VII. Réactions de condensation

VII.1. Brunissement non enzymatique

VII.1.1. Condensation Glucide-protéine (réaction de Maillard)

a) Définition

On appelle brunissement non enzymatique un ensemble très complexe de réactions aboutissant dans divers aliments à la formation de pigments bruns ou noirs et des modifications favorables ou indésirables de l'odeur et de la saveur et/ou perte de la valeur nutritionnelle (perte d'acides aminés essentiels).

Le brunissement non enzymatique se manifeste lors des traitements technologiques ou de l'entreposage de divers aliments.

Exp: croûte de pain, biscuits, lait stérilisé.....

b) Mécanisme réactionnel

Résulte de l'attaque nucléophile d'un groupement amine sur le carbone réducteur. Après réarrangement d'Amadori, la glycosylamine subit des réactions de décomposition à l'origine de la formation des molécules acides (acide formique, acétique) de molécules aromatiques (aldéhydes) ainsi que des produits de polymérisation bruns (mélanoidines).

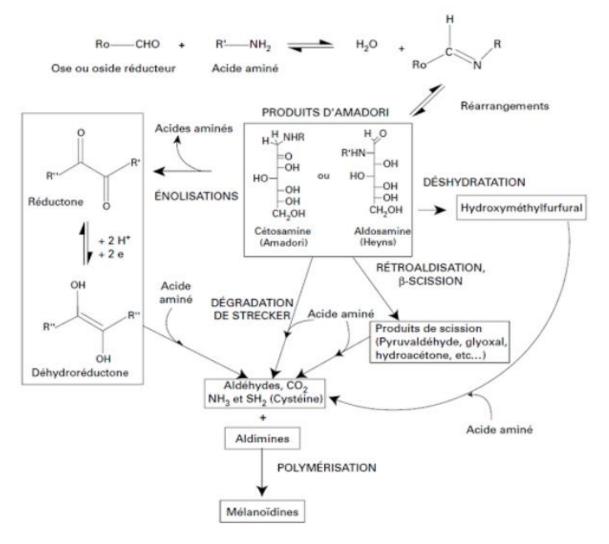


Figure: Réaction de Maillard

c) Facteurs influençant la réaction de Maillard

Divers facteurs physiques ou chimiques affectent la vitesse de la réaction de Maillard:

 Nature des sucres réducteurs: les pentoses et notamment le ribose sont les plus réactifs, les hexoses (glucose, fructose) sont un peu moins réactifs et les disaccharides (maltoses) sont encore moins réactifs.

le saccharose qui ne possède pas de fonction réductrice libre n'entraine pas de brunissement non enzymatique sauf dans certaines conditions expérimentales à pH acide où il est progressivement hydrolysé en glucose et fructose.

• **Température**: le brunissement non enzymatique s'intensifie avec l'augmentation de la température et une durée élevée. En général, la vitesse de réaction est doublée lorsque la température quelques jours à 37°C.

- Le pH: la réaction de Maillard est favorisée à pH alcalin du fait de la réactivité de l'amine libre sous sa forme basique. Le pH optimal du brunissement non enzymatique se situe entre 6 et 8.
- **Teneur en eau**: la réaction est favorisée à une activité d'eau (a_w) entre 0,55 et 0,75.

d) Conséquences de la réaction de Maillard

Les produits de la réaction de Maillard confèrent aux aliments des propriétés le plus souvent intéressantes telles que la couleur, l'arôme, la valeur nutritionnelle et certaine stabilité au cours de la conservation grâce à leurs propriétés antioxydantes.

 Couleur: l'étape de polymérisation conduit à des pigments bruns de poids moléculaire élevé "les mélanoidines". Ces dernières confèrent la couleur caractéristique de certains aliments: le café, croûte du pain, arome et goût. La formation des composés aromatiques peut provenir de la condensation d'acides aminés et de saccharides.

Exemple: les aldéhydes sont responsables du goût de la viande grillée, de l'odeur de la croûte du pain.

• Propriétés antioxydantes

Quelques produits de la réaction de Maillard diminuent le taux de peroxydes. Le réductone et les mélanoidines réagissent en complexant les métaux.

• Produits de Maillard et mutagénécité

La formation de ces produits est maximale à partir de 300°C mais peut se réaliser aussi à des températures de l'ordre de 150°C rencontrée lors de la réalisation des grillades, de friture...

e) Moyens de prévention

Outre l'élimination du substrat, l'abaissement du pH, la surveillance de la température et de l'humidité, l'addition d'agents inhibiteurs est un moyen efficace; le plus utilisé est l'anhydride sulfureux utilisé sous forme de gaz (SO₂) ou de sel (NaH SO₃).

Les sulfites réagissent avec les composés carbonylés, les bases de shiff en donnant des sulfonates qui sont des produits stables. L'anhydride sulfureux et les sulfites sont utilisés dans les fruits déshydratés

VII.1.2. Condensation Glucide-glucide

a) Définition

Les oses subissent une déshydratation interne avec cyclisation. Avec les pentoses, il se forme du furfural et avec les hexoses, de dans les deux cas, il y a cyclisation avec l'élimination de trois molécules d'eau.

La dégradation thermique en présence d'un acide conduit à la formation du 5 HMF (5-Hydroxymethylfurfural), il s'agit d'un composé intermédiaire de la réaction de Maillard: les HMF sont rencontrés dans les produits suivants: jus de fruit pasteurisé, miel, caramel....

L'hydroxymethylfurfural est un aldéhyde hétérocyclique à 6 atomes de carbone. C'est un dérivé du furane contenant deux groupements fonctionnels "aldéhyde et alcool".

VII.2.2. Formation du 5 Hydroxymethylfurfural (5-HMF)

HO OH HO OH HO OH
$$-H_2O$$
 OH $-H_2O$ OH $-H_2O$ OH OH $-H_2O$ OH OH $-H_2O$ OH OH $-H_2O$ OH $-H_2$