

# Combien de produits de Maillard dans un steak ?

Hervé This

**Mots-clés** Viande, réactions de Maillard, pyrolyse, thermolyse.

**How much Maillard products in a grilled meat?**

**Keywords** Meat, Maillard reaction, pyrolysis, thermolysis.

Après avoir été ignorées pendant des décennies, les réactions de Maillard sont aujourd'hui très en vogue, en science et en technologie des aliments, comme en physiologie et en médecine : en juillet 2015, la recherche de « Maillard reaction » avec le moteur Google Scholar a fait apparaître plus de 45 000 réponses (contre 250 000 pour Diels-Alder par exemple), avec plus de 2 000 résultats pour la seule année 2015 [1] ! Et le moteur de recherche PubMed révèle également une augmentation des citations [2] (figure 1). Ici, je propose de reconnaître que, si les réactions de Maillard sont importantes lors de la transformation des aliments, elles ne sont que partiellement responsables du grand nombre de composés qui se forment lors de la cuisson des aliments, même quand ces derniers brunissent. Combien exactement de ces composés sont effectivement des produits de Maillard ? Des questions terminologiques s'imposent pour mieux définir ce que sont les réactions de Maillard et leurs produits.

On dit souvent que tout a commencé en 1908, quand Arthur Robert Ling montra que, lors du touraillage du malt, au

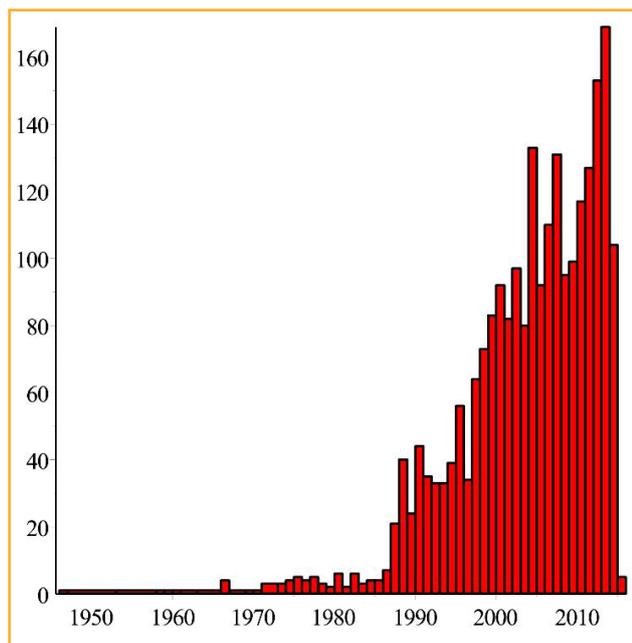


Figure 1 - Nombre de références aux réactions de Maillard données par le moteur de recherche PubMed en fonction de l'année.

cours de la fabrication de la bière [3], quand la température est comprise entre 120 et 150 °C, de l'odeur et de la couleur apparaissent. Analysant le système, Ling supposait, sans en apporter de corroboration expérimentale, que des acides aminés devaient réagir avec des sucres. Puis le chimiste et médecin lorrain Louis-Camille Maillard, d'abord à l'Université de Nancy, puis à Paris, alors qu'il cherchait à synthétiser des peptides, obtint une couleur brune en chauffant spécifiquement des sucres réducteurs avec des acides aminés ou des protéines. Il publia sa découverte en novembre 1911, puis en janvier 1912 sous le titre « Action de la glycérine et des sucres sur les acides  $\alpha$ -aminés : cyclo-glycyl-glycines et polypeptides ; mélanoidines et matières humiques » [4]. En 1913, il publia un long mémoire où il se limitait à observer des brunissements, avec divers couples de composés, sans pouvoir analyser la réaction. La Première Guerre mondiale, ainsi que des troubles familiaux (il divorça puis partit pour l'Algérie), furent sans doute responsables de l'arrêt de ses travaux [5].

Une certaine histoire de la chimie des aliments dit que les réactions de Maillard – il les nommait « ma réaction » – furent oubliées jusqu'après la Seconde Guerre mondiale, où elles furent parfaitement reconnues, au point que, aujourd'hui, une International Maillard Reaction Society (IMARS), dotée d'une publication, organise des Congrès Maillard [6-7] et que la plupart des traités de science et de technologie des aliments, ou de médecine, signalent l'importance de ces réactions... sans doute avec excès [8] : pour certains, les réactions de Maillard incluent jusqu'à la caramélisation, laquelle ne fait pourtant intervenir que des sucres [9], et ils incluent dans les « produits de Maillard » des composés tels que le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF), même quand celui-ci est formé par d'autres réactions de déshydratation, d'hydrolyse, de thermolyse, de pyrolyse... où il n'y a pas de réaction entre des sucres et des acides aminés.

On trouve de tout dans les innombrables articles qui se réclament de Maillard, et de nombreux modèles y sont étudiés, mais la communauté des sciences chimiques n'est pas claire : ne doit-on pas s'alerter des phrases telles que « *The Maillard reaction is a very complex series of reactions* » ? N'est-ce pas l'indication que l'on aurait intérêt à diviser la question complexe en questions plus élémentaires au lieu de tout mettre dans un même sac ? Afin d'éviter que la catégorie des réactions de Maillard ne soit excessivement large, ne devrions-nous pas limiter les réactions de Maillard à ce qu'elles sont ? Et d'ailleurs, que sont-elles vraiment ?

## Des faits

Regardons les faits historiques. Dès 1866, Hugo Schiff (1834-1915) avait considéré des sucres dans ses explorations des réactions des aldéhydes et des composés aminés, dont les acides aminés ne sont qu'un exemple. Il avait chauffé du D-glucose et de l'aniline ou de la p-toluidine, et obtenu des produits de condensation jaunes. Il avait alors proposé la formation des bases de Schiff (les imines secondaires) à partir d'aldéhydes et d'amines aromatiques appropriées [10-11].

Puis en 1871, Robert Sachsse fit réagir du lactose avec de l'aniline [12]. Mais c'est surtout en 1884 et en 1886 que ce géant de la science chimique qu'était Emil Fisher – qui inspira Maillard comme nous le verrons plus loin – explora la réaction d'un sucre et d'un composé aminé. Il fit d'abord réagir du D-glucose ou du D-fructose et de la phénylhydrazine, reconnut qu'un même produit était obtenu dans les deux cas, et il s'intéressa à la réaction du sucrose avec de la phénylhydrazine, en présence d'acide sulfurique, et obtint la « phénylglycosazone », ou 1-amino-1-désoxyfructose [13].

Un peu après, B. Sorokin chauffa du D-glucose et de l'aniline [14]. Puis en 1898, Lobry de Bruyn fit réagir du D-fructose avec de l'ammoniac, obtenant la D-glucosamine, que R. Breuer cristalliserait peu après la même année.

Vient alors Ling, comme on l'a vu, puis Maillard qui, initialement, cherchait à former des peptides par des réactions plus douces que celles de Fischer, d'abord à l'aide de glycérol, puis avec du D-glucose ou du D-fructose. Dans son mémoire de 1913, trois des quatre parties sont consacrées à cette question, avant qu'il présente les réactions de sucres et d'acides aminés, mais sans donner aucune interprétation : il se contente d'observer des brunissements.

En 1912, Carl Joseph Ludwig Linthner explore ces réactions, dont il a eu connaissance par Maillard. Puis la grande étape ultérieure est la période 1925-1931, quand le chimiste italien Mario Amadori (1886-1941) retrouve des résultats de James Colquhoun Irvine et Robert Gilmour (1909), qui avaient exploré la réaction du D-glucose et de la p-toluidine. Il identifie le mécanisme de la réaction, et explore les réactions des  $\alpha$ -hydroxyaldéhydes et des amines, ce qui engendre des  $\alpha$ -aminocétones [15]. Kurt Heyns arrivera plus tard, avec l'exploration des  $\alpha$ -hydroxycétones pour former des 2-amino-2-désoxyaldoses [16].

Cette brève histoire de la chimie des... réactions de Maillard montre que l'attribution du nom de Maillard pour désigner la réaction d'un sucre et d'une amine serait injuste. Autrement dit, il ne faut pas élargir la dénomination « réactions de Maillard », mais la restreindre à ce que cela peut vraiment être : la réaction d'un sucre réducteur avec un acide aminé. Une base de Schiff se forme lors de la réaction entre l'acide aminé et le résidu  $\alpha$ -hydroxycarbonyl du sucre réducteur [17]. Puis la base de Schiff donne ce que l'on nomme des composés d'Amadori ou de Heyns [18], selon que le sucre est un aldose ou un cétose (figure 2) ; cette première étape est généralement suivie par une série d'autres réactions, qui font d'ailleurs intervenir des produits formés lors de la dégradation des sucres, ou celle des acides aminés.

Devons-nous nommer « réactions de Maillard » l'ensemble des réactions qui commencent avec la formation d'une base de Schiff, ou bien devons-nous plutôt limiter le terme à la réaction initiale ?

Commençons par évoquer la possibilité d'élargir la dénomination « réactions de Maillard » à toutes les réactions qui suivent la condensation initiale, et, notamment, aux



Portrait de Louis-Camille Maillard (1878-1936) en 1904.

réarrangements d'Amadori ou de Heyns, aux réactions de Strecker, de désamidation ou de décarboxylation. Cette solution a l'inconvénient de conduire à un tableau complexe, alors que la solution qui consiste à ne nommer « réaction de Maillard » que la réaction initiale fait mieux comprendre les réactions, ce qui est un avantage pour l'enseignement de la chimie.

Par le passé, certains ont proposé de distinguer des réactions de Maillard initiales, avancées ou finales [19], mais cette solution est apparue simpliste, et injustifiée, car Maillard n'avait pas identifié ces réactions, arrêté à des colorations produites par réaction de couples d'acides aminés et de sucres. Dans la même veine, il a été proposé de distinguer, dans les composés apparaissant après la réaction initiale de condensation, des « pools chimiques » issus de précurseurs spécifiques [20] ; en effet, les produits intermédiaires issus des condensations et des réarrangements initiaux proviennent de trois types de précurseurs principaux : les sucres, les acides aminés, ou les produits d'Amadori ou de Heyns. Notons en passant que l'expression « pools de fragmentation » est inappropriée, car les réactions qui suivent les condensations de Maillard ne sont pas seulement des fragmentations, mais aussi des condensations. En outre, cette solution a l'inconvénient d'inclure dans les « réactions de Maillard » des réactions où la formation d'une base de Schiff n'a aucun rôle, telle la caramélisation [21-22].

La situation ressemble à la « découverte de la chlorophylle » par le chimiste français Joseph Bienaimé Caventou (1795-1877) : il proposa le nom de *chlorophylle* pour désigner ce que les cuisiniers nommaient depuis des siècles du « vert d'épinard » [23-24]. En réalité, Caventou voulait seulement entamer les recherches sur ce matériel d'origine végétale, et il écrivit : « *Nous n'avons aucun droit pour nommer une substance connue depuis longtemps, et à l'histoire de laquelle nous n'avons ajouté que quelques faits ; cependant nous proposerons, sans y mettre aucune*

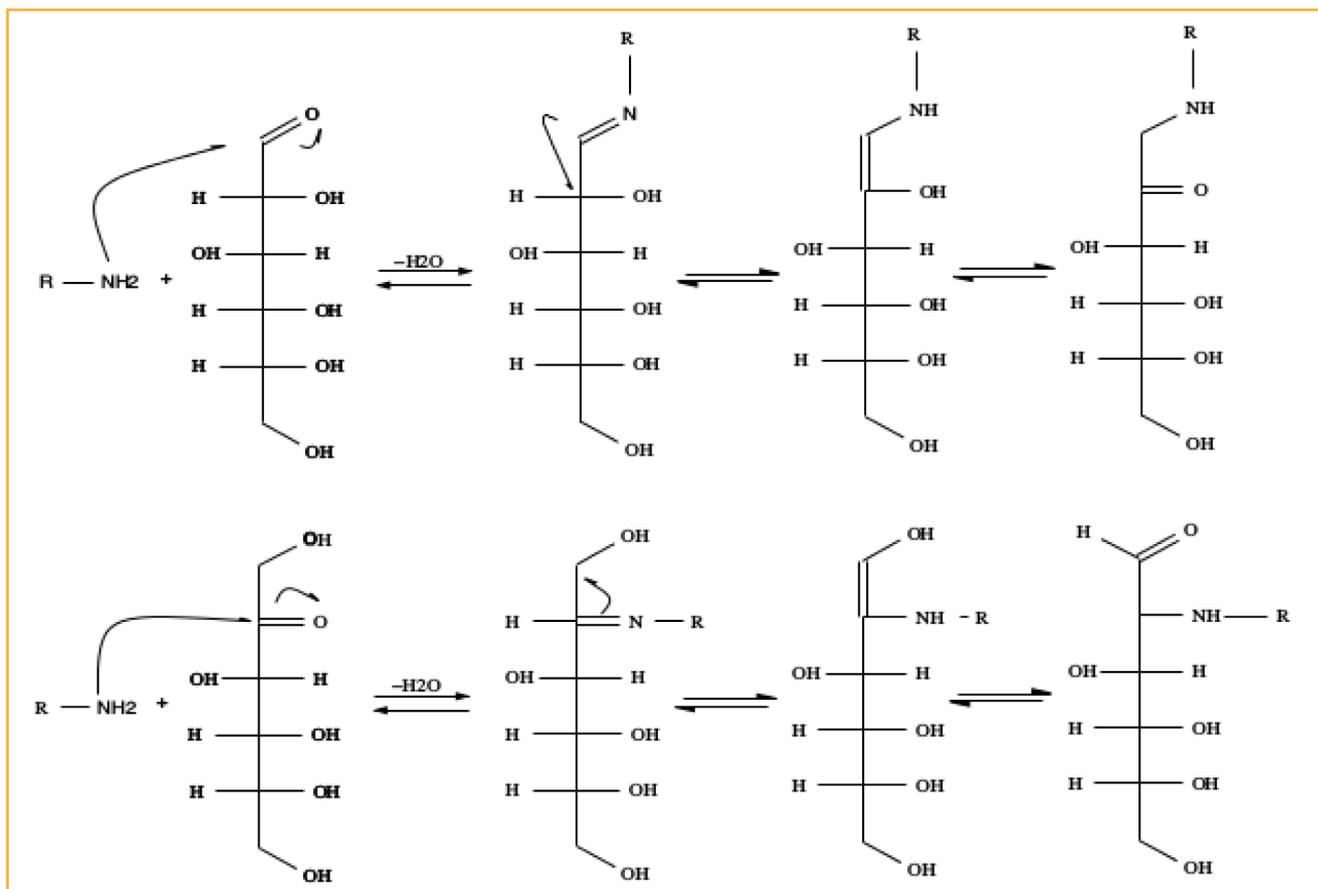


Figure 2 - Les réactions de Maillard : il est proposé de restreindre la dénomination à la formation d'une base de Schiff, éventuellement jusqu'à la formation d'un composé d'Amadori ou de Heyns.

importance, le nom de chlorophylle.» De fait, cette « chlorophylle » est un mélange de nombreux composés, de la familles des chlorophylles et des caroténoïdes, qui furent ensuite séparés par Georges Gabriel Stokes [25], puis par Henry Clifton Sorby et Mikhail Tswett, à l'aide de divers solvants ou par des méthodes chromatographiques [26].

Cette évocation de l'histoire de la chlorophylle pourrait être appuyée par l'histoire des protéines, initialement nommées « albumines ». On l'a rappelée pour montrer que les sciences de la Nature n'ont cessé d'introduire de nouveaux concepts, désignés par de nouveaux mots, et pour établir que c'est sans doute une mauvaise pratique de « cacher » derrière un nom général (Maillard) ce qui doit être distingué.

D'où la proposition de ne nommer réactions de Maillard que les condensations initiales. La solution qui consiste à englober dans les « réactions de Maillard » toutes les réactions issues des acides aminés, ou des sucres, ou des bases de Schiff, avec les dérivés formés à partir de chacune des catégories précédentes, n'éclaire rien, au contraire : tout nouveau résultat expérimental (tels ceux relatifs à l'acrylamide) [27] augmente la complexité du groupe, et fait perdre aux réactions de Maillard leur spécificité – une réaction d'un sucre et d'un acide aminé. D'où la proposition de restreindre la réaction de Maillard à la condensation initiale, avec la formation de la base de Schiff.

Que deviennent alors les « produits de Maillard » ? Il serait injuste de proposer que ce soient les bases de Schiff, puisqu'elles sont dues à ce dernier, tout comme il serait injuste de proposer que ce soient les composés d'Amadori ou de Heyns... puisque Maillard ne les a pas identifiés. Pouvons-nous nommer ainsi les composés formés par

les nombreuses voies parallèles qui suivent la réaction de Maillard ? Ces composés n'ont pas été identifiés par Maillard, et ce serait encore déposséder certains de leur mérite, comme pour Strecker, qui a exploré une réaction très particulière de dégradation des acides aminés. S'agirait-il des mélanoidines ? Elles ont déjà un nom, de sorte que ce serait ajouter à la confusion que de proposer de les renommer. Et puis, les mélanoidines forment une catégorie bien trop large, qu'il faudra que la science chimique explore encore.

Peut-on parler de produits de Maillard chaque fois qu'il y a un brunissement non enzymatique ? Certainement pas, car la plupart des composés organiques brunissent quand ils sont chauffés. Par exemple, il serait utile, pour la discussion du brunissement non enzymatique des aliments, d'inviter les lecteurs de *L'Actualité Chimique* à se pencher sur ce vieux marronnier de la chimie qu'est l'encre dite sympathique, où du jus de citron est proposé pour prétendument cacher un message. Faites l'expérience : le message apparaît parfaitement, même quand on ne chauffe pas... et même avec de l'eau pure. D'autre part, si l'on place du jus de citron dans un récipient chimiquement inerte (verre de montre) et que l'on chauffe, alors un brunissement apparaît, et il apparaîtrait avec la plupart des composés organiques, même avec le simple acide acétique. Pourtant, on aurait mauvaise grâce à nommer cela une réaction de Maillard. Enfin de nombreux composés colorés sont formés lors de (rétro)aldolisation ou de déshydratation des sucres, ces réactions ne faisant pas intervenir des protéines ou des composés contenant de l'azote [28-29]. Ne doit-on donc pas s'étonner que les traités de science et de technologie des aliments n'évoquent que très rarement les thermolyses ou pyrolyses ? [30].



Combien de produits de Maillard dans un steak ?

## Questions de quantification

Ce qui semble bien plus intéressant, c'est que certains composés peuvent provenir à la fois de la condensation initiale et d'autres réactions. Ainsi plusieurs réactions qui font intervenir des composés d'Amadori ou de Heyns conduisent au 5-HMF, mais d'autres réactions y conduisent également : le 5-HMF [31] peut provenir de la déshydratation du D-fructose, du D-glucose, ou de la cellulose [32], et peut se décomposer en oximes [33], phénylhydrazones [34], p-nitro-phénylhydrazones [35], semioxazones [36], semicarbazones ou azines [37]. D'où la véritable question : combien de 5-HMF sont formés à partir de la base de Schiff initiale ?

Pour faire progresser la science chimique, dans cette occurrence, on pourrait se demander si la clé n'est pas dans la quantification des phénomènes, au lieu de leur simple description « naturaliste ».

Quelle est l'importance réelle des condensations de Maillard au cours de la cuisson des aliments ?

La couleur pourrait faire l'objet d'études, mais on pourrait aussi se focaliser sur l'odeur (qu'on évitera de nommer « arôme », puisque ce mot est réservé aux plantes aromatiques), ou encore sur les transformations chimiques de nutriments particuliers. Nous avons besoin de résultats expérimentaux afin de tenir un discours chimique plus précis et plus juste.

L'auteur remercie le Professeur Arnaud Haudrechy (Université de Reims-Champagne Ardennes) pour sa relecture compétente, attentive et amicale.

## Références

- https://scholar.google.fr/scholar?q=%22maillard+reaction%22&btnG=&hl=fr&as\_sdt=0%2C5, dernier accès 30/11/2015.
- www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=%22maillard+reaction%22, dernier accès 30/11/2015.
- Ling A.R., Malting, *J. Inst. Brew.*, **1908**, *14*, p. 494.
- Maillard L.-C., Action des acides aminés sur les sucres ; formation des mélanoidines par voie méthodique, *C. R. Acad. Sci.*, **1912**, *154*, p. 66.
- Rivail J.L., Louis Camille Maillard, « bienfaiteur de l'humanité », Communication de l'Académie Stanislas, Nancy, 15 avril **2005**.
- The Maillard Reaction in Food and Medicine*, J. O'Brien, H.E. Nursten, M.J.C. Crabbe, J. Ames (eds), The Royal Society of Chemistry, **1998**. www.imars.org
- Hodge J.E., Chemistry of browning reactions in model systems, *J. Agric. Food Chem.*, **1953**, *1*, p. 928.
- Defaye J., Fernandez J.M., Protonic and thermal activation of sucrose and the oligosaccharide composition of caramel, *Carbohydr. Res.*, **1994**, *256*, p. C1.
- Schiff H., Eine neue Reihe organischer Diamine, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1866**, *140*, p. 92.
- Qin W., Long S., Panunzio M., Biondi S., Schiff bases: a short survey on an evergreen chemistry tool, *Molecules*, **2013**, *18*, p. 12264.
- Sachsse R., Über einige stickstoffhaltige Verbindungen des Milchzuckers, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1871**, *4*, p. 834.
- Fischer E., Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1884**, *17*, p. 579.
- Sorokin B., Ueber Anilide der Glycose, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1886**, *19*, p. 513.
- Wrodnigg T.M., Eder B., *The Amadori and Heyns Rearrangements: Landmarks in the History of Carbohydrate Chemistry or Unrecognized Synthetic Opportunities?*, Topics in Current Chemistry, vol. 215, Springer Verlag, **2001**, p. 115-152.
- Kawamura S., Seventy Years of the Maillard Reaction, in *The Maillard Reaction in Foods and Nutrition*, G. Waller et al. (eds), ACS Symposium Series, American Chemical Society, **1983**.
- Belitz H.D., Grosch W., Chapter 4. Carbohydrates, In *Food Chemistry*, 2nd ed., H.D. Belitz, W. Grosch (eds.), Springer, **1999**, p. 252-257.
- This H., Molecular gastronomy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 83.
- Eriksson C., *Maillard Reactions in Food: Chemical, Physiological, and Technological Aspects* (Progress in Food and Nutrition Science, vol. 5), **1891**, Permamon Press.
- Yaylayan V., Classification of the Maillard reaction: a conceptual approach, *Trends Food Sci. Technol.*, **1997**, *8*, p. 13.
- This H., Molecular gastronomy, a chemical look to cooking, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, p. 575.
- Hodge J.E., Chemistry of browning reactions in model systems, *J. Agric. Food Chem.*, **1953**, *1*, p. 928.
- Discoveries in Photosynthesis*, Govindjee, J.T. Beatty, H. Gest, J.F. Allen (eds), Advances in Photosynthesis and Respiration, Springer, **2005**, vol. 20, p. 67.
- Caventou J.-B., *Traité élémentaire de pharmacie théorique : d'après l'état actuel de la chimie*, L. Colas, Paris, **1819**, p. 206.
- Florin M., *Comparative Biochemistry V5 : A Comprehensive Treatise*, Academic Press Inc., **1963**, p. 367.
- Valverde J., This H., <sup>1</sup>H NMR quantitative determination of photosynthetic pigments from green beans (*Phaseolus vulgaris* L.), *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, *56*, p. 314.
- Mottram D.S., Wedzicha B.L., Dodson A.T., Acrylamide is formed in the Maillard reaction, *Nature*, **2002**, *419*, p. 448.
- Rizzi G.P., Chemical structure of coloured Maillard reactions products, *Food Rev. Int.*, **1997**, *13*, p. 1.
- Hoffman T., Quantitative studies on the role of browning precursors in the Maillard reaction of pentoses and hexoses with L-alanine, *Eur. J. Food Technol.*, **1999**, *209*, p. 113.
- Smets K., Schreurs S., Carleer R., Yperman J., Valorization of raspberry seed cake by flash and slow pyrolysis: product yield and characterization of the liquid and solid fraction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2014**, *107*, p. 289.
- Despax-Machefel S., Développement de méthodologies de synthèse d'hydroxyméthylfurfural à partir de biomasse lignocellulosique, Thèse Université Reims-Champagne Ardennes, **2013**.
- Lewkowski H., Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives, *ARKIVOC*, **2001**, *1*, p. 17.
- Bonner W.A., Roth M., The conversion of D-xylose-1-C14 into 2-furaldehyde- $\alpha$ -C14, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, p. 5454.
- Cottier L., Descotes G., Neyret C., Nigay H., Pyrolyse de sucres : analyse des vapeurs de caramels industriels, *Industries Alimentaires & Agricoles*, **1989**, p. 567.
- Bonner T.G., Bourne E.J., Ruszkiewicz M., The iodine-catalysed conversion of sucrose into 5-hydroxy-methylfurfuraldehyde, *J. Chem. Soc.*, **1960**, p. 787.
- Morikawa S., Synthesis of hydroxymethylfurfural and 2,5-furandicarboxaldehyde, *Noguchi Kenkyusho Jiho*, **1978**, *21*, p. 25.
- Mednick M.L., The acid-base-catalyzed conversion of aldohexose into 5-(hydroxymethyl)-2-furfural, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, p. 398.



**Hervé This**

est directeur du Centre international de gastronomie moléculaire AgroParisTech-INRA\*.

\* Centre international de gastronomie moléculaire AgroParisTech-INRA, Groupe de Gastronomie moléculaire (Laboratoire de chimie analytique, UMR GENIAL, AgroParisTech-INRA, Université Paris-Saclay, F-91300 Massy), 16 rue Claude Bernard, F-75005 Paris.  
Courriel : herve.this@paris.inra.fr