

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MATIÈRE AROMATIQUE DES PRODUITS DE L'ÉRABLE⁽¹⁾

INTRODUCTION

La fabrication du sucre d'érable remonte à une époque antérieure à l'arrivée des blancs en Amérique. Le procédé de fabrication employé par les Sauvages fut quelque peu amélioré par les Français ; il est cependant resté le même dans ses grandes lignes : on a seulement perfectionné les appareils de fabrication.

D'après Jean-François Gaultier (2), la sève de deux espèces d'érables servait à la fabrication du sucre avant 1755 : l'*érable blanc* ou érable mâle, et l'*érable plane* (par corruption, plaine) ou érable femelle. " Ces deux érables, dit-il, sont les seuls qui donnent une eau claire comme de l'eau de roche, avec laquelle on fait un sucre gras et roux, d'un goût agréable et qui répand une odeur gracieuse, quand il est fait sans fraude."

Aujourd'hui l'on récolte la sève de trois espèces d'érables qui croissent dans l'est du Canada et dans quelques états situés au nord-est des États-Unis :

1 — *L'érable à sucre*, *Acer saccharum* (érable dur, piqué, moiré, ondulé).

2 — *L'érable argenté*, *Acer saccharinum* (érable blanc, plaine blanche).

3 — *La plaine rouge*, *Acer rubrum* (érable rouge).

C'est l'érable à sucre (*Acer Saccharum*) qui fournit au printemps la plus grande partie de la sève servant à la

(1) Nous publions l'introduction et le premier chapitre d'une thèse de doctorat actuellement sous presse, présentée à la Faculté des arts de l'Université Laval par M. Arthur Labrie. Le jury a accordé à l'auteur le titre de docteur ès sciences avec distinction. N. D. L. R.

(2) *Bulletin des Recherches Historiques*, 37, 130 (1931).

production du sucre d'érable. Il laisse couler de l'entaille une sève limpide, contenant en moyenne 3% de sucrose. En certaines circonstances, surtout après un été sans pluie et ensoleillé, sa sève contient jusqu'à 6% de sucre (1932). Cette sève, concentrée par évaporation à grande surface, donne du sirop d'une saveur particulière, qui, par concentration ultérieure, fournit le sucre.

Dans la vie économique de la province de Québec, l'importance de l'industrie sucrière est mise en évidence par la statistique suivante qui met en regard la production du sucre d'érable pour les provinces de Québec, d'Ontario, et le Canada tout entier (1).

La production de l'industrie du sucre d'érable représente en moyenne annuellement 0.3% du revenu brut de l'agriculture pour le Canada, et 1.25% du revenu brut de l'agriculture pour la province de Québec. Le revenu brut de l'agriculture pour le Canada (moyenne des années 1927-31) est estimé à \$1,4 0,710 000.00 et celui de la province de Québec à \$269,048,000.00.

La valeur moyenne annuelle de la production du sucre d'érable (années 1927-31) est estimée à \$5,085,000.00 pour le Canada, et à \$3,381,300.00 pour la province de Québec.

La province de Québec est à la tête des provinces du Canada dans le domaine des produits de l'érable ; la valeur de ses exportations représente plus que le tiers de la valeur totale de la production annuelle; elle doit alors mettre sur le marché des produits de la plus haute qualité.

Pendant l'évaporation de la sève, l'on constate qu'il se dégage de la bouilloire un arôme agréable, dont une partie notable est entraînée par la vapeur d'eau. C'est cet arôme qui donne aux produits de l'érable leur saveur particulière et leur odeur caractéristique, et qui nous permet de les différencier de tous les sirops ou sucres d'autres provenances. L'on sait depuis longtemps que la qualité des produits de l'érable dépend en grande partie de cet arôme; l'on sait aussi avec quel soin minutieux il faut procéder pendant la fabrication du sirop pour obtenir un produit de goût fin et d'arôme délicat, mais l'on a bien peu de données scientifiques sur ce sujet.

(1) Bureau des Statistiques agricoles, province de Québec.

Une des premières publications intéressantes faites sur la fabrication du sirop d'érable remonte à l'année 1755. Elle est due au Docteur Jean-François Gaultier, membre correspondant de l'Académie Royale des Sciences, qui la publia dans les *Mémoires de mathématique et de physique présentés à l'Académie Royale des Sciences par divers savants*. (Tome 11, p. 378, 1755.) Ce travail, qui a été mis à jour par M. P.-G. Roy(1), présente de façon originale les résultats des premières recherches systématiques effectuées sur la fabrication du sirop d'érable. Depuis ce temps, plusieurs travaux ne concernant que le côté analytique du sujet ont été publiés et résumés par A. Hugh Bryan (2) en 1916. D'autres savants, tels que H. A. Edson, C. H. Jones et C. W. Carpenter, s'occupèrent en particulier de recherches sur les micro-organismes de la sève d'érable (3). Plus récemment, J. F. Snell publiait une série de travaux sur "l'analyse des produits de l'érable" (4). Le Gouvernement fédéral fit aussi quelques publications sur la technique et l'analyse des produits de l'érable (5). Enfin, le Gouvernement de la province de Québec publia en 1927, par l'entremise de Monsieur C. Vaillancourt, un bulletin sur la fabrication des produits de l'érable (6).

Ce n'est qu'en ces derniers temps que l'on a osé s'attaquer à l'arome de l'érable, et c'est à E. K. Nelson (7) et J. F. Snell (8) que nous devons ces travaux.

Bien que l'on ait acquis par l'expérience de plusieurs générations beaucoup de connaissances sur la technique de la fabrication et les moyens de conservation des produits de l'érable, une étude plus précise d'une substance si précieuse, manipulée depuis des siècles de façon exclusivement empirique, s'imposait depuis longtemps.

Notre modeste travail veut être une contribution à cette étude. Il fera progresser un peu, nous l'espérons, nos connaissances scientifiques sur les matières aromatiques na-

(1) *Le Bulletin des Recherches Historiques*, Québec, 37, 130 (1931).

(2) Bulletin 134, U. S. Department of Agriculture, Washington. *Maple-Sap Sirup* (1911).

(3) Bulletin 167, University of Vermont, Experiment Station. *Micro-organisms of Maple Sap* (1912).

(4) J.-F. Snell, *Ind. Eng. Chem.* (analyt. édition) 1, 8-12 (1929).

(5) Bulletins no 140, 228 et 325.

(6) Bulletin 72, Ministère de l'Agriculture, P. Q. (Érablières).

(7) E. K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 50, 2006 (1928).

(8) J. F. Snell, National Research Council, Report of the President, 1928-29, p. 56.

turelles, et aidera, d'une manière indirecte, au développement industriel d'un produit qui occupe une si large place dans notre économie nationale.

CHAPITRE I

RECHERCHES DE LA SUBSTANCE AROMATIQUE DANS LES PRODUITS DE L'ÉRABLE

PARTIE THÉORIQUE

Dans son travail intitulé *the Flavor of Maple Sirup*, Nelson (1) montre qu'il isola par des extractions à l'éther sur 38 litres de sirop, et par purification subséquente au moyen du composé bisulfite, 127 mgr seulement d'une substance dont une partie était soluble dans l'éther de pétrole, et l'autre, cristalline, fondait entre 74-76°, en dégageant un arôme voisin de celui de la vanilline. A la fin de ce travail il conclut : " Investigation of the flavor of maple sirup showed that it depends to a great extent on an unstable substance which is associated with a crystalline aldehyde melting at 74-76° and similar in order and properties to vanillin. Maple sirup may contain minute quantities of other aldehydic substances which influence the flavor."

Snell dit que le principe aromatique de l'érable est identique ou semblable à la vanilline, par suite de l'odeur et des propriétés des extraits (2).

Nous sommes donc, au dire des deux auteurs, en présence d'une substance aromatique très instable. Celle-ci peut être soit un composé chimique bien défini, soit un mélange de constituants qui fournissent ensemble cet arôme. Dans l'intention d'obtenir des notions plus précises sur ce sujet, nous avons d'abord soumis les produits de l'érable à des extractions systématiques. Après avoir étudié la plupart des solvants organiques, nous avons fixé notre choix sur l'éther, qui donne relativement les produits les plus uniformes. Il a toutefois le désavantage de ne pas extraire tout l'arôme, car les sirops restent encore aromatiques et colorés, même après des extractions répétées. Le meilleur solvant spécifique serait sans doute l'alcool, mais la présence du sucre amène

(1) E. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 50, 2006 (1928).

(2) J. F. Snell, l. c.

trop de difficultés dans les opérations ultérieures, pour qu'on puisse se servir de ce solvant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A 18 litres de sirop d'érable à 30% de sucre, nous avons ajouté de l'émulsine extraite d'amandes amères (1), et, comme préservatif, une solution de fluorure de sodium formant 1% dans le mélange. Le tout est demeuré pendant 14 jours à une température variant entre 25-35°. Nous avons ensuite extrait ce sirop deux fois avec 200 et 100 cc. d'éther par litre. L'excès du solvant distillé dans le vide, nous avons obtenu un résidu amorphe, brun et résineux, d'arome d'érable très prononcé. En traitant cette substance par l'éther de pétrole, nous en avons vu une partie se dissoudre, et le résidu, repris par l'acétate d'éthyle, n'a démontré aucune tendance à la cristallisation. La partie soluble dans l'éther de pétrole a déposé des aiguilles groupées en rosettes, très aromatiques. Après une autre cristallisation de l'éther de pétrole, il s'est formé un peu de résine, qui, absorbée par une plaque poreuse, a laissé une substance solide blanche en très faible quantité. Recristallisée de l'éther de pétrole, elle semblait très pure et uniforme; elle avait l'apparence d'aiguilles blanches groupées en rosette. Très instable, elle devint collante après quelques heures seulement passées dans un dessiccateur à vide, s'est ramollie vers 60°, et donna, sans passer par un point de fusion déterminé, une résine jaune, qui ne s'est pas solidifiée après refroidissement.

Voici quelques réactions de coloration que produit cet extrait: l'acide sulfurique concentré le colore en brun chocolat, et il se fait un précipité de flocons blancs par addition d'eau. Le chlorure ferrique le colore en bleu verdâtre, l'aniline, en jaune pâle. Le réactif phloroglucine et acide chlorhydrique donne avec l'extrait une coloration rose clair. La benzidine en présence d'acide acétique donne une coloration jaune pâle.

L'on constate par ces réactions, ainsi que par la forme cristalline, que cet extrait contient de la vaniline, les réactions de coloration avec la phloroglucine, l'aniline, le chlorure ferrique et la benzidine étant identiques à celles que donne la vanilline. L'acide sulfurique concentré donne une coloration jaune avec la vanilline, tandis que l'extrait de l'érable tourne

(1) Bertrand et Thomas, *Chimie Biologique*, p. 308.

au brun, mais tous deux précipitent des flocons blancs par addition d'eau. Cette différence de coloration est probablement due à la présence d'une autre substance que nous étudierons plus loin.

Dans l'intention d'obtenir une substance plus uniforme, nous avons fait une autre extraction sur de la sève d'érable. Quatorze litres de sève fraîche ont été extraits à l'éther, et celui-ci, desséché sur du chlorure de calcium, a été distillé dans le vide. Le résidu a formé une huile jaune, contenant plusieurs cristaux en forme d'aiguilles. Par un lavage rapide avec l'éther de pétrole et par une recristallisation de l'éther ordinaire, il s'est déposé une substance blanche, cristallisée en aiguilles groupées en étoile, que nous avons identifiée comme étant de l'acide vanillique.

Il y a toujours à côté de cette substance cristalline une forte proportion d'une huile résineuse jaune, d'une odeur forte de vanilline, mais il nous a été impossible de la purifier pour isoler cette dernière.

Afin d'obtenir des produits de dédoublement plus simples de cet arôme, nous avons ajouté de l'émulsine à 9 litres de sève d'érable, et après deux semaines de repos nous avons extrait le tout à l'éther. Le résidu encore huileux sentait fortement le gaiacol. Nous avons déjà remarqué antérieurement la présence de gaiacol dans un résidu d'une extraction de la sève d'érable par du chloroforme. Nous pouvons donc conclure que la partie résineuse des extraits de sève et de sirop contient une substance complexe, donnant par hydrolyse du gaiacol; dans l'intention de connaître la quantité approximative de vanilline et de gaiacol contenue dans l'eau d'érable, nous avons procédé à leur dosage. Comme tous les deux sont des corps à fonction phénolique, nous avons employé la méthode de Folin et Denis (1), méthode de dosage colorimétrique très sensible des phénols.

Leur réactif (2) donne une coloration bleue avec les phénols, d'intensité proportionnelle à leur concentration.

(1) Woodman, *Food Analysis*, p. 393.

(2) Préparation : A 100 grs de tungstate de sodium, c. p., et 20 grs d'acide phosphomolybdique, on ajoute 100 grs d'acide phosphorique (85% H^3PO^4) et 700 cc. d'eau. On fait bouillir au réfrigérant pendant $1\frac{1}{2}$ -3 hrs. On refroidit, on filtre si nécessaire, et on porte à un litre avec de l'eau. Dosage : On ajoute 5 cc. du réactif à chaque solution (connue et inconnue), on rend à un volume déterminé, on agite, et on laisse reposer pendant 5 minutes. On ajoute une quantité égale d'une solution saturée de carbonate de soude, on laisse reposer pendant 10 minutes, on filtre rapidement, et on compare au colorimètre Dubosq.

Comme solution standard, nous nous sommes servi d'une solution de vanilline $\frac{1}{500,000}$. En procédant d'après la méthode donnée, 5cc. de la solution standard donnèrent une coloration égale à celle obtenue avec 20cc. d'eau d'érable. La concentration des phénols dans l'eau d'érable est donc de $\frac{1}{2,000,000}$ dosés comme vanilline.

En concentrant la sève à $\frac{1}{20}$ de son volume dans la fabrication du sirop (65% de matière sèche), on devra donc trouver approximativement 10 parties de phénols par million dans le sirop. Cependant la quantité de phénols présents dans le sirop varie entre 20 et 70 parties par million, selon la qualité et la couleur du sirop (1). On peut déduire qu'une quantité additionnelle de phénols libres se forme par hydrolyse durant la cuisson.

Comme nous étions en présence de phénols, et que nous avons constaté dans des extractions antérieures que la partie aromatique formait un sel insoluble dans l'éther, nous avons extrait un gallon de sirop authentique avec de l'éther, et nous avons agité la solution éthérée avec une solution aqueuse de 5% de soude. La dernière s'est colorée en brun, tandis que la solution éthérée s'est décolorée, et cela après une seule extraction à la soude. La partie aqueuse, neutralisée avec prudence par une solution de 5% d'acide chlorhydrique, tourne au jaune clair au point de neutralité. Extrait de nouveau à l'éther, le résidu, après évaporation du solvant, possède une odeur très voisine de la vanilline, sans être absolument identique.

Cette expérience fournit donc une autre preuve de la présence dans l'érable de quelques phénols du type de la vanilline qui sont ainsi transformés par la soude en phénolates inodores et plus colorés. Il en résulte, ce que l'expérience confirme d'ailleurs, qu'un sirop de pH inférieur à 7 est moins coloré et plus aromatique, tandis qu'un sirop de pH supérieur à 7 est fortement coloré en brun, et est pratiquement dépourvu d'arome.

(1) Communication personnelle des Docteurs Risi et Bois.

A titre de comparaison, nous avons soumis une solution diluée de caramel à une extraction analogue. Le pigment est insoluble dans l'éther, et l'agitation avec de la soude ne produit aucune coloration. Ceci prouve que le pigment brunâtre du sirop d'érable n'est pas dû essentiellement à la formation de caramel durant la cuisson, tel que préconisé par Balch (1), mais au contraire que la coloration dépend en majeure partie de la substance aromatique, qui est elle-même colorée.

CONCLUSION

1.— La substance aromatique du sirop et du sucre d'érable est un produit complexe, très instable, formé d'une partie solide et d'une partie liquide et résineuse.

2.— La partie solide est composée de vanilline et d'acide vanillique.

3.— La partie liquide, huileuse, fournit, après dédoublement, du gaiacol, ce qui explique les propriétés antiseptiques que l'on attribue généralement aux produits de l'érable.

4.— Les extraits de sève d'érable n'attestent pas la présence de l'arome caractéristique du sirop et du sucre : il se développe durant la cuisson. La sève contient de la vanilline, de l'acide vanillique et du gaiacol. La concentration de ces simples dérivés phénoliques dans l'eau d'érable est de 0.5 parties par million.

5.— La concentration des phénols dans le sirop est plus grande que dans la sève. Il doit donc s'en former durant la cuisson.

6.— La substance aromatique forme un sel alcalin inodore et fortement coloré en brun ; d'où il suit qu'un sirop peu coloré et aromatique doit être préparé à un pH inférieur à 7.

7.— La comparaison des propriétés de ce sel alcalin avec une solution de caramel, prouve que la coloration du sirop bien préparé dépend essentiellement de la substance aromatique, et seulement accidentellement du caramel.

Arthur LABRIE,
docteur ès sciences.

(1) R. T. Balch, *J. Ind. Eng. Chem.* 22, 255 (1930).