

## LE PARFUM DU SIROP D'ÉRABLE ET LA "RÉACTION DE MAILLARD"

Le sirop d'érable est un produit qui jouit d'une certaine faveur aux États-Unis, en particulier dans les États de la Nouvelle-Angleterre, ainsi qu'au Canada, où il est préparé.

Il ne semble pas inutile de rappeler que ce sirop est obtenu par la concentration de la sève d'une variété d'érable (*Acer saccharum* Marschal).

Au début du printemps, lorsque la température est encore basse, la sève brute qui monte est captée vers la base du tronc grâce à des perforations de dimensions calculées et recueillie dans des godets ou des seaux accrochés à l'arbre.

Telle quelle, la sève se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, inodore et pratiquement sans saveur. En fait, c'est une solution de saccharose (2 à 3 %) renfermant en outre de faibles quantités de sucres réducteurs, d'acide malique, de matières minérales et de protides solubles (acides aminés et polypeptides).

La concentration se fait généralement par ébullition rapide sous faible épaisseur jusqu'à ce que la teneur en sucres totaux atteigne 65 %. Au cours de cette ébullition il se forme une certaine quantité d'écume qui vient flotter à la surface et qu'il est bon d'enlever au fur et à mesure, de façon à ne pas gêner l'évaporation. Cette écume est formée par la coagulation des protéides.

En même temps, il se produit deux phénomènes intéressants pour la qualité du produit fini et probablement liés comme nous le verrons plus loin.

La solution bouillante, d'abord incolore, prend peu à peu une teinte jaune pâle qui s'accroît progressivement jusqu'au jaune-brun. Les sirops sont d'ailleurs classés en plusieurs qualités selon l'intensité de cette teinte qui doit rester assez faible. Dans le même temps il se développe un parfum peu intense, mais agréable et très caractéristique.

Ce parfum, variable selon les années, et la technique de concentration utilisée, appartient à la classe des odeurs dites « empyreumatiques » et semble apparenté à celui du caramel.

De nombreux chercheurs ont essayé de le concentrer ou de l'extraire pour l'utiliser à des fins diverses, mais les résultats furent médiocres car les rendements sont mauvais et la substance odorante très fragile.

Au sujet de la nature chimique de la substance odorante un travail de NELSON [1] mérite d'être signalé; c'est sans doute le seul de ce genre. Deux substances aldéhydiques ont été extraites avec beaucoup de peine d'une grande quantité de sirop. En voici les caractéristiques :

1° Substance aldéhydique et phénolique cristalline, F. 74-76°, soluble dans l'éther de pétrole, donnant une coloration bleue

avec le chlorure ferrique et d'odeur intense rappelant celle de la vanilline.

2° Substance aldéhydique sirupeuse, insoluble dans l'éther de pétrole, de couleur jaune orangé, donnant une coloration rouge virant au jaune-verdâtre avec le chlorure ferrique et d'odeur intense caractéristique du sirop d'érable; cette substance possède une grande tendance à l'autoxydation et à la polymérisation avec formation d'une résine brune et perte de l'odeur.

C'est donc la seconde substance décrite par Nelson qui possède l'odeur dominante, tandis que la première ne ferait qu'ajouter une note agréable. Les renseignements concernant cette seconde substance sont toutefois très limités. C'est un aldéhyde dont les propriétés pourraient vaguement rappeler celles du furfural; la coloration rouge obtenue en présence de chlorure ferrique est généralement considérée comme un indice de la présence du groupement  $\text{-CO-C-OH}$  dans la molécule.

On sait d'autre part que le parfum du sirop d'érable est imité de façon plus ou moins heureuse. BARNES et KAUFMAN [2] signalent qu'en étudiant la réaction des acides aminés et des sucres, aussi nommée « réaction de Maillard », il fut trouvé possible de préparer une imitation supérieure à ce qui était connu auparavant. Ces auteurs précisent que les meilleurs résultats sont obtenus par fusion de l'acide alpha-amino butyrique et du glucose. Les produits de cette préparation sont vendus dans le commerce sous le nom générique de « Mapléine » suivi d'un numéro; leur couleur varie du blanc grisâtre au brun plus ou moins foncé.

La préparation de « Mapléine » n'était nullement le but des chercheurs; ils étudiaient la réaction de Maillard en raison de ses attaches possibles avec la formation des matières humiques et avec le brunissement non-enzymatique de certains produits alimentaires en conserve, sans parler de l'intérêt purement théorique de cette réaction.

ENDERS [3] a publié une excellente revue critique des travaux concernant la formation des mélanoidines (c'est le nom donné par Maillard aux pigments bruns). L'apparition de ces pigments est précédée selon certains auteurs par la formation de dérivés du furfural; d'autres pensent plutôt qu'elle est consécutive à la formation de composés alpha-dicétoniques tels que le méthylglyoxal, ou de substances voisines de la réductone de von Euler. Il est à noter que ces dernières substances possèdent la structure  $\text{-CO-C-OH}$ , au moins dans leur forme énolique.

THOMPSON, KOCHER et FRITSCHÉ [6] ont noté qu'une odeur agréable accompagne la réaction de quelques protéines:

complexes avec certains diénols, phénols ou furfurals, ou avec la pectine hydrolysée, en présence de cuivre. Le pigment brun formé est fluorescent et contient du cuivre.

Enfin, au cours d'un travail sur la même question [4], nous avons remarqué que l'acide dihydroxymaléique, qui possède lui aussi le groupement mentionné, conduit à la formation de pigments bruns analogues aux mélanoidines avec une grande facilité en présence d'acides aminés ou d'amines et d'oxygène.

Mais l'observation la plus curieuse fut que de l'acide dihydroxymaléique abandonné pendant plusieurs mois en tubes mal bouchés prit peu à peu une odeur prononcée de sirop d'érable, ou plus exactement de « Mapléine », en même temps que sa teinte, blanche à l'origine, s'assombrissait en gris-jaunâtre. Le plus ancien des tubes eut son contenu qui tomba en déliquescence en prenant une teinte jaune-brun; son odeur était particulièrement intense.

L'acide dihydroxymaléique avait été préparé par la méthode de FENTON [5] et contenait 1,8 % de fer comme impureté.

Cette étude n'a malheureusement pas pu être poursuivie. Il serait cependant intéressant qu'elle fut reprise en raison de la lumière qu'elle pourrait faire sur divers phénomènes restés jusqu'ici inexplicables.

André PATRON,  
Ing. ICP, Ph. D. (Mass. Univ.), I.F.A.C.

#### AUTEURS CITÉS

- [1] E. K. NELSON. — The flavor of maple sirup., *J. amer. Chem. Soc.*, **50**, 2009-12, 1928.
- [2] H. M. BARNES et C. W. KAUFMAN. — Industrial aspects of the browning reactions, *Ind. engng. Chem.*, **39**, 1167-70, 1947.  
Voir aussi: *American Chem. Soc. Meeting, Chicago, Septembre 1946*
- [3] C. ENDERS. — Zur Kenntnis der Melanoidine, *Kolloid Ztsch.*, **85**, 74-87, 1938.
- [4] A. PATRON. — Studies of the mechanisms involved in food darkening, *Thèse de Doctorat, Massachusetts Univ.*, 1949.
- [5] H. J. H. FENTON. — Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc., London*, **73**, 71-81, 1894.
- [6] J. B. THOMPSON, R. B. KOCHER et H. W. FRITSCHÉ. — A browning reaction involving copperproteins, *Arch. Biochem.*, **18**, 41-9, 1948

## Avance de la floraison des Ananas au moyen d'Acide Naphthalène Acétique<sup>(1)</sup>

La production des ananas a pris une grande ampleur à Porto-Rico avec plus d'un million de caisses pour la récolte de cette année. Plus de 80 % de la récolte a été mise en conserve par l'industrie locale et le reste expédié comme fruits frais à des prix un peu plus élevés.

Il est particulièrement intéressant de noter que c'est à un accident qu'on doit le développement des pulvérisations d'hormones, lesquelles ont joué un rôle considérable dans la précocité et l'augmentation de la récolte.

L'histoire raconte qu'un fermier remarqua que certains ananas, dans un champ exposé chaque année aux fumées produites par le brûlage de champs de

canne à sucre voisins, mûrissaient toujours plus tôt que ceux des autres champs. Des chimistes trouvèrent que la fumée contenait de l'éthylène; ils se mirent donc à asperger les plants avec de l'éthylène et essayèrent plus tard l'acétylène. Comme ces produits sont explosifs ils essayèrent finalement un dérivé du naphthalène.

Ce dernier, l'acide naphthalène acétique (alpha), est meilleur marché et moins dangereux; il n'en faut qu'une concentration de 0,005 % pour accélérer efficacement la floraison.

Les ananas de 1.200 ha ont été récoltés cette année et ont rapporté, aux planteurs seulement, après leur vente sur les marchés américains, plus de 2 millions de dollars. La valeur de la récolte, pour un hectare, est d'environ 1.500 dollars alors que celle de la canne à sucre, pour la même surface, n'est

que de 625 dollars. Même avec ces nouvelles pulvérisations, cependant, il faut à l'ananas 14 à 18 mois pour mûrir, et il lui faut une culture soignée. Cette industrie travaille plus, dans l'année, que celle du sucre puisque la plantation se fait de Juin à Février et que la récolte est très échelonnée.

La culture de l'ananas Red Spanish fut introduite dans l'île peu de temps après l'occupation américaine il y a 50 ans. Il y a 18 ans un planteur introduisit quelques plants hawaïens mais ils ne prospérèrent pas. En 1945 quelques-uns des plants hawaïens survivants furent introduits dans l'île de Vieques, de la côte Est de Porto-Rico. Grâce à une culture extrêmement soignée il y en a maintenant 40 ha plantés et on espère en avoir 1.200 ha.

Traduit et adapté par J. LEMAISTRE.

(1) Puerto-Rican pineapples take to « hormones ». *Food Industries*, Novembre 1948, p. 112. Anonyme.