

LA RÉACTION DE MAILLARD *

Gaston Vernin ¹
 Jacques Metzger ¹
 Tzvetan Obretenov ²

« Mes recherches... m'ont amené à mettre les acides aminés en présence de d-glucose... le dégagement de gaz carbonique qui en résulte provient de la scission du carboxyle appartenant au glycolle. Si l'on admet que cette scission est corrélative de la fixation de l'azote sur le carbone aldéhyde du sucre, nous sommes conduit à penser que les molécules de glucose au nombre de deux au moins, qui entrent dans la constitution du nouveau corps, éprouvent des déshydratations qui créent des doubles liaisons et peut-être des cycles. Les substances noirâtres ainsi formées pourraient être des molécules polycycliques à un atome d'azote... Les conséquences de ces faits me paraissent aussi nombreuses qu'intéressantes dans divers domaines de la science. Je me suis assuré que les produits de la réaction que je signale sont précisément des mélanoidines... Nous sommes aujourd'hui en mesure de réaliser individuellement la condensation d'un amino-acide défini avec un sucre défini...

La portée de la réaction générale que je signale n'a d'égale que son extrême facilité. On est surpris qu'elle ne soit pas depuis longtemps connue dans ses moindres détails... » (L. C. Maillard).



Gaston Vernin



Jacques Metzger



Tzvetan Obretenov

1. Introduction

C'est par cette communication lors de la séance du 8 janvier 1912 de l'Académie des Sciences (dont nous avons reproduit quelques extraits) que Maillard devait donner naissance à cette réaction qui porte son nom et qui, encore aujourd'hui, ne semble connue que des spécialistes de l'industrie alimentaire. Notre objectif est de combler partiellement cette lacune.

On assimile souvent la réaction de Maillard à la réaction de brunissement non enzymatique. Cette dernière appellation est beaucoup plus générale car elle englobe, non seulement la précédente, mais aussi, toutes autres réactions qui affectent les composants alimentaires au cours des procédés technologiques de cuisson, de déshydratation, de transformation, de conservation, etc.

Nous examinerons tout d'abord les différentes étapes de cette réaction de condensation entre les sucres et les acides aminés dont le stade ultime est, d'une part, la formation de composés volatils responsables de la flaveur des aliments c'est-à-dire du goût, de l'odeur et de l'arôme perçus olfactivement par voie rétronasale et, d'autre part, la formation des pigments bruns de haut poids moléculaire (mélanoidines) qui constituent la majeure partie de la réaction.

Nous passerons ensuite en revue les différents facteurs qui ont une incidence sur le brunissement.

Par ses répercussions sur les plans organoleptique, physiologique, nutritionnel et toxicologique, la réaction de Maillard suscite un regain d'intérêt comme en témoignent de nombreuses mises au point (5, 12, 15, 16, 19, 55, 56, 67, 68, 70, 72) et des ouvrages (17, 46, 73) récents.

¹ Laboratoire de chimie organique A, associé au C.N.R.S., L.A. n° 126, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13.

² Département de chimie organique et de biochimie, Institut Supérieur des Industries Alimentaires, Plovdiv, Bulgarie.

* Les auteurs remercient l'ACTIM, le CNRS et le Gouvernement Bulgare d'avoir favorisé le stage de l'un d'entre eux (T.O.).

2. Les différentes étapes de la réaction de Maillard

Le schéma global de la réaction de Maillard a subi peu de modifications depuis les travaux de Hodge en 1953 (25, 26) (cf. schéma 1).

A partir des aldoses (glucose) on passe à des aldosylamines, puis par réarrangement d'Amadori, à des cétosylamines. Les cétooses (fructose) sont transformés en cétosylamines qui se réarrangent en aldosylamines. Aldosylamines et cétosylamines sont la clé de voûte de la chimie des arômes formés au cours de la réaction de Maillard. Par dégradation thermique et déshydratation, ils donnent des composés carbonyles (aldéhydes, α -dicétones, réductones, déhydroréductones) qui vont jouer un rôle primordial dans la formation des composés volatils. Les mélanoidines sont formées par polymérisation des aldimes et des cétimines avec les composés carbonyles. Nous allons examiner plus en détails ces différentes étapes.

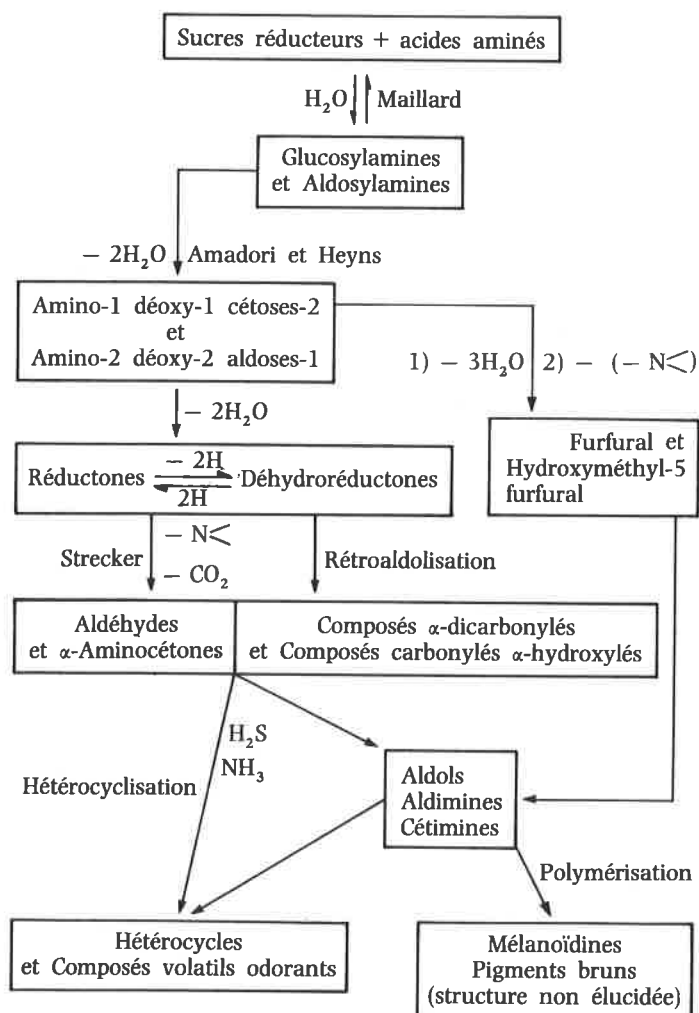


Schéma 1. Formation des mélanoidines et des hétérocycles dans la réaction de Maillard.

2.1. Formation des intermédiaires d'Amadori et de Heyns

La première étape de la réaction est la formation d'une base de Schiff par attaque nucléophile du groupement amino de l'acide aminé (ou d'un dipeptide) sur la fonction aldéhydique de l'aldose (cette étape n'est pas représentée dans le schéma). La base de Schiff existe en équilibre avec une aldosylamine N-substituée (forme cyclique)

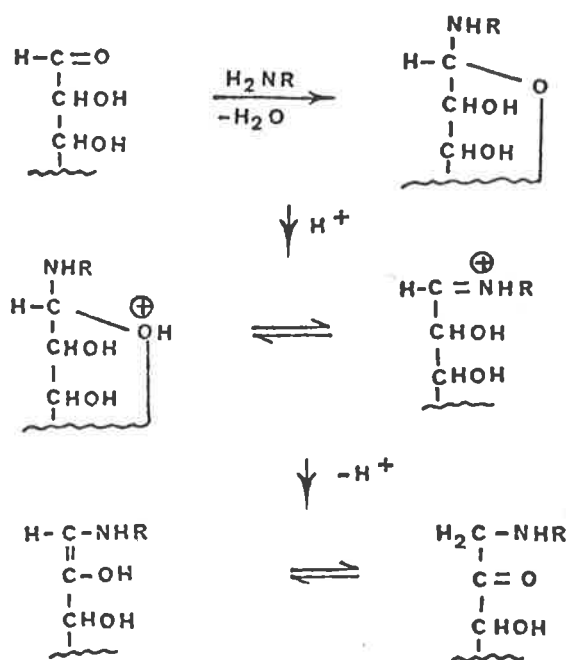


Schéma 2. Formation des intermédiaires d'Amadori (Amino-1-déoxy-1-cétooses-2, R = CH(R')COOH).

En milieu acide, l'aldosylamine forme un cation oxonium en équilibre avec un cation iminium (forme ouverte). Ce dernier, par élimination d'un proton fixé sur le carbone en position β de l'amine donne l'énamine correspondante en équilibre avec la cétosylamine (intermédiaire d'Amadori). Par condensation avec une deuxième molécule d'aldose, les intermédiaires d'Amadori peuvent conduire à des dicétoamines.

Les cétosylamines peuvent exister sous plusieurs formes cycliques furannoses et pyranoses.

Des études récentes en RMN- ^1H à 220 MHz ont montré que les intermédiaires d'Amadori résultant de la condensation du glucose et de la glycine existent principalement sous la forme β (D)-pyranose (cf. Figure 1).

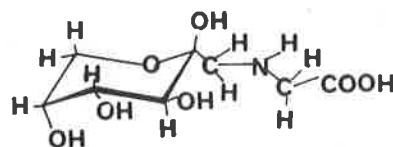


Figure 1. Configuration de l'intermédiaire Fruc-Gly (48).

Moll et al. utilisant la RMN- ^{13}C et les déplacements chimiques du carbone en -2 ont montré que les intermédiaires Fruc-Val. existent sous les formes β -pyranose (71 %), β -furanose (23 %) et α -pyranose (6 %) (44).

La formation des intermédiaires de Heyns à partir des cétooses (fructose) est représentée dans le schéma 3.

Tous ces intermédiaires donnent en IR une bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ entre 1 620 et 1 630 cm^{-1} . Leur identification est, en général, effectuée en spectrométrie de masse, soit sous forme de dérivés caractéristiques (63), soit par la technique ionisation-désorption (CI/D) en utilisant l'ammoniac comme réactif (44). Ils ont été isolés à partir de nombreux aliments naturels (48), le plus souvent par chromatographie par échange d'ions (22). Mais, la méthode de choix pour la séparation de ces intermédiaires, qu'ils soient issus de milieux naturels ou de réactions modèles entre sucres réducteurs et

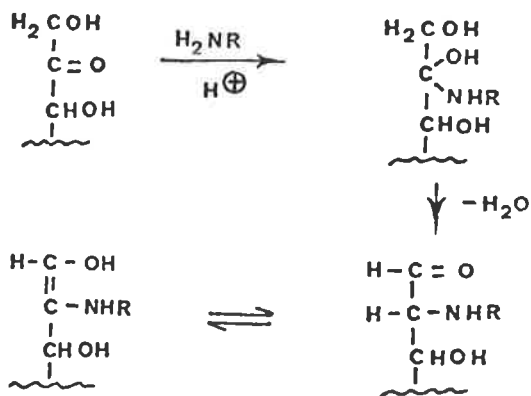


Schéma 3. Formation des intermédiaires de Heyns à partir des cétooses (Amino-2 déoxy-2 aldoses-1).

acides aminés, est la chromatographie liquide haute performance en phase inversée (43, 44, 63). On peut également suivre leur formation par la mesure de la densité optique à 235 nm (cas du glucose et de la phénylalanine) (76).

Leur dégradation thermique a également été étudiée. Celle-ci libère un très grand nombre d'hétérocycles qui ont une grande importance sur le plan olfactif (24, 27, 40-42, 61).

2.2. Réarrangement des intermédiaires d'Amadori et de Heyns : réductones et déhydroréductones

L'énolisation 1,2 des intermédiaires d'Amadori et de Heyns suivie de la perte d'une molécule d'acide aminé par élimination allylique

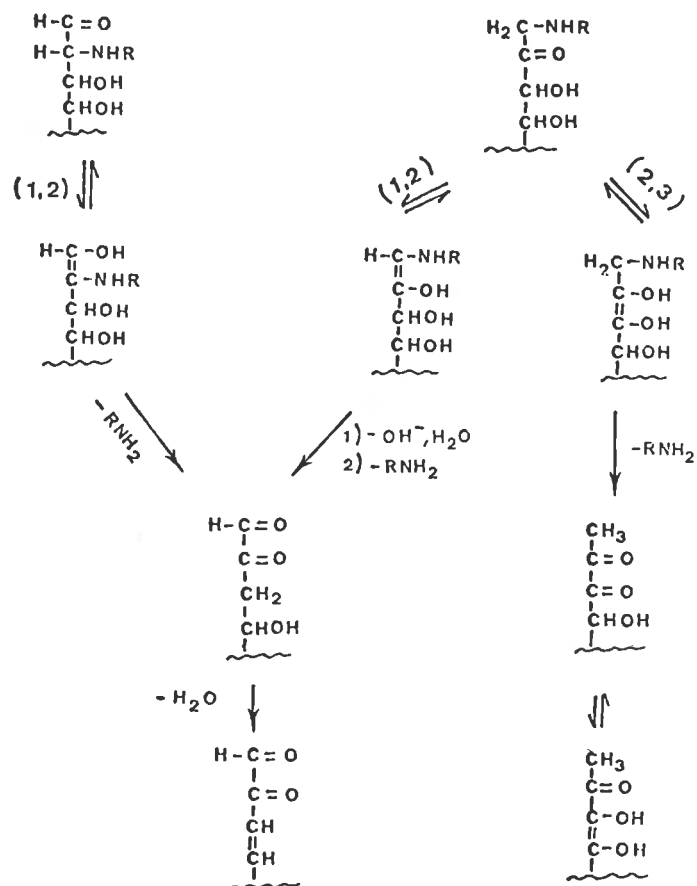


Schéma 4. Réarrangement des intermédiaires d'Amadori et de Heyns.

conduit à des intermédiaires α -dicétoniques qui peuvent ensuite se déshydrater pour former des composés dicarbonylés α,β -insaturés (cf. schéma 4).

L'énolisation 2,3 de ces mêmes intermédiaires conduit aussi à des dérivés α -dicétoniques en équilibre avec plusieurs isomères cétonoliques (40).

Dans les aliments, l'oxydation de ces réductones en déhydroréductones est une étape importante de la réaction de brunissement. L'oxydation de l'acide ascorbique (vitamine C) en est un exemple typique. Cette oxydation peut être réalisée par l'oxygène de l'air, les γ -quinones formées par dégradation des sucres ou par les éléments minéraux comme le cuivre (Cu²⁺), le fer (Fe³⁺), le titane (Ti⁴⁺), etc.

2.3. Formation des composés volatils

Différentes sources sont à l'origine des composés volatils dans les aliments.

2.3.1. Déshydratation des intermédiaires d'Amadori et de Heyns réarrangés.

La cyclisation intramoléculaire des pentoses (ou méthylpentoses) réarrangés suivie d'une déshydratation conduit à l'hydroxy-4 méthyl-5 (2H) furanone-3 (cf. schéma 5).

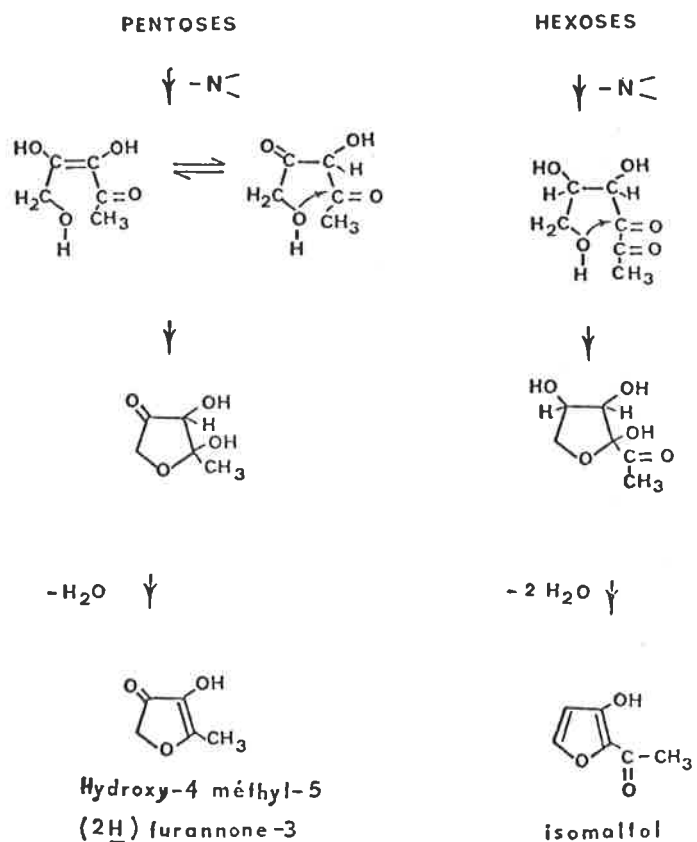


Schéma 5. Formation des furanones-3 et de l'isomaltol par cyclisation intramoléculaire des pentoses réarrangés.

A partir des hexoses réarrangés on obtient soit l'isomaltol (cf. schéma 5) soit le maltol (cf. schéma 6) suivant que l'attaque nucléophile du groupement hydroxyle se fait sur le carbonyle en position -3 ou en position -2. Cette addition est suivie de l'élimination de deux molécules d'eau. L'hydroxy-5 maltol est formé par oxydation de la dihydro-5,6 dihydroxy-3,5 méthyl-2 (4H) pyrannone-4.

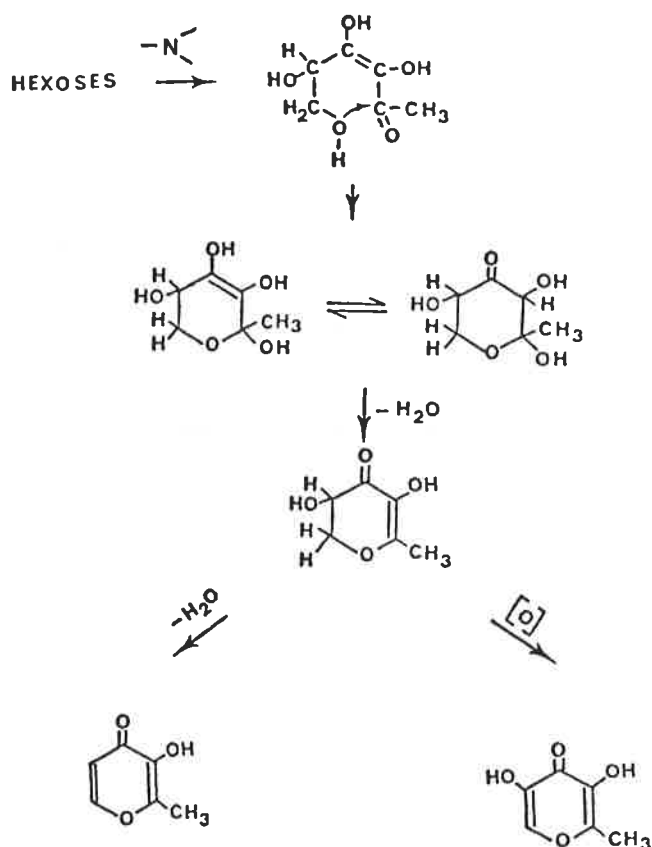


Schéma 6. Formation du maltol à partir des hexoses réarrangés.

2.3.2. Rétroaldolisation des sucres réarrangés

Les intermédiaires d'Amadori et de Heyns réarrangés sont le siège de réactions de rétroaldolisation qui conduisent à des composés α -dicarbonylés ou à des composés carbonyles α -hydroxylés extrêmement réactifs. Ceux-ci vont jouer un rôle primordial dans la formation des hétérocycles (cf. schéma 7).

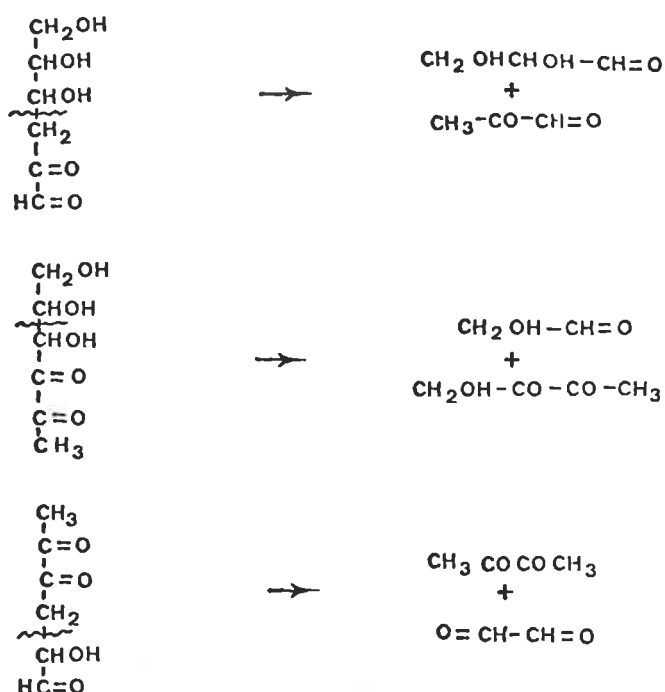


Schéma 7. Rétroaldolisation des sucres réarrangés.

2.3.3. Dégradation des acides aminés selon Strecker

Cette importante réaction conduit à des aldéhydes comportant un atome de carbone de moins que l'acide aminé initial et à des α -aminocétones (cf. schéma 8).

Un mécanisme radicalaire a également été proposé pour cette réaction (55).

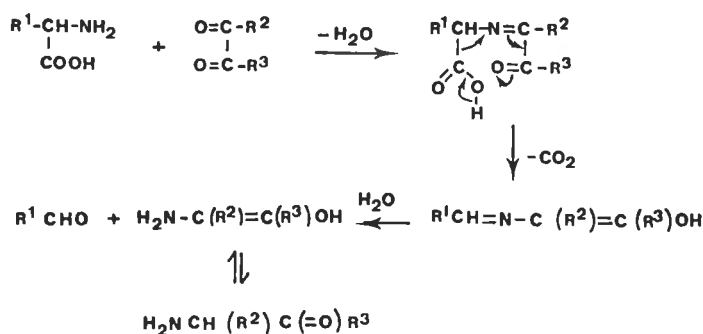


Schéma 8. Formation des aldéhydes et des α -aminocétones à partir des acides α -aminés et des dérivés α -dicarbonylés.

On a montré que la réactivité des acides aminés dépend essentiellement des substituants sur l'atome de carbone en α et de la nature des groupements fonctionnels (54). Les acides diaminés et les acides aminés hydroxylés sont plus réactifs que les acides aminés neutres et acides.

La vitesse de décarboxylation des acides aminés en présence de glyoxal dépend des effets stériques et polaires. Pour un même environnement stérique, cette vitesse dépend de la concentration en anion dérivé de l'acide aminé (21).

La dégradation de la cystéine en présence d' α -dicétones est une source d'ammoniac, d'hydrogène sulfuré et d'acétaldéhyde. Dans les mêmes conditions, la méthionine donne de l'ammoniac et du méthional. Tous ces réactifs vont se recombiner dans l'étape suivante pour fournir une multitude d'hétérocycle (20).

2.3.4. Formation des hétérocycles (71-73)

Tous les réactifs libérés au cours des étapes précédentes vont se recombiner pour former des furannes, thiophènes, pyrroles, thiazoles, oxazoles, imidazoles, pyranes, pyridines, pyrazines et des

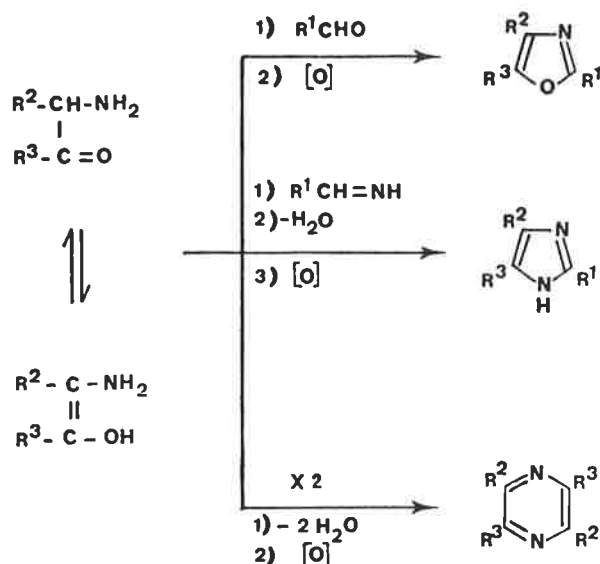


Schéma 9. Formation des oxazoles, imidazoles et pyrazines à partir des α -aminocétones (70).

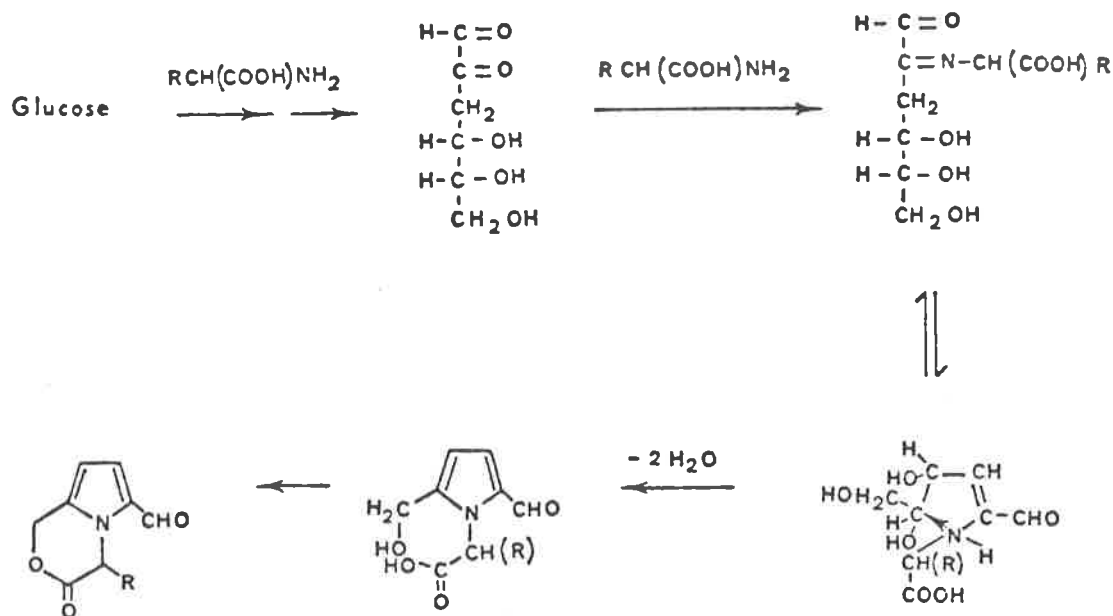


Schéma 10. Formation des pyrrololactones à partir du glucose et des acides aminés.

hétérocycles condensés dérivés des précédents. Près d'un millier d'entre eux ont été récemment recensés (73).

Parmi les sources d'hydrogène sulfuré, on peut également signaler (outre les acides aminés soufrés) la dégradation thermique de la thiamine et celle du glutathion.

Le schéma 9 montre quelques exemples de formation d'hétérocycles à partir des α -aminocétone.

La condensation du glucose et des acides aminés conduit à une catégorie importante d'hétérocycles aromatisants des pyrrololactones (60) (cf. schéma 10).

Mais la réaction de Maillard n'est pas la seule source d'hétérocycles dans les aliments. Ceux-ci peuvent également se former par dégradation thermique des sucres, des acides aminés, des vitamines et des autres constituants alimentaires (cf. tableau 1).

Tableau 1. Sucre d'hétérocycles dans les aliments.

| Précurseurs | Hétérocycles |
|---|---|
| Sucres + acides aminés | Toutes les catégories |
| Sucres | Furannes |
| Acides aminés soufrés | Thiazoles, pyridines, trithiolanes |
| Déoxy-1-L-proline-D-fructose (42) | Dihydrofurannes, dihydropyrones, pyrones, pyrrolidines, etc. |
| Acide ascorbique (65) et déhydroascorbique (69) | Furannes (furoïne, furil etc.). |
| Thiamine (3, 13, 14) | Thiophènes, thiazoles, furannes |
| Trigonelline (74) | Pyridines et pyrroles |
| Acide asparagique | Dithia-1,2 cyclopentène, acide trithiane-1,2,3 carboxylique en -5 |
| Dieptides + glyoxal | Pyrazinones |

L'étude de ces systèmes modèles permet de retracer la genèse des hétérocycles dans les aliments.

Un programme de synthèse assistée par ordinateur (7, 8, 51) a été appliqué à quelques composés volatils de la réaction de Maillard (maltol, isomaltol, furanéol, furfural, etc.) et à leur combinaison

avec l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré. Cette voie originale a permis de trouver un nombre considérable d'hétérocycles dont un petit nombre seulement a, à ce jour, été identifié.

Une banque de spectres de masse a été constituée en vue d'en faciliter l'identification (52, 53).

2.3.5. Formation des mélanoidines

Le stade ultime de la réaction de Maillard est la formation de pigments bruns dont le poids moléculaire peut atteindre 50 000. Ils proviennent essentiellement de la condensation aldolique des cétoamines (ou de leurs dérivés) et de la condensation des aldimes avec les aldéhydes (cf. schéma 11).

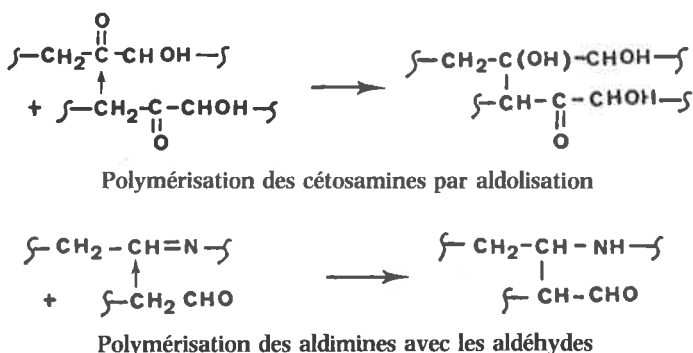


Schéma 11. Formation des mélanoidines.

Ces mélanoidines ont été isolées dans certains cas. Ainsi, les mélanoidines de l'orge grillé ont comme formule brute $C_{18}H_{27}O_{11}N$ (39). Mais on ne connaît pas le mode de fixation de l'azote.

Les aldéhydes hétérocycliques dérivés du furanne, du thiophène, du pyrrole réagissent avec les composés à méthylène activé comme le cyclopentène pour donner des solides colorés (31, 32) (cf. schéma 12).

Ces aldéhydes se condensent aussi avec les amines pour donner des pigments.

Les *para*-quinones formées à partir des sucres réarrangés contribuent,

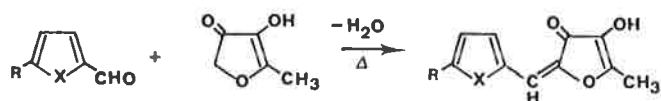


Schéma 12. Formation de substances colorées par condensation des aldéhydes hétérocycliques avec le cyclotène (X = O, S, NH) (31, 32).

soit directement, au brunissement par réaction avec les amines et polymérisation, soit indirectement, en agissant comme oxydant au niveau des réductones.

3. Les différents facteurs qui affectent la réaction de Maillard

Ce sont par importance décroissante, la température, le temps de réaction, le pH, l'activité de l'eau a_w définie par l'abaissement de la pression partielle de vapeur d'eau, la structure des réactifs et leurs proportions relatives ainsi que toutes les substances organiques et minérales susceptibles de réagir avec eux (12, 15, 20).

Le brunissement est fortement accéléré aux températures élevées (grillages, séchages), notamment dans les produits faiblement hydratés.

Certaines étapes de la réaction (décomposition de cétosamines, formation des mélanoidines) nécessitent des énergies d'activation supérieures à 20 kcal/mole. L'intensité du brunissement varie sensiblement comme le carré du temps de réaction.

Le pH optimal de la réaction de Maillard se situe entre 6 et 8 (le réarrangement d'Amadori s'effectue à un pH proche de 7). Mais le pH varie suivant la nature des aliments et a des effets différents. Dans les aliments dont le pH est compris entre 6,5 et 9 (lait, produits laitiers, œufs) on observe, non seulement le brunissement, mais aussi une décomposition des acides aminés. Dans les aliments de pH intermédiaire (4 à 6) tels que les jus d'orange, c'est la dégradation des sucres qui domine, mais elle s'accompagne de la réaction de Maillard et de la dégradation de l'acide ascorbique. Dans le cas de jus de fruits acides (citron, pamplemousse), dont le pH se situe entre 2,5 et 3,5, la réaction dominante est la dégradation de l'acide ascorbique suivie de celle du fructose.

La vitesse de brunissement passe par un maximum pour des aliments dont les taux d'hydratation sont compris entre 10 et 20 %. Mais cette valeur varie suivant la nature de l'acide aminé. La dilution entraîne un ralentissement de la réaction par suite de la solvatation des réactifs (79).

De la réactivité des sucres et des acides aminés dépend également la vitesse de brunissement. On admet que les pentoses (ribose) sont

4. Les répercussions de la réaction de Maillard

La plupart des industries alimentaires et les consommateurs sont directement concernés par l'existence des mélanoidines formées au cours de la préparation et de la conservation des aliments.

Cette réaction n'affecte pas seulement leurs propriétés organoleptiques mais aussi leur valeur nutritionnelle (par suite des pertes en acides aminés essentiels et en vitamines). Des effets physiologiques, biochimiques et toxicologiques ont, par ailleurs, été observés chez des animaux de laboratoire soumis à un régime alimentaire à base de protéines brunies (1, 18, 29, 33, 34, 50, 64).

Les produits de la réaction de Maillard manifestent une activité mutagène vis à vis des souches *Salmonella typhimurium* (38, 58, 62, 66). Cette activité se retrouve dans le maltol (9) et dans le système maltol-ammoniac (59). D'autre part, des substances dont la toxicité est bien connue (méthyl-4 imidazole, N-nitrosamines) se forment au cours de cette réaction. Sakaguchi et Shibamoto ont, en effet, mis en évidence la formation de N-nitroso méthyl-2 thiazolidine

L'acide ascorbique est oxydé en acide déhydroascorbique qui réagit avec les acides aminés pour former des pigments colorés (30) (cf. schéma 13).

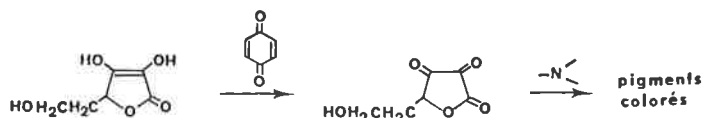


Schéma 13. Formation des pigments colorés à partir de l'acide ascorbique (30).

plus réactifs que les hexoses (glucose, fructose...) qui sont eux-mêmes plus réactifs que les disaccharides (lactose, maltose). Cet ordre de réactivité est attribué à la prédominance des formes ouvertes des sucres réducteurs, notamment aux pH alcalins. Aux pH acides, le saccharose est hydrolysé en glucose et fructose et participe de ce fait indirectement à la réaction de Maillard.

La réactivité des acides aminés est intimement liée à leur caractère basique. Les acides diaminés comme la lysine sont plus sensibles car ils peuvent réagir par l'intermédiaire de leur deuxième groupement aminé. La destruction de la lysine peut être considérée comme un reflet de la sensibilité de certains aliments (poudre de lait, farine de blé, farine de poisson) à la réaction de Maillard.

Les métaux lourds formant des complexes avec les acides aminés (2, 11, 24, 28, 75) et les sucres (4, 10, 36) exercent une action négative ou positive sur le brunissement. En général, le cuivre et le fer sont des catalyseurs, le manganèse et l'étain des inhibiteurs (11, 75). Le fer et le cuivre exercent aussi une influence sur la formation des hétérocycles azotés dans les systèmes modèles (49).

L'anhydride sulfureux et les sulfites, en général, inhibent la réaction de Maillard (37) et sont, de ce fait, largement utilisés. Ils se combinent aux cétones, aux aldimes et aux composés carbonyles α,β -insaturés pour former des sulfonates stables. Les hydrazines ont une action analogue en formant des hydrazones avec les groupements oxo des sucres (77). Les phosphates ont, au contraire, un effet accélérateur.

En résumé, si un stockage à basse température, si un pH < 5, si un taux d'hydratation > 30 % et si l'utilisation d'inhibiteurs sont des conditions défavorables au brunissement, on ne peut toutefois établir des critères absolus car le problème est spécifique à chaque aliment.

dans une réaction modèle constituée de cystéamine, d'acétaldéhyde et de nitrite de sodium (78).

Les données toxicologiques publiées sur les substances aromatisantes autorisées comme additifs (45, 47) font apparaître des produits dont les doses léthales aiguës (DL_{50}) sont comprises entre 100 et 400 mg/kg. Ces faibles valeurs, d'ailleurs assez rares, résultent d'expériences sur les rats ou les souris soumis à des concentrations élevées en produits. Or, dans le cas des arômes dans lesquels les molécules odorantes sont à l'état de traces, ces problèmes de toxicité ne semblent pas se poser. Il n'en est pas de même en ce qui concerne les mélanoidines qui constituent la majeure partie des produits de la réaction.

Tanaka et al. (64) ont insisté sur l'urgent besoin de poursuivre des travaux de base sur les implications physiologiques des composés actifs formés au cours de la réaction de Maillard.

5. Conclusion

Plus de 70 ans après sa découverte, la réaction de Maillard est loin d'avoir révélé tous ses secrets. Si des progrès considérables ont été réalisés sur la nature des produits volatils libérés au cours de cette réaction, il n'en n'est pas de même sur la composition des mélanoidines fortement suspectées d'être cancérigènes. On peut penser qu'avec le développement du couplage de la chromatographie liquide haute performance avec la spectrométrie de masse, un grand pas va pouvoir être franchi. Mais, bien d'autres aspects de

cette réaction restent encore à éclaircir. La dégradation thermique des sucres réarrangés, la réaction de Strecker et bien d'autres étapes sont-elles de nature homolytique ou hétérolytique ? L'influence et la structure des complexes métalliques, des acides aminés, des sucres et des intermédiaires d'Amadori ou de Heyns doivent être précisés. Les moyens dont disposent maintenant les chimistes devraient leur permettre de sortir la réaction de Maillard de l'empirisme dans lequel elle s'est enlisée.

Bibliographie

- (1) J. Adrian, *World Rev. Nutr. Diet.*, 1974, 19, 71.
- (2) B. H. Allen et H. B. Chin, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1980, 63, 1074.
- (3) R. G. Arnold, L. M. Libbey et R. C. Lindsay, *J. Agric. Food Chem.*, 1969, 17, 390.
- (4) K. Bachran et R. A. Bernhard, *J. Agric. Food Chem.*, 1980, 28, 536.
- (5) W. Baltes, *Lebensm. u. gerichtl. Chem.*, 1980, 34, 39.
- (6) P. Barbetti, *Ind. Alim. (Italie)*, 1976, 15 (3), 101.
- (7) R. Barone, M. Chanon, G. Vernin et J. Metzger, *Riv. Ital. EPPOS.*, 1980, 62 (3), 136.
- (8) R. Barone, M. Chanon, G. Vernin, M. Petitjean et J. Metzger, *Parf. Cosm. Arômes*, 1981, 38, 71.
- (9) L. F. Bjeldanes et H. Chew, *Mutat. Res.*, 1979, 67, 367.
- (10) P. A. Bobbio, F. O. Bobbio, L. R. Rodrigues et F. G. R. Reyes, *An. Acad. Brasil. Cienc.*, 1978, 50 (2), 255.
- (11) G. S. Bohart et F. J. Carson, *Nature*, 1955, 175, 470.
- (12) J. C. Cheftel et H. Cheftel, dans « Introduction à la chimie et à la technologie des aliments », Technique et Documentation, Entreprise moderne d'édition (11, rue Lavoisier, 75008 Paris), 1980, 1, 331-351.
- (13) B. K. Dwivedi et R. G. Arnold, *J. Food Sci.*, 1972, 37, 886.
- (14) B. K. Dwivedi, R. G. Arnold et L. M. Libbey, *J. Food Sci.*, 1973, 38, 450.
- (15) E. Dworschak, *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1980, 1, 40.
- (16) G. P. Ellis, *Adv. in Carbohydr. Chem.*, 1959, 14, 63.
- (17) C. Eriksson, Ed., « Maillard Reactions in Food. Chemical, Physiological and Technological Aspects » (Pergamon Press), Oxford (1982).
- (18) H. Fink, I. Schlie et U. Ruge, *Z. Naturforsch.*, 1958, 13B, 610.
- (19) M. Fleming, K. J. Parker et J. C. Williams, *Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol.*, 1968, 13, 1781. Publ. 1969.
- (20) S. Fors, « Sensory Properties of Volatile Maillard Reaction Products and Related Compounds », SIK, Göteborg, Suède (1981).
- (21) M. Fujimaki, N. V. Chuyen et T. Kurata, *Agric. Biol. Chem.*, 1971, 35 (13), 2043.
- (22) H. Hashiba, *J. Agric. Food Chem.*, 1976, 24, 70.
- (23) H. Hashiba, I. Koskiyama et D. Fukushiwa, dans « Protein Crosslinking. Nutritional and Medical Consequences. Advances in Experimental Medicine and Biology », 86B (M. Friedman, Ed.), p. 419, Plenum Press, New York (1977).
- (24) H. Hashiba, *Nippon Kenkyusho Zasshi*, 1981, 7 (3), 116.
- (25) J. E. Hodge, *J. Agric. Food Chem.*, 1953, 1 (15), 928.
- (26) J. E. Hodge, dans « The Chemistry and Physiology of Flavors » (H. W. Schultz, E. A. Day et L. M. Libbey, Eds.) p. 465-489, The Avi Publ. Co. Inc., Westport, Connecticut, USA (1967).
- (27) J. E. Hodge, F. D. Mills et B. E. Fisher, *Cereal Sci. Today*, 1972, 17, 34.
- (28) Y. Kato, K. Watanabe et Y. Sato, *J. Agric. Food Chem.*, 1981, 29, 540.
- (29) M. Kimiagar, T. C. Lee et C. O. Chichestèr, *Fed. Proc.*, 1978, 37, 248.
- (30) T. Kurata et M. Fujimaki, *Agric. Biol. Chem.*, 1974, 38 (10), 1981.
- (31) F. Ledl, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 1976, 161, 125.
- (32) F. Ledl et T. Severin, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 1978, 167, 410.
- (33) C. M. Lee, Ph. D. Dissertation, Univ. of Rhode Island, Kingston, Rhode Island (1974).
- (34) C. M. Lee, C. O. Chichester et T. C. Lee, *J. Agric. Food Chem.*, 1977, 25, 775.
- (35) L. C. Maillard, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1912, 154, 66.
- (36) D. B. McCommins, R. A. Bernhard et T. A. Nickerson, *J. Food Sci.*, 1980, 45, 362.
- (37) D. J. McWeeny, D. O. Biltcliffe, R. C. T. Powell et A. A. Spark, *J. Food Sci.*, 1969, 34, 641.
- (38) S. Mihara et T. Shibamoto, *J. Agric. Food Chem.*, 1980, 28, 62.
- (39) B. Lj. Milié, B. Grujié-Injac, M. V. Piletié, S. Lajsié et Lj. A. Kolarov, *J. Agric. Food Chem.*, 1975, 23 (5), 960.
- (40) F. D. Mills, B. G. Baker et J. E. Hodge, *J. Agric. Food Chem.*, 1969, 17, 723.
- (41) F. D. Mills, B. G. Baker et J. E. Hodge, *Carbohydr. Research.*, 1970, 15, 205.
- (42) F. D. Mills et J. E. Hodge, *Carbohydr. Research*, 1976, 51, 9.
- (43) N. Moll et B. Gross, *J. Chromatog.*, 1981, 206, 186.
- (44) N. Moll, G. Gross, T. Vinh et M. Moll, *J. Agric. Food Chem.*, 1982, 30, 786.
- (45) E. J. Moran, O. D. Easterday et B. L. Oser, *Drug and Chemical Toxicology*, 1980, 3 (3), 249.
- (46) I. D. Morton et A. J. MacLeod Eds., « Food Flavours, Part A », Elsevier Scient. Publ. Co, Amsterdam (1982).
- (47) D. L. J. Opdyke, *Food Cosm. Toxicol.*, 17 (Suppl.), 1979, 773, 791, 835, 867, 869, 871, 877.
- (48) G. A. M. van den Ouweland, H. G. Peer et S. B. Tjan, dans « Flavor of Foods and Beverages: Chemistry and technology », (G. Charalambous et G. E. Inlgett Eds.) Academic Press, New York, 1978, p. 131-143.
- (49) D. B. Parihar, T. S. Vasundhara, K. V. Kumudavalli et P. K. Vijayaraghavan, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 1981, 173 (3), 204.
- (50) L. Petit et J. Adrian, *Cah. Nutr. Diet.*, 1967, 2 (4), 31.
- (51) M. Petitjean, G. Vernin, R. Barone, M. Chanon et J. Metzger, dans « The Quality of Foods and Beverages », (G. Charalambous Ed.), Academic Press, New York, vol. 2, 1981, 2, 253-268.
- (52) M. Petitjean, « Banque de spectres de masse et d'indices de Kovats des hétérocycles aromatisants », Thèse d'Etat, Marseille, Novembre 1982.
- (53) M. Petitjean, G. Vernin et J. Metzger, « Mass Spectra Bank of Volatile Compounds Occurring in Food Flavors », 3rd International Conference, July 23-26 1983, Corfou, Grèce.
- (54) M. Piloty et W. Baltes, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 1979, 168, 368.
- (55) J. Pokorny, *Die Nahrung*, 1980, 24 (2), 115.
- (56) T. M. Reynolds, dans *Advances in Food Research* (C. O. Chichester, F. M. Mrak et G. F. Stewart Eds.), 1963, 12, 1, *idem.*, 1965, 14, 167. Academic Press, New York.
- (57) V. C. Sgarbieri, J. Amaya, M. Tanaka et C. O. Chichester, *J. Nutr.*, 1973, 103, 657.
- (58) T. Shibamoto, *J. Agric. Food Chem.*, 1980, 28, 883.
- (59) T. Shibamoto, O. Nishimura et S. Mihara, *J. Agric. Food Chem.*, 1981, 29, 643.
- (60) H. Shigematsu, T. Kurata, H. Kato et M. Fujimaki, *Agric. Biol. Chem.*, 1971, 35, 2097.
- (61) H. Shigematsu, S. Shibata, T. Kurata, H. Kati et M. Fujimaki, *Agric. Biol. Chem.*, 1977, 41, 2377.

- (62) N. E. Spingarn et C. T. Garvie, *J. Agric. Food Chem.*, 1979, 27, 1319.
- (63) G. R. Takeoka, J. R. Coughlin et G. F. Russell, dans « Analysis of Foods and Beverages », (G. Charalambous Ed.) p. 180-210 (1980), Academic Press, New York.
- (64) M. Tanaka, M. Kimiagar, T. C. Lee et C. O. Chichester, dans « Protein Cross-linking Nutritional and Medicinal Consequences. Advances in Experimental Medicine and Biology », 86B, 321 (M. Friedman Ed.), Plenum Press, New York (1977).
- (65) J. H. Tatum, P. E. Shaw et R. E. Berry, *J. Agric. Food Chem.*, 1969, 17, 38.
- (66) H. Toda, J. Sekizawa et T. Shibamoto, *J. Agric. Food Chem.*, 1981, 29, 381.
- (67) R. Tressl Von, *Monats. für Brauerei*, 1979, 32 (5), 240.
- (68) R. Tressl Von, K. G. Grünwald, R. Silwar et D. Bahri, dans « Progress in Flavour Research » (D. G. Land et H. E. Nursten Eds.), Appl. Sci. Publ. Ltd. Londres, 1979, p. 197.
- (69) J. Velisek, J. Davidek, V. Kubelka, Z. Zelinkova et J. Pokorny, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 1976, 162, 285.
- (70) G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1981, 90 (6), 553.
- (71) G. Vernin, *Parf. Cosm. Arômes*, 1980, p. 77.
- (72) G. Vernin et G. M. F. Vernin, dans « Arômes alimentaires : Développements récents », APRIA, 25, rue du Général Foy, 75008 Paris (1982).
- (73) G. Vernin, Ed., dans « The Chemistry of Heterocyclic Flavouring and Aroma Compounds », Hellis Horwood Publ., Chichester, England (1982).
- (74) R. Viani et J. Horman, *J. Food Sci.*, 1974, 39, 1216.
- (75) S. H. Wang, F. O. Bobbio et P. A. Bobbio, *An. Acad. Brasil. Cienc.*, 1978, 50 (1), 55.
- (76) G. Westphal et E. Cieslik, *Die Nahrung*, 1981, 25 (8), 749.
- (77) M. L. Wolfrom, N. Kashimura et D. Horton, *J. Agric. Food Chem.*, 1974, 22 (5), 796.
- (78) M. Sakaguchi et T. Shibamoto, *Agric. Biol. Chem.*, 1979, 43, 667.
- (79) T. P. Labuza et M. Shapero, « The non-enzymatic browning reaction as affected by water in foods », Conférence présentée au 2nd International Symposium of Water, Osaka, Japon (Septembre 1978).

Règles de nomenclature pour la chimie organique

Section D : Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

Section E : Stéréochimie.

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.C.F. 70 F (T.T.C.)

Non membres de la S.C.F. 140 F (T.T.C.)

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280.28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France. Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Un livre édité par la Société Chimique de France