

FORMATION CONTINUE – ARTICLE DE SYNTHÈSE

La réaction de Maillard : importance et applications en chimie des aliments

MACHIELS D., ISTASSE L.

Service de Nutrition des Animaux Domestiques, Université de Liège, B43, Faculté de Médecine Vétérinaire, Sart-Tilman B-4000 Liège, Belgique

Correspondance : Machiels D.
e-mail : dmachiels@ulg.ac.be
tél : +32 4 366 41 34
fax : +32 4 366 41 22

RESUME : La réaction de Maillard est l'ensemble des interactions résultant de la réaction initiale entre un sucre réducteur et un groupement aminé. Cette réaction a une importance énorme dans la chimie des aliments. Elle est la responsable principale de la production des odeurs, des arômes et des pigments caractéristiques des aliments cuits. Elle peut aussi donner naissance à des composés cancérigènes et également réduire la valeur nutritionnelle des aliments en dégradant des acides aminés essentiels. *In vivo*, elle intervient dans les processus de dégradation du collagène. On peut subdiviser la réaction de Maillard en trois étapes principales. La première conduit à la formation réversible de glycosylamines qui se réarrangent selon les réarrangements d'Amadori ou de Heyns. La seconde étape correspond à la dégradation des produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns. Elle conduit, notamment, à la formation de composés hétérocycliques responsables des odeurs. La troisième étape correspond à la polymérisation d'intermédiaires réactionnels produits lors de la deuxième étape. Elle produit des mélanoidines. La température, le temps de réaction, la teneur en eau ainsi que la concentration et la nature des précurseurs influencent la réaction de Maillard. Les applications industrielles de la réaction de Maillard sont multiples.

INTRODUCTION

Les saveurs sont produites dans la nature soit par l'action d'enzymes soit par des processus thermiques dus aux interactions entre différents précurseurs et à leurs produits de dégradation. L'interaction de sucres réducteurs et d'acides aminés et l'ensemble de leurs réactions successives est appelée brunissement non-enzymatique ou encore réaction de Maillard (Maillard, 1912). Cette réaction ou plutôt cet ensemble de réactions est considérée comme la plus importante dans la chimie des aliments (Shenoy, 1993). Elle a lieu lors du stockage des aliments ou plus fréquemment lors de leur traitement par des processus thermiques. En plus de son rôle prépondérant dans le développement des saveurs, il a aussi été démontré qu'elle est responsable de la formation de couleurs, d'anti-oxydants (Griffith et

Johnson, 1957; Manzocco *et al.*, 2001) et d'agents cancérigènes (Nagao *et al.*, 1979). Elle peut aussi réduire de manière drastique la valeur nutritionnelle des aliments en diminuant la concentration et donc la disponibilité des acides aminés essentiels (Kaanane et Labuza, 1989). L'apparition d'une couleur brune distincte et d'arômes associés à des aliments rôtis, grillés ou cuits au four est caractéristique de cette réaction avec pour conséquence le fait que des aliments présentant des goûts ou des arômes peu appétissants lorsqu'ils sont crus peuvent être transformés en produits désirables après avoir subi des traitements thermiques. C'est notamment le cas du pain, des graines de café et des fèves de cacao. Elle intervient également, *in vivo*, dans les processus de dégradation du collagène notamment. Enfin, elle contribue à la transformation des matières

végétales et à la transformation de l'humus.

La réaction de Maillard est initiée par la réaction entre la forme ouverte d'un sucre réducteur et un acide aminé. Elle aboutit à la formation d'une base de Schiff qui existe en équilibre avec un acide glycosylaminé (Hodge, 1953). Malgré le fait que la constante d'équilibre de cette réaction est défavorable à la formation de l'acide glycosylaminé, ce dernier subit lentement un réarrangement pour produire un dérivé stable. La nature de ce dérivé est variable. Il dépend du sucre réducteur de départ. Les aldoses suivent le réarrangement d'Amadori pour produire des 1-amino-1-désoxy-2-cétooses, tandis que les cétooses subissent le réarrangement de Heyns et produisent des 2-amino-2-désoxyaldoses. Les deux réarrangements sont catalysés par les acides; le groupe acide des acides aminés four-

nit le catalyseur acide interne. Le résultat net est la transformation d'un aldose en cétose et *vice et versa*.

L'étape initiale est assez bien comprise et documentée. Néanmoins, les mécanismes qui, des produits de réarrangement, aboutissent à la formation de flaveurs ou de pigments sont peu ou mal connus. Les produits de réarrangement ne sont pas, pour leur part, responsables des odeurs, ou encore de la couleur des matrices dont ils sont issus ; mais leurs produits de dégradation ou les réactions successives de ces derniers peuvent interagir avec d'autres composants des aliments et former une large gamme de composés, notamment des hétérocycles, qui possèdent des caractéristiques de flaveur très puissantes et ce, même à de très faibles concentrations. Ils sont des éléments essentiels dans le développement des arômes d'aliments cuits ou rôtis. Certains composés peuvent polymériser pour former les pigments bruns appelés mélanoidines qui sont caractéristiques des aliments cuits. La structure de ces composés est peu connue (Hofmann, 1998). Les produits « colorés » de la réaction de Maillard comprennent les mélanoidines, polymères de haut poids moléculaires et de plus petites chaînes (2 à 4 monomères) de bas poids moléculaires (Ames *et al.*, 1998).

La température, le temps de réaction, le pH, l'humidité, la concentration et la nature des précurseurs ainsi que la présence d'oxygène, de métaux et d'inhibiteurs influencent la réaction de Maillard (Ames, 1998). Les applications industrielles de la réaction de Maillard peuvent se retrouver dans au moins trois situations en agroalimentaire : le développement des flaveurs dans des procédés traditionnels de fabrication (fèves de cacao, graines de café, pain,...), l'utilisation délibérée de la réaction pour la production d'arômes artificiels et les efforts pour contrôler le brunissement indésirable dans les aliments industriels.

CHIMIE DE LA RÉACTION DE MAILLARD

La réaction de Maillard se produit dans pratiquement tous les aliments et plus spécifiquement dans les aliments qui sont traités thermiquement. Elle met en oeuvre des composés contenant une fonction amine (acides aminés, protéines, peptides et même l'am-

moniaque) et des sucres réducteurs (glucose, ribose, fructose, xylose,...). On peut subdiviser la réaction de Maillard en trois étapes principales (figure 1). La première étape est bien documentée. Il s'agit de réactions carbonyles-amines conduisant à la production de 1-amino-1-désoxy-2-cétose à partir d'un aldose à travers le réarrangement d'Amadori et à la formation de 2-amino-2-désoxy-aldose à partir d'une cétose *via* le réarrangement de Heyns. La seconde étape correspond à la dégradation des produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns. Elle conduit, notamment, à la formation de composés hétérocycliques responsables des odeurs. Cette étape est moins connue étant donné la complexité et le nombre de combinaisons possible entre intermédiaires. La troisième étape correspond à la polymérisation d'intermédiaires réactionnels produits lors de la deuxième étape. Elle conduit à la production de pigments, les mélanoidines.

Etape 1

La première étape de la réaction de Maillard fait partie d'un large spectre de réactions appelées réactions carbonyles-amines. Ces réactions interviennent dans un certain nombre de processus enzymatiques et biolo-

giques tels que la vision, le vieillissement et la détérioration des tissus. La réaction est initiée par la condensation entre un sucre réducteur dans sa forme ouverte et le groupe amine d'un acide aminé. Les réactions entre carbonyles et amines sont favorisées dans des conditions faiblement acides. Cette phase initiale étant autocatalysée par le groupement acide de l'acide aminé, la vitesse de formation des bases de Schiff est rapide. La phase suivante est, dans le cas des aldoses, le réarrangement d'Amadori (figure 2), et dans le cas des cétooses, le réarrangement de Heyns (figure 3). Les deux réarrangements sont catalysés par les acides. Il en résulte la formation de 1-amino-1-désoxy-2-cétose ou de 2-amino-2-désoxy-1-aldose. La première étape de la réaction de Maillard produit globalement un aldose au départ d'une cétose et *vice et versa*. Les produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns sont des composés relativement stables qui, dans certains aliments comme le lait, et sous des conditions douces de chauffage, peuvent représenter l'étape ultime de la réaction de Maillard. Ces produits, bien que ne contribuant pas à la formation des pigments et des flaveurs dans l'aliment, réduisent la disponibilité d'acides aminés essentiels.

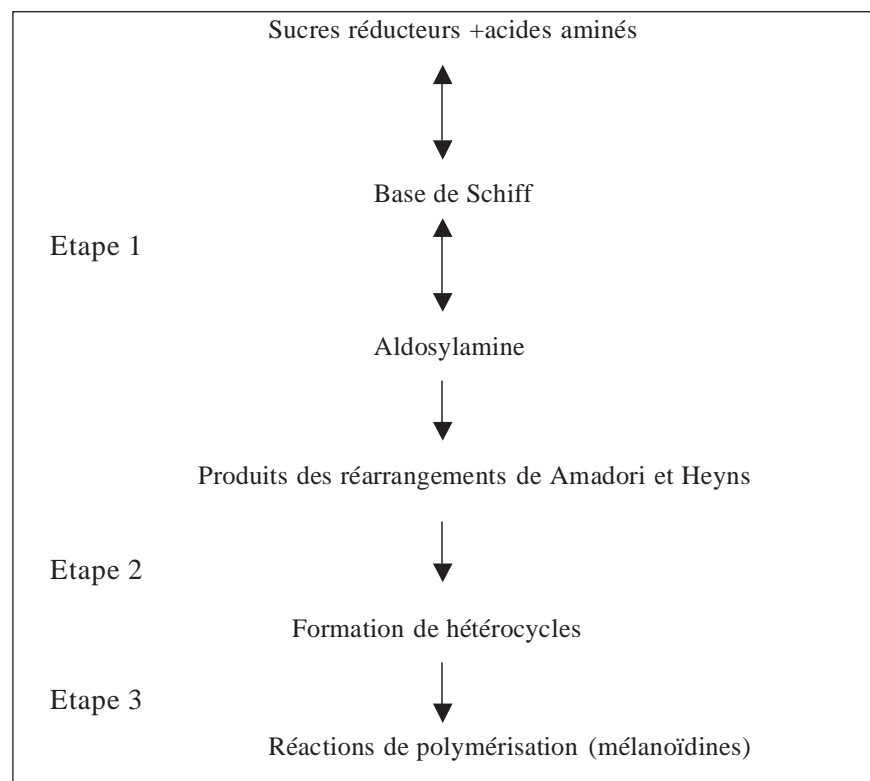


Figure 1. Principales étapes de la réaction de Maillard

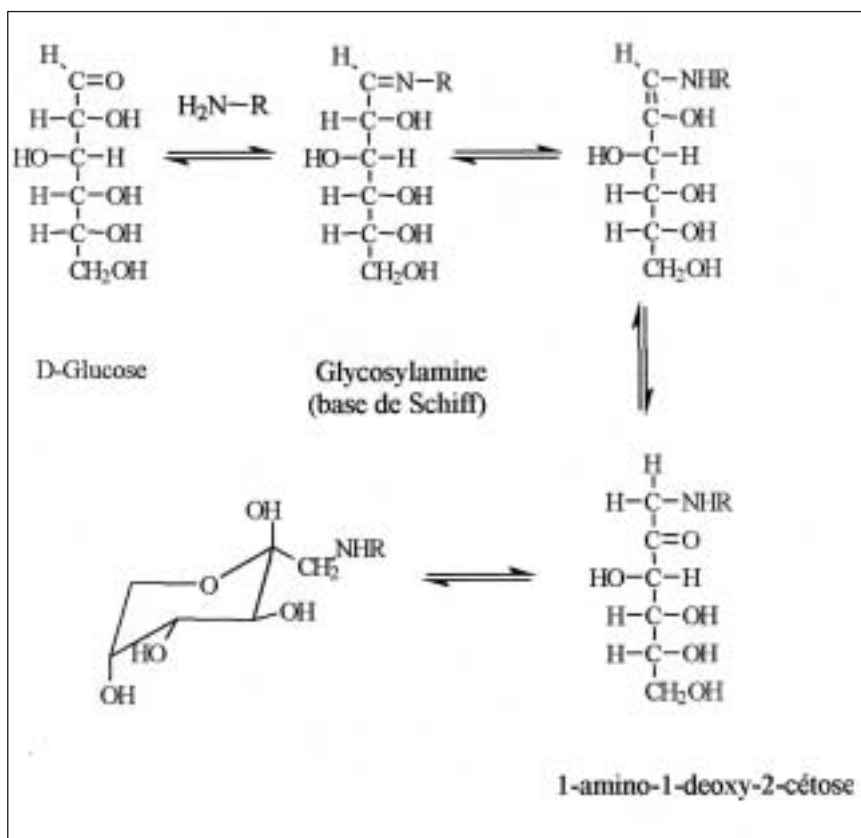


Figure 2. Mécanisme de formation des produits d'Amadori

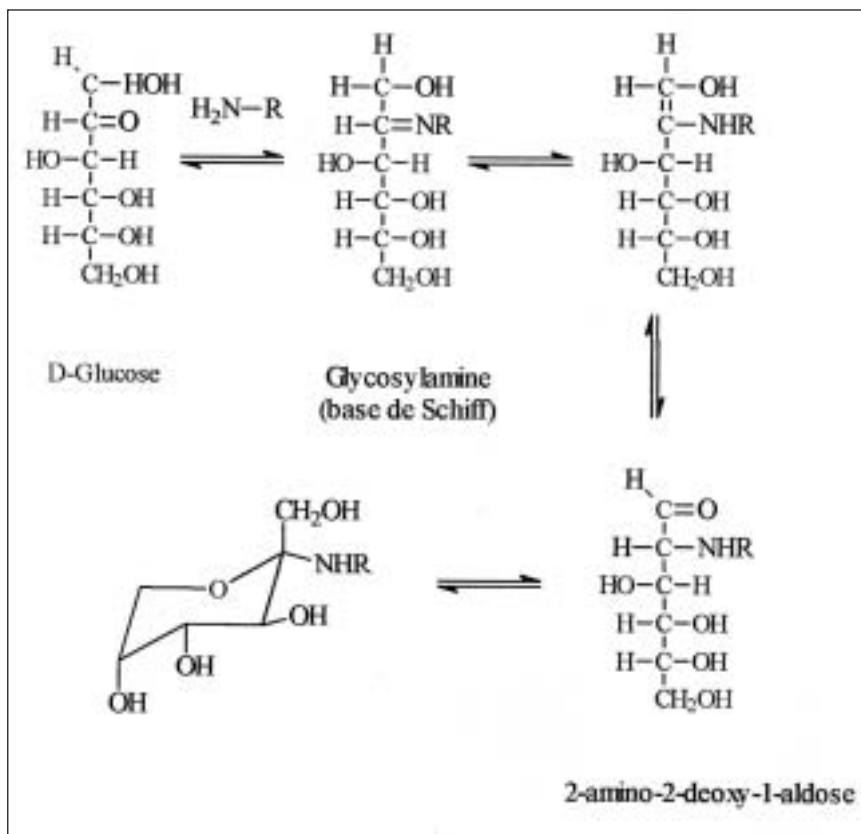


Figure 3. Mécanisme de formation des produits de Heyns

Étape 2

Plusieurs mécanismes de formation ont été proposés pour la seconde étape de la réaction de Maillard. Certains chemins réactionnels commencent directement à partir des composés d'Amadori et de Heyns, tandis que d'autres impliquent des composés dicarboxylés dérivant indirectement des produits de la réaction initiale.

Enolisation 1,2- et 2,3-

Une des caractéristiques les plus marquées des produits d'Amadori est leur tendance à former des énols. Leur formation peut se faire aussi bien entre les carbones 1 et 2 du sucre que entre les carbones 2 et 3 du même résidu. A pH 7 et à des pH plus faibles, l'énolisation 1-2 est favorisée tandis qu'à un pH plus élevé, la dégradation des produits d'Amadori se fait principalement via l'énolisation 2-3 (Martins *et al.*, 2001). Dans les deux cas, une décomposition caractéristique est observée (Figure 4). Dans le premier cas, le groupe hydroxyle en c3 est éliminé. Une liaison double est ainsi créée entre c2 et c3, et favorise la rupture de la liaison entre le sucre et le résidu acido-aminé pour former un composé appelé 3-désoxy-hexulose. Ce composé est relativement stable et a été identifié dans plusieurs aliments tels que la sauce de soja ou les fruits secs. La réaction se poursuit par déshydratations successives et par déplacement de la double liaison et donne notamment de l'hydroxyméthylfurfural.

Dans le second cas, un énediol est formé entre c2 et c3. La double liaison facilite l'élimination du groupement résiduel acido-aminé et conduit à la formation de 1-désoxy-hexulose. Ce dernier se décompose lors d'étapes ultérieures pour donner du pyruvaldéhyde, de l'acétylfuran et essentiellement du 2,5-diméthyl-3-2(H)-4-hydroxy-furanone.

Dégradation de Strecker

La réaction de Strecker implique une désamination oxydative et une décarboxylation d'un acide α -aminé en présence d'un dicarboxyle (Machiels *et al.*, 2000). Elle aboutit à la formation d'un aldéhyde qui correspond à l'acide aminé de départ avec un carbone de moins et à une α -amino-cétone. Les aldéhydes de Strecker sont des intermédiaires très impor-

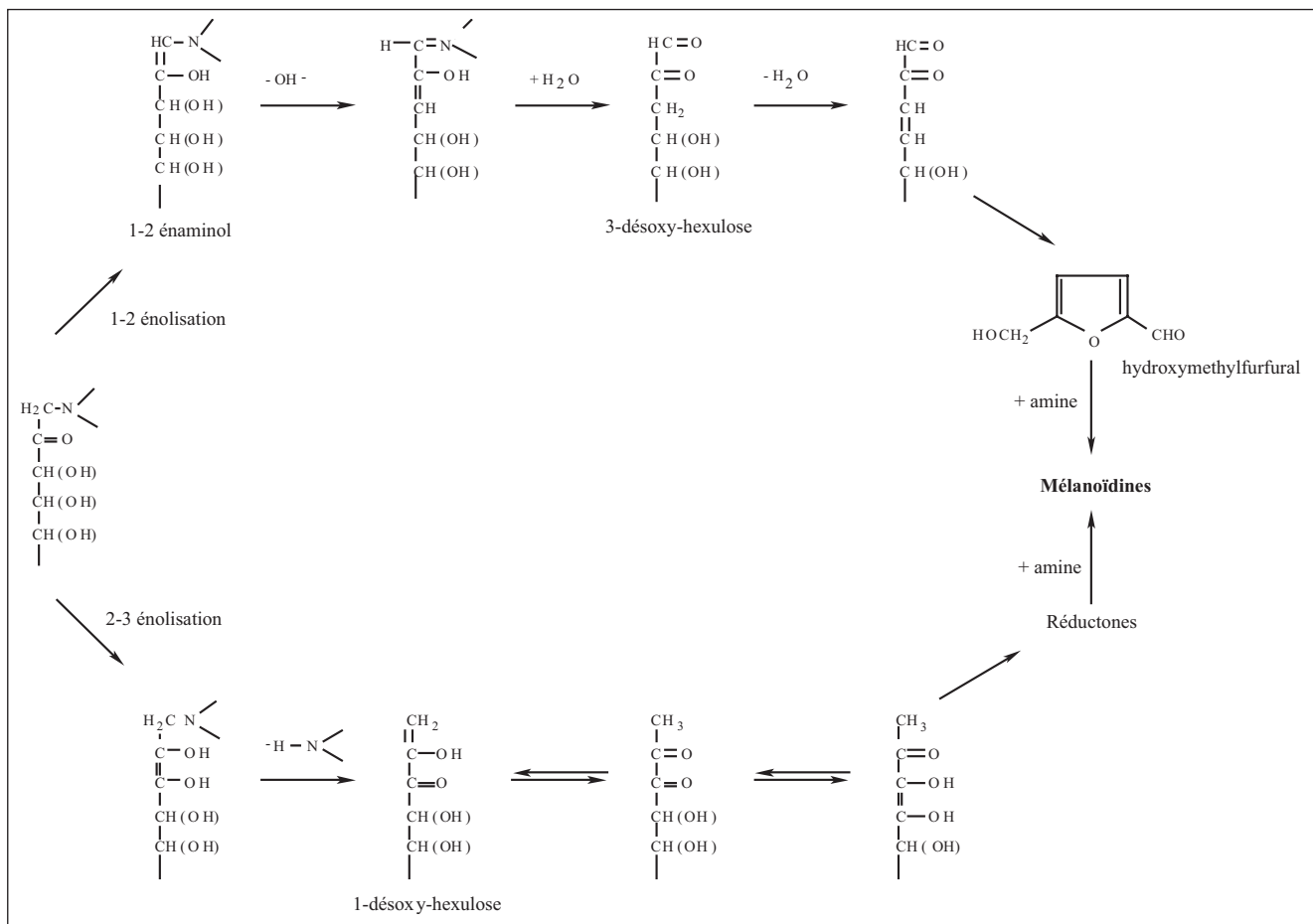


Figure 4. Enolisation 1-2 et 2-3 des composés de Amadori et de Heyns pour aboutir à la formation de mélanoïdines

tants intervenant dans la formation des mélanoïdines. La condensation de deux α -amino-cétones peut former des pyrazines, composés odorants que l'on retrouve dans un grand nombre d'aliments cuits tels que la viande rôtie et le café torréfié.

Etape 3

Les mélanoïdines qui constituent les pigments bruns des aliments sont produites dans la troisième et dernière étape de la réaction de Maillard. Il s'agit de polymères bruns, de haut poids moléculaire qui contiennent des furanes et de l'azote et qui peuvent contenir des groupes carbonyle, carboxyle, amine, amide, pyrrole, indole, ester, anhydride, éther, méthyle et/ou hydroxyles (Ledl et Schleider, 1990 ; Tressl *et al.*, 1998). Leur formation est le résultat de la polymérisation de composés très réactifs produits au cours de la deuxième étape et spécialement des composés carbonylés insaturés et le furfural. La polymérisation de ce dernier en présence d'amines donne des pigments bruns

insolubles dans l'eau. En plus de leur contribution à la couleur brune des aliments, ces réactions de polymérisation participent au durcissement des aliments cuits et stockés. Jusqu'à présent, la chimie de ces réactions est peu connue.

D'un autre côté, des composés de bas poids moléculaires qui peuvent renfermer jusque quatre unités monomériques sont formés au cours de cette troisième étape. Leur importance n'a pas encore été élucidée ; ils pourraient être des précurseurs des mélanoïdines ou encore des produits finaux de la réaction (Ames, 1988).

La température et le temps de réaction, le pH et l'humidité du milieu, la présence de métaux, d'oxygène et d'inhibiteurs ainsi que la nature et la concentration des différents réactifs influencent la vitesse de la réaction de Maillard.

Applications de la réaction de Maillard

La réaction de Maillard a été utilisée depuis de très nombreuses années

pour produire des aliments qui paraissent attractifs pour les consommateurs ; et ce aussi bien au niveau de l'apparence et que des saveurs. L'industrie agroalimentaire applique la réaction de Maillard à de nombreux processus de transformation des aliments de manière à fournir aux consommateurs les saveurs et les couleurs qu'il désire. Pour ce faire, il est indispensable de pouvoir contrôler les réactions qui les forment. Selon les conditions employées, la réaction de Maillard peut conduire à la formation de couleurs ou à une décoloration ; elle peut favoriser la formation de saveurs agréables ou bien rances, la production de composés antioxydants ou de composés toxiques ou encore elle peut réduire la valeur nutritionnelle des aliments (Ames, 1998) et éventuellement conduire à la formation de substances cancérigènes (Nagao *et al.*, 1979).

Les propriétés antioxydantes des produits de la réaction de Maillard sont peu comprises jusqu'à présent. Elles peuvent être dues à la formation de structures de type phénols et/ou aux

propriétés chélatantes des mélanoidines. Il n'est pas évident de savoir si les mélanoidines sont des agents cancérigènes ou anticancérigènes. Il semble que les propriétés anticancérigènes des mélanoidines peuvent être associées à leurs propriétés antioxydantes (Ames, 1988). Ledl et Schleicher (1990) rapportent l'hypothèse que des réactions impliquant des radicaux oxygène contribuent à piéger ces radicaux et les transforment en composés moins agressifs.

La croissance des animaux nourris avec des protéines préalablement chauffées en présence de sucres peut être retardée. Plusieurs études ont mis en évidence la réduction de la valeur nutritionnelle des protéines du lait chauffées en présence de sucres. Une des conséquences est la nécessité d'un contrôle strict de la production de lait en poudre ou d'autres aliments pour bébés. La compréhension de la réaction de Maillard n'est donc pas seulement indispensable pour les procédés traditionnels de cuisine tels que rôtissage ou cuisson au four mais aussi pour le développement, par exemple, de nouvelles technologies utilisées pour la production d'aliments destinés aux fours à micro-ondes.

Lors du développement de nouveaux produits, il est prépondérant de chercher à trouver le meilleur compromis entre les effets favorables et défavorables de la réaction de Maillard. Il peut s'agir de minimiser les pertes nutritionnelles en obtenant une saveur optimale lors du traitement thermique de céréales par exemple, ou encore de maximiser la production d'antioxydants en minimisant la production de saveurs et de couleur lors du traitement thermique du lait, etc.

Réaction de Maillard *in vivo*

Il vient d'être rappelé que la chimie de la réaction de Maillard ainsi que ses implications dans les aliments ont fait l'objet d'investigations depuis des décennies. Par contre, l'étude *in vivo* des relations entre cette réaction et certaines maladies ou le vieillissement a seulement été entreprise depuis peu (Friedman, 1996). L'hémoglobine et l'albumine peuvent subir des fructosylations qui se passent essentiellement sur le groupe -amine des lysines faisant partie de la protéine. L'effet de ces fructosylations se marque au niveau du fonc-

tionnement des protéines. C'est ainsi que les groupes aminés des lysines jouent un rôle important dans les interactions entre hormones, entre anticorps et antigènes, entre enzymes et inhibiteurs. Par exemple, l'hémoglobine des diabétiques présente un taux de fructosylation deux à trois fois plus élevé que chez les individus normaux. On a également remarqué que le cristallin accumulait avec l'âge des pigments fluorescents jaunes/bruns. Ces pigments peuvent jouer le rôle de lien entre protéines. Il a été suggéré que des produits du brunissement non-enzymatique pourraient être responsables du développement de ces pigments dans le cristallin (Yaylayan, 1992). La réaction de Maillard apparaît également comme intervenant dans les processus de lente dégradation de molécules telles que le collagène.

L'application des connaissances acquises dans le domaine de la chimie alimentaire aux études *in vivo* et *vice et versa* devrait conduire à des développements intéressants aussi bien en chimie des aliments qu'en médecine.

CONCLUSION

La réaction de Maillard est une série de réactions parallèles et consécutives dont la complexité a été illustrée. Il est dès lors très important de pouvoir contrôler l'entière de la réaction, depuis les précurseurs en passant par les procédés de transformation, les conditions de stockages et les produits finis. La réaction de Maillard intervient énormément dans notre vie quotidienne depuis que l'homme a appris à cuisiner. De plus, depuis quelques années, l'accent a été mis sur l'implication que la réaction de Maillard pouvait avoir sur la santé ou encore sur certains mécanismes biochimiques et géochimiques. A ce titre, c'est une réaction des plus intéressantes et utiles à étudier et à comprendre en chimie alimentaire et en médecine.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Fonds National pour la Recherche Scientifique et plus particulièrement le Fonds pour la Formation à la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture pour leur support financier.

SUMMARY

Maillard reaction : importance and applications in food chemistry

The reaction between a reducing sugar and an amino group and their subsequent interactions is known as the Maillard reaction. This reaction is considered as the most important reaction in food chemistry. It results in the formation of odour, aroma and pigments which are characteristic of baked, roasted and broiled foods. It is also responsible for the formation of carcinogens and could also reduce the nutritional value of foods by decreasing the concentration of essential amino-acids. *In vivo*, it is involved in collagen degradation. The Maillard reaction could be divided into three main stages. Early Maillard reaction corresponds to the reversible formation of a glycosylamine and its Amadori or Heyns rearrangements. The second stage corresponds to the degradation of the Amadori and Heyns rearrangement products. It leads to the formation of odorant heterocyclic compounds. The third stage corresponds to the polymerization of the reactive intermediates of the advanced reaction. It leads to melanoidins production. Temperature, reaction time, moisture content, concentration and nature of the reactants are important factors which influence the Maillard reaction. The Maillard reaction could be involved in many industrial applications.

BIBLIOGRAPHIE

- AMES J. M. The Maillard browning reaction : an update. *Chem. Ind.*, 1988, **5**, 558-561.
- AMES J. M. Applications of the Maillard reaction in the food industry. *Food Chem.*, 1998, **62**, 431-439.
- AMES J.M., DEFAYE A.B., BAILEY R.G., BATES L. Analysis of the non-volatile Maillard reaction products formed in an extrusion-cooked model food system. *Food Chem.*, 1998, **61**, 521-524.
- FRIEDMAN M., Food browning and its prevention : an overview. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 631-653.
- GRIFFITH T., JOHNSON J.A. Relation of the browning reaction to storage of sugar cookies. *Cereal Chem.*, 1957, **34**, 159-169.
- HODGE J.E. Chemistry of browning reactions in model systems. *J. Agric. Food Chem.*, 1953, **1**, 928-943.
- HOFMANN T. Characterization of the most intense coloured compounds from Maillard reactions of pentoses by application of colour dilution analysis. *Carbohydr. Res.*, 1998, **313**, 203-213.
- KAANANE A., LABUZA T.P. The Maillard reaction in food. In : The Maillard reaction in aging, diabetes, and nutrition : proceedings of a NIH Conference on the Maillard reaction in Aging, Diabetes, and Nutrition, held in Bethesda, Maryland, September 22-23, 1988. A.R. Liss : New York, 1989, 301-327.
- LEDL F., SCHLEIDER E. New aspects of the Maillard reaction in foods and in the human body. *Angew. Chem.*, 1990, **29**, 565-594.
- MACHIELS D., CLINQUART A., EPPE G., DOTREPPE O., DE PAUW E., ISTASSE L. Caractéristiques et techniques d'analyse des odeurs de la viande cuite. *Ann. Méd. Vét.*, 2000, **144**, 279-287.
- MAILLARD L.C. Action des acides aminés sur les sucres : formation des mélanoidines par voie méthodique. *C R Hebd. Séances Acad. Sci.*, 1912, **154**, 66-68.
- MANZOCCO L., CALLIGARIS S., MASTROCOLA D., NICOLI M.C., LERICI C.R. Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 2001, **11**, 340-346.
- MARTINS S.I.F.S., JONGEN W.M.F., VAN BOEKEL M.A.J.S. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends Food Sci. Technol.*, 2001, **11**, 364-373.
- NAGAO M., TAKAHASHI Y., YAMANAKA H., SUGIMURA T. Mutagens in coffee and tea. *Mutat. Res.*, 1979, **68**, 101-106.
- SHENOY V.R. Maillard reaction and its applications. *J. Sci. Ind. Res.*, 1993, **52**, 684-689.
- TRESSL R., WONDRACK G.T., GARBE L.A., KRÜGER R.P., REWICKI D. Pentoses and hexoses as sources of new melanoidin like Maillard polymers. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 1765-1776.
- YAYLAYAN V.A., Maillard reaction and formation of heterocyclic flavor compounds in food. In Yaylayan V.A. : Flavor Chemistry. McGill University Macdonald Campus : Montreal, 1992, 83-109.