



Centre de recherche de développement et de transfert technologique en acériculture

Siège social

3600, boul Casavant Ouest
Saint-Hyacinthe, Qc, J2S 8E3
Tel : (450) 773-1105
Fax : (450) 773-8461

Bureau de Québec

1140, rue Taillon
Québec, Qc, G1N 3T9
Tel : (418) 643-8903
Fax : (418) 643-8350

Note de recherche

L'eau d'érable.

Par: Johanne Dumont, chimiste

La définition de la qualité des produits d'érable repose en grande partie sur la connaissance de sa composition, de l'importance relative des diverses composantes et de leur rôle dans le développement de la couleur et de la saveur du sirop. La connaissance de la composition de l'eau d'érable est à la base d'une meilleure compréhension de la chimie et de la biochimie de la transformation de l'eau d'érable en sirop et pourrait donc influencer l'évolution des techniques de transformation.

Déjà en 1950, Holgate menait des travaux sur la composition de l'eau d'érable et sur la variation de cette composition pendant la saison.

On sait alors que l'eau d'érable contient en moyenne 2% de solides solubles (figure 1) et que ces solides sont principalement du saccharose.

Composition de l'eau d'érable (Holgate 1950).

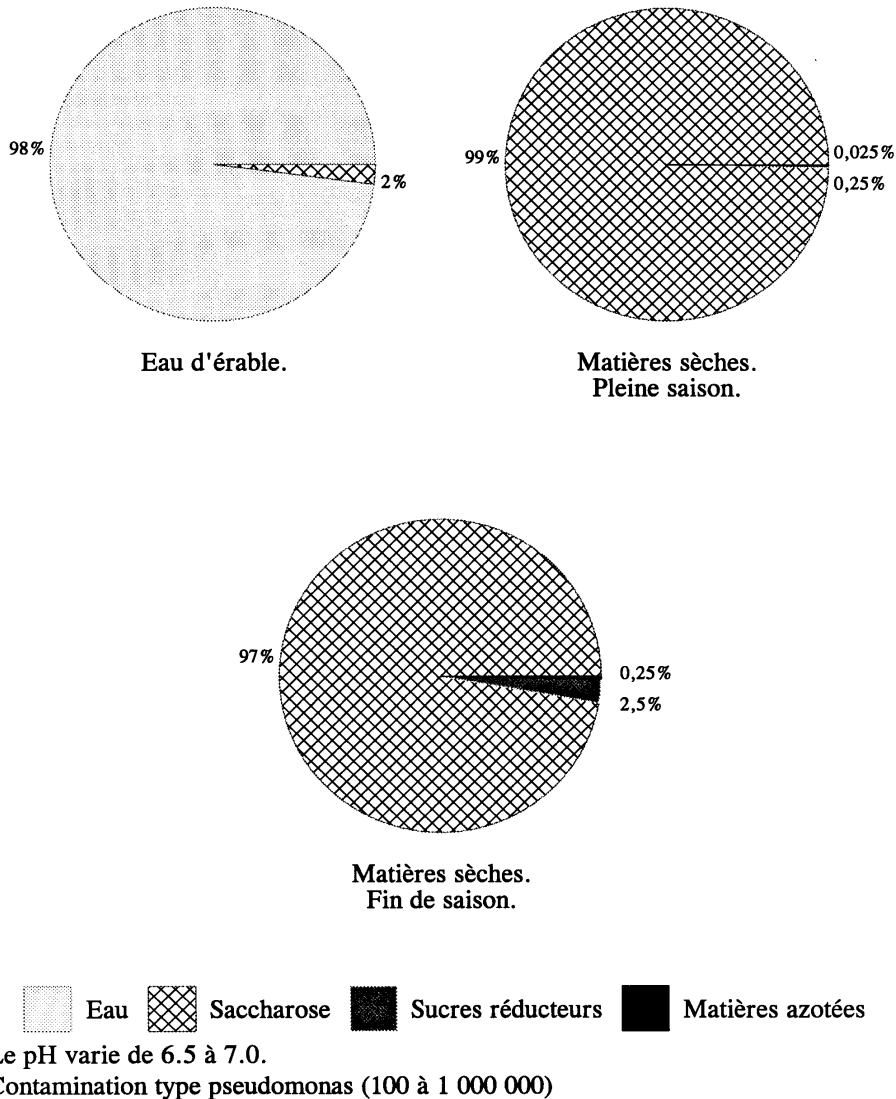


Figure 1. Composition de l'eau d'érable selon Holgate.

Au début de la saison, jusqu'au moment d'obtenir du sirop de bourgeon, c'est à dire lors de la dernière semaine de coulée, les solides de l'eau d'érable sont constitués de 99 % de saccharose, de 0,25 % de sucres réducteurs et de 0,025 % de matières organiques azotées. A la fin de la saison, les solides totaux sont constitués de 97 % de saccharose, de 2,5 % de sucres réducteurs et de 0,25 % de matières organiques azotées. Le pH varie de 6,5 à 7,0 , diminuant vers la fin de la saison et la contamination, principalement de type *pseudomonas* varie de 10^2 à 10^6 , augmentant à la fin de la saison.

A cette époque, il est aussi connu que l'eau d'érable peut contenir des composés phénoliques mais Holgate ne les détecte pas.

Vingt ans plus tard, l'équipe du Vermont s'intéresse à nouveau à la variation de la composition de l'eau d'érable en fonction de la saison mais aussi pour vérifier l'effet du système de vide sur la composition de l'eau d'érable (Morselli, 1974) :

Les paramètres mesurés sont :

- le taux de solides solubles par réfractométrie
- le taux de sucres réducteurs
- l'azote aminé par coloration à la ninhydrine
- les phénols totaux par coloration au Folin
- les principaux minéraux (Ca, K, Mg, P, Na, Fe, Mn)
- le pH.

Les taux de solides solubles varient de 2 à 2,5 % et tendent à diminuer vers la fin de la saison.

Les taux de sucres réducteurs varient de 0 à 0,1% et augmentent vers la fin de la saison.

Les phénols se situent autour de 10 ppm pour augmenter à 15 ppm vers la fin de la saison.

Les minéraux ont des concentrations d'environ 50 ppm, pour le Ca et le K, d'environ 5 ppm pour le Mg, le P et le Mn et de 1 à 2 ppm pour le Fe et le Na.

La méthode utilisée pour détecter les composés azotés n'était pas assez sensible ou était inadéquate.

Le pH se situait entre 6,5 et 7,0 avec une tendance à l'acidification.

Avec les données de Holgate et de l'équipe du Vermont, nous sommes en mesure de dégager un premier critère de qualité de la sève d'érable soit son taux de sucres invertis, qui est un facteur important de caramélisation.

Le profil des sucres obtenus jusqu'ici est cependant incomplet. On sait que l'eau d'érable contient des polysaccharides, un arabinogalactan ayant été identifié par Adams et Bishop en 1959-60. Sa concentration se situerait à 0,01% dans l'eau d'érable, soit 0,5% des solides.

Jusqu'en 1967, on assume que les monosaccharides sont le glucose et le fructose provenant de l'inversion du saccharose. En 1967, Stinson et ses collaborateurs isolent et identifient le québrachitol, un polyol cyclique (1-O-méthyl-L-inositol) comme étant le plus important monosaccharide de l'eau d'érable stérile. Ils en isolent 140 mg dans un gallon de sève, ce qui correspond à 0,15% des solides. En début de saison, il serait donc le

monosaccharide le plus abondant, avec une tendance à diminuer en fin de saison en plus du fait que le fructose et le glucose augmentent alors en fonction de la contamination microbienne.

Une autre famille de composés organiques en assez grande proportion dans l'eau d'érable n'a pas fait l'objet de plusieurs publications : les acides organiques (Mollica et Morselli, 1984) . Elle aurait pourtant un certain intérêt puisque le profil des acides organiques peut être modifié par la contamination microbiologique et que leur présence est liée aux réactions métaboliques. La précipitation de l'acide malique sous forme de malate de calcium a été identifié comme étant la composante principale du précipité qui se forme au moment de l'évaporation.

D'après les données énumérées jusqu'ici, la composition typique des solides de l'eau d'érable serait la suivante :

Composés	Selon la littérature (% p/p)	Selon Dumont et coll. (1993) (% p/p)
Saccharose	98,00	96,00
Polysaccharides	0,50	Donnés non disponibles
Québrachitol	0,15	Non détecté
Sucre inconnu		0,67
glucose	0,025	0,15
Fructose	0,025	0,10
acide malique	0,15	1,60
acide succinique	0,01	0,05
acide fumarique	0,01	0,003
composés azotés	0,05	0,10
composés phénoliques	0,05	0,04
Ca	0,25	0,40
K	0,25	0,25
Mg	0,025	0,03
Mn	0,025	Données non disponibles
P	0,025	Données non disponibles
Na	0,01	Données non disponibles
Fe	0,01	Données non disponibles

En ce qui concerne les sucres, le profil est assez bien connu. Il y a de bonne probabilité que le sucre inconnu soit le québrachitol duquel on ne connaît pas la chimie du brunissement, ni la variation de sa concentration en fonction de la saison.

On sait que le glucose et le fructose proviennent de l'inversion du saccharose mais il faudra confirmer la provenance de cette activité invertasique. La contamination microbiologique serait la meilleure hypothèse.

Il y a un écart assez grand entre les concentrations d'acide malique de la littérature et celles que nous avons mesurées. L'origine de cet écart peut être liée à l'échantillonnage : les échantillons de l'équipe du Vermont, provenait d'un seul arbre avec cinq récoltes au cours d'une seule saison. Nos résultats proviennent d'un échantillon composite d'une saison de coulée pour toute l'érablière et de trois échantillons de la saison suivante. Pour tous nos échantillons, les résultats sont semblables.

Deux familles restent encore à examiner de plus près, les composés azotés et les composés phénoliques.

Rappelons que Holgate avait déduit de ses résultats que ces composés n'étaient ni des nitrates, ni majoritairement des protéines. Si on retient qu'une eau d'érable de qualité a un taux de contamination de 10^3 - 10^4 c.p.u./ml et qu'un compte de 10^7 devient inacceptable, en reprenant le calcul de Holgate, ces taux de contamination même inacceptable ne représentent pas un apport de protéines mesurable (10^7 représenterait 0,001% des solides). L'augmentation du taux de composés azotés en fin de saison serait donc plutôt liée à l'augmentation de l'activité métabolique de l'arbre.

D'autre part, Findlay (1935), Bois et Nadeau (1938) et Meeuse (1949) ont détecté des activités enzymatiques dans l'eau d'érable, donc des protéines. Plus récemment, Goulet (1988) a détecté sur du retentant d'eau d'érable plusieurs bandes électrophorétiques. L'analyse compositionnelle du retentant confirme la présence de composés macromoléculaires azotés (des protéines, sûrement) qui correspondrait à 0,025 % des matières sèches de l'eau d'érable. Malheureusement, l'étude de Goulet ne spécifie pas comment ces teneurs et ces activités varient en fonction de la saison.

Par contre, Pollard (1954) confirme que 17% des matières azotées de l'eau d'érable sont des protéines. Il détecte aussi la présence de peptides et d'acides aminés libres. Ses résultats sont le fruit de l'analyse d'un seul échantillon d'eau d'érable.

D'autre part, Morselli et Whalen (1986) ont rapporté des concentrations d'acides aminés libres variant de 0,24 à 125 nanomole par milligramme de matière sèche d'eau d'érable. En fin de saison, elles ont observé une tendance à la diversification des acides et à une augmentation de la concentration totale. Les résultats partiels d'un de nos projets sont du même ordre (en nanomol/mg de matière sèche d'eau d'érable) ce qui correspondrait à 0,1% de la matière sèche (Dumont, 1994) :

Acides aminés	Teneur en acides aminés libres en nanomol/mg de matière sèche d'eau d'érable						
	Date	08-04	10-04	15-04	16-04	17-04	19-04
acide aspartique		0,13	n.d.	0,11	0,13	n.d.	n.d.
Acide glutamique		0,03	n.d.	0,05	0,05	n.d.	n.d.
hydroxy-proline		n.d.	0,08	0,06	0,05	0,05	0,05
thréonine		0,16	n.d.	0,09	n.d.	n.d.	0,11
arginine		4,53	4,28	4,91	8,61	n.d.	7,61
amino-butyrique		0,55	0,55	1,8	1,5	1,45	1,15
methionine		1,65	2,00	3,45	3,20	3,80	2,70
total		7,05	6,91	10,47	13,55	5,3	11,62

Il semble qu'il y ait une tendance à l'augmentation de la concentration et une modification du profil au cours de la saison.

D'autres composés organiques azotés ont été détecté dans l'eau d'érable (cytokinines), mais on en connaît pas la teneur. Leur concentration peut être de l'ordre de celle de l'acide abscissique, un inhibiteur de croissance détecté dans l'eau d'érable, dont la teneur représente environ 0,0001% des matières sèches de l'eau d'érable (Bertrand et coll., 1994).

Où en sommes-nous avec la famille des composés phénoliques ?

Sur le tableau suivant on peut observer les concentrations de ces composés dans l'eau d'érable d'un producteur, en nanogramme par millilitre normalisé à 1 degré Brix (Kermasha et coll.)

Date du prélèvement	AV	ASY	AH	COH	V	AC	S	ASI	AF	CA	Total des phénols
93-03-29	6,80	6,29	5,07	1,53	10,33	12,29	13,86	25,27	0,96	5,31	87,71
93-03-30	9,33	1,97	8,12	1,16	12,62	11,20	13,50	23,44	2,28	11,53	95,15
93-03-31	11,89	2,93	11,83	1,88	7,63	15,27	13,40	34,38	1,33	11,00	111,54
93-03-04	24,86	7,59	23,26	6,36	23,99	42,61	41,49	92,90	6,21	45,56	314,84
93-03-05	13,55	8,33	15,70	2,97	15,72	20,82	13,03	49,23	4,09	17,23	160,67
93-03-06	1,64	0,19	1,74	0,48	4,02	7,47	4,45	1,89	0,00	3,45	25,33
93-04-07	12,93	5,63	11,85	1,93	10,77	15,88	13,46	40,05	3,25	12,73	128,48
93-04-08	5,17	1,21	3,75	0,83	5,14	12,08	10,74	14,13	0,36	5,69	59,10
93-04-09	2,51	0,23	1,48	0,24	4,83	6,94	5,39	1,34	0,00	5,33	28,29
93-04-10	10,92	1,82	7,89	2,11	4,97	17,04	11,03	34,59	2,37	10,95	103,69
93-04-11	7,73	2,35	2,01	0,92	9,14	12,86	15,04	52,67	3,65	10,19	116,56
93-04-12	8,25	2,05	10,41	1,52	7,41	14,60	16,30	27,05	3,04	13,02	103,65
93-04-13	11,21	5,21	12,62	1,65	9,55	17,65	18,19	64,63	3,32	13,95	157,98
93-04-14	7,84	0,23	7,69	0,59	14,26	12,86	22,97	2,45	4,16	21,51	94,56
93-04-15	4,64	0,25	0,92	0,20	12,23	3,31	15,44	0,48	1,94	19,41	58,82
93-04-16	13,16	15,83	9,66	1,31	3,08	17,45	9,55	44,90	1,85	8,64	125,43
Moyenne	9,53	3,88	8,38	1,61	9,73	15,02	14,87	31,84	2,43	13,47	110,74
Écart type	5,34	4,05	5,83	1,42	5,19	8,34	8,13	24,90	1,65	9,65	64,97

AV=acide vanillique, ASY=acide syringique, AH=acide homovanillique, COH=coniférol, V=vanilline, AC=acide *p*-coumarique, S=syringaldéhyde, ASI=acide sinapinique, AF=acide férulique et CA=coniféraldéhyde.

D'après les moyennes de la saison, les plus importants sont dans l'ordre, l'acide sinapinique, l'acide *p*-coumarique, la syringaldéhyde, la coniféryaldéhyde, la vanilline, l'acide vanillique, l'acide homovanillique puis en moins grandes concentrations, l'acide syringique, l'acide férulique, et le coniférol.

La figure 2 illustre un chromatogramme d'un échantillon d'eau d'érable. On remarque la présence de 5 pics non-identifiés qui semblent être majoritaires en concentration d'après la hauteur des pics (Kermasha, 1994).

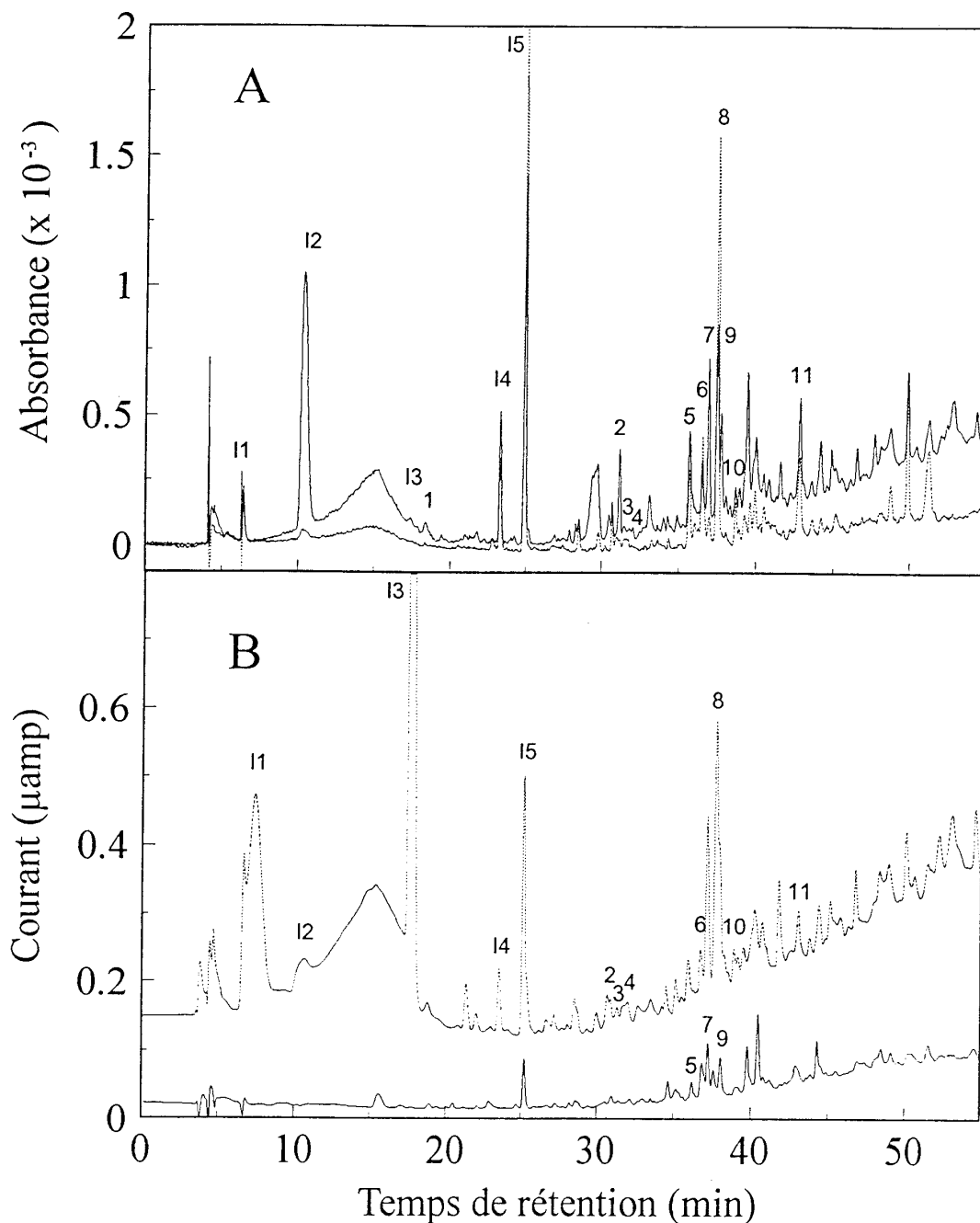


Figure 2. Analyse chromatographique d'une sève d'érable de ML du 11 avril 1993 utilisant des détecteurs (A) ultraviolet à 280 nm (—) et à 320 nm (.....) et (B) électrochimique à 200mV (—) et à 600 mV (.....). Pics 1: 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde, 2: acide vanillique, 3: acide syringique, 4: acide homovanillique, 5: coniférylalcool, 6: vanilline, 7: syringaldéhyde, 8: acide *p*-coumarique, 9: acide sinapinique, 10: acide férulique et 11: coniférylaldehyde; pics inconnus: I1-I5.

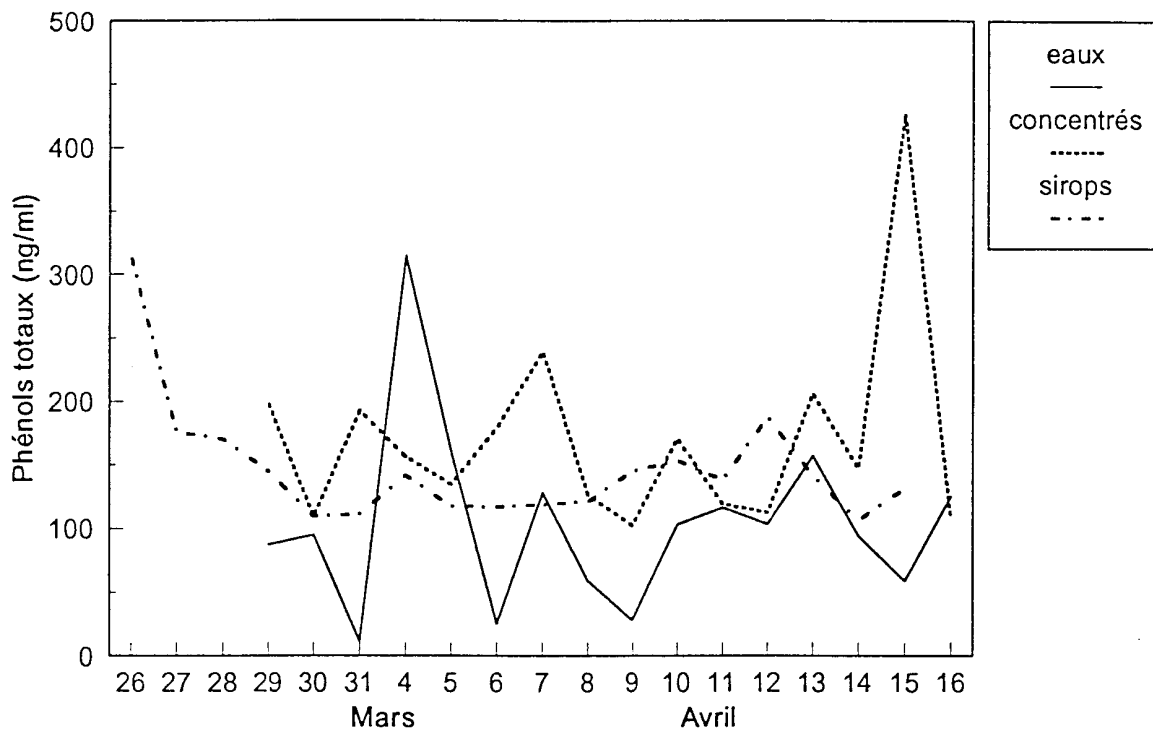


Figure 5: Evolution de la teneur en composés phénoliques totaux des eaux, concentrés et sirops d'érable de ML au cours de la saison de récolte 1993

La figure suivante (Kermasha, 1994) montre la variation des phénols totaux (addition des phénols mesurés, donc n'incluant pas les inconnus) au cours de la saison pour l'eau d'érable, le concentré d'osmose inversée et le sirop d'un producteur. On peut remarquer que la variation n'est pas la même pour les trois produits. Sachant que ces composés sont sensibles à l'oxygène, on peut penser que chaque étape de la production pourra amener une modification du profil des composés phénoliques, notamment lorsqu'il y a incorporation d'air, modification du pH ou chauffage. Ces composés étant parmi les principaux responsables de la saveur typique d'érable, il serait certainement souhaitable d'étudier plus à fond leur chimie et les transformations qu'ils subissent lors du procédé de transformation de l'eau d'érable en sirop.

Conclusion :

Ainsi dans l'état actuel des connaissances concernant la composition de l'eau d'érable et dans un souci de définir la qualité des produits d'érable et d'améliorer cette qualité par l'optimisation du procédé de transformation, nous nous posons les questions suivantes :

- le québrachitol, le monosaccharide le plus abondant de l'eau d'érable d'après Stinson, joue-t-il un rôle important dans les réactions de caramélisation ?
- y a-t-il un taux de contamination optimum et un type de contamination souhaitable qui permettent d'optimiser la couleur et le goût du sirop (inversion du saccharose, modification du pH, du profil des acides organiques et des composés phénoliques) ?
- concernant la chimie et la biochimie des composés phénoliques, quels seraient les paramètres qui permettraient d'optimiser le goût du sirop d'érable (condition oxydante, traitement thermique, modification du pH) ?

Bibliographie

- Adams G.A., Bishop D.T. , 1960. Constitution of an arabinogalactan from maple sap. *Can. J. Chem.* **38**, 2380.
- Bertrand A., Robitaille G., Nadeau P., Boutin R., 1994. Effect of soil freezing and drought stress on abscisic acid content of sugar sap and leaves.
- Bois E., Nadeau A. , 1938. Contribution à l'étude d'acer saccharum. Les amylases de la sève et le pouvoir tampon. *Can. J. of Res.* **14**, 373-380.
- Dumont J., Allard G.B., Riendeau L., 1993. Étude des facteurs les plus susceptibles de contrôler le développement de la qualité (saveur et couleur) du sirop d'érable. Rapport de projet #1a1-21360090-121. Entente auxiliaire Canada-Québec sur le dev. agro-alimentaire.
- Dumont J. 1994. Caractéristiques chimiques et nutritives du sirop d'érable. Les acides aminés de la sève et du sirop d'érable. Programme de développement des marchés des produits de l'érable. Projet 003. Coopérative les producteurs de sucres d'érable du Québec.
- Findlay G.H., Snell J.F., 1935. Some constituents of the sap of the sugar maple. *Can. J. Res.* **13B**, 269-275.
- Goulet J., Pouliot G. Villeneuve L., Lebrun A., 1988. Composantes mineures de la sève d'érable. Département des sciences et technologies des aliments, université Laval, Québec.
- Holgate K.C., 1950. Changes in the composition of maple sap during the tapping season. *New York State Agricultural Bull.* no.742.
- Kermasha, S., Reid A., Goetghebeur M., 1994. Identification des composés phénoliques dans l'eau et le sirop d'érable. Programme de développement des marchés des produits d'érable. Projet 003. Coopérative les producteurs de sucres d'érable du Québec.
- Kermasha S., Goetghebeur M., Dumont J., 1995. Determination of phenolic compound profiles in maple products by HPLC. *J. Agri. Food Chem.* **43**, 708-716.
- Meeuse B.J.D., 1949. Observations of the enzymatic action of maple and birch sap. *New Phytol.*, **48** (2), 125-142.
- Mollica J.N., Morselli M., 1984. Gas chromatographic determination of nonvolatile organic acids in sap of sugar maple. *J.A.O .A.C.*, **67** (6), 1125-1129.
- Morselli M. 1974. Effect of high vacuum pumps on volume yield and composition of maple sap. *Compte rendu du 3^e colloque de génie rural.* Université Laval, Québec.
- Morselli M. , Whalen M.L., 1986. Amino Acids increase in xylem sap of acer saccharum prior the bud break. *Am. J . Botany.* **73**, 722-723.

- Pollard J.K., Spronston T., 1954. Nitrogenous constituents of sap exuded from sapwood of acer saccharum. *Plant physiol.* **29**, 360-364.
- Stinson E.E., Dooley C.J., Purcell J.M., Ard J.S., 1967. Quebrachitol. A new component of maple sap and syrup. *J. Agr. Food Chem.* **15** (3), 394-397.