



HAL
open science

Réaction de Maillard et sécurité des aliments : focus sur l'acrylamide

Mathieu Cladière, Valérie V. Camel

► **To cite this version:**

Mathieu Cladière, Valérie V. Camel. Réaction de Maillard et sécurité des aliments : focus sur l'acrylamide. Environnement, Risques & Santé, 2017, 16 (1), pp.31-43. 10.1684/ers.2016.0952 . hal-02620415

HAL Id: hal-02620415

<https://hal.inrae.fr/hal-02620415>

Submitted on 10 May 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Réaction de Maillard et sécurité des aliments : focus sur l'acrylamide

Maillard reaction and food safety: focus on acrylamide

Mathieu CLADIÈRE et Valérie CAMEL*

UMR Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech, Inra, Université Paris-Saclay, 91300 Massy, France

* *Corresponding author. AgroParisTech - Centre de Paris Claude Bernard, 16 rue Claude Bernard, F-75005, Paris, France*

Tel. +33 (0)1 44 08 17 25

email address: valerie.camel@agroparistech.fr

Type d'article

Article de synthèse

Résumé

La réaction de Maillard implique initialement le groupement carbonyle d'un sucre et une fonction amine libre d'un acide aminé ou d'une protéine, et se poursuit par plusieurs voies réactionnelles selon les conditions du milieu. Les composés ainsi formés *in situ* dans l'aliment sont souvent intéressants pour la qualité organoleptique (composés d'arôme), la texture et la couleur (brunissement) de l'aliment. Toutefois d'autres composés potentiellement toxiques peuvent être formés : c'est le cas de l'acrylamide, petite molécule polaire considérée comme cancérigène génotoxique. Découverte dans les aliments en 2002, cette molécule est principalement présente dans des aliments végétaux (ex : céréales transformées, pommes de terre frites, café torréfié). Elle a fait l'objet de nombreux travaux pour comprendre les mécanismes à l'origine de sa formation dans les aliments ainsi que les facteurs influents. Ceci a permis de proposer des leviers aux opérateurs des filières concernées pour maîtriser autant que possible la formation d'acrylamide dans les aliments. Ainsi on observe un abaissement des niveaux hauts de contamination, mais les niveaux moyens ont peu évolué depuis 2007. L'exposition alimentaire des populations est donc relativement stable : de l'ordre de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{p.c.})\cdot\text{j}^{-1}$ en moyenne pour un adulte, et environ le double pour les consommateurs les plus exposés ; les enfants sont environ deux fois plus exposés que les adultes. L'évaluation du risque par l'approche marge d'exposition conduit à considérer l'acrylamide comme préoccupante pour la santé : les valeurs de marge d'exposition estimées sont globalement entre 50 et 500, alors qu'il conviendrait qu'elles soient au-dessus de 10 000 pour écarter le risque. Les résultats des études épidémiologiques ne permettent pas de confirmer l'existence de ce risque (absence d'association significative entre l'exposition alimentaire à l'acrylamide et le risque de certains cancers) mais, en raison d'un manque de fiabilité quant à l'estimation de l'exposition, le risque ne peut à ce jour pas être écarté.

Abstract

The Maillard reaction begins with a carbonyl group from a sugar and a free amino group from an amino acid or a protein, and it continues by different reactional pathways depending on the medium conditions. The compounds formed *in situ* in the food are frequently interesting for the organoleptic quality of the food (aroma compounds), as well as its texture and color (browning). However, in the same time, other compounds possibly toxic may be formed: this is the case of acrylamide, a small polar molecule considered as being carcinogenic and genotoxic. Discovered in food in 2002, this molecule is mainly found in vegetal foods (ex: processed cereals, French fries, roasted coffee). It has been the topic of numerous studies for understanding mechanisms responsible for its formation in food along with the influent factors. This enabled to propose tools to operators of the concerned food industry to control as far as possible acrylamide formation in food. Hence, a lowering of elevated contamination levels can be observed, but mean levels have slightly changed since 2007. Consequently, the food exposure of populations is rather stable: around $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{b.w.})\cdot\text{d}^{-1}$ as a mean for an adult, and near the double for the most exposed consumers; children are about twice more exposed than adults. Risk assessment using the margin of exposure approach leads to the conclusion that acrylamide is preoccupant for human health: the estimated margin of exposure values are in the range 50 – 500, while they should be over 10 000 to conclude of no risk. Results from epidemiological studies do not ascertain the risk (absence of significant association between acrylamide food exposure and the risk of cancers) but, due to a lack of reliability of exposure assessment, until now the risk cannot be discarded.

Mot clés

Acrylamide, contamination des aliments, évaluation des risques, réaction de Maillard

Keywords

Acrylamide, food contamination, risk assessment, Maillard reaction

Introduction

En France, comme dans de nombreux pays, les aliments que nous consommons sont la plupart du temps transformés, soit de manière industrielle soit de manière domestique ; ces étapes sont souvent déterminantes dans la maîtrise de la qualité sanitaire microbiologique de l'aliment. Au cours de ces étapes de transformation, diverses modifications chimiques sont susceptibles de se produire au sein de l'aliment. En effet les aliments sont des milieux extrêmement complexes composés de macronutriments (glucides, protéines, lipides), de micronutriments (vitamines, minéraux), avec des teneurs en eau variables. L'apport d'énergie lors d'étapes de transformation va donc induire des réactions chimiques *in situ* dans l'aliment, et produire des composés néoformés. Certaines de ces réactions peuvent également avoir lieu, dans une moindre mesure, lors d'étapes de stockage.

Il existe trois grands types de réactions susceptibles de se produire dans les aliments plus ou moins transformés : la dégradation des sucres (ou caramélisation), l'oxydation des lipides, et la réaction de Maillard. Pour des températures très élevées, des réactions de pyrolyse sont également possibles. Le plus souvent la réalisation de ces réactions est recherchée, car elles conduisent à la formation de composés néoformés intéressants pour la qualité de l'aliment : composés d'arôme, de goût ou encore de couleur, qui augmentent l'appétence de l'aliment pour le consommateur. La réaction de Maillard est, en ce sens, très importante car elle génère de nombreux composés d'arômes. Mais, parallèlement des composés néoformés potentiellement toxiques peuvent être également formés, et altérer la qualité sanitaire chimique de l'aliment.

La réaction de Maillard

Présentation de la réaction de Maillard

Voies réactionnelles mises en jeu

La réaction de Maillard constitue en fait un ensemble de réactions, toutes issues au départ d'une réaction initiale entre un sucre réducteur (tel que le glucose) et une fonction amine libre (présente dans un acide aminé ou une protéine). Dans certains aliments, la réaction de Maillard s'arrête à ce stade; dans d'autres elle se poursuit pour aboutir à de nouveaux composés (voir Figure 1) [1]. Les réactions mises en jeu dans le stade avancé de la réaction de Maillard sont nombreuses et complexes. Plusieurs voies réactionnelles sont possibles selon les conditions du milieu : (i) une déshydratation modérée (favorisée dans des milieux neutres ou légèrement alcalins), (ii) une déshydratation forte (favorisée en milieu acide), (iii) une fragmentation. Les produits formés diffèrent selon la voie réactionnelle engagée. Ces produits avancés de la réaction de Maillard peuvent ensuite réagir entre eux pour former, par condensation aldolique ou polymérisation, diverses structures de poids moléculaires relativement élevés considérées comme étant les produits ultimes de la réaction de Maillard (ex : mélanoidines).

Figure 1

Après plus de cent ans de travaux de recherche sur cette réaction, la compréhension des principales voies réactionnelles et des structures des produits formés est assez avancée ; toutefois, tous les mécanismes ne sont, à ce jour, pas encore élucidés, et on estime qu'un grand nombre de molécules produites sont encore inconnues. De plus, les facteurs influençant, dans des milieux complexes (aliments), telle ou telle voie réactionnelle sont encore imparfaitement connus, ce qui rend difficile la maîtrise des produits néoformés par cette réaction de Maillard.

La réaction de Maillard dans les aliments

La réaction de Maillard est susceptible de se produire dans tout aliment contenant des sucres réducteurs et des fonctions amines libres, lors du stockage ou d'étapes de transformation. Les cuissons à haute température sont particulièrement concernées car les vitesses de réaction sont alors favorisées par l'élévation de température et l'apport d'énergie. Malgré les nombreuses études menées sur le sujet, tant sur la réactivité des composés précurseurs en milieu modèle simplifié que sur celle d'aliments réels et complexes, prédire la nature des composés formés selon l'aliment et les conditions de cuisson

demeure un réel challenge. En effet, outre la complexité réactionnelle de la réaction de Maillard, selon la composition de l'aliment des réactions de caramélisation, oxydation lipidique, voire pyrolyse, sont susceptibles de se produire simultanément. Plusieurs voies réactionnelles sont donc capables de former les mêmes molécules et de s'influencer mutuellement [2].

La nature et les concentrations en produits de Maillard formés dépendent de plusieurs facteurs : (i) la composition de l'aliment (nature et teneurs des précurseurs de réaction), (ii) les conditions de temps et température auxquelles l'aliment est soumis, (iii) l'activité de l'eau de l'aliment (évoluant en cours de cuisson), (iv) le pH du milieu (pouvant aussi évoluer). Le Tableau 1 illustre des exemples de produits de Maillard formés dans divers types d'aliments soumis à de hautes températures.

Tableau 1

Quels impacts sur la sécurité des aliments ?

Ces vingt dernières années ont vu une production importante de connaissances relatives aux effets biologiques des produits de la réaction de Maillard. Schématiquement on peut distinguer d'une part les produits avancés de la réaction de Maillard présents dans les aliments, suspectés pour certains d'avoir des effets biologiques délétères pour l'organisme humain (ex : amines aromatiques hétérocycliques, acrylamide), et d'autre part les produits finaux de réaction (ex : mélanoidines) dont on pressent de possibles effets bénéfiques pour l'organisme sans pour autant qu'il soit possible d'exclure des effets également délétères de ces composés polymériques [3]. Ici réside donc tout l'enjeu de maîtriser l'avancement de la réaction de Maillard, tant d'un point de vue industriel que domestique.

Nous avons choisi d'illustrer plus concrètement la complexité de la problématique liée au néoformés indésirables dans l'aliment avec l'exemple de l'acrylamide en raison de :

- i. son caractère génotoxique,
- ii. sa découverte récente dans les aliments,
- iii. sa difficulté d'analyse qui rend délicate l'obtention de données de contamination ainsi que son inclusion dans d'éventuels contrôles réglementaires,
- iv. sa très grande variabilité de concentrations dans les aliments qui entraîne une difficulté à estimer l'exposition alimentaire réelle des individus,
- v. une gestion compliquée de ce risque en pratique. Pour le grand public, l'acrylamide dans les aliments reste inconnue, alors même que les cuissons domestiques sont susceptibles de conduire à des niveaux conséquents d'acrylamide dans les aliments.

L'acrylamide

Histoire et contexte de sa découverte dans les aliments

L'acrylamide est utilisée depuis de nombreuses années comme monomère dans la fabrication de polyacrylamides, très utilisés comme flocculants dans le traitement de potabilisation de l'eau ou d'effluents industriels ; diverses autres applications des polyacrylamides existent (ex : industries des pâtes et papiers, matériaux au contact des aliments, gels pour l'analyse par électrophorèse). En 1997, une étude s'intéressant à l'exposition professionnelle à l'acrylamide a observé une exposition inattendue dans le groupe témoin (non-fumeur et non exposé professionnellement) [4]. En 2000, la piste liée à l'alimentation et à la friture apparaît pour expliquer ces niveaux d'exposition [5], et en 2002 la présence de l'acrylamide dans les pommes de terre frites et les chips est mise en évidence [6]. Bien que les mécanismes de formation ne soient pas complètement élucidés, l'importance des protéines et des sucres, ainsi que du mode de cuisson, a été avancée. Très rapidement, l'implication de la réaction de Maillard dans la production d'acrylamide durant la cuisson d'aliments riches en asparagine et en sucres réducteurs est posée [7]. Depuis, de nombreuses études ont été menées pour comprendre les mécanismes mis en jeu, évaluer l'exposition des consommateurs, et appréhender le risque en terme de santé publique (Figure 2).

Figure 2

Propriétés physico-chimiques

L'acrylamide, ou 2-propenamamide (C_3H_5NO), est une petite molécule organique de faible poids moléculaire. Le Tableau 2 regroupe ses propriétés physico-chimiques [8].

Tableau 2

C'est une molécule polaire, hydrophile avec une solubilité dans l'eau très élevée ; elle se révèle peu volatile en solution diluée dans l'eau. Ces propriétés entraînent des difficultés lors de son analyse. Ainsi, son faible poids moléculaire complexifie son analyse par spectrométrie de masse (en raison d'un bruit de fond important aux faibles masses), tandis que sa faible volatilité et sa polarité compliquent son analyse par chromatographie en phase gazeuse ou liquide.

Toxicité

L'importante solubilité dans l'eau de l'acrylamide permet son absorption rapide après ingestion et sa distribution rapide à l'ensemble de l'organisme *via* le sang [9]. Sa métabolisation peut s'effectuer par conjugaison avec un glutathion ou par transformation en glycidamide par le cytochrome P450 2E1 (CYP2E1) [10]. L'élimination de l'acrylamide et du glycidamide s'effectue par les urines à travers la production de métabolites (acides mercapturiques) : environ 40 à 60% de l'acrylamide ingérée est ainsi excrétée en seulement 24h [10]. L'acrylamide et le glycidamide sont aussi capables de faire des adduits avec l'hémoglobine, souvent utilisés chez l'Homme comme des biomarqueurs de l'exposition à l'acrylamide.

Effets non cancérigènes

L'effet non cancérigène le plus connu de l'acrylamide est son impact sur le système nerveux. La neurotoxicité de la molécule est, à l'heure actuelle, le seul effet avéré sur la santé humaine [9]. Bien que l'ensemble des mécanismes ne soient pas élucidés, l'acrylamide est suspectée d'être à l'origine de la dégénérescence des axones ou perturberait le déplacement de la kinésine et de la dynéine [11]. L'Autorité européenne de sécurité des aliments (Efsa) a établi une dose repère toxicologique (*benchmark dose limit* BMDL₁₀ de 0,43 mg.kg⁻¹(p.c.).j⁻¹) sur la base d'une étude de deux ans menée sur des rats exposés à l'acrylamide (via l'eau de boisson) [8].

Effets cancérigènes

L'acrylamide est considérée comme un composé cancérigène génotoxique en raison de deux mécanismes. Le premier résulte de sa capacité à se fixer de façon covalente avec les bases azotées de l'ADN, entraînant des aberrations chromosomiques durant la division des cellules [9] ; cet effet, observé *in vitro*, n'a toutefois pas pu être confirmé *in vivo*. Le second, considéré comme le mécanisme principal, résulte de la métabolisation par le CYP2E1 de l'acrylamide et la production de glycidamide, dont la génotoxicité est bien supérieure à celle de l'acrylamide et qui forme des adduits à l'ADN plus stables dans le temps [12]. Le Centre International de Recherche sur le Cancer a décidé de classer l'acrylamide dans la catégorie « 2A – Cancérogène probable chez l'Homme » dès 1994 [13]. En 2011, le Comité d'experts FAO/OMS sur les additifs alimentaires a établi une BMDL₁₀ de 0,18 mg.kg⁻¹(p.c.).j⁻¹ relative au développement de tumeurs sur la glande de Harder chez la souris mâle [14]. Il faut toutefois considérer cette BMDL₁₀ avec précaution car cette glande n'est pas présente chez l'Homme ; il est donc très délicat de transposer les effets observés chez le rongeur directement à l'Homme. C'est la raison pour laquelle une seconde BMDL₁₀ de 0,31 mg.kg⁻¹(p.c.).j⁻¹ (relative au développement de tumeurs mammaires chez le rat femelle) a également été retenue [14].

Présence de l'acrylamide dans les aliments

Réaction de Maillard et acrylamide

Mécanismes de formation de l'acrylamide

Depuis la découverte du rôle de la réaction de Maillard dans la production d'acrylamide dans les aliments, de nombreuses études ont été menées pour élucider les chemins de réaction et les intermédiaires impliqués [15]. Deux voies réactionnelles issues de la réaction primaire de l'asparagine et d'un sucre réducteur ont émergé comme représenté dans la Figure 3. Toutefois, l'ensemble des voies réactionnelles n'a pas encore été élucidé, notamment celles qui concernent la dégradation de l'acrylamide. Plusieurs études rapportent en effet qu'une sur-cuisson entraîne une diminution des teneurs en acrylamide, soulignant la dégradation de cette molécule [16]. Ainsi, la concentration en acrylamide dans les aliments cuits à haute température serait la résultante de sa production et de sa dégradation vers un(des) composé(s) encore inconnu(s) aujourd'hui.

Figure 3

L'oxydation des lipides à travers la dégradation des triglycérides et la production d'acroléine ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$), qui en présence d'ammoniac peut se transformer en acrylamide ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$), est également une voie réactionnelle mineure reconnue pour les aliments gras ou frits [17].

Facteurs influençant la production d'acrylamide

De nombreux facteurs vont influencer la production de l'acrylamide *via* la réaction de Maillard durant la cuisson des aliments [15]. Tout d'abord, la présence de l'asparagine et d'un sucre réducteur est primordiale pour l'apparition de l'acrylamide ; d'autres acides aminés ont été testés, montrant de très faibles rendements [18]. Le couple temps - température de cuisson et l'activité de l'eau vont également être des facteurs majeurs : plus la température et le temps de cuisson seront élevés et plus la production d'acrylamide sera importante, et inversement pour l'activité de l'eau [16]. A titre d'exemple, une corrélation significative entre la concentration d'acrylamide, le temps de cuisson et le brunissement de produits à faibles teneurs en matière grasse a été observée [19]. La relation entre temps – température de cuisson et production d'acrylamide n'est toutefois pas linéaire car, au-delà d'un certain seuil (température trop importante ou temps de cuisson trop prolongé), la concentration d'acrylamide diminue dans l'aliment. Ahrne et al. [16] ont ainsi montré qu'en cuisant du pain blanc à 260°C pendant 15 min, la concentration d'acrylamide dans la croute atteint plus de 200 $\mu\text{g.kg}^{-1}$; celle-ci diminue à 110 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ si la cuisson est prolongée de seulement 5 min, mais le pain obtenu dans ces conditions est surcuit et inconsommable. La présence d'antioxydant endogène ou exogène à l'aliment va également contrôler la production d'acrylamide durant la cuisson : ainsi, l'ajout d'extraits naturels à haute teneur en antioxydant durant la friture de pommes de terre permet une réduction de la concentration d'acrylamide jusqu'à 60% [20]. Dans le cas exclusif des pommes de terre, la température de stockage avant cuisson est également un levier important dans la production d'acrylamide : conserver les pommes de terre en dessous de 8°C peut quintupler la quantité d'acrylamide produite par rapport à celles conservées à température ambiante, en raison d'une augmentation de la teneur en sucres réducteurs (par dégradation de l'amidon) [17]. Toutefois, conserver les pommes de terre à température ambiante nécessite l'usage de conservateur pour éviter leur germination.

Contamination des aliments : où en est-on depuis la découverte de l'acrylamide ?

De nombreuses études et rapports d'agences sanitaires se sont intéressés à évaluer la contamination des différents aliments, tout particulièrement ceux à base de pommes de terre, de céréales ou encore le café en raison de la formation privilégiée d'acrylamide dans ces aliments riches en asparagine et sucres, soumis à des températures élevées. Des plans de surveillance annuels ont été conduits à l'échelle européenne depuis 2007 : une compilation des résultats sur la période 2007-2010 montre des niveaux moyens de contamination en acrylamide de l'ordre de plusieurs centaines de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ tandis que les P90 peuvent dépasser 1000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans le café, les chips ou les pommes de terre frites

[21,22]. Le Tableau 3 regroupe des données plus récentes de contamination pour différentes catégories d'aliments.

Tableau 3

Les contaminations moyennes retrouvées dans les différents aliments considérés vont de la dizaine à plusieurs centaines de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ d'aliment. Malgré les difficultés d'analyse de l'acrylamide, les méthodologies analytiques récentes permettent une quantification jusqu'à des teneurs avoisinants $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$, ce qui est souvent suffisant pour son analyse dans les aliments.

Il existe toutefois une très forte disparité de la contamination au sein d'une même catégorie d'aliment. Ainsi, pour le café torréfié, les concentrations s'échelonnent entre quelques dizaines de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ à plus de $3500 \mu\text{g.kg}^{-1}$, tandis que pour les frites les valeurs peuvent s'étendre entre $< 50 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à plus de $12\,600 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Tableau 3). Cette grande variabilité des concentrations pour un même type d'aliment résulte des différents facteurs influençant la formation d'acrylamide, notamment la variabilité de la matière première (et donc des précurseurs) et les conditions de transformation (liées aux préférences des consommateurs). Elle induit, d'une part une forte incertitude sur les niveaux d'exposition réels des consommateurs et, d'autre part une difficulté d'interprétation des données de contamination et de leur suivi dans le temps. A titre d'exemple, la Figure 4 illustre l'évolution des niveaux de contamination de trois aliments (frites, café torréfié en grains et aliments pour enfants à base de céréales) entre les périodes 2007-2010 et 2011-2013, sur la base des données de surveillance compilées par l'Efsa [8,21].

Figure 4

On observe que les évolutions des concentrations en acrylamide diffèrent selon les aliments. Les concentrations moyennes et médianes dans les frites et le café torréfié ne semblent pas évoluer ; en revanche pour les aliments pour enfants la concentration moyenne tend à augmenter et dans un même temps la concentration médiane semble diminuer. Les évolutions des contaminations au 95^{ème} percentile sont plus marquées : entre 2007-2010 et 2011-2013, les P95 pour le café torréfié et les aliments pour enfants diminuent de façon significative, tandis que les P95 pour les frites ont tendance à augmenter. Une étude récente de l'évolution dans le temps des teneurs en acrylamide dans les aliments en Belgique suggère des tendances similaires [25].

Ces données montrent que les mesures de gestion de l'acrylamide au niveau européen ont peu d'impact sur les valeurs moyennes et médianes de contamination, mais qu'en revanche elles semblent jouer un rôle important dans la réduction des fortes contaminations. Le fait que cette réduction soit moins marquée pour les frites peut s'expliquer par l'antériorité des travaux menés sur cet aliment : l'acrylamide ayant été initialement découverte dans les frites, des mesures de réduction ont été appliquées très tôt au niveau de cette filière [26,27].

Evaluation du risque lié à l'acrylamide

Exposition alimentaire des consommateurs

Sur la base des données de contamination des différents aliments, les agences de sécurité sanitaire ont cherché à évaluer l'exposition alimentaire des consommateurs. Les données d'exposition déterminées à travers le monde sont disponibles dans le Tableau 4. La majorité des données concernent les pays européens et nord-américains, tandis que les pays en voie de développement et dont le régime alimentaire évolue fortement disposent de peu de données [28].

Tableau 4

On constate que, globalement dans tous les pays, l'exposition des forts consommateurs est deux fois plus élevée que celle des consommateurs moyens ; de même, l'exposition des enfants est deux fois plus importante que celle des adultes, tant pour les consommateurs moyens que les forts consommateurs. Par ailleurs, les expositions évaluées en France, en Europe et aux U.S.A montrent que les expositions moyennes et fortes des populations adultes sont sensiblement identiques. Cette

similitude d'exposition peut s'expliquer par des régimes alimentaires et des modes de vie proches. Les données d'exposition moyennes et fortes pour les adultes et les enfants du Canada apparaissent nettement inférieures aux valeurs retrouvées dans les autres pays de l'OCDE. Cette différence est essentiellement due à une diversité de régime alimentaire car les données de contamination des aliments utilisées ont des valeurs proches [31]. Les données d'exposition en Chine montrent également une exposition moyenne de la population inférieure à celle estimée en Europe et aux U.S.A ; une fois de plus, le régime alimentaire semble être la raison de cette différence, avec une faible consommation de produits à base de blé ou de pommes de terre en Chine.

Au niveau des contributeurs majeurs de l'exposition des populations, l'ensemble des études s'accordent sur le fait que les pommes de terre frites sont les contributeurs majeurs chez les adultes et les enfants avec environ 45 - 50% de l'exposition [21,29,32]. Chez les adultes, le deuxième contributeur est le café avec environ 30 - 34% de l'exposition, tandis que chez les enfants, les biscuits sont au deuxième rang (19 - 25%) [8,23].

Evaluation du risque : l'approche de la marge d'exposition

La méthode communément utilisée pour évaluer le risque lié à la présence d'acrylamide dans l'alimentation humaine est basée sur l'approche de la marge d'exposition (*MoE Margin of Exposure*). Dans cette approche la dose toxicologique repère, souvent caractérisée par la $BMDL_{10}$ chez l'animal, est divisée par l'exposition estimée pour la population considérée, afin d'obtenir un facteur de marge d'exposition. Dans le cas d'un composé cancérigène et génotoxique, une MoE de 10 000 est considérée comme la limite basse permettant d'écarter le risque pour les consommateurs [8]. Le Tableau 5 reprend les différentes MoE déterminées au niveau européen et mondial quant aux effets cancérigènes de l'acrylamide.

Tableau 5

La variabilité des valeurs estimées souligne la difficulté à évaluer précisément le risque lié à l'acrylamide, et ce en raison de deux sources d'incertitude importantes. La première est relative à l'évaluation de l'exposition des consommateurs ; ainsi, bien que les MoE estimées par l'Efsa et Santé Canada soient basées sur des valeurs similaires de $BMDL_{10}$, les valeurs obtenues diffèrent d'un facteur 2 à 3, probablement en raison de différences d'exposition liées à des régimes alimentaires différents et/ou des préférences de consommation (ex : niveaux de cuisson) différentes. La seconde incertitude réside dans le choix de la $BMDL_{10}$ de référence qui constitue le point de départ de ce mode d'évaluation. Bien que la valeur de $0,18 \text{ mg.kg}^{-1}(\text{p.c.}).\text{j}^{-1}$ soit retrouvée dans différentes études, sa pertinence pour l'Homme reste discutable et d'autres valeurs de $BMDL_{10}$ ont été proposées. L'utilisation de cette valeur basse de $BMDL_{10}$ est toutefois maintenue, afin d'être le plus protecteur possible.

Quelle que soit l'étude considérée, les MoE estimées sont très nettement en dessous de la limite acceptable de 10 000 pour les composés cancérigènes génotoxiques. Ainsi, l'ANSES, l'Efsa et Santé Canada concluent que, malgré l'absence de preuves de la cancérogénicité chez l'Homme (aucun lien entre l'exposition alimentaire à l'acrylamide et l'apparition de certains cancers n'a pu être établi ni écarté [34,35]), l'acrylamide apparaît comme un composé néoformé préoccupant pour la santé humaine. Pour cette raison, ces agences sanitaires soulignent l'importance de renforcer les connaissances quant à sa toxicité et sa toxicocinétique chez l'Homme, et recommandent de poursuivre les efforts pour réduire ses teneurs dans les aliments [8]. Il est également important d'acquérir de nouvelles données épidémiologiques : à ce jour, les données de consommation recueillies dans ces études (ex : questionnaires de fréquence de consommation) ne permettent pas d'évaluer avec précision l'exposition alimentaire réelle des personnes, ce qui peut expliquer l'absence d'association observée.

Gestion du risque lié à l'acrylamide dans les aliments

La gestion du risque lié à l'acrylamide dans les aliments repose sur une approche ALARA (*As Low as Reasonably Achievable*). Cette gestion est délicate car la forte variabilité des concentrations dans les aliments d'une même catégorie empêche l'établissement de recommandations de consommation par les organismes nationaux ou internationaux. A ce jour la majeure partie des efforts de gestion a été

menée par les opérateurs des filières concernées (principalement les industriels de l'agro-alimentaire). L'approche privilégiée consiste à limiter autant que faire se peut la présence des précurseurs réactionnels dans la matière première, en particulier l'asparagine. Toutefois, en pratique une combinaison des moyens de maîtrise est nécessaire pour aboutir à une réelle baisse des teneurs en acrylamide dans les aliments.

Gestion du risque dans l'Union Européenne

Valeurs guides

En 2011, la Commission Européenne a établi une première liste de valeurs guides de concentration d'acrylamide dans certaines denrées alimentaires, sur la base des données des plans de surveillance [36]. Cette recommandation a ensuite été amendée, essentiellement afin d'abaisser les valeurs guides pour les aliments destinés aux enfants en bas âges [37]. A titre d'exemple, les concentrations d'acrylamide ne devraient pas excéder $600 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans des pommes de terre frites prêtes à consommer, $80 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans du pain à base de blé, $450 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans le café torréfié ou encore $50 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les aliments pour bébés. Ces valeurs guides n'ont pas de caractère réglementaire. Néanmoins, les industriels sont vivement incités à mettre sur le marché des aliments conformes à ces valeurs guides ; en cas de dépassement un accompagnement des industriels est mis en place afin d'évaluer et mettre en place des mesures de réduction de l'acrylamide.

Boîte à outils

Pour aider les industries agroalimentaires à respecter les valeurs guides, la Commission Européenne a construit, en étroite collaboration avec ces dernières, une boîte à outils ("*Acrylamide Toolbox*") [38]. Celle-ci propose aux industriels des leviers en vue de limiter les concentrations en acrylamide dans divers aliments comme les pommes de terre transformées (frites, chips), le café ou encore les biscuits. Les deux approches les plus fiables consistent à réduire la présence des précurseurs de la réaction de Maillard ou à modifier les conditions du traitement thermique [38] ; en pratique il faut généralement combiner les deux approches pour abaisser de manière significative les teneurs en acrylamide.

La première étape de maîtrise de l'acrylamide dans les filières passe par la sélection des variétés utilisées pour la matière première (pommes de terre ou céréales), afin de privilégier celles contenant peu de sucres réducteurs et/ou d'asparagine [38] ; pour les pommes de terre il est aussi conseillé de ne pas les stocker à moins de 8°C . La réduction de l'asparagine *via* l'utilisation de l'enzyme asparaginase est également efficace : elle peut permettre une réduction de 97% de la production d'acrylamide sans altérer le goût du produit [39]. L'utilisation d'antioxydants naturels, comme l'acide ascorbique ou l'extrait de thé, est également une piste intéressante : ajoutés avant friture de pommes de terre, une réduction d'environ 60% de la production d'acrylamide a été obtenue sans dénaturer le produit final [20]. Enfin, la maîtrise des conditions de transformation (temps/température) est cruciale pour limiter la production d'acrylamide.

Gestion du risque ailleurs dans le monde

En 2005, l'OMS a encouragé les actions de réduction de l'acrylamide dans les aliments et invité les organismes nationaux à se rapprocher des industriels, sans toutefois proposer de solutions ou de pistes [40]. De son côté, la Commission du *Codex Alimentarius* a adopté en 2009 un Code de Pratiques pour réduire l'acrylamide dans les aliments [41]. Enfin, la *Food and Drug Administration* (FDA) a publié en novembre 2013 un guide équivalent à l'*Acrylamide Toolbox* afin d'aider les industriels américains à maîtriser les teneurs en acrylamide dans leurs produits alimentaires [42] : les leviers de gestion proposés dans ce guide sont semblables à ceux mis en avant en Europe.

Conclusion

Les étapes de stockage et de transformation des matières premières alimentaires sont propices au déroulement de réactions chimiques. La réaction de Maillard joue un rôle majeur, notamment lors d'étapes à haute température. Si elle améliore la qualité organoleptique, la texture et la couleur de l'aliment, elle modifie également sa qualité sanitaire. Les produits avancés de la réaction de Maillard sont en effet suspectés d'être responsables de réactions pro-inflammatoires ; à l'inverse, les produits

finaux de réaction (mélanoidines) semblent avoir plusieurs effets bénéfiques pour la santé, notamment une activité anti-oxydante. Relativement peu absorbées après ingestion, les mélanoidines pourraient également limiter la bioaccessibilité de certains composés néoformés toxiques comme l'acrylamide, molécule cancérigène génotoxique. Ceci pourrait en partie expliquer le fait qu'aucune étude épidémiologique n'ait montré d'association significative entre le risque de certains cancers et l'exposition alimentaire à l'acrylamide ; une autre limite importante de ces études réside dans l'estimation de l'exposition, rendue très difficile par la très grande variabilité des teneurs en acrylamide au sein d'une même catégorie d'aliment. Toutefois le risque lié à l'acrylamide ne peut être écarté et, pour l'heure, l'acrylamide dans les aliments est considérée comme préoccupante d'un point de vue sanitaire car les marges d'exposition estimées pour les populations sont faibles. Les opérateurs des filières agro-alimentaires concernées sont donc fortement incités à poursuivre les efforts pour limiter les teneurs en acrylamide dans les aliments, et des valeurs guides ont été proposées en Europe pour plusieurs aliments.

Références

1. Martins SIFS, Jongen WMF, Boekel MAJS van. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends Food Sci. Technol.* 2001 ; 11 : 364–373.
2. Poulsen MW, Hedegaard RV, Andersen JM, *et al.* Advanced glycation endproducts in food and their effects on health. *Food Chem. Toxicol.* 2013 ; 60 : 10–37.
3. Somoza V. Five years of research on health risks and benefits of Maillard reaction products: An update. *Mol. Nutr. Food Res.* 2005 ; 49 : 663–672.
4. Bergmark E. Hemoglobin Adducts of Acrylamide and Acrylonitrile in Laboratory Workers, Smokers and Nonsmokers. *Chem. Res. Toxicol.* 1997 ; 10 : 78–84.
5. Tareke E, Rydberg P, Karlsson P, *et al.* Acrylamide: A Cooking Carcinogen? *Chem. Res. Toxicol.* 2000 ; 13 : 517–522.
6. Tareke E, Rydberg P, Karlsson P, *et al.* Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.* 2002 ; 50 : 4998–5006.
7. Mottram DS, Wedzicha BL, Dodson AT. Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature* 2002 ; 419 : 448–449.
8. Autorité européenne de sécurité des aliments (Efsa). Scientific Opinion on acrylamide in food. *EFSA J.* 2015 ; 13 : 321.
9. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Health Implications of Acrylamide in Food. *World Health Organ. Commun.* 2002 ;.
10. Sweeney LM, Kirman CR, Gargas ML, *et al.* Development of a physiologically-based toxicokinetic model of acrylamide and glycidamide in rats and humans. *Food Chem. Toxicol.* 2010 ; 48 : 668–685.
11. Tardiff RG, Gargas ML, Kirman CR, *et al.* Estimation of safe dietary intake levels of acrylamide for humans. *Food Chem. Toxicol.* 2010 ; 48 : 658–667.
12. Besaratinia A, Pfeifer GP. Genotoxicity of Acrylamide and Glycidamide. *J. Natl. Cancer Inst.* 2004 ; 96 : 1023–1029.

13. Centre international de recherche sur le Cancer (CIRC). Acrylamide. *Monography* 1994 ; 60 : 389–433.
14. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Safety evaluation of certain contaminants in food. *WHO FOOD Addit.* 2011 ; 63 : 1–152.
15. Lineback DR, Coughlin JR, Stadler RH. Acrylamide in Foods: A Review of the Science and Future Considerations. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 2012 ; 3 : 15–35.
16. Ahrne L, Andersson C-G, Floberg P, *et al.* Effect of crust temperature and water content on acrylamide formation during baking of white bread: Steam and falling temperature baking. *Lwt-Food Sci. Technol.* 2007 ; 40 : 1708–1715.
17. Medeiros Vinci R, Mestdagh F, De Meulenaer B. Acrylamide formation in fried potato products – Present and future, a critical review on mitigation strategies. *Food Chem.* 2012 ; 133 : 1138–1154.
18. Zyzak DV, Sanders RA, Stojanovic M, *et al.* Acrylamide Formation Mechanism in Heated Foods. *J. Agric. Food Chem.* 2003 ; 51 : 4782–4787.
19. Kotsiou K, Tasioula-Margari M, Fiore A, *et al.* Acrylamide formation and colour development in low-fat baked potato products as influenced by baking conditions and oil type. *Eur. Food Res. Technol.* 2013 ; 236 : 843–851.
20. Morales G, Jimenez M, Garcia O, *et al.* Effect of natural extracts on the formation of acrylamide in fried potatoes. *LWT - Food Sci. Technol.* 2014 ; 58 : 587–593.
21. Autorité européenne de sécurité des aliments (Efsa). Update on acrylamide levels in food from monitoring years 2007 to 2010. *EFSA J.* 2012 ; 10 : 38.
22. Pedreschi F, Salome Mariotti M, Granby K. Current issues in dietary acrylamide: formation, mitigation and risk assessment. *J. Sci. Food Agric.* 2014 ; 94 : 9–20.
23. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES). Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2) - Tome 2 Résidus de pesticides, additifs, acrylamide, hydrocarbures aromatiques polycycliques. *Avis ANSES* 2011 ; 20.
24. Pacetti D, Gil E, Frega NG, *et al.* Acrylamide levels in selected Colombian foods. *Food Addit. Contam. Part B* 2015 ; 8 : 99–105.
25. Claeys W, De Meulenaer B, Huyghebaert A, *et al.* Reassessment of the acrylamide risk: Belgium as a case-study. *Food Control* 2016 ; 59 : 628–635.
26. Matthäus B, Haase NU. Acrylamide – Still a matter of concern for fried potato food? *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2014 ; 116 : 675–687.
27. Powers SJ, Mottram DS, Curtis A, *et al.* Acrylamide concentrations in potato crisps in Europe from 2002 to 2011. *Food Addit. Contam. Part A.* 2013 ; 30 : 1493–1500.
28. Xu Y, Cui B, Ran R, *et al.* Risk assessment, formation, and mitigation of dietary acrylamide: Current status and future prospects. *Food Chem. Toxicol.* 2014 ; 69 : 1–12.
29. DiNovi M. The 2006 Exposure Assessment for Acrylamide. 2006.
30. Santé Canada. Health Canada's Revised Exposure Assessment of Acrylamide in Food. 2012.

31. Freisling H, Moskal A, Ferrari P, *et al.* Dietary acrylamide intake of adults in the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition differs greatly according to geographical region. *Eur. J. Nutr.* 2012 ; 52 : 1369–1380.
32. Sirot V, Hommet F, Tard A, *et al.* Dietary acrylamide exposure of the French population: Results of the second French Total Diet Study. *Food Chem. Toxicol.* 2012 ; 50 : 889–894.
33. Bolger M P, Leblanc J-C, Woodrow Setzer R. Application of the Margin of Exposure (MoE) approach to substances in food that are genotoxic and carcinogenic: EXAMPLE: Acrylamide (CAS No. 79-06-1). *Food Chem. Toxicol.* 2010 ; 48, Supplement 1 : S25–S33.
34. Pelucchi C, Bosetti C, Galeone C, *et al.* Dietary acrylamide and cancer risk: An updated meta-analysis. *Int. J. Cancer* 2015 ; 136 : 2912–2922.
35. Riboldi BP, Vinhas ÁM, Moreira JD. Risks of dietary acrylamide exposure: A systematic review. *Food Chem.* 2014 ; 157 : 310–322.
36. Commission Européenne. Recommandation de la commission du 10 janvier 2011 concernant l'étude des teneurs en acrylamide des denrées alimentaires. 2011.
37. Commission Européenne. Recommandation (2013/647/UE) de la commission du 8 novembre 2013 concernant l'étude des teneurs en acrylamide des denrées alimentaires. *J. Off. Union Eur.* 2013 ; 321 : 15–17.
38. Fooddrink Europe. Acrylamide Toolbox 2013. 2014. http://www.fooddrinkeurope.eu/uploads/publications_documents/AcrylamideToolbox_2013.pdf
39. Capuano E, Fogliano V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *Lwt-Food Sci. Technol.* 2011 ; 44 : 793–810.
40. FAO/OMS. Acrylamide levels in food should be reduced because of public health concern says UN expert committee. Note for the media 2005, Geneva/Roma conference.
41. FAO/OMS. Code d'usages pour la diminution de l'acrylamide dans les aliments. *Codex Aliment.* 2009 ; CAC/RCP 67-2009 : 12.
42. FDA. Guidance for Industry : Acrylamide in Foods. *Food and Drug Administration - Center for Food Safety and Applied Nutrition.* 2013.

Tableau 1. Exemples de produits de Maillard retrouvés dans les aliments consommés.

Table 1. Examples of Maillard reaction products found in consumed food.

Aliments	Produits de Maillard
Lait UHT	Furosine Lactulosyllysine (produit d'Amadori) Hydroxyméthylfurfural (HMF)
Pâtes	Furosine
Viandes cuites	Amine aromatiques hétérocycliques
Café torréfié	Acrylamide Furane Mélanoidines
Céréales transformées (biscuits, produits de panification)	Acrylamide Mélanoidines
Frites, chips de pommes de terre	Acrylamide

Tableau 2. Paramètres physico-chimiques de l'acrylamide (d'après [8]).

Table 2. Physico-chemical parameters of acrylamide (from [8]).

Paramètres	Valeurs	Unités
Masse moléculaire	71,09	g.mol ⁻¹
Constante de Henry à 25°C	1,7x10 ⁻⁹	atm.m ³ .mol ⁻¹
Log Kow	-0,67	
Solubilité dans l'eau à 30°C	2155	g.L ⁻¹

Tableau 3. Données de contamination des aliments par l'acrylamide dans les aliments.*Table 3. Food contamination data for acrylamide.*

Aliments	Concentrations moyennes ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Gamme de concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Sources bibliographiques
Pommes de terre sautées ou frites	724	210 - 1584	[23]
	332	14 – 1115	[8]
	< 75	< 75 – 12 626	[24]
	268	< 50 – 2500	[25]
Chips	954	502 - 1284	[23]
	580	7 - 1841	[8]
	916	82 - 1852	[24]
	375	< 50 - 1300	[25]
Café torréfié	68	29 - 245	[23]
	317	7 - 563	[8]
	960	< 75 - 3797	[24]
	548	< 50 - 3800	[25]
Biscuits	278	11 - 1001	[23]
	264	19 – 1077	[8]
	1104	< 75 - 3180	[24]
	142	< 50 - 1113	[25]
Céréales pour petit déjeuner	16	12 – 29	[23]
	113	29 - 348	[8]
	726	< 75 - 2288	[24]
	145	< 50 - 670	[25]
Pains et produits de panification	34	< 10 - 66	[23]
	40	49 - 137	[8]
	231	102 - 594	[24]

Tableau 4. Données d'exposition alimentaire des consommateurs à l'acrylamide.*Table 4. Dietary exposure of consumers regarding acrylamide.*

Population cible	Exposition moyenne ($\mu\text{g.kg}^{-1}(\text{p.c.}).\text{j}^{-1}$)	Exposition au P95* ($\mu\text{g.kg}^{-1}(\text{p.c.}).\text{j}^{-1}$)	Pays	Source bibliographique
Adultes	0,43	1,02	France	[23]
	0,5	1,0	Europe	[8]
	0,44	0,95	U.S.A	[29]
	0,27	0,64	Canada	[30]
Enfants	0,69	1,8	France	[23]
	1,2	2,2	Europe	[8]
	1,07	2,33	U.S.A	[29]
	0,44	1,0	Canada	[30]
Population générale	0,286	0,490	Chine	[28]

** 95^{ème} percentile de la distribution*

Tableau 5. Marges d'exposition déterminées pour l'acrylamide selon la population considérée.
Table 5. Margin of exposure for acrylamide according to the considered population.

Population cible	MoE	Exposition moyenne / P95	BMDL₁₀ considérée (mg.kg ⁻¹ (p.c.).j ⁻¹)	Source bibliographique	
Adultes	419	Moyenne	0,18 (adénomes glande de Harder)	[23]	
	176	P95			
Enfants	261	Moyenne	0,31 (tumeurs mammaires)		
	100	P95			
Adultes	721	Moyenne	0,17 (adénomes glande de Harder)		
	304	P95			
Enfants	449	Moyenne	0,18 (adénomes glande de Harder)		
	172	P95			
Adultes	425	Moyenne	1,00 (mésothéliomes péritesticulaires)		[8]
	131	P95			
Enfants	189	Moyenne	0,16 (tumeurs mammaires)		
	50	P95			
Adultes	726	Moyenne	0,18 (adénomes glande de Harder)	[30]	
	331	P95			
Enfants	302	Moyenne	1,00 (mésothéliomes péritesticulaires)		
	130	P95			
Population totale	1000	Moyenne	0,16 (tumeurs mammaires)	[33]	
	250	P95			
	160	Moyenne			
	40	P95			

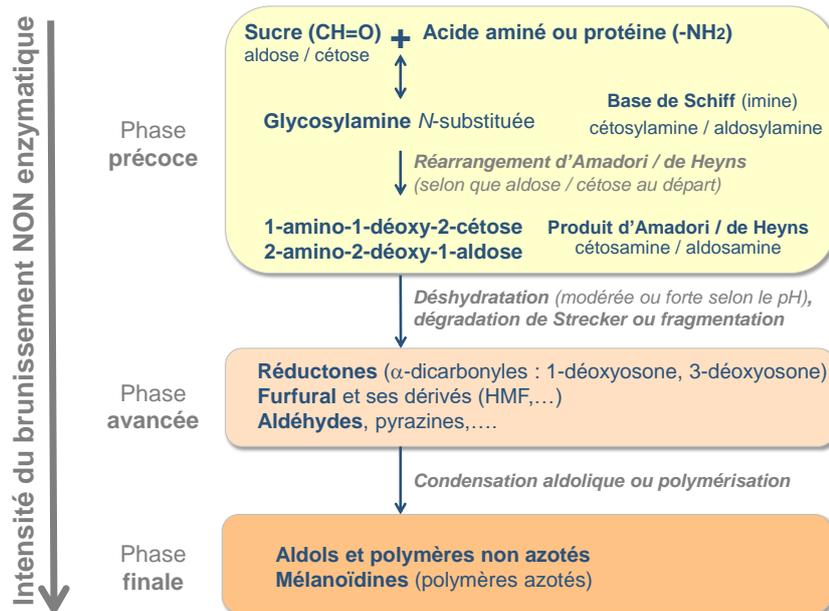


Figure 1. Schéma réactionnel simplifié de la réaction de Maillard.
Figure 1. Simplified reactional scheme of the Maillard reaction.

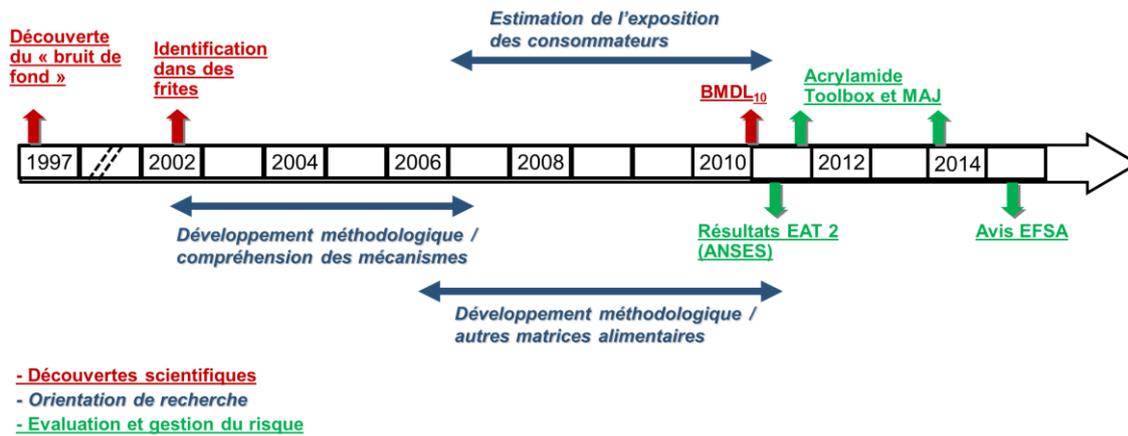


Figure 2. Frise chronologique des recherches scientifiques et des moyens de maîtrise de l'acrylamide (MAJ : mise à jour).

Figure 2. Timeline of scientific research and mitigation means of acrylamide.

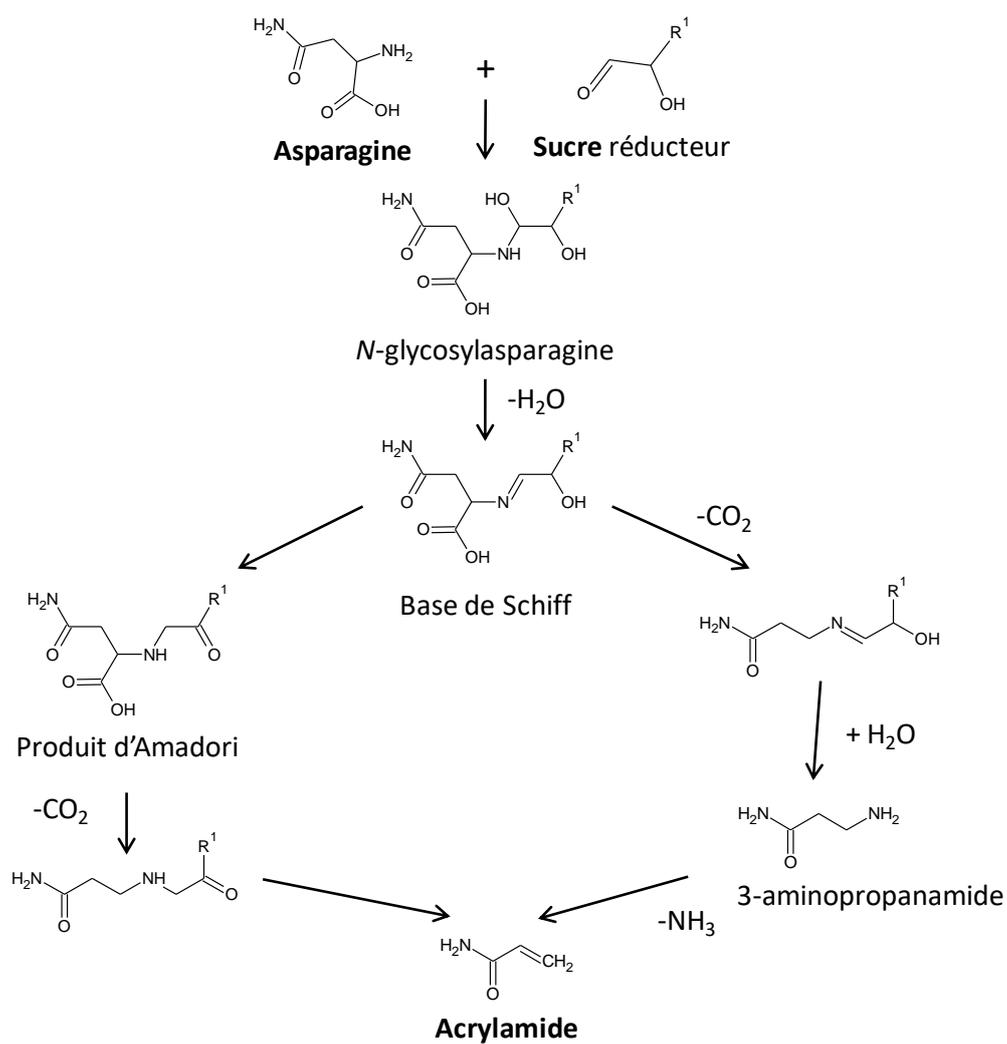


Figure 3. Mécanismes de la réaction de Maillard à l'origine de la formation d'acrylamide.

Figure 3. Acrylamide production mechanisms from the Maillard reaction.

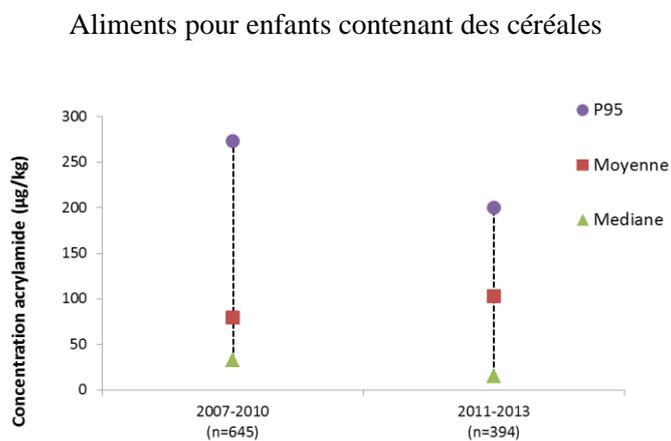
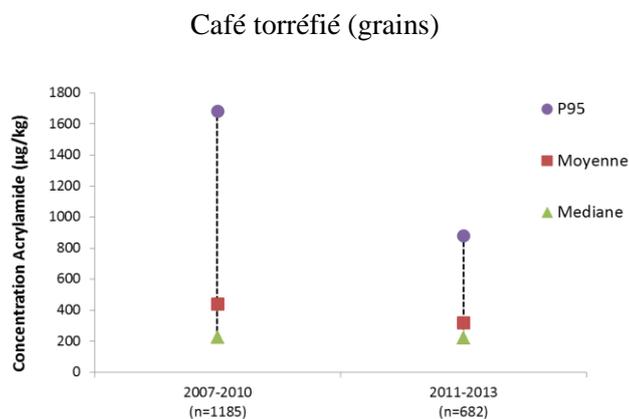
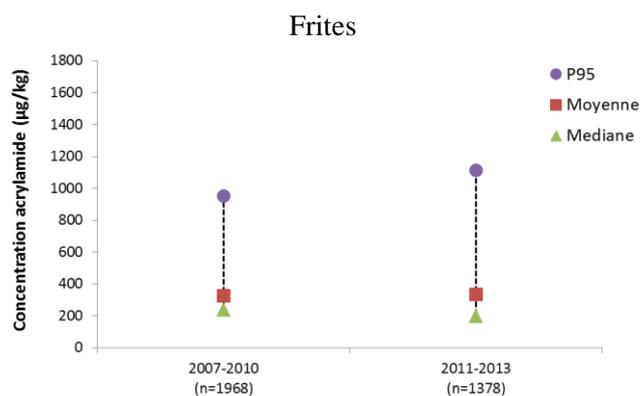


Figure 4. Evolution temporelle de la contamination en acrylamide de trois types d'aliments [8,21].

Figure 4. Temporal evolution of acrylamide contamination of three types of food [8,21].