

Les brunissements des aliments

Fiche **QUESTIONS SUR...** n° 08.01.Q12

mai 2022

Mots clés : brunissement - aliment - chimie - enzymes

Les cuisiniers savent bien que les opérations culinaires conduisent à des brunissements des ingrédients : le poulet rôti brunit légèrement, le steak sauté davantage, mais nous consommons aussi du caramel, du chocolat ou du café, où le brun est bien plus soutenu, du pain grillé, dont la couleur varie du blond au noir... et même la simple opération de découpe des tissus végétaux fait brunir ces derniers.

Les mécanismes sont différents, pour tous ces cas.

1. Les brunissements enzymatiques des aliments

Commençons l'examen des brunissements culinaires par celui que l'on observe quand on coupe une pomme, un champignon de Paris ou une poire, quand on gratte une carotte de la lame d'un couteau, quand on prépare une purée d'avocat... Pour tous ces cas, les "coupables" sont des protéines nommées polyphénoloxydases, qui agissent sur des composés nommés phénols (on évitera le mot polyphénol, dont le sens n'est pas fixé internationalement) ; alors se forment notamment des espèces moléculaires très réactives, les quinones, qui engendrent des composés bruns de la famille des mélanoidines.

Cette description a, hélas, l'inconvénient de convoquer des noms complexes, et il nous faut expliquer ce que sont les divers protagonistes moléculaires.

Les phénols sont des composés à au moins 6 atomes de carbone liés en un cycle hexagonal, avec au moins un de ces atomes de carbone lié à un atome d'oxygène, lui-même lié à un atome d'hydrogène (*figure 1*).

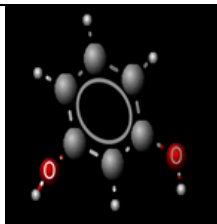
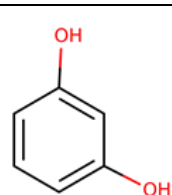


Figure 1. Un exemple de phénol très simple : le méta-diphénol. Dans la représentation de sa molécule (donnée à gauche), un atome de carbone C se trouve à chaque sommet de l'hexagone. Les lettres O et H représentent respectivement des atomes d'oxygène et d'hydrogène, et les barres représentent des liaisons chimiques (les trois barres internes montrent des liaisons « localisées », ce qu'elles ne sont pas en réalité). Et chaque atome de carbone a quatre liaisons, de sorte que les atomes de carbone qui ne portent pas de groupe "hydroxyle" (-OH) portent un atome d'hydrogène non représenté. L'image de droite donne une autre représentation de la même molécule, mais ici, tous les atomes qui composent la molécule sont représentés : les grosses boules sombres correspondent aux atomes de carbone, les petites boules sombres aux atomes d'hydrogène, les boules rouges aux atomes d'oxygène (schémas Hervé This).

Dans les végétaux, les phénols sont variés. Certains, les anthocyanes (ou anthocyanines), donnent la couleur des fleurs et des fruits rouges ou noirs ; d'autres, comme les tanins (des phénols qui tannent), sont plutôt dans les tiges ou des écorces ; d'autres encore, les leucoanthocyanines, sont incolores.

Les polyphénoloxydases sont des protéines, c'est-à-dire des composés dont les molécules sont des enchaînements linéaires de motifs élémentaires, nommés résidus d'acides aminés ; ces molécules peuvent être dépliées (protéines fibreuses) ou en pelotes. Sans entrer dans le détail de leur constitution atomique, on se limitera à signaler que, dans les organismes vivants, certaines protéines sont des "matériaux de construction", et d'autres des "ouvriers".

Par exemple, pour les "matériaux de construction" :

- le collagène, qui est une protéine formant des tissus collagéniques autour des cellules animales ;
- la fibrine, qui est une protéine du sang intervenant dans la coagulation.

Chez les "ouvriers", ces protéines sont souvent des enzymes ayant une action sur divers composés. Par exemple, les protéases sont des enzymes qui coupent d'autres protéines : c'est pour cette raison que les gelées d'ananas ne prennent généralement pas, car la broméline (une enzyme du jus d'ananas) coupe la protéine qu'est la gélatine, avec laquelle on essaie classiquement de faire une gelée.

Pour en arriver au brunissement des végétaux coupés, ces derniers libèrent les phénols naturellement présents, ainsi que les enzymes polyphénoloxydases, jusqu'alors séparés dans les tissus végétaux intacts :

mis en présence, les enzymes oxydent les phénols par une réaction qui engendre des quinones (*figure 2*), composés très réactifs produisant les composés bruns qui donnent leur couleur aux tissus végétaux endommagés.

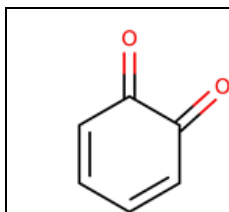


figure 2 : ortho-quinone

figure 2 : L'ortho-quinone est un de ces composés qui sont formés quand les enzymes polyphénoloxydases réagissent avec les phénols, lorsque des tissus végétaux sont endommagés. Cette quinone, et d'autres composés de la même famille, réagissent ensuite, formant finalement des composés bruns. Cette réaction de brunissement enzymatique s'observe souvent en cuisine, que les tissus soient coupés ou seulement endommagés : les pommes se tallent, par exemple, quand elles sont heurtées, parce que les tissus végétaux sont dégradés (schéma Hervé This).

Ce brunissement peut être évité, soit quand on conserve les tissus végétaux à l'abri de l'oxygène, soit quand on ajoute un composé tel que l'acide ascorbique (la vitamine C) ; c'est d'ailleurs parce que les agrumes contiennent l'acide ascorbique en abondance que leurs jus brunissent peu

2. Les brunissements non enzymatiques

Les réactions de brunissement précédentes ont lieu à la température ambiante. Toutefois, les brunissements culinaires sont plus fréquents à haute température.

Thermolyses, pyrolyses, oxydations...

Les amateurs de *science amusante*, *science domestique*, ou vulgarisation, connaissent l'expérience de l'*encre sympathique* qui permettrait aux espions d'écrire des messages invisibles, sauf à celui qui les reçoit. Cette *encre sympathique* est le jus de citron, et le texte écrit avec lui serait invisible, se révélant seulement quand on chauffe le papier ; aujourd'hui, sur du papier blanc, l'expérience est décevante, car le jus de citron se voit sans chauffer, et c'est sans doute seulement sur du parchemin que l'expérience était possible. Néanmoins, le papier chauffé brunit effectivement à l'endroit où le jus de citron a été déposé.

Pourquoi ce brunissement ? Cette fois, il ne s'agit pas d'une action enzymatique : le jus de citron est principalement composé d'eau, d'acides citrique, malique, ascorbique (la vitamine C), et de divers autres constituants. Un des composés est-il responsable du brunissement ? Ou s'agit-il d'une réaction entre plusieurs composés, et, éventuellement, avec le papier ?

L'expérience, renouvelée sur de la porcelaine blanche avec divers liquides, montre que :

- le papier n'est pas indispensable, puisque des brunissements sont observés sans que le papier soit présent ;
- n'importe quel composé organique brunit quand il est chauffé : solution d'acide citrique, solution de saccharose (sucre de table), solution de glucose, solution d'acide malique, solution d'acide ascorbique, vinaigre blanc (solution d'acide acétique, ...). Plus généralement, les chimistes savent que les composés organiques (présents dans les êtres vivants : plantes, animaux,...) brunissent quand ils sont chauffés.

Merveilleux caramel...

Les réactions de caramélisation sont des thermolyses bien particulières, puisqu'elles font intervenir des composés particuliers de la famille des saccharides, les sucres. La caramélisation la plus commune et la plus étudiée est celle du saccharose, dont la molécule est composée d'un résidu de glucose lié à un résidu de fructose (*figure 3*).

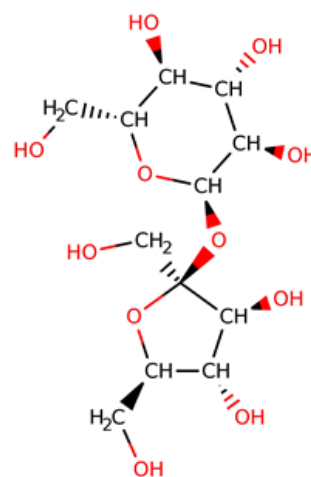


figure 3. La molécule de saccharose. Les lignes épaissies sont vers l'avant du dessin, et les pointillés vers l'arrière ; les atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène sont désignés par les lettres C, O et H (schéma Hervé This).

Lors de la caramélisation, les résidus de glucose et de fructose se séparent ; des atomes d'hydrogène et d'oxygène sont éliminés sous la forme de molécules d'eau (H₂O), tandis que des résidus modifiés de fructose se lient en dianhydrides de fructose, qui réagissent avec d'autres résidus, notamment de glucose, pour former des molécules qui font la masse du caramel. Toutefois cette réaction s'accompagne de la formation de bien d'autres composés et, notamment, de l'hydroxyméthylfurfural (*figure 4*), qui contribue à l'odeur de caramel. Ce composé se retrouve dans nombre de circonstances culinaires où l'on a une odeur de cuit, telle la confection de bouillon de carottes.

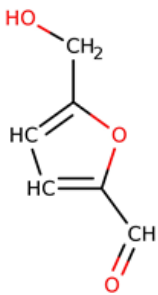


figure 4 : le 5-hydroxyméthylfurfural (schéma Hervé This).

Les réactions de glycation

La réaction d'une molécule de saccharide avec une autre molécule du vivant est nommée glycation. Notamment les sucres réducteurs – que sont le glucose et le fructose – peuvent réagir avec les acides aminés ou avec les protéines, ce qui est le début d'une cascade de réactions dont découlent des composés odorants, sapides, ainsi que de mélanoidines, grosses molécules qui donnent une couleur brune.

Les chimistes explorent les mécanismes des réactions de glycation depuis la fin du XIX^e siècle ; notamment certains cherchent les effets physiologiques des composés formés lors de ces réactions de brunissement non enzymatique.

Si certains produits de glycation sont nutritionnellement intéressants (telles les mélanoidines, qui contribuent à la couleur brune), d'autres sont dangereux.

Ainsi certaines réactions de glycation forment de l'acrylamide, composé mutagène, cancérigène et reprotoxique, classé dans le groupe des agents potentiellement cancérigènes par *le Centre international de recherches sur le cancer* (CIRC) et considéré comme présentant un risque pour la santé humaine par *l'Organisation mondiale de la santé*.

L'acrylamide

L'acrylamide (*figure 5*) peut se former de diverses façons, lors des cuissons, mais surtout par les réactions de glycation entre un acide aminé nommé asparagine et des sucres réducteurs (glucose, fructose). Comme on trouve l'asparagine dans de nombreux ingrédients végétaux, on détecte que de l'acrylamide se forme dans des produits à base de céréales, pommes de terre, chicorée, café, qui sont chauffés pour être consommés. Après des décennies d'études, les instances réglementaires ont réclamé des modifications des ingrédients et des recettes, par exemple – pour la production de chips ou de frites, ou des modifications des procédés de cuisson – en sélectionnant des variétés de pommes de terre contenant peu de sucres réducteurs. Pour autant, ces changements réglementaires ne peuvent atteindre tous les cuisiniers domestiques ; aussi, certaines institutions – telle l'agence britannique de sécurité sanitaire des aliments – font des campagnes d'information où elles diffusent le message "*Go for gold*" ("*seulement doré*"), afin d'encourager à réduire les températures de cuisson.

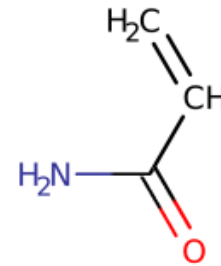


figure 5 : l'acrylamide (H; This).

On observera que les réactions de glycation sont parfois associées au chimiste français Louis-Camille Maillard ; cependant, plus de 30 ans avant que celui-ci les étudie, des chimistes allemands tels que Hugo Schiff, Oswald Schmiederberg et, surtout le génial spécialiste de la chimie des sucres que fut Emil Fischer (1852-1919, prix Nobel de chimie en 1902), les avaient découvertes et étudiées ; on évitera donc de parler de "réaction de Maillard" pour ces réactions de glycation.

Ces réactions interviennent, par exemple, lors de la confection du beurre noisette ou de divers beurres cuits : là, le brunissement n'est pas dû à l'oxydation de l'huile, car un tel beurre n'est pas obtenu quand on chauffe du beurre clarifié ; ce sont bien les réactions de glycation qui interviennent, comme le montre le dosage de la carboxyméthyllysine et de l'hydroxyméthylfurfural : après un traitement exagéré du beurre (25 minutes à 150 °C), on trouve des quantités notables de ces deux composés. Frédéric Tessier et ses collègues ont ainsi établi que, la carboxyméthyllysine étant caractéristique des réactions de glycation, mais l'hydroxyméthylfurfural étant également formé lors des réactions de caramélisation, les deux réactions

interviennent simultanément. À haute dose, ces composés présentent des dangers, mais le beurre cuit reste parfaitement admissible pour les cuissons.

Les déshydratations des hexoses... dans l'eau

Certaines réactions de brunissement se font en milieu sec, à des températures bien supérieures aux 100° C, qui sont la limite pour les ingrédients contenant de l'eau.

D'autres sont un peu paradoxales, car elles correspondent à la perte d'une molécule d'eau alors que la réaction se fait dans l'eau. Les déshydratations intramoléculaires des hexoses, qui font partie de cette catégorie, concernent des hexoses, c'est-à-dire des sucres à six atomes de carbone, tels le glucose et le fructose. À l'état pur, ces composés se présentent sous la forme de poudres blanches (les cristaux sont incolores, mais ils réfléchissent la lumière blanche du jour), et, en solution aqueuse, il n'y a pas de couleur. En revanche, un chauffage prolongé correspond à une modification des molécules et à la perte d'atomes d'hydrogène et d'oxygène, dans des quantités qui sont celles de l'eau : c'est ce que l'on nomme une déshydratation intramoléculaire, qui s'effectue dans l'eau. La couleur brunit, à nouveau.

3. Et qui dira...

En terminant ce panorama abrégé des réactions culinaires responsables de brunissement, signalons qu'à ce jour personne ne sait quelles sont les contributions respectives des diverses réactions de brunissement, lors de la cuisson d'une viande !

Cette question scientifique a été mise au concours par l'Académie d'agriculture de France.

Hervé THIS, membre de l'Académie d'Agriculture de France

mai 2022

Ce qu'il faut retenir :

De nombreuses réactions différentes font brunir les ingrédients alimentaires, lors de leur transformation en aliments.

À température ambiante, les réactions sont le plus souvent dues à des enzymes ; mais, à haute température, les mécanismes de brunissement sont nombreux.

On évitera des températures trop élevées, qui conduisent à la formation de composés qui pourraient nuire à la santé.

Pour en savoir plus :

- J. DEFAYE, M. GARCIA-FERNANDEZ : *Protonic and thermal activation of sucrose and the oligosaccharide composition of caramel*, Carbohydrate Research 256, 1994
- Y. JIANG, M. HENGE, C. PAN, J-N. SEIBER, T. SHIBAMOTO : *Determination of toxic α -dicarbonyl compounds, glyoxal, methylglyoxal, and diacetyl, released to the headspace of lipid commodities upon heat treatment*, Journal of Agricultural Food Chemistry, 61, p. 1067-1071, 2013
- D-S. MOTTRAM, B-L. WEDZICHA, A-T.DODSON : *Acrylamide is formed in the Maillard reaction*, NATURE. 419, 448-449, 2002
- M. MURKOVIC, N. PICHLER : *Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in coffee, dried fruits and urine*, Molecular Nutrition and Food Research, 50, 842-846, 2006
- C. NIQUET-LÉRIDON, P. JACOLOT, C-N. NIAMBA, N. GROSSIN, E. BOULANGER, F-J. TESSIER : *The rehabilitation of raw and brown butters by the measurement of two of the major Maillard products, Ne-carboxymethyl-lysine and 5-hydroxymethylfurfural, with validated chromatographic methods*, Food Chemistry, 177, 361-368, 2015
- F-J. TESSIER, C. NIQUET-LÉRIDON, P. JACOLOT, C. JOUQUAND, GENIN, A-M. SCHMIDT, N. GROSSIN, E. BOULANGER : *Quantitative assessment of organ distribution of dietary protein-bound ^{13}C -labeled Ne-carboxymethyllysine after a chronic oral exposure in mice*, Molecular Nutrition & Food Research, 60, 2446-2456, 2016
- Hervé THIS : *Les secrets de la casserole*, Belin, 1992
- Hervé THIS : *Mon histoire de cuisine*, Belin, 2012
- Hervé THIS : *Conférence à l'Académie d'agriculture*, <https://www.youtube.com/watch?v=F-nLvULSXWw>, 2020
- Hervé THIS : vidéo Encyclopédie [08.01.V17 : La glycation amino carbonyle et non réaction de Maillard](#)