide	Surfacine Development Co. (USA)	Vermeiren *et al.*, 2002
Ionpure	Ag/glass	Ishizuka Glass Co. (Japan)	Vermeiren *et al.*, 2002
Microban	Triclosan	Microban Products Co. (USA)	Brody *et al.*, 2001
Sanitized, Actigard, Saniprot	Triclosan and others	Sanitized AG/Clariant (Switzerland)	Vermeiren *et al.*, 2002; Suppakul *et al.*, 2003a
Ultra-Fresh	Triclosan and others	Thomson Research Assoc. (Canada)	Vermeiren *et al.*, 2002
WasaOuro	Allyl isothiocyanate	Green Cross Co. (Japan)	Brody *et al.*, 2001
MicroGarde	Clove and others	Rhone-Poulenc (USA)	Brody *et al.*, 2001
Take Guard	Bamboo extract	Takex Co. (Japan)	Brody *et al.*, 2001
Acticap	Ethanol	Freund Industrial Co. (Japan)	Smith *et al.*, 1987
Biocleanact	Antibiotics	Micro Science Tech Co. (Korea)	Han and Moon, 2002; www.biocleanact.com
Microatmosphere	Chlorine dioxide	Southwest Research Institute (USA), Bernard Technologies Inc. (USA)	Brody *et al.*, 2001

➔Emballages actifs : des technologies qui n'ont pas la même maturité

Technologie Couramment utilisée	Technologie en développement	Technologie en Recherche

Accessoires d'emballage

Incorporation d'actif dans le matériau

Greffage sur la chaîne polymère

Voies naturelles

Les matériaux actifs actuels (antimicrobiens) ne connaissent pas le développement escompté …

➔ **Peu d'études expérimentales ont abouti à un concept efficace pour une application commerciale :**

- **L'efficacité du composé actif est perdue,**
- **Systèmes efficaces « in vitro » mais pas dans les conditions d'utilisation réelles.**

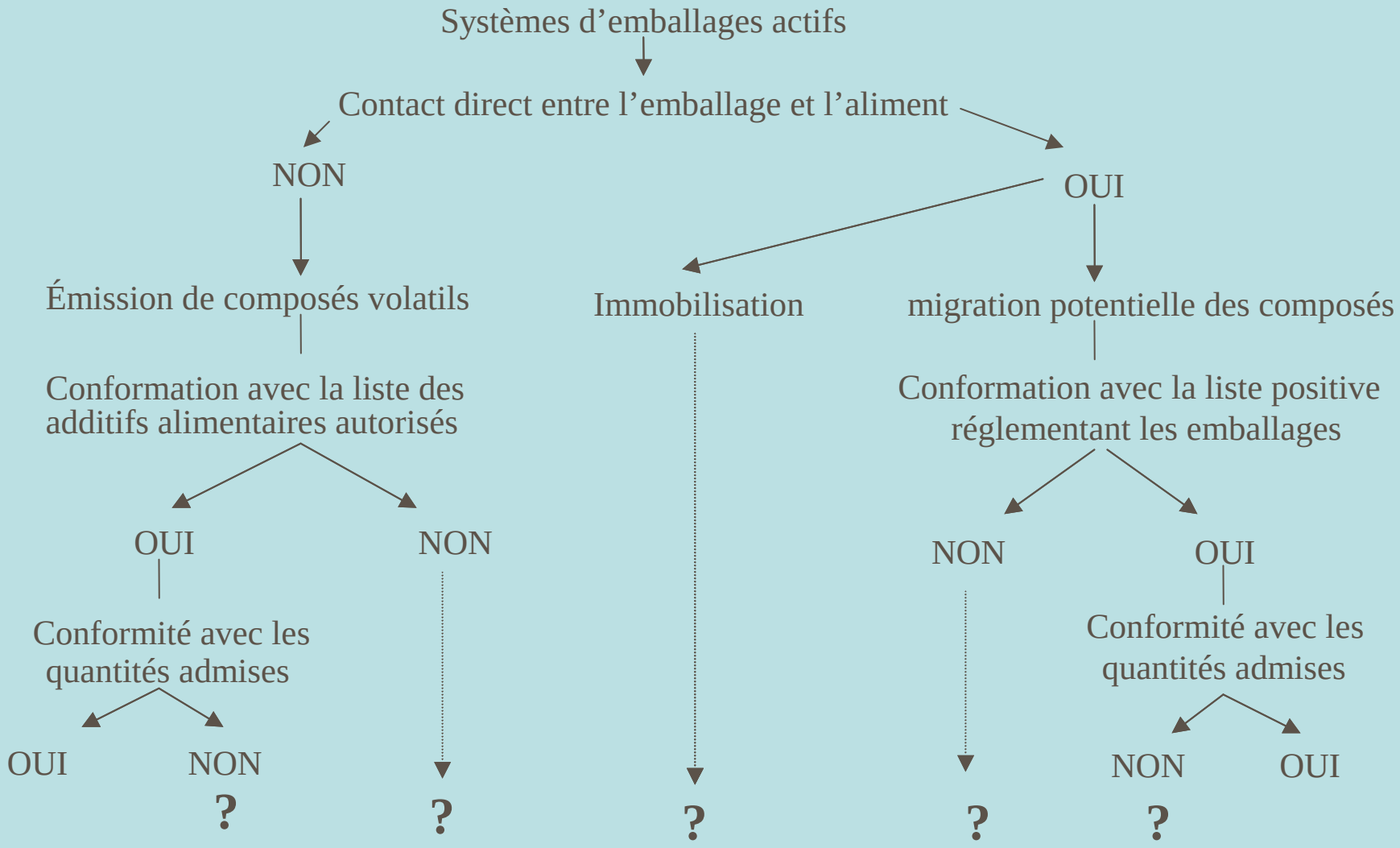
➔ **Agence Européenne de Sécurité Alimentaire**

Ne remplacent pas les mesures d'hygiène
pas la bonne qualité de la matière première

➔ **Les difficultés rencontrées sont souvent d'ordre réglementaire**

- **Principe d'inertie**

➔ Aspect réglementaire



Évolutions prévues par la réglementation des matériaux au contact des aliments

Une **«super directive »** ou un « super règlement » actuellement en préparation au sein de la commission européenne ambitionne de simplifier et de compiler l'ensemble des directives concernant les matières plastiques en une seule …

Elle contient les **principales modifications suivantes** :

- Évaluation des matériaux multicouches complexes
- Évaluation des matériaux actifs et intelligents destinés à interagir avec les denrées alimentaires
- Autorisation de nouvelles substances
- Obligation d'étiquetage; les exigences de traçabilité, les nouveaux matériaux tels que les résines échangeuses d'ions, les colles et les encres d'imprimerie

interactions emballages / aliments

Risque chimique

Risque biologique

L'hygiène des matériaux : une attente réglementaire

Le règlement 178/2002, « Food Law », socle de la sécurité sanitaire des aliments ⇨ 1er janvier 2006

- ❖ **Crée l'AESA et le réseau d'alerte européen**
- ❖ **Fixe les principes de précaution, de transparence et d'innocuité…**
- ❖ **Définit les obligations des professionnels en terme de traçabilité, retrait de produits, d'informations des services de contrôle…**

La parution de guides dans le domaine de l'emballage…

- **Emballages en matière plastique souples complexes** (CSEMP-UNITES Chambre Syndicale des Emballages en Matière Plastique - Union des Emballages souples)
- **Emballages en papier et carton** (Club MCAS Association Matériaux pour Contact Alimentaire et Santé (Filière papier-carton)
- **Emballages métalliques** (SNFBM Syndicat National des Fabricants de Boîtes, Emballages et Bouchages Métalliques)

Priorité pour les industriels du secteur emballage ⇨

démontrer leur aptitude à identifier et maîtriser les dangers

interactions emballages / aliments

Risque chimique

Risque biologique

Sécurité écologique

Sécurité écologique

L'emballage plastique

☺ Consomme seulement **1,6% du pétrole**

Constitue une utilisation intelligente du pétrole comme matériau, puis

Comme combustible en cas de valorisation énergétique

☺ Sa légèreté lui confère une **forte valeur d'usage** tout en minimisant son impact sur l'environnement tout au long de sa vie

Et pourtant…

Et pourtant…

Le contexte se durcit…

🔔 La révision de la directive européenne 94/62/CE sur les emballages et déchets d'emballage exigera un taux de recyclage des « packaging » en plastique de 22,5 % d'ici à 2008, contre 15% aujourd'hui

🔔 La pollution visuelle générée par les sacs de caisse en polyéthylène a été pointée du doigt par les pouvoirs publics français

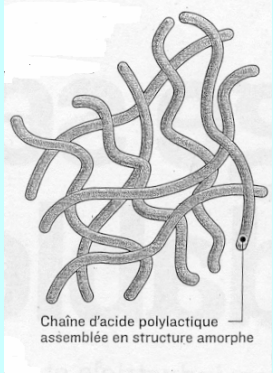
🔔 L'appauvrissement des réserves de matières fossiles, très souvent à la base des matières plastiques, accélère la recherche sur les emballages conçus à partir de ressources renouvelables

🔔 un débat s'est engagé en France à propos d'un **projet d'amendement à une loi agricole** qui préconiserait l'interdiction de tous les emballages ou sacs à partir de 2010, s'ils ne sont pas biodégradables….

Les axes de développement :

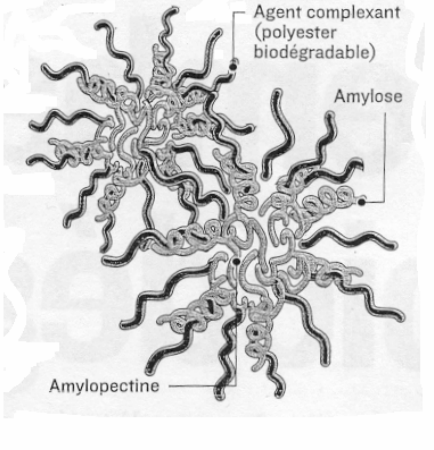
Acide polylactique de l'américain Cargill Dow
(polyester aliphatique)

L'amidon est déstructuré sous haute température jusqu'à donner du glucose. Celui-ci, soumis une fermentation bactérienne, se transforme en acide lactique. C'est l'assemblage de ces monomères qui aboutit au PLA



Le Mater-Bi de l'italien Novamont
(mélange d'amidon et de copolyester biodégradable)

L'amidon de maïs est déstructuré pour être ensuit restructuré avec un copolyester biodégradable, le polycaprolactone, par exemple



Avantages

- Très transparent
- Très bonnes propriétés thermomécaniques

- Mise en œuvre facile du processus d'extrusion
- Barrière à l'oxygène élevée

Inconvénients

- Barrières à l'humidité et à l'oxygène moyenne
- Résistance à la chaleur faible (pas au delà de 50/60°C)

- Pas très transparent
- Perméable à la vapeur d'eau

Recherche en cours

- Augmenter le point de fusion par cristallisation
- Diminuer la barrière à l'humidité par laminage d'une couche externe

- Jouer sur le procédé pour améliorer la transparence
- hercher de nouvelles structures pour se rapprocher des propriétés de certains PP en injection par exemple

Environnement

Et pourtant….Toute l'industrie sait que le concept de biodégradabilité :

- A sa place dans des applications bien spécifiques, mais ne répond pas aux exigences techniques de tous les emballages
- Devrait être remplacé par celui de compostabilité, qui nécessite au préalable, la mise en place de collectes des déchets organiques ménagers
- N'est pas plus performant que le recyclage du point de vue environnemental

Il y a donc un **réel besoin de clarification** pour trouver le juste équilibre entre:

- Sécurité alimentaire
- Préservation de l'environnement
- Éducation du consommateur
- Débouchés réalistes pour notre agriculture

je vous remercie

Anne-Marie RIQUET