



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

Projet de recherche: Rapport final

**Programme de développement des marchés des produits de l'érable.
(pdmpé)-agriculture canada.**

Projet #003

Coopérative les producteurs de sucre d'érable du Québec

**Caractéristiques chimiques et nutritives du sirop d'érable.
Les acides aminés de la sève et du sirop d'érable.**

Par: Johanne Dumont, chimiste

Collaborateur Jacqueline Beaupré, technicienne



Des échantillons de sève, de concentré d'osmose inversé et de sirop d'érable récoltés chez trois producteurs lors du printemps 1993 ont été analysés pour en déterminer la teneur en acides aminés libres.

Les acides aminés les plus souvent détectés dans ces échantillons sont l'acide aspartique, l'arginine, la tyrosine et la cystathionine. Les échantillons les plus riches peuvent en compter plus de 10 différents à des teneurs variant de 1 à 100 nmol/g de sucre alors que certains sirops n'en comptent aucun.

On note un enrichissement en teneur et en variété en fonction de la saison, que l'on peut relier à deux facteurs, soit, la contamination microbienne accrue lorsque la température ambiante se réchauffe et l'augmentation du métabolisme de l'arbre à l'approche de l'éclosion des bourgeons. On peut d'ailleurs lier les défauts de goût dit de bourgeon à une teneur accrue d'acides aminés dans la sève.

On note aussi des variations dans les profils d'acides aminés de la sève au sirop. Ces variations peuvent aussi être liées au traitement thermique, les acides aminés ayant des réactivités variables, alors que d'autres acides aminés peuvent être libérés lors de l'hydrolyse de résidus protéiques présents dans la sève.

Le rôle des acides aminés dans les produits d'érable, par leur faible teneur et les faibles variétés, demeurent avant tout, un rôle de précurseur de goût, bon ou mauvais, par leur participation aux réactions de Maillard, pour former des arômes plus ou moins souhaitables dans le sirop selon leur identité et leur concentration. Il serait donc intéressant de relier les profils d'acides aminés observés aux autres propriétés de ces échantillons comme les profils d'arômes et leur qualité gustative.



Introduction	1
Matériel et méthode.....	2
Échantillons de sirop de concentré d'osmose inversée et d'eau d'érable	2
Méthodes d'analyses	2
Particularités de la méthode:	3
Préparation des sirops d'érable.....	3
Préparation des sèves d'érable.	3
Résultats et discussion.....	4
Conclusion.....	5
Remerciements	5
Bibliographie.....	9



Introduction

Les constituants des protéines sont les acides aminés communs au nombre de 20. Dans les plantes, comme dans le règne animal, on rencontre au moins une centaine d'autres acides aminés, que l'on rencontre habituellement sous forme d'acides aminés libres ou de petits peptides et à de très faibles concentrations. Ils peuvent alors avoir différentes utilisations, comme édulcorant ou même comme agent bactériostatique (Bodwell et Lipton, 1978).

Dès 1963, Underwood (1963) avait relié le goût particulier du sirop d'érable de fin de saison (sirop de bourgeon) à une augmentation en composés azotés dans la sève. Le test à la ninhydrine étant positif, ces composés azotés seraient donc de type aminé. Plus tard, Morselli et Whalen (1986) observent aussi que la teneur en acides aminés totaux augmente juste avant l'éclosion des bourgeons. Plus tard, Waseem et coll. 1991 rapporte l'augmentation en concentration de composés azotés, comme les cytokinines et l'acide abscisique, qui peuvent aussi avoir des effets sur le goût (Kuninaka, 1981).

D'autre part, la présence d'acides aminés peut aussi avoir un effet positif sur le développement du goût. On connaît leur rôle dans les réactions de Maillard (Danehy, 1986). L'identité des acides aminés a alors une importance prépondérante, les arômes développés variant selon le type d'acide aminé, allant du goût de caramel, au goût de noisette, de viande ou de pain grillé.

Les acides aminés libres sont présents à de très faibles concentrations dans les végétaux et dans les produits d'origine végétale. Ainsi, Astonen et Kallio (1989) ont détecté des teneurs de l'ordre de 1 mg/litre dans la sève de bouleau. Dans le miel, les teneurs sont un peu plus importantes, de l'ordre de quelques dizaines de mg/100 g (Gilbert et coll., 1981). Mis à part les sirops de fin de saison, les acides aminés libres seraient présents à des concentrations beaucoup plus faibles dans la sève d'érable, soit de l'ordre du nanomole par gramme de matière sèche (Morselli et Whalen, 1986).

Pour détecter et caractériser de si faibles concentrations d'acides aminés, nous devons donc utiliser une méthode sensible. Les méthodes habituelles de chromatographie gazeuse ou liquide, nécessitent une dérivation des acides aminés pour les rendre plus facilement détectables (Robert et coll., 1987, Winspear et Oaks, 1983, Bindlingmeyer et coll., 1987).

Dans le présent travail, nous avons choisi la méthode Picotag, parce qu'elle correspond à nos exigences de sensibilité, qu'elle est relativement rapide et que le système de chromatographie nécessaire pour ce type d'analyse était déjà partiellement en place dans notre laboratoire (White et coll., 1986).

Des analyses d'acides aminés seront donc effectuées dans des échantillons d'eau, de concentré d'osmose inversée et de sirop d'érable pour en vérifier la variation de teneur et d'identité. L'effet du procédé de transformation sur ces teneurs sera pris en compte. Le rôle et le potentiel possibles des acides aminés identifiés pourront être proposés.



Échantillons de sirop de concentré d'osmose inversée et d'eau d'érable

Les échantillons d'eau, de concentré d'osmose inversée et de sirop d'érable provenant de 2 producteurs différents furent récoltés durant une partie de la saison 1992 et ont servi à développer la méthode d'analyse d'acides aminés. Des échantillons récoltés lors de la saison 1993 (3 producteurs) ont par la suite été analysés par cette méthode. Les échantillons d'eau et de concentré d'osmose inversée ont été prélevés dans des bouteilles de matière plastique de 4 litres et placés au congélateur jusqu'à leur transport au laboratoire. Au laboratoire, les échantillons ont été placés à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à l'analyse. Le sirop a été conditionné à chaud (85°C) à l'érablière, et entreposé à $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ au laboratoire, jusqu'à l'analyse.

Méthodes d'analyses

Un système HPLC (chromatographie liquide haute performance) composé de 2 pompes 510 Waters, d'un injecteur automatique 717 Waters, d'un chauffe-colonne Waters, d'un détecteur U.V. variable 490E Waters, d'une colonne AminoTag Waters et d'un système de contrôle informatisé permettant de contrôler le gradient de débits des éluants et de faire l'acquisition des données et les calculs, constitue l'appareillage principal nécessaire pour faire les analyses requises.

Les autres pièces d'équipement requises sont un système d'évaporation sous-vide Picotag, un agitateur à vortex et diverses pipettes automatiques pouvant délivrer de 1 à 1000 μl .

Les conditions d'analyse chromatographique sont les suivantes : gradient des éluants A et B décrits ci-après, injection de 20 μl , détection U.V. à une longueur d'onde de 245 nm et une sensibilité de 0.05 AUFS et une température de colonne de $46\text{ }^{\circ}\text{C}$

Des précautions sont nécessaires pour préserver le bon fonctionnement de l'appareil: on doit apprêter les pompes à chaque démarrage et purger la cellule du détecteur ainsi que l'injecteur à chaque semaine. On doit toujours laisser un débit minimum surtout pour la pompe A car le tampon corrode sérieusement les composantes. On doit aussi laisser un débit minimum à la pompe B pour éviter le choc de mélange des éluants qui peut créer des bulles d'air.

La phase mobile est constituée d'un gradient des éluants suivant:

Éluant A: 19.0 g d'acétate de sodium tri-hydraté et dilué avec de l'eau ultra-pure dans une fiole jaugée d'un litre et ajusté à un pH de 6.10. Neuf-cent-quarante ml de cette solution sont mélangés à 60 ml d'acétonitrile et filtré sur filtre 0.45 μ et conservé au réfrigérateur (maximum 1 mois). Juste avant l'usage, la solution est dégazée au bain à ultrasons pendant 30 minutes.

Éluant B: 600 ml d'acétonitrile et 400 ml d'eau ultra-pure sont mélangés et filtrés sur membrane 0.45 μ et conservés au réfrigérateur (maximum 1 mois) jusqu'à utilisation. Juste avant de s'en servir, la solution est dégazée au bain à ultrasons pendant 30 minutes.

Particularités de la méthode:

Il faut toujours porter des gants car les acides aminés de nos mains sont le plus grand risque de contamination. On peut congeler les échantillons après chaque étape de séchage.

La *sarcosine* forme un composé instable et ne peut pas être dosé quantitativement par la méthode PicoTag.

L'ansérine sort entre la 1-méthyl histidine et la 3-méthyl histidine mais n'est pas bien résolue. On suggère de jouer avec le pH.

L'éthanolamine ne peut pas être analysée car elle est volatile et s'évapore pendant le second séchage.

L'urée ne se dérive pas et n'est donc pas détectée.

Un exemple de chromatogramme est donné en annexe.

Préparation des sirops d'érable.

Environ 40 µl de sirop est pesé exactement dans une fiole de 350 µl identifiée au stylo indélébile. On y ajoute ensuite 10 µl de solution d'étalon interne (acide ε-amino-caproïque) et on agite vigoureusement au vortex. Quarante µl d'eau ultra-pure sont ajoutés et l'échantillon est à nouveau passé au vortex.

Les fioles de 350 µl (environ 13) sont placées dans un tube à vide lequel est placé sous-vide dans le système Picotag muni d'une trappe à solvants propre et contenant suffisamment de glace sèche. Le vide est d'abord ajusté à environ 500 millitorrs pour éviter de faire bouillir les échantillons. Le sirop ayant tendance à former une croûte de sucre, il faut faire monter la lecture jusqu'à 1 torr pour quelques secondes à peine avant de laisser les échantillons pour la nuit. Ceci aura pour effet de faire mousser le sirop redevenu visqueux, évitant ainsi la formation de la croûte. L'échantillon doit sécher toute la nuit.

Le matin, quand les échantillons sont secs, le robinet à vide est fermé en laissant la pompe fonctionner. On ajoute 20 µl de solution de séchage (méthanol: acétate de sodium tri-hydraté 1M : triéthanolamine (TEA), 2:2:1) et la préparation est passée vigoureusement au vortex. On sèche sous vide jusqu'à 65 millitorrs (environ 2 heures), puis on ajoute 20 µl de solution de dérivation (méthanol: phénylisothiocyanate (PICT):eau : TEA, dans les proportions de 7:1:1:1) et le tout est à nouveau passé vigoureusement au vortex. On laisse réagir ainsi à température de la pièce pendant 30 minutes puis on sèche sous vide à 65 millitorrs, environ 2 heures.

Enfin, on ajoute 200 µl de diluant à échantillon (éluant B) et on agite au vortex. L'échantillon est ainsi prêt à être injecté dans le système de chromatographie pour être analysé. La préparation reste stable pendant 10 heures à la température de la pièce et jusqu'à 60 heures, si réfrigérée.

Préparation des sèves d'érable.

Pour les sèves et les concentrés, on procède comme pour les sirops en pesant exactement 300 µl de sève ou 100 µl de concentré.



Résultats et discussion

Des essais préliminaires ont été effectués avec les échantillons du printemps 1992 pour mettre au point la méthode décrite ci-haut. Les résultats sont présentés en annexe et montrent que l'on peut détecter des quantités traces (nanomole, soit 10^{-9} mole, soit environ 0.0000002 gramme par ml de sève à 2°Brix). À ces concentrations, la reproductibilité est variable d'un composé à l'autre et d'un échantillon à l'autre, l'écart type relatif pouvant varier de 2 à 20%.

Au tableau 1, 2 et 3 on présente les analyses des échantillons du printemps 1993. Les principaux acides aminés détectés dans la sève sont l'arginine, la proline l'ansérine, la 3-méthyl-histidine, et la tyrosine. On détecte aussi à des fréquences moindres, l'acide aspartique, l'acide glutamique, la 1-méthyl-histidine, l'acide a-amino-n-butyrique, la valine, la cystathionine, la cystine et la lysine. Les concentrations sont en général, de l'ordre de 0,5 nanomol/g d'échantillon à 1 °Brix avec quelques exceptions dont les concentrations dépassent les 100 nanomol/g. Ce profil est un peu différent de celui que nous obtenions avec les échantillons ayant servi au développement de la méthode (1992), où on observait principalement l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'arginine, l'acide a-amino-n-butyrique et la méthionine à des concentrations qui ont tendance à être un peu plus élevées. Sachant que les acides aminés peuvent à la fois provenir du métabolisme de l'arbre et de celui des contaminations microbiennes et que le métabolisme de l'arbre de même que l'activité microbienne augmentent avec la température, on s'attend effectivement à observer des concentrations plus importantes d'acides aminés en fin de saison.

Le tableau 2 illustre les profils d'acides aminés observés dans les échantillons de concentré d'osmose inversée. On observe une variation du profil des acides aminés par rapport à ceux observés dans la sève. Les principaux acides aminés sont alors l'acide a-amino-adipique, l'hydroxy-proline, l'arginine, la 3-méthyl-histidine, la tyrosine et la lysine. On observe aussi la b-alanine, la proline, la 1-méthyl-histidine, la valine, la cystathionine, la cystine et la d-hydroxylysine. Les concentrations ont tendance à être plus faibles que dans les sèves suggérant une perte de ces composés lors de l'étape de concentration par osmose inversée, soit par réactions chimiques, consommations par les microorganismes ou par affinité pour la membrane d'osmose inversée.

Au tableau 3, on retrouve les profils d'acides aminés des sirops. Les principaux acides aminés observés sont alors, l'acide aspartique, l'arginine, la tyrosine et la cystathionine. On détecte aussi l'acide a-amino-adipique, la glycine, la proline, la 3-méthyl-histidine et l'acide a-amino-n-butyrique. Les concentrations normalisées par gramme de saccharose ont tendance à être plus importantes que dans le concentré d'osmose inversée. On observe aussi une augmentation de la concentration totale en fonction de la saison. Le traitement thermique agirait ainsi de deux façons sur le profil et la concentration en acides aminés dans les sirops d'érable. Premièrement, la disparition de certains composés peut s'expliquer par leur participation à des transformations chimiques provoquées par le traitement thermique subi dans l'évaporateur. En effet, on connaît le rôle que joue les acides aminés dans les réactions de brunissement non-enzymatique, telles que les réactions de Maillard (Danehy, 1986) où ils servent de catalyseur pour la formation de composés de type caramel. Ils participent aussi à la formation de pyrazines, composés ayant des goûts assez relevés dont la présence a déjà été détectée dans le sirop d'érable (Alli et coll., 1990).

Deuxièmement, l'augmentation de la concentration globale en acides aminés pourrait provenir de l'hydrolyse de protéines présentes dans l'eau d'érable, dont la présence a déjà été détectée dans la sève (Bois et Nadeau, 1938) et qui peut être de l'ordre de 50 à 100 ppm (Dumont et coll., 1993).



Conclusion

Les acides aminés détectés dans les divers échantillons sont principalement des acides aminés communs composants des protéines, sauf l'ansérine, l'acide amino-n-butyrique, l'acide α -amino-adipique et la cystathionine. Les acides aminés communs participent aux réactions de Maillard. Par exemple, l'arginine réagirait avec les sucres présents pour donner des goûts s'apparentant au pain, alors que la proline donne des goûts de craquelin. L'acide amino-n-butyrique pourrait donner des goûts de noisette et l'acide aspartique goûte simplement sucré (Danehy, 1986). L'ansérine et la cystathionine sont connus pour être d'origine animale. Ils peuvent alors provenir d'une contamination ou bien sont des artefact de la méthode d'analyse (Merk, 1983).

Le rôle des acides aminés dans les produits d'érable, par leur faible teneur, demeure avant tout, un rôle de précurseur de goût, bon ou mauvais. Bien que l'on peut d'ores et déjà lier les fortes teneurs en acides aminés des sèves de fin de saison au goût de bourgeon, il serait intéressant de relier les variations plus subtiles des profils d'acides aminés des autres échantillons aux autres observations obtenues dans les autres volets du présent projet, comme le profil d'arômes et la qualité gustative.



Remerciements

Nous désirons d'abord souligner la contribution financière du programme de développement des marchés des produits d'érable d'Agriculture Canada à ce projet et nous remercions les producteurs pour leur collaboration à l'échantillonnage de même que le personnel technique du Service des technologies alimentaires pour leur assiduité au travail.

TABEAU 1. Analyses d'acides aminés
Échantillons de sève
(nano-mole / g d'échantillon à 1 Brix).

	2303	2403	2503	2603	2703	2803	2903	3003	3103	0404	0504	0604	0704	0904	1004	1104	1204	1304	1404	1504	1604	
acide L-aspartique	0,058		0,083								0,041	0,215										
acide L-glutamique												0,253							0,050			
L-a-aminoacidi												0,249										
hydroxy-L-proline												0,274										
L-sérine												0,329										
L-asparagine												0,180										
glycine												0,333										
b-alanine												0,215										
L-sarcosine												0,311										
taurine												0,310										
L-histidine												0,335										
L-citrulline												0,305										
L-thréonine												0,365										
L-alanine												0,478										
L-carsonine												1,116										
L-arginine	0,325	0,033	0,103	0,054	0,004	1,836	3,490	0,964	0,538	0,161	0,188	0,164	0,107	0,164	0,164	0,661				0,227		
L-proline		0,095	0,687	0,407				1,241	1,260	0,842	0,349		0,585			1,412					0,431	
L-ansérine		4,236	4,869	13,255	0,337	85,565	31,058	114,718	46,767	52,667												
1-méthyl-L-histidine															0,757					2,610	1,217	
3-méthyl-L-histidine																			1,354	0,309	2,430	
L-a-amino-n-						15,444	48,762	8,798			0,315											
L-tyrosine	0,557	0,375	0,352	0,436	0,009	91,670	0,585	192,835	38,883	1,714			0,171	0,283	0,229	0,368			0,201			
L-valine												0,295										
cystathionine											1,646										6,887	
L-cystine	0,037	0,021							0,284													
d-hydroxy-lysine												0,357										
L-phénylalanine												0,444										
lysine	0,166		0,137									0,387										
a.a. total	1,143	4,760	6,231	14,152	0,350	194,510	31,643	359,840	56,463	2,690	7,600	1,436	2,848	3,815	2,838	16,469	7,043	10,006	10,006	4,305	5,831	

TABLEAU 2. Analyses d'acides aminés

Échantillons de concentrés d'osmose inversée.

(nano-mole / g d'échantillon à 1 Brix)

	2603	2703	2803	2803	3030	3103	0404	0504	0604	0704	0804	0904	1004	1104	1204	1304	1404	1504	1604
acide L-aspartique	0,0085												0,004				0,011		
acide L-glutamique																			
L-a-aminoacidi		0,0895	0,043	0,131	0,014	0,056	0,027	1,114	0,795	0,380	0,221								
hydroxy-L-proline		0,0510	0,027	0,039	0,012	0,075	0,044	0,683	0,254		0,088								
L-sérine																			
L-asparagine									0,488										
glycine																			
b-alanine		0,0090	0,005			0,008													
L-sarcosine																			
taurine																			
L-histidine																			
L-citrulline																			
L-thréonine																			
L-alanine																			
L-carsonine																			
L-arginine	0,0390	0,1290	0,019	0,035	0,031												0,103	0,168	
L-proline	0,0550																0,414	0,423	
L-ansérine																			
l-méthyl-L-histidine													0,161	0,277	0,776	0,573			0,434
3-méthyl-L-histidine	0,2050	0,8020	0,120	0,215	0,216								0,626	1,390	3,290	2,592	1,786	0,765	1,229
L-a-amino-n-								0,404											
L-tyrosine	0,0870	2,2760	0,093	0,150	0,137	1,068	2,133	6,185	3,177	2,697		1,544							0,333
L-valine					1,266		3,020	18,967			1,756	1,794							
cystathionine								5,906						0,381	0,945	0,589	0,453		
L-cystine	0,0180							0,441											
d-hydroxy-lysine			0,025			0,047		50,324											
L-phénylalanine																			
lysine		0,1090	0,013	0,028	0,022	0,116	0,061	5,393	0,279	0,075	0,022	0,026							
a.a. total	0,4125	3,4655	0,598	0,448	1,698	1,370	5,285	70,046	34,364	3,152	2,087	3,364	0,791	2,048	5,011	3,754	2,250	1,282	1,358

TABLEAU 3. Analyses d'acides aminés.

Échantillons de sirop d'érable.
(nano-mole / g d'échantillon à 1 Brix).

	2603	2703	2803	2903	3030	3103	0404	0504	0604	0704	0804	0904	1004	1104	1204	1304	1404	1504
acide L-aspartique	0,4565	0,2855			0,220		0,4460	0,9495	0,9185	0,7485	0,7765	0,426	0,4300	0,7130	0,6570	0,4755		
acide L-glutamique																1,4185		
L-a-aminoacide				2,3160												5,2915	6,3810	6,5785
hydroxy-L-proline																0,8140		
L-sérine																		
L-asparagine				1,6080		1,9395										0,5150	5,6530	6,9480
glycine																	1,1040	2,6535
b-alanine																		
L-sarcosine																		
taurine																		
L-histidine																		
L-citrulline																		
L-thréonine																		
L-alanine																		
L-carsonine																		
L-arginine									0,6320	0,7620	0,6420	0,540	0,4840	0,6295	0,7565		0,9285	1,0530
L-proline									0,7635	1,0400	1,0245		0,7795	0,6390				
L-ansérine													2,0840					
1-méthyl-L-histidine																		
3-méthyl-L-histidine	4,6500	3,7830		6,0810	3,713													
L-a-amino-n-	0,2760		0,217	0,2735		0,3075												
L-tyrosine	0,2610			0,2235		0,2490	1,4265	1,2760	2,3465	2,8840	2,2575	2,046	2,6530	2,6760	1,6240	0,9265		
L-valine															1,9900	2,1740		
cystathionine							3,5610	3,0680	12,4105	15,7540	12,2350	8,121	7,5680	20,2770	9,1445	7,0195		
L-cystine																		
d-hydroxy-lysine																		
L-phénylalanine																		
lysine																		
a.a. total	5,6435	4,069	0,217	10,502	3,933	2,496	5,434	5,295	17,071	21,189	16,936	11,133	13,999	24,935	14,172	18,6345	14,0665	17,233

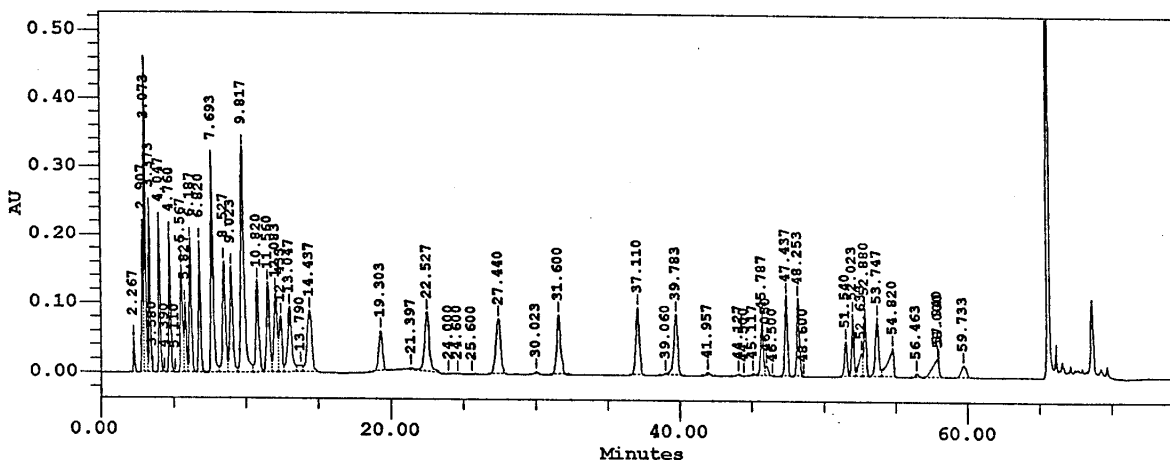


Bibliographie

- Alli I., Bourque, J., Metussin, R., Lang, R. et Yaylayan, V. (1990) Identification of pyrazines in maple syrup. *Journal of Agric. Food Chem.* 38(5), 1242- 1244.
- Ahtonen S., H. Kallio. (1989). Identification and seasonal variations of amino acids in birch sap used for syrup production. *Food Chemistry*, 33, 125-132.
- Bidlingmeyer B.A., S.A. Cohen, T.L. Tarvin, B. Frost (1987). A new, rapid, high-sensitivity analysis of amino acids in food type samples. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 70(2), 241-247.
- Bodwell C.E., S.H. Lipton. (1978). Amino acids. IN *Encyclopedia of food science*. M.S. Peterson, A.H. Johnson, editors, Avi Publishing CO. inc., Westport, Connecticut.
- Bois, E. et Nadeau A. (1938) Contribution à l'étude d'acer saccharum. *Canadian Journal of Research*, B16, pp.114- 120 .
- Danehy J.P. (1986) Maillard reactions ; non-enzymatic browning in food systems with special reference to the development of flavor. *Advances in food research*, 30, 77-137.
- 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 développement agro-alimentaire.
- Gilbert J., M.J. Shepherd, M.A. Wallwork and R.G. Harris (1981). Determination of the geographical origin of honeys by multivariate analysis of gas chromatographic data on their free amino acid content. *Journal of Apicultural Research*, 20(2), 125-135..
- Morselli, M.F., Whalen M.L. (1986). Amino acids increase in xylem sap of acer saccharum prior to bud break. *Am. Journal of Botany*, 73, 723, (abstr. 329).
- Kuninaka A. (1981). Taste and flavor enhancers. IN *Flavor Research* (R. Flats and R. Teranishi, editors) p.305, Marcel Dekker, New York.
- Underwood J.C. (1963) Quick test for "buddy" flavor in maple sirup. Agricultural research service, U.S. department of Agriculture. ARS 73-42.
- Waseem M., Phipps J., Carbonneau R. and Simmonds J. (1991). Plant growth substances in sugar maple (acer saccharum marsh) spring sap. Identification of cytokinins, abscisic acid and indolic compound. *J. Plant Physiol.*, 138, 489-493.
- Weenen H., S.B. Tjan (1992). Analysis, Structure, and Reactivity of 3-Deoxyglucosone. In *Flavors Precursors. Thermal and enzymatic conversions*. Chap. 17. R. Teranishi, G.R. Takeoka, M. Güntert, editors. American Chemical Society, Washington DC.
- White J.A., R.J. Hart, J.C. Fry (1986). An evaluation of the Waters PicoTag system for the amino-acid analysis of food materials. *Journal of automatic chemistry*, 8(4), 170-177.
- Zumwalt R.W., Desgres J., K.C. Kuo, J.E. Paultz, (1987). Amino acid analysis by capillary gas chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 70(2), 253-262

M.A.P.A.Q.
 SERVICE DES TECHNOLOGIES ALIMENTAIRES
 3600 boul, CASAVANT O.
 St-HYACINTHE, J2S 8E3
 773-1105

Project Name	COOP_AA	Set Name	Deschenes_1992_2
Method Name	rapport_aa	SampleName	std10ul-b
Acq Meth Set	ac amines_cap	SampleType	Standard
Processing Method	ac amines_cap	Vial	17
Channel Name	490 Chl	Injection	1
Channel Descr.	UV	Volume	20.00
Date Acquired	07/13/93 09:17 PM	Dilution	1.000
Date Processed	07/15/93 02:17 PM	Scale Factor	1.000



RESULTATS

#	Nom	Rt (min)	Reponse	Type	Int	Hauteur (uv)	Aire (uv*sec)	Concentration
1	Ammonium chloride	2.27	7	Found	BV	53538	332439	25.000
2		2.91		Unknown	VV	209660	1732018	
3	L-ASPARTIC ACID	3.07	72	Found	VV	486482	3196363	25.000
4		3.37		Unknown	VV	252453	1845706	
5		4.05		Unknown	VV	224307	1809133	
6		4.76		Unknown	VV	205691	1758667	
7	O-PHOSPHOETHANOLA	5.57	36	Found	VV	156929	1606785	25.000
8	L-SERINE	5.83	22	Found	VV	103674	993413	25.000
9	L-ASPARAGINE	6.19	44	Found	VV	199592	1961945	25.000
10	GLYCINE	6.82	43	Found	VB	193417	1915216	25.000
11	b-ALANINE	7.69	82	Found	BV	313457	3636109	25.000
12	L-SARCOSINE	8.53	50	Found	VV	163047	2227220	25.000
13	TAURINE	9.02	48	Found	VV	156664	2142001	25.000
14	L-histidine	9.82	124	Found	VV	332124	5495451	25.000
15	g-amino-n-butyric	10.82	45	Found	VV	134905	1986319	25.000
16	L-CITRULLINE	11.56	43	Found	VV	132376	1906109	25.000
17	L-THREONINE	12.08	41	Found	VV	117572	1824576	25.000
18	L-ALANINE	12.43	24	Found	VV	82361	1075561	25.000
19	D,L-b-AMINO ISOBU	13.05	44	Found	VV	95288	1965671	25.000
20		13.79		Unknown	VV	10569	280068	
21	L-carnosine	14.44	47	Found	VB	89889	2094633	25.000
22	L-arginine	19.30	24	Found	BV	58460	1073387	25.000
23		21.40		Unknown	VV	4025	106989	
24	L-PROLINE	22.53	47	Found	VB	86443	2086264	25.000
25	L-a-AMINO-n-BUTYR	27.44	42	Found	BB	80010	1865722	25.000

RESULTATS

#	Nom	Rt (min)	Reponse	Type	Int	Hauteur (uV)	Aire (uV*sec)	Concentration
26		30.02		Unknown	BB	3796	71456	
27	e-AMINOCAPROIC AC	31.60	1688179	Found	BB	86603	1688179	38.000
28	L-TYROSINE	37.11	39	Found	BB	98231	1746612	25.000
29		39.06		Unknown	BV	3055	47676	
30	L-VALINE	39.78	38	Found	VB	88903	1693798	25.000
31	L-METHIONINE	41.96	2	Found	BB	5070	102401	25.000
32		44.13		Unknown	BV	3094	63080	
33		45.12		Unknown	VV	4022	84035	
34	reactif1	45.79		Found	VV	76804	1046081	
35	L-CYSTINE	46.05	5	Found	VB	14799	232946	25.000
36		47.44		Unknown	BV	119146	1423028	
37	L-ISOLEUCINE	48.25	31	Found	VB	115494	1365273	25.000
38		51.54		Unknown	BV	51087	673277	
39	d-hydroxylysine2	52.02	24	Found	VV	92093	1048570	25.000
40		52.63		Unknown	VV	34023	681214	
41	L-PHENYLALANINE	52.88	25	Found	VV	100418	1091249	25.000
42	Tryptophanne	53.75	32	Found	VV	86499	1427780	25.000
43	Ornithine	54.82	27	Found	VB	41725	1215325	25.000
44		56.46		Unknown	BV	5740	115568	
45		57.94		Unknown	VV	27407	921514	
46		59.73		Unknown	VB	17989	503881	

Echantillons	sève 8avr92a	sève 8avr93b	sève 8avr93c	sève 8avr93 moyenne	sève 10avr93a	sève 10avr93b	sève 10avr93c	sève 10avr93 moyenne
Acides aminés								
O-PHOSPHO-L-SÉRINE								
Acide L-ASPARTIQUE	2.24	2.66	2.38	2.49				
Acide L-GLUTAMIQUE	déecté	déecté	0.61	0.61				
Acide L- α -AMINOADIPIQUE								
HYDROXY-L-PROLINE								
O-PHOSPHOCETANOLAMINE								
L-SÉRINE								
L-ASPARAGINE								
GLYCINE								
β -ALANINE								
L-SARCOSINE								
TAURINE								
L-histidine								
acide γ -amino-n-butrique								
L-CITRULLINE								
L-THREONINE	3.77	déecté	2.54	3.16				
L-ALANINE								
acide D,L- β -AMINO BUTYRIQUE								
L-carnosine	déecté	déecté	0.96	0.96				
L-arginine	110.72	84.46	77.58	90.92	86.63	80.43	75.70	83.53
L-PROLINE								
acide L- α -AMINO-n-BUTYRIQUE	11.28	11.23	11.91	11.47	11.61	9.78	9.73	10.70
acide ϵ -AMINOCAPROÏC								
L-TYROSINE								
L-VALINE								
L-METHIONINE	déecté	53.00	51.97	52.49	44.18	36.46	35.64	40.32
CYSTATHIONINE								
L-CYSTINE								
L-ISOLEUCINE								
L-LEUCINE								
d-hydroxylysine 1								
d-hydroxylysine 2								
L-PHENYLALANINE								
Tryptophane								
Ornithine								
Lysine								

N.B. NanoMol dans 40ul, *25 donc par ml, et divisé par le brix pour ramener les résultats à un brix de 1% et *2 pour un brix de 2%.

Echantillons	sève 15avr93a	sève 15avr93b	sève 15avr93c	sève 15avr93 moyenne	sève 16avr93a	sève 16avr93b	sève 16avr93c	sève 16avr93 moyenne
Acides aminés								
O-PHOSPHO-L-SÉRINE								
Acide L- ASPARTIQUE	déecté	2.76	1.61	2.19	2.26	2.74	2.46	2.49
Acide L- GLUTAMIQUE	0.57	1.27	1.10	0.98	0.60	1.41	déecté	
Acide L- α -AMINODIPIQUE								0.00
HYDROXY-L-PROLINE	déecté	1.44	1.53	1.49	0.50	1.79	déecté	1.15
O-PHOSPHOETHANOLAMINE								
L-SÉRINE								
L-ASPARAGINE								
GLYCINE								
D-ALANINE								
L-SARCOSINE								
TAURINE								
L-histidine								
acide γ -amino- n -butyrique								
L-CITRULLINE								
L-THREONINE	1.03	déecté	2.47	1.75				
L-ALANINE								
acide D,L- β -AMINO BUTYRIQUE								
L-carnosine	déecté	29.56	9.08	19.32				
L-arginine	66.37	112.33	115.73	98.14	166.36	147.88	202.55	172.26
L-PROLINE								
acide L- α -AMINO- n -BUTYRIQUE	12.13	47.95	47.13	35.74	31.27	74.47	29.56	30.42
acide ϵ -AMINOCAPROIC								
L-TYROSINE								
L-VALINE								
L-METHIONINE	35.19	71.92	101.13	69.41	69.90	105.21	58.65	64.28
CYSTATHIONINE	déecté	déecté	déecté	déecté	249.05	333.59	49.55	291.32
L-CYSTINE								
L-ISOLEUCINE								
L-LEUCINE								
d-hydroxylysine 1								
d-hydroxylysine 2								
L-PHENYLALANINE								
Tryptophane								
Ornithine								
Lysine								

Echantillon	sève 17avr93a	sève 17avr93b	sève 17avr93c	sève 17avr93 moyenne	sève 19avr93a	sève 19avr93b	sève 19avr93c	sève 19avr93 moyenne
Acides aminés								
O-PHOSPHO-L-SERINE								
Acide L-ASPARTIQUE								
Acide L-GLUTAMIQUE								
Acide L- α -AMINOCAPROIQUE								
HYDROXY-L-PROLINE								
O-PHOSPHOETHANOLAMINE	0.82	défecté	0.82	0.82	1.12	0.96	défecté	1.04
L-SERINE								
L-ASPARAGINE								
GLYCINE								
β -ALANINE								
L-SARCOSINE								
TAURINE								
L-histidine								
acide γ -amino-n-butérique					1.51	1.38	1.40	1.43
L-CITRULLINE								
L-THREONINE					défecté	1.38	3.10	2.24
L-ALANINE					défecté	défecté	1.01	1.01
acide D,L- β -AMINO BUTYRIQUE								
L-carnosine					5.00	4.01	4.30	4.44
L-arginine					137.11	159.87	159.17	152.05
L-PROLINE								
acide L- α -AMINO-n-BUTYRIQUE	29.27	27.20	30.49	28.99	23.73	22.14	21.71	22.53
acide ϵ -AMINOCAPROIC								
L-TYROSINE	1.92	1.79	1.86	1.86	2.58	3.34	3.14	3.02
L-VALINE								
L-METHIONINE	66.42	80.14	81.38	75.98	53.64	75.65	53.59	59.62
CYSTATHIONINE								
L-CYSTINE								
L-ISOLEUCINE								
L-LEUCINE								
d-hydroxylysine 1								
d-hydroxylysine 2					défecté	0.98	0.92	0.95
L-PHENYLALANINE								
Tryptophane								
Ornithine								
Lysine								

Echantillon	sève 24avr93a	sève 24avr93b	sève 24avr93c	sève 24avr93 moyenne	sève 26avr93	sève 27avr93a	sève 27avr93b	sève 27avr93c	sève 27avr93 moyenne
Acides aminés									
O-PHOSPHO-L-SERINE									
Acide L-ASPARTIQUE	1.46	1.37	1.32	1.38		3.70	2.60	3.03	3.11
Acide L-GLUTAMIQUE	2.22	1.76	1.86	1.95		5.93	2.95	4.34	4.41
Acide L- α -AMINODIPIQUE									
HYDROXY-L-PROLINE									
O-PHOSPHOETHANOLAMINE	déteçté	déteçté	1.08	1.08		7.04	6.27	déteçté	6.66
L-SERINE									
L-ASPARAGINE									
GLYCINE									
β -ALANINE									
L-SARCOSINE									
TAURINE									
L-histidine									
acide γ -amino-n-butyrrique	déteçté	3.22	2.90	3.06					
L-CITRULLINE						8.45	3.81	6.71	6.32
L-THREONINE	déteçté	1.81	2.41	2.11		24.73	12.67	17.54	18.31
L-ALANINE									
acide D,L- β -AMINO BUTYRIQUE					28.85				
L-carnosine	54.58	55.72	60.43	56.91	57.85	déteçté	11.13	15.13	13.13
L-arginine					74.83	96.33	101.58	95.71	97.87
L-PROLINE									
acide L- α -AMINO-n-BUTYRIQUE					17.14	126.33	57.83	90.28	91.48
acide ϵ -AMINOCAPROIC									
L-TYROSINE									
L-VALINE									
L-AMINOISOBUTYRIQUE									
L-METHIONINE						déteçté	100.54	103.74	102.14
CYSTATHIONINE									
L-CYSTINE									
L-ISOLEUCINE									
L-LEUCINE									
d-hydroxylysine 1									
d-hydroxylysine 2									
L-PHENYLALANINE									
Tryptophanne									
Ornithine									
Lysine									