

Réaction de Maillard

La **réaction de Maillard** est une réaction chimique au goût on peut observer lors de la cuisson d'un aliment ; elle correspond à l'action des sucres sur les protéines, et contribue notamment au goût des viandes rôties. C'est durant cette réaction que les acrylamides — considérés comme probablement cancérogènes — sont formés .

Sommaire

- Historique
- Apports de cette découverte
- Mécanismes de la réaction de Maillard
 - La condensation de Maillard
 - Le réarrangement d'Amadori
 - Synthèse d'une réductone
- Facteurs influençant la réaction
 - Nature des sucres réducteurs et acide aminé
 - Le pH
 - La teneur en eau du milieu
 - La température
- Applications de la réaction à l'alimentation
 - Dégradation de Strecker
- Applications médicales et cosmétiques
- Notes et références
- Voir aussi
 - Articles connexes
 - Bibliographie
 - Liens externes

Historique

Comme dans le cas de plusieurs grandes découvertes scientifiques, c’est un peu par hasard qu'un chimiste français, Louis-Camille Maillard, a découvert que des protéines, en présence de sucres, et à température élevée, brunissaient en créant un composé semblable à l’humus, et de composition très voisine. Il rend publique cette découverte le 27 novembre 1911 dans une communication, *L'action des sucres sur les acides aminés*. Maillard, dont l’ambition secrète était de comprendre la structure des protéines, avait remplacé le glycérol qui lui permettait de condenser ces dernières par des sucres.

Il observe alors que la fonction réductrice des sucres (carbonyle : **C=O**) est beaucoup plus réactive que la fonction hydroxyle (**OH**). Cette découverte, d’abord communiquée à l’Académie des sciences est ensuite reprise et développée de manière minutieuse par Maillard dans un ouvrage publié en 1913 : *« Genèse des matières humiques et des matières protéiques »*[PDF] (http://www.lc-maillard.org/PDF/Genese.pdf).

Déçu de ne pas avoir conclu sur les protéines, il a pourtant conscience des nombreuses applications possibles de sa réaction. Malheureusement, elle tombe dans l’oubli et Louis-Camille Maillard meurt le 12 mai 1936 sans avoir pu voir sa découverte déclinée dans des domaines aussi divers que la cuisine, la lutte contre le diabète, le vieillissement, les pétroles…

Apports de cette découverte

On peut réellement parler de révolution d’un point de vue agro-alimentaire principalement, car avec la compréhension au moins globale de la réaction de Maillard, on explique une multitude de processus utilisés quotidiennement et dont la maîtrise a permis des progrès loin d’être négligeables. Contrôler la réaction non enzymatique de Maillard, c’est contrôler en fait la conservation des produits, leur goût, leur aspect autant de critères qui déterminent le choix d’un produit.

Ainsi, en faisant varier de manière infime les paramètres environnementaux, on modifie le processus réactionnel (la cinétique) et les différences de résultats peuvent être impressionnantes. Une variation peut rendre la réaction agréable ou utile, ou indésirable. On passe du jambon aux arômes délicats, au goût de brûlé dans un yaourt^[pas clair]. En médecine, la réaction de Maillard provoque chez les diabétiques la glycation non enzymatique des protéines sous l’effet d’un taux trop important de sucre dans le sang (diabète), glycation qui altère les vaisseaux ; mais inversement l’hémoglobine glyquée, une variante de l’hémoglobine due à des modifications engendrées par la réaction Maillard, sert maintenant de marqueur à long terme de l’état diabétique des patients.

Mécanismes de la réaction de Maillard

La réaction de Maillard fait encore l'objet d'études et n'a pas livré tous ses mystères. On se propose donc d'expliquer les mécanismes principaux et bien connus de la réaction :

- le groupe carbonyle du sucre réagit avec le groupe amine de l'acide aminé, produisant des glycosylamines **N**-substituées et de l'eau ;
- les glycosylamines subissent une réaction appelée réarrangement d'Amadori pour former des cétosamines ;
- il existe trois voies pour les cétosamines de poursuivre la réaction. On se limitera à la voie spécifique de la réaction de Maillard, les deux autres voies pouvant être observées dans d'autres réactions biochimiques.

La condensation de Maillard

L'atome de carbone (**C**) du groupe carbonyle du sucre étant électrophile, et l'atome d'azote (**N**) de l'acide aminé au contraire nucléophile, ils vont avoir tendance à s'attirer. Pour que **N** et **C** puissent se lier, l'atome oxygène (**O**) du carbonyle transforme une de ses liaisons avec le carbone en doublet non liant, car **O** est plus électronégatif (tendance à attirer les électrons) que (**C**), ce qui implique que (**O**) devient alors chargé négativement, car il est en excès d'électron :

…-**C=O** -> …-**C-O⁻**

Le **N** de l'acide aminé va alors transformer son doublet non liant pour se lier au carbone qui ne peut rester avec seulement 3 électrons en couche externe. Le **N** est alors en défaut d'électrons (il doit récupérer son doublet non liant) et est chargé positivement. Il va alors, étant plus électronégatif que l'hydrogène, transformer une de ses liaisons avec ses hydrogènes en doublet non liant, l'hydrogène libéré allant se lier à l'oxygène qui avait créé un doublet non liant pour permettre à l'acide aminé de se condenser avec le sucre. Ce processus réversible est appelé prototropie :

OH-G-C-O⁻ + A-NH₂ -> OH-G-OHC-NH-A

La molécule va alors se stabiliser, la fonction alcool située en début de chaîne va alors se détacher, le **O** transformant sa liaison avec le reste de la molécule en doublet non liant. Cela va libérer une possibilité de liaisons pour le **C**, et il va utiliser l'électron libéré pour former une deuxième liaison avec l'azote de l'acide aminé qui lui, pour pouvoir apporter un électron va casser une liaison avec un de ses deux **H**. L'ion **OH⁻** et l'ion hydrogène vont alors se lier, créant une molécule d'eau. La molécule restante est appelée base de Schiff mais est encore instable.

OH-G-OHC-NH-A -> G-OHC=N-A + H₂O

Le réarrangement d'Amadori

Le réarrangement d'Amadori, ou réarrangement de Heyns, se déroule de la sorte. En milieu acide, l'azote va se lier aux ions **H⁺**, caractéristiques du milieu acide, grâce à son doublet non liant, se chargeant ainsi positivement. Le **C** en 2^e position va alors rompre sa liaison avec l'hydrogène et libérer ainsi une possibilité de liaison avec l'autre **C**, provoquant un dégagement d'ions **H⁺**. Le carbone 1, ne pouvant faire cinq liaisons va donner un électron à l'azote, comblant ainsi son défaut d'électron (l'azote le transformera en doublet non liant). On note d'ailleurs que l'acidité du milieu n'est pas modifiée, car les ions **H⁺** sont restitués au milieu.

Au niveau de la deuxième fonction alcool, l'oxygène va provoquer un dégagement d'ions **H⁺** en transformant en doublet sa liaison avec le **H**. Le carbone en 2^e position va casser une de ses deux liaisons avec le 1^{er} carbone pour rétablir l'équilibre : le 1^{er} **C** va capter l'ion **H⁺**, et le 2^e va se lier à l'**O**, comblant son défaut d'électron. On appelle cette transformation un équilibre céto-énolique car elle transforme une fonction alcool (énol) en une fonction cétone (céto) et ceci dans les deux sens bien que le passage **-OH** vers **=O** soit majoritaire.

Synthèse d'une réductone

Dans la voie de la déshydratation modérée, l'oxygène va transformer une de ses deux liaisons avec le carbone 2 en doublet non liant. Simultanément, le carbone en 3^e position sur le squelette carboné va transformer sa liaison avec le **H** en liaison supplémentaire avec le carbone 2. Il va alors y avoir dégagement d'un ion **H⁺** en défaut d'électron qui va se lier avec le doublet non liant de l'oxygène.

Ce processus est appelé énilosilation car il crée une fonction alcool à partir d'une fonction cétone et d'un atome hydrogène. Ici, on parle de l'énilosilation 2 (place du carbone auquel est liée la fonction cétone), 3 (place du carbone auquel est lié l'atome d'hydrogène).

Les ions **OH⁻**, caractéristique du milieu basique, vont alors intervenir dans la réaction en tant que catalyseur. Le **H** va transformer sa liaison avec le **O** en doublet non liant car le **O**, bien qu'électronégatif, est déjà en excès d'électrons. L'ion **H⁻** libéré va alors créer une liaison avec l'azote qui, pour l'accueillir, va se séparer de la chaîne principale, abandonnant l'électron de sa liaison avec le **C**.

Au niveau de la chaîne carbonée principale, la double liaison entre les carbones 2 et 3 va être transformée en liaison avec un des deux oxygènes des fonctions alcool, provoquant au passage un dégagement d'ion **H⁺** (pour les mêmes raisons que précédemment) qui va alors se lier à l'ion **O**, recréant ainsi l'ion **OH⁻** (l'acidité du milieu est ainsi préservée).

Au niveau de la fonction alcool localisée sur le carbone 3, le **O** va transformer sa liaison avec le **H** en liaison supplémentaire avec le **C**, le stabilisant ainsi. Un ion **H⁺** va alors être dégagé, qui va se lier à l'ion **C⁻**.

Une deuxième énilosilation (3,4) va alors avoir lieu : l'oxygène va transformer une de ses deux liaisons avec le carbone 3 en doublet non liant. Simultanément, le carbone en 4^e position sur le squelette carboné va transformer sa liaison avec le **H** en liaison avec le carbone 3. Il va alors y avoir dégagement d'un ion **H⁺** en défaut d'électron. L'oxygène lié au carbone 3 va alors transformer son doublet en excès en liaison avec l'ion **H⁺** qui pallie donc son défaut d'électron.

La molécule ainsi obtenue est appelée réductone (elle a perdu son acide aminé et possède maintenant une fonction cétone).

Le **C** en 5^e position va transformer sa liaison avec le **H** en doublet non liant, libérant un ion **H⁺**. Le carbone en 3^e position va transformer une des deux liaisons avec le carbone 4 en liaison avec l'ion **H⁺** et le carbone 5 va enfin transformer son doublet non liant en une liaison avec le carbone 4 pour stabiliser l'ensemble.

Facteurs influençant la réaction

La vitesse de la réaction de Maillard est fortement influencée par de nombreux facteurs. Ceux-ci agissent comme activateurs ou inhibiteurs de la réaction, ou encore font privilégier l'une des trois voies de synthèse des arômes. Ce sont en grande partie ces facteurs qui décident de la nature des composés formés.

Nature des sucres réducteurs et acide aminé

La vitesse de la réaction dépend d'abord de la nature des réactifs. De manière générale plus le sucre réducteur possède de carbone moins la réaction de Maillard est facilitée. Les pentoses comme le ribose sont donc plus réactifs que les hexoses comme le glucose, le galactose ou le fructose. Les sucres composés comme le maltose ou le lactose sont un assemblage de deux molécules de sucre ou plus et sont donc moins réactifs que les sucres simples, et *a fortiori* l'amidon, composé de nombreuses molécules de glucose. Enfin rappelons que le saccharose n'est pas un sucre réducteur et ne donne donc pas lieu à une réaction de Maillard.

Pour l'acide aminé, plusieurs facteurs entrent en ligne de compte. La lysine, qui possède deux fonctions amino, est plus réactive que les autres acides aminés. Pour les autres, plus la fonction amine est éloignée de la fonction acide carboxylique et plus l'acide aminé est réactif. Par exemple, pour les acides aminés suivants, l'ordre décroissant de réactivité est : lysine, arginine, acide glutamique, proline.

Le pH

Toutes les réactions intervenant dans la réaction de Maillard sont dépendantes du pH. En particulier le réarrangement d'Amadori nécessite un pH acide et la synthèse des réductones un pH basique. Le pH optimal se situe donc entre 6 et 10³. La nature des composés formés est également dépendante du pH. Les pH basiques privilégieront plutôt des réactions de rétroaldolisation alors que les pH acides privilégieront les déshydratations.

La teneur en eau du milieu

L'eau est indispensable à certaines étapes de la réaction, mais elle en est aussi l'un des produits. Donc, si l'eau est en trop grande quantité dans le milieu (supérieur à 60 %), les réactions de déshydratation sont inhibées. À l'inverse, en dessous de 30 % la réaction est inhibée par l'absence d'eau solvante. Le mieux est une proportion de 30 à 60 % d'eau dans le milieu (Ames *et al.* 1993).

La température

La réaction de Maillard vérifie l'équation d'Arrhénius, ce qui signifie que plus la température augmente, plus la vitesse de la réaction est importante. À faible température (4 °C par exemple), la réaction a lieu, mais très lentement. Lors de la cuisson dans du beurre, la température est largement plus élevée ce qui permet à la réaction de Maillard d'avoir lieu rapidement et donc de faire brunir la viande.

D'autres facteurs peuvent également intervenir dans le déroulement et la vitesse de la réaction : ions métalliques, composés soufrés… Comme chacun d’eux n’inhibe pas toutes les réactions, donc toutes les venoir par lesquelles se développe la réaction, ce sont eux qui déterminent la voie privilégiée dans chaque cas.

Applications de la réaction à l'alimentation

Tous les jours, nous assistons sans nous en douter à de très nombreuses réactions de Maillard.

Depuis le grillé du rôti jusqu'au bon goût du pain, celles-ci sont en effet présentes dans presque toutes les préparations culinaires, en particulier dans les viandes cuites. La chaleur du four ou de la plaque électrique augmente alors beaucoup la rapidité des transformations et c'est pourquoi le steak passe de « saignant » à « bien cuit » en quelques minutes. C'est l'exemple le plus courant de réaction de Maillard en cuisine, que l'on pourrait qualifier de réaction « à chaud ». C'est aussi la plus facilement observable grâce au brunissement rapide de la viande produit par les mélanoidines (**e**m), pigments bruns à haut poids moléculaire résultant de la condensation et de la polymérisation des sucres aldéhydiques et d'acides aminés. Mais, il existe aussi des exemples de réaction « à froid » qui ont lieu sans nécessiter de chauffage, donc en dehors de toute cuisson.

C'est le cas par exemple pour les jambons crus d'Espagne. Cette saveur se forme au cours de la fabrication grâce à des réactions spontanées produisant des arômes.

Selon le procédé traditionnel, les porcs destinés à la fabrication de jambons doivent être élevés en liberté et être nourris de glands et d'herbe. Après l'abattage, la viande est conservée à 0 °C pendant deux jours puis frottée avec du sel et du salpêtre. Elle est ensuite placée pendant une semaine sur un lit de sel à 3 °C environ. Lors de cette période, les protéines se décomposent et libèrent des acides aminés. Les jambons sont ensuite conservés sans sel pendant deux ou trois mois, toujours à basse température. Progressivement, on augmente alors la température jusqu'à 18 °C, et après un mois et demi la température ambiante, vient la maturation finale. Celle-ci s'effectue dans une cave pendant 14 à 22 mois. La fabrication complète dure près de deux ans après quoi les jambons sont prêts à être mangés. Ils ont pris une couleur foncée qui trahit la présence de composés colorés, dont les mélanoidines.

À partir de 1990, des scientifiques espagnols ont commencé à s'intéresser à la fabrication de ces jambons. Ils ont montré que des acides aminés libérés lors du salage étaient dégradés pendant la longue période de maturation qui suivait, entre autres par la réaction de Maillard. Celle-ci produit de nombreux composés, qui s'accumulent dans la viande. La quantité de ces produits croît avec la durée de la maturation, ce qui explique la longueur de celle-ci, qui permet d'obtenir plus de composés, donc plus de goût. En outre, la réaction de Maillard produit des mélanoidines, qui seraient responsables de la couleur des jambons. Mais, d'autres réactions interviennent également dans la formation de composés aromatiques. L'alimentation des porcs avec des glands produit par exemple des alcanes ramifiés. La dégradation de Strecker intervient aussi en dehors de la réaction de Maillard.

La réaction de Maillard est aussi connue en brasserie, lors du toraillage du malt, lors du brunissement non enzymatique des grains d'orge.

Dégradation de Strecker

C étant électrophile et **N** au contraire nucléophile, ils vont avoir tendance à s'attirer. Le **O** de la fonction cétone en 3^e position transforme alors sa double liaison avec le carbone en deux doublets non liants et se détache de la molécule sous la forme **O²⁻**. Le **N** va alors faire de même avec les deux liaisons avec ses hydrogènes qui vont se retrouver en défaut d'électrons dans le milieu (**H⁺**). Les deux ions **H⁺** en défaut d'électrons vont alors se lier au **O²⁻** qui, lui, est excédentaire, formant une molécule d'eau. Le **N** va alors transformer ses deux doublets non liants en double liaison avec le **C**.

Le **O** plus électronégatif va rompre la liaison avec le **H** dont il prend l'électron. Ce **H** va se lier à l'oxygène de la réaction principale, qui aura rompu une de ses liaisons avec le carbone pour l'accueillir. Le **O** va se séparer ensuite du **C** par le même procédé, emportant là encore les deux électrons de la liaison. Mais la perte d'électrons n'est pas finie tout le **C** car l'oxygène avec qui il formait une double liaison qui lui emportait les deux électrons de celui-ci en cassant les deux doubles liaisons. Enfin, le **C** auquel il restait lié va lui aussi se servir et prendre en plus le dernier électron qui lui restait sur sa couche externe. Heureusement pour lui, deux oxygènes libérés par les réactions successives et excédentaires chacun de deux électrons vont se lier à lui, formant ainsi du dioxyde de carbone stable à l'état gazeux.

Une molécule d'eau, nécessaire à la dégradation, va se décomposer en ion **H⁺** et **OH⁻**. Le **H⁺** va se lier à l'azote par l'intermédiaire de son doublet non liant, et l'azote pour récupérer sa stabilité électronique va transformer une de ses liaisons avec le carbone de l'acide aminé en doublet non liant. L'ion **OH⁻** resté dans le milieu va alors se décomposer selon le schéma classique en ion **H⁺** et **O²⁻** (car l'oxygène est plus électronégatif que le **H**). L'ion **O²⁻** va créer une première liaison avec le carbone de l'acide aminé, l'ion **H⁺** va se lier au doublet de l'azote qui selon le procédé que l'on vient d'évoquer, provoquant une scission pour récupérer son doublet. Le **O⁻** va alors transformer son dernier doublet excédentaire en liaison avec le **C**.

Cette réaction, qui intervient lors de la troisième étape de Maillard, peut aussi se réaliser entre un acide aminé et un acide gras. Elle donne naissance à des composés aromatiques, des aldéhydes. Cela justifie le fait que l'appellation d'origine soit accordée aux jambons provenant de porcs de race ibérique, dont la chair est riche en acides gras.

Cependant, si la réaction de Maillard se révèle bien utile en cuisine pour rendre nos aliments plus savoureux, elle peut être gênante en particulier lors du séchage des pâtes alimentaires. À la fin de leur fabrication, celles-ci sont en effet chauffées pour éliminer l'eau qu'elles contiennent. À la fin du processus, des réactions de Maillard peuvent se développer, donnant aux pâtes une couleur rougeâtre peu appétissante. La même réaction pourrait d'ailleurs avoir des conséquences plus graves. Elle ferait en effet des composés comme les carbolines, des amines hétérocycles dérivées du tryptophane. Ces composés semblent à hautes doses avoir des effets destructeurs sur le fonctionnement des récepteurs cellulaires (adrénalines…) et les sites actifs des enzymes. Cependant, la toxicité de ces composés n'est pas prouvée car on les trouve aussi dans des aliments inoffensifs comme les reines-claudes ou les bananes.

Applications médicales et cosmétiques

La réaction de Maillard, connue dans le monde médical sous le nom de glycation ou glycosylation non enzymatique des protéines, a d'abord été étudiée dans le cadre du diabète grâce à l'hémoglobine glyquée, une variante de l'hémoglobine due à des modifications engendrées par Maillard, qui sert maintenant de marqueur à long terme de l'état diabétique des patients. La glycation a des conséquences dans tout l'organisme, qui sert maintenant seulement dans le cas de personnes diabétiques.

La glycation produit des résidus appelés *Advanced glycation end-products* (**e**n) (AGEs) qui s'accumulent dans l'organisme. Ils conduisent à des lésions cellulaires et tissulaires, au vieillissement vasculaire¹ et à l'insuffisance rénale². Ils favoriseraient également la maladie d'Alzheimer^{3, 7}.

Il faut aussi noter que la glycation est indépendante du diabète mais la forte proportion de sucres dans le cas de cette maladie favorise grandement la réaction de Maillard et donc la glycation car dans l'organisme, elle est ponctuelle et non enzymatique.

Les crèmes cosmétiques autobronzantes utilisent également la réaction de Maillard et la dihydroxacétone qu'elles contiennent est un sucre qui réagit avec les protéines des cellules mortes de la couche cornée de la peau, créant un pigment brun.

Notes et références

- ↑ (en) Mandeep K. Virk-Baker, Tim R. Nagy, Stephen Barnes et John Groompan, « Dietary Acrylamide and Human Cancer: A Systematic Review of Literature », *Nutrition and cancer*, vol. 66,‎ 1^{er} janvier 2014, p. 774-790 (ISSN 0163-5581) (http://worldcat.org/issn/0163-5581&lang=fr), PMID 24875401 (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24875401), PMCID 4164905 (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/4164905), DOI 10.1080/01635581.2014.916323 (http://dx.doi.org/10.1080%2F01635581.2014.916323), lire en ligne (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4164905/)
- ↑ « Influence des saccharides » (http://biochim-agro.univ-lille1.fr/brunissement/co/ch1_1_b_4.html), sur *univ-lille1.fr* (consulté le 30 octobre 2016).
- ↑ « Les corps de Maillard : succulents et toxiques ! (http://www.sante-et-nutrition.com/corps-de-maillard-succulents-toxiques/), sur *www.sante-et-nutrition.com* (consulté le 30 octobre 2016).
- ↑ « Advanced glycation end products and vascular inflammation: implications for accelerated atherosclerosis in diabetes » (http://cardiovasres.oxfordjournals.org/content/63/4/582) (consulté le 6 août 2015).
- ↑ « Advanced glycation end products and the kidney » (http://ajprenal.physiology.org/content/289/4/F645) (consulté le 6 août 2015).
- ↑ « Avoid Sugar to Help Slow Aging » (http://articles.mercola.com/sites/articles/archive/2012/02/22/how-sugar-accelerate-aging.aspx), 22 février 2012 (consulté le 6 août 2015).
- ↑ « Foods that accelerate your aging process via advanced glycation end products » (http://www.examiner.com/article/foods-that-accelerate-your-aging-process-via-advanced-glycatio-n-end-products), 1^{er} octobre 2011 (consulté le 6 août 2015).

Voir aussi

Articles connexes

- Autobronzant
- 4-méthylimidazole

Bibliographie

- Manger tue*, numéro spécial de *Courrier International*
- Revue du Palais de la Découverte*, *numéro spécial* sur l'alimentation (octobre 2003)

Liens externes

- Site de l'Association Louis Camille Maillard (http://www.lc-maillard.org/)
- Réaction de Maillard (http://chefsimon.flemonde.fr/reaction-de-maillard.html)
- Réactions de Maillard (http://terroirs.denfrance.free.fr/encyclopedie/reactions_maillard.html)

Ce document provient de « https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Réaction_de_Maillard&oldid=140343829 ».

La dernière modification de cette page a été faite le 4 septembre 2017 à 12:55.

Droit d'auteur : les textes sont disponibles sous licence Creative Commons attribution, partage dans les mêmes conditions ; d’autres conditions peuvent s’appliquer. Voyez les conditions d'utilisation pour plus de détails, ainsi que les crédits graphiques. En cas de réutilisation des textes de cette page, voyez comment citer les auteurs et mentionner la licence.

Wikipedia® est une marque déposée de la Wikimedia Foundation, Inc., organisation de bienfaisance régie par le paragraphe 501(c)(3) du code fiscal des États-Unis.



Louis Camille Maillard.