



Étude de l'impact des classes de sirop d'érable sur leurs propriétés physicochimiques pendant l'entreposage et leur comportement à l'ébullition et au refroidissement

Mémoire

Mélanie Lacroix

Maîtrise en sciences des aliments - avec mémoire

Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

© Mélanie Lacroix, 2023

**Étude de l'impact des classes de sirop d'érable sur
leurs propriétés physicochimiques pendant
l'entreposage et leur comportement à l'ébullition et au
refroidissement**

Mémoire

Mélanie Lacroix

Sous la direction de :

Sylvie Turgeon, directrice de recherche

Véronique Perreault, codirectrice de recherche

Résumé

Les produits de l'érable sont fabriqués généralement par ébullition, refroidissement, puis agitation du sirop d'érable « Canada catégorie A ». Les cristaux de sucrose formés donnent la texture au produit. En confiserie, la courbe d'élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE) en fonction des solides solubles permet d'arrêter l'ébullition au niveau approprié de concentration pour le produit visé, alors que la courbe de la température de transition vitreuse selon la teneur en solides solubles permet de recommander des paramètres de refroidissement. Les outils actuels se basent principalement sur des solutions aqueuses de sucrose, mais la présence d'autres composés les influencent.

Le sirop d'érable est une solution aqueuse, surtout de sucrose, mais aussi de sucre inverti, de polyphénols et de composés azotés. Leur teneur varie selon la couleur du sirop d'érable, représentée par sa classe : « Doré », « Ambré », « Foncé » ou « Très foncé ». Les caractéristiques physicochimiques pourraient changer au cours de leur entreposage.

Au cours de ce projet, les effets de la durée d'entreposage sur une année et de la classe de sirop sur leurs caractéristiques physicochimiques ont été étudiés. Les teneurs en polyphénols, sucre inverti et composés azotés tendaient à être plus élevées dans les sirops plus foncés, contrairement à la concentration en sucrose qui diminuait légèrement. Au cours de l'entreposage, la teneur en sucrose augmentait, alors que les concentrations en polyphénols et le pH diminuaient.

Pour mieux comprendre l'effet des classes de sirop pendant leur transformation, leur comportement a été étudié pendant l'ébullition et le refroidissement. La courbe de la température de transition vitreuse était commune à tous les sirops, tandis que celles de l'EPE variaient selon leur classe. Ces connaissances appuieront une meilleure compréhension de la cristallisation du sucrose dans un contexte de transformation du sirop d'érable.

Abstract

Maple products are generally made from “Canada grade A” maple syrup by boiling, cooling, and then stirring. Crystallization gives the characteristic texture to maple products. In confectionery, the Boiling point elevation (BPE) depending on total soluble solids curve is used to stop boiling at the appropriate concentration level for the intended product, while the curve of glass transition temperature depending on total soluble solids is used to recommend cooling parameters. Current tools are mainly based on aqueous solutions of sucrose, but the addition of other compounds influences them.

Maple syrup is an aqueous solution, mainly composed of sucrose, but also of invert sugar, total phenolic content and nitrogenous compounds. Their content changes according to the color of the maple syrup, represented by its class: " Golden ", " Amber ", " Dark " or " Very dark ". Their physicochemical characteristics could change during storage.

During this project, the effects of storage time over a year and syrup class on their physicochemical characteristics were studied. Polyphenols, invert sugar and nitrogen compounds tended to be higher in darker syrups, while the sucrose concentration decreased slightly. During storage, sucrose content increased, while polyphenol concentrations and pH decreased.

To better understand the effect of the syrup classes during processing, their behavior during boiling and cooling was studied. The glass transition temperature curve was common to all syrups, while the BPE curves varied according to their class. This knowledge will be used to better understand sucrose crystallization in a maple syrup processing context.

Table des matières

Résumé	ii
Abstract.....	iii
Table des matières	iv
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux	vii
Liste des équations.....	viii
Liste des abréviations, sigles, acronymes	ix
Remerciements.....	ii
Avant-propos	iv
Introduction	1
Chapitre 1 – Revue de littérature	3
1.1. Fabrication du sirop d'érable	3
1.2. Définition légale du sirop d'érable et des produits de l'érable	4
1.3. Caractéristiques physicochimiques du sirop d'érable.....	5
1.3.1. Eau et solides totaux	6
1.3.2. Sucres	7
1.3.3. Composés azotés.....	7
1.3.4. Polyphénols	8
1.3.5. Couleur du sirop d'érable et évolution de la composition de l'eau d'érable.....	8
1.3.6. pH.....	9
1.3.7. Propriétés rhéologiques.....	10
1.4. Fabrication des produits de l'érable.....	11
1.5. Diagramme de phases	11
1.5.1. Courbe de la température d'ébullition.....	12
1.5.2. Courbe de la température de transition vitreuse.....	13
1.5.3. Fabrication de produits de confiserie selon le diagramme de phases	13
1.5.4. Processus de cristallisation	14
1.5.5. Influence de la composition de la solution sur le diagramme de phases et la cristallisation...	15
1.6. Contexte de recherche	16
1.6.1. Problématique	16
1.6.2. Hypothèse de recherche.....	17
1.6.3. Objectifs.....	17
Chapitre 2 – Study of maple syrup physicochemical characteristics during storage.....	18
2.1. Résumé	18
2.2. Abstract	18
2.3. Introduction.....	19
2.4. Materials and Methods.....	20
2.4.1. Chemicals and Reagents.....	20
2.4.2. Samples preparation.....	21

2.4.3.	Transmittance and Brix.....	21
2.4.4.	Sucrose, Glucose and Fructose	21
2.4.5.	Total nitrogen.....	22
2.4.6.	Total phenolic compounds.....	22
2.4.7.	pH.....	22
2.4.8.	Shear flow properties.....	22
2.4.9.	Statistical analysis.	23
2.5.	Results and Discussion	23
2.5.1.	Shear flow properties.....	23
2.5.2.	Sugar contents	24
2.5.3.	pH.....	26
2.5.4.	Total phenolic compounds.....	26
2.5.5.	Total nitrogen.....	28
2.6.	Conclusion.....	28
Chapitre 3 – Étude de l’effet des classes de sirop d’érable sur l’élévation de la température d’ébullition et la température de transition vitreuse dans des conditions associées à sa transformation en produits d’érable ... 29		
3.1.	Résumé	29
3.2.	Introduction.....	30
3.3.	Matériel et méthodes.....	31
3.3.1.	Échantillons	31
3.3.2.	Analyses physicochimiques sur le sirop d’érable avant ébullition.....	32
3.3.3.	Mesure de la température d’ébullition du sirop	32
3.3.4.	Transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	33
3.3.5.	Solides solubles.....	34
3.3.6.	Analyses statistiques	34
3.4.	Résultats et discussion.....	34
3.4.1.	Élévation du point d’ébullition de l’eau (EPE)	34
3.4.2.	Transition vitreuse	39
3.5.	Conclusion.....	40
Conclusion		41
Bibliographie		44
Annexe A – Méthodes d’analyses physicochimiques du sirop d’érable selon la littérature.....		50
Annexe B – Exemple de transition vitreuse mesurée avec un calorimètre différentiel à balayage		51
Annexe C – Classification des sirops d’érable avant 2015		52

Liste des figures

Figure 1.1 – Procédé de fabrication du sirop d'érable	3
Figure 1.2 – Catégories et classes du sirop d'érable depuis 2015	4
Figure 1.3 – Fabrication des produits de l'érable	11
Figure 1.4 – Diagramme de phases du sucrose identifiant les principales étapes du procédé fabrication des produits de confiserie.....	12
Figure 2.1 – Previous and actual maple syrup classification criteria.....	21
Figure 2.2 – Total phenolic content during of Canada grade A maple syrup storage.	27
Figure 3.1 – Montage Dean-Stark pour contrôler la température d'ébullition du sirop.....	33
Figure 3.2 – Élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE) du standard de sucrose.....	35
Figure 3.3 – Élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE) des sirops d'érable	36
Figure 3.4 – Élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE) de chaque lot de sirops d'érable	38
Figure 3.5 – Température de transition vitreuse du standard et des classes sirops d'érable	39
Figure B.1 – Exemple de transition vitreuse mesurée avec un calorimètre différentiel à balayage	51
Figure C.1 – Classification du sirop avant 2015 au Canada	52

Liste des tableaux

Tableau 1.1 – Composition chimique générale du sirop d'érable	6
Table 2.1 – Distribution of the syrups under study at each storage time according to the colour classes of Canada grade A maple syrup	23
Table 2.2 – Effect of storage time on physicochemical characteristics of Canada grade A maple syrup	25
Table 2.3 – Effect of maple syrup class on physicochemical characteristics of Canada grade A maple syrup	25
Tableau 3.1 – Équations et coefficients de détermination des courbes de l'EPE représentatives des conditions de transformation pour chaque classe de sirops	37
Tableau 3.2 – Caractéristiques physicochimiques des lots de sirops d'érable « Canada catégorie A » représentant chaque classe.....	38
Tableau A.1 – Méthodes d'analyses physicochimiques employées sur le sirop d'érable selon la littérature....	50

Liste des équations

Équation 1 – Loi de puissance modélisant le comportement des fluides	10
--	----

Liste des abréviations, sigles, acronymes

AOAC : Association of Official Agricultural Chemists

EPE (BPE) : Élévation du point d'ébullition de l'eau / Boiling point elevation

HMF : 5-(hydroxyméthyl)furfural

PPAQ : Producteurs et productrices acéricoles du Québec

Tg : Température de transition vitreuse / Glass transition

UFLC-MS/MS : Chromatographie liquide ultra rapide couplée à un spectromètre de masse en tandem

UPLC : Chromatographie liquide ultra haute performance

WLF : modèle William-Landel-Ferry

PR EOS : Équation d'état cubique de Peng-Robinson

*« On n'est jamais de trop pour goûter au sirop, au
sirop d'érable »
- Albert Viau, 1939*

Remerciements

Avant d'entrer dans le vif du sujet, j'aimerais remercier les personnes qui ont permis de réaliser ce projet.

Je tiens spécialement à remercier mes directrices de recherche, Sylvie Turgeon et Véronique Perreault. Merci pour votre bienveillance, vos encouragements à me dépasser et vos précieux conseils pour pousser plus loin la réflexion. Vous m'avez offert beaucoup d'opportunités pour mon développement professionnel, notamment en m'offrant un projet de recherche correspondant exactement à mes intérêts et en me permettant d'approfondir mes compétences, entre autres, en communication scientifique. Sylvie, merci de m'avoir offert la chance de découvrir ce qui se passe dans le monde de la recherche dès les débuts de mon parcours universitaire. Ta passion pour la recherche est communicative et m'a donné envie de poursuivre dans cette voie.

Aux ressources professionnelles de recherche rattachée à l'équipe du département de sciences des aliments et à l'INAF, notamment Katherine Tanaka, Audrey Gilbert, Diane Gagnon, Françoise Nadeau, Mathieu Lafantaisie, Véronique Richard et Alexandra Dion-Poulin merci pour vos idées et votre support dans l'élaboration et l'optimisation des méthodes, ainsi que pour votre soutien moral. Katherine, je te suis aussi particulièrement reconnaissante pour la mise en place des bases solides avant mon arrivée dans le projet et pour m'avoir guidée sur la méthodologie et la compréhension du projet, et pour ton empathie lors des moments plus difficiles.

Je remercie aussi les Producteurs et productrices acéricoles du Québec (PPAQ) qui ont financé ce projet. Un merci particulier à Julie Barbeau qui a répondu à nos questions sur la réalité du terrain à l'érablière.

Merci aussi à Paul Angers, professeur au département des sciences des aliments, pour ses conseils sur le montage de verrerie permettant l'ébullition du sirop d'érable. Pour leur coup de main avec les analyses physicochimiques, merci à Rémy Couture, Roxanne Nolet et Pascal Lavoie.

À toute l'équipe de recherche, spécialement Agathe Schera, Auriane Feroussier, Daniela Pérez Valdez, Fanilo Tsiory Raharimanana, Guillaume Morin, Léa Guinot, Rémy Couture, Siwar Nahali, merci pour votre solidarité, votre écoute et la diversité des discussions que nous avons eues qui m'ont permis de voir différents points de vue sur mon projet et de grandir comme être humain. Je n'oublierai jamais votre créativité légendaire lors des concours de Noël du laboratoire.

Merci à toutes les personnes que j'ai côtoyées au laboratoire qui est devenu, en quelque sorte, une deuxième maison, surtout en temps de confinement. Votre bonne humeur était tellement contagieuse que même les masques et la distanciation ne pouvaient pas l'arrêter.

Un projet d'études comme celui-ci ne me serait pas possible sans le soutien moral de mes amis et ma famille. Merci de m'avoir changé les idées et d'avoir eu la curiosité de m'écouter vulgariser mon projet de nombreuses fois. Je tiens à remercier spécialement mon conjoint, Médéric Bellemare, pour sa patience, sa bienveillance, les nombreux chocolats chauds, et pour les formations rapides en édition d'images et en programmation.

Avant-propos

Ce projet a été réalisé dans le cadre de l'Unité Mixte de Recherche du GastronomiQc lab. Il a été financé via le programme de subvention d'engagement partenarial du CRSNG, puis du programme Accélération de Mitacs, avec comme partenaire des Producteurs et productrices acéricoles du Québec (PPAQ).

Ce mémoire comporte 3 chapitres et se termine avec une conclusion générale. Le premier chapitre présente des connaissances sur le sirop d'érable et la fabrication de produits de confiserie et se termine par la présentation de l'hypothèse de recherche et les objectifs spécifiques. Les chapitres 2 et 3 sont présentés sous forme d'articles scientifiques. Le chapitre 2 sera soumis dans le *Journal of Agricultural and Food Chemistry* sous le titre « Study of maple syrup physicochemical characteristics during storage » et le chapitre 3 au journal *Food Research International* sous le titre de « Étude de l'effet des classes de sirop d'érable sur l'élévation de la température d'ébullition et la température de transition vitreuse dans des conditions associées à la transformation en produits d'érable » après sa traduction en anglais. J'ai réalisé la totalité des manipulations en laboratoire, la compilation et l'analyse des résultats ainsi que la rédaction des articles. Véronique Perreault et Sylvie Turgeon ont révisé le mémoire en entier et Katherine H. Tanaka a contribué à la révision des chapitres 2 et 3.

Introduction

Traditionnellement, les printemps québécois sont synonymes de temps des sucres, ce qui implique de fabriquer du sirop d'érable et de consommer un repas et des friandises d'érable sur place en famille et entre amis (Bibliothèque et Archives du Canada, 2014; Legault, 2016; PPAQ, 2019). Le sirop d'érable et ses produits dérivés sont des aliments culturels gastronomiques au Canada (Rioux et al., 2020). Le symbole de l'érable se retrouve même sur le drapeau du Canada pour en représenter l'importance culturelle (Gouvernement du Canada, 2017).

Historiquement, les Premières Nations ont découvert l'eau d'érable, soit la matière première du sirop d'érable, puis les Européens en ont fait du sucre d'érable au XVI^e siècle (PPAQ, 2019; Rioux et al., 2020). L'invention de l'évaporateur en 1889, puis de la mise en conserve, au XX^e siècle, a permis de produire de plus grandes quantités de sirop d'érable et de le conserver (PPAQ, 2019). Aujourd'hui, le Canada est le plus grand producteur mondial de sirop d'érable et la province de Québec en a produit pour plus de 70% de la production mondiale en 2021 avec 132,8 millions de livres (PPAQ, 2021).

Les lois et règlements régissant l'industrie acéricole au Canada (Gouvernement du Canada, 2018) définissent aussi le sirop d'érable selon des caractéristiques mises à jour en 2015, le divisant en deux catégories. Le sirop de Catégorie Transformation peut contenir des défauts de saveur, avoir une turbidité ou des sédiments, ce qui est absent pour les sirops « Canada catégorie A ». Tous les sirops « Canada catégorie A » doivent être classés en fonction de leur couleur, exprimée par la transmittance à 560 nm, dans l'une ou l'autre des classes suivantes : « Doré, goût délicat », « Ambré, goût riche », « Foncé, goût robuste » « Très foncé, goût prononcé ».

Les produits de l'érable sont des produits de confiserie issus de la transformation du sirop d'érable. Ces produits sont, par exemple, la tire d'érable, le beurre d'érable, les bonbons mous, le pain de sucre mou, le pain de sucre dur et le sucre granulé (Allard & Belzile, 2004). Les procédés de fabrication de tous ces produits partagent plusieurs similitudes puisqu'ils impliquent tous une ébullition du sirop, un refroidissement et, pour la plupart, une agitation (Allard & Belzile, 2004). En confiserie, l'élévation de la température, ou point, d'ébullition de l'eau sert d'indicateur de la concentration en sucrose, et les produits de l'érable n'y font pas exception (Hartel et al., 2011). La texture des produits de confiserie est influencée par la teneur en eau, mais aussi par la présence ou l'absence de cristallisation du sucrose et par la taille des cristaux.

Actuellement, des courbes existent pour les solutions de sucrose ou de glucose permettant de prédire leur comportement pendant la fabrication de confiserie, telle que la courbe d'élévation du point d'ébullition (EPE) de

l'eau et la courbe de la transition vitreuse (Hartel et al., 2011). Bien que le sirop d'érable soit majoritairement composé de sucrose et d'eau, ces modèles ne sont peut-être pas représentatifs du comportement du sirop d'érable pendant sa transformation puisque ce dernier renferme également des composés minoritaires tels que du glucose, du fructose, des polyphénols et des composés azotés (Perkins & Van den Berg, 2009). De plus, la teneur en ces composés varie selon la classe de sirop (Perkins & Van den Berg, 2009; PPAQ, 2018) et évolue possiblement pendant son entreposage (Sendak et al., 1978).

Des guides, tels que le Cahier de transfert technologique en acériculture (Allard & Belzile, 2004), et son équivalent américain, le North American Maple Syrup Producers Manual (Heiligmann et al., 2006), proposent des paramètres de production des produits de l'érable en tenant compte de la teneur en sucre inverti, mais pas la présence des autres composés du sirop d'érable. De même, on suggère l'utilisation de certaines classes de sirop pour la fabrication de certains produits, mais ces recommandations sont appuyées sur les anciennes les anciennes classes de sirop d'érable et aucun produit de l'érable n'est suggéré pour la transformation des sirops les plus foncés.

Le but de ce projet est donc de caractériser les changements de composition de sirop d'érable des différentes classes pendant une année d'entreposage et d'ajouter à la compréhension des différences de comportement à la transformation selon les classes en déterminant pour la première fois leur diagramme de phases. Ces connaissances permettront de développer de nouveaux outils d'aide à la décision en appui aux acériculteurs, ainsi qu'aux chefs, cuisiniers et pâtisseries professionnels désireux de développer des applications adaptées à chaque classe de sirop d'érable pour assurer une meilleure mise en valeur de ce produit local emblématique.

Chapitre 1 – Revue de littérature

1.1. Fabrication du sirop d'érable

Le procédé de fabrication du sirop d'érable a été détaillé par Perkins *et al.* (2009), ainsi que dans les guides de transformation du sirop d'érable du Cahier de transfert technologique en acériculture (Pelletier *et al.*, 2021) et son équivalent américain développé par Heiligmann (2006) (Figure 1.1). Au printemps, l'alternance des températures sous et au-dessus du point de congélation permet aux acériculteurs de récolter l'eau d'érable, soit la sève, avec des entailles dans les érables (Ceseri & Srockie, 2013; Heiligmann *et al.*, 2006), puis de l'acheminer jusqu'au lieu de transformation, la cabane à sucre (Heiligmann *et al.*, 2006). Traditionnellement, la sève était récoltée dans des sceaux, mais aujourd'hui, elle est principalement acheminée à la cabane, à l'aide de tubulures.

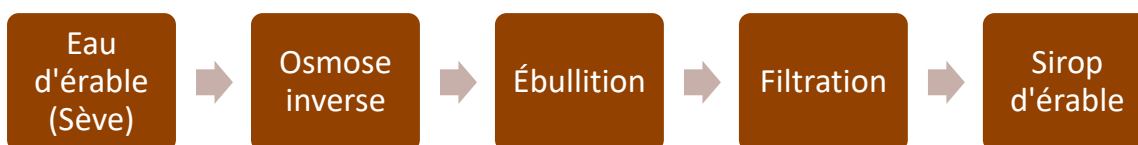


Figure 1.1 – Procédé de fabrication du sirop d'érable

La sève d'érable contient environ 98 % d'eau et 2 % de matière sèche, dont la grande majorité est du sucrose, et une variété de composés mineurs tels que le sucre inverti, des polyphénols et des composés azotés (Dumont, 1994b). Bien que l'eau d'érable stérilisée soit parfois consommée telle quelle, elle est le plus souvent transformée en sirop d'érable (PPAQ, 2019).

Pour ce faire, bien que ce ne soit pas obligatoire, la sève est généralement préconcentrée par osmose inverse, dans le but de réduire la consommation énergétique liée au chauffage. Le principe repose sur l'utilisation de membranes qui laissent passer l'eau, tout en retenant les autres constituants jusqu'à ce que la sève soit environ 2 à 10 fois plus concentrée. Le passage de la sève dans un évaporateur permet ensuite de retirer plus d'eau par la chaleur jusqu'à l'atteinte d'une température d'environ 104,2°C, ce qui concentre et transforme la sève à environ 67 % de matière sèche, soit l'obtention d'un sirop d'érable. Une fois filtré pour retirer les particules en suspension, le sirop est emballé en petit format dans des conserves en métal, des bouteilles en verre ou en plastique, ou alors dans des barils pour la vente en vrac (Heiligmann *et al.*, 2006).

1.2. Définition légale du sirop d'érable et des produits de l'érable

Selon les lois et règlements régissant l'industrie acéricole au Canada (Gouvernement du Canada, 2018), le sirop d'érable est un aliment normalisé. Il doit être fait uniquement de la sève d'arbres du genre *Acer*. L'espèce *Acer saccharum* se retrouve le plus souvent dans les érablières, mais d'autres sont aussi cultivées telle qu'*Acer Rubium* et *Acer nigrum* (Pelletier et al., 2021). Le sirop ne peut contenir aucun autre ingrédient, Certains agents anti-moussants à base de monoglycérides et diglycéride ou de corps gras sont permis en tant qu'agent technologique pour éviter une formation trop importante de mousse dans l'évaporateur (Pelletier et al., 2021).

Le sirop d'érable doit aussi être exempt de fermentation et avoir une teneur en solides solubles entre 66 à 68,5°Brix (66 à 68,5 g d'équivalent de sucre/100 g de sirop). Puis, il se divise aussi en deux catégories (Figure 1.2), soit « Canada catégorie A » et « Canada catégorie de transformation ». Le sirop de « catégorie A » doit, en plus des critères précédents, présenter une couleur limpide et la saveur caractéristique de l'érable et ne pas avoir de sédiments, de turbidité ou de défaut de saveur.

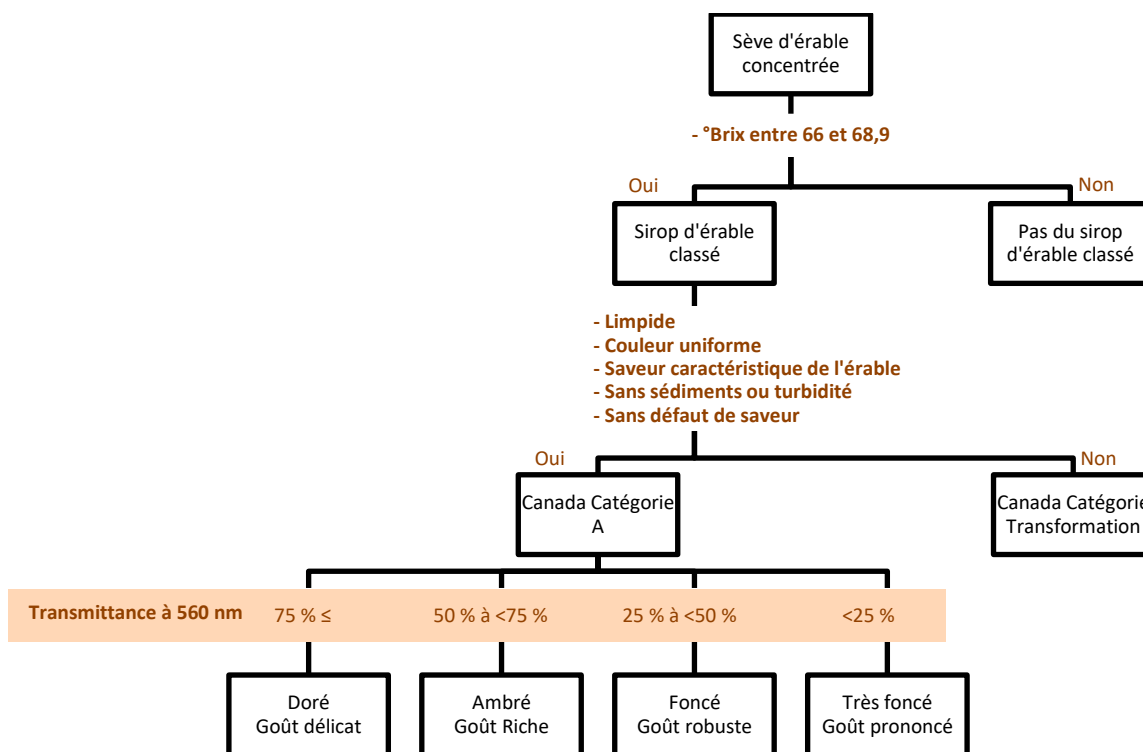


Figure 1.2 – Catégories et classes du sirop d'érable depuis 2015 (Gouvernement du Canada, 2018)

Pour les sirops « Canada catégorie A », un classement en fonction de la couleur est obligatoire (Gouvernement du Canada, 2018). La comparaison avec des solutions colorées de référence est autorisée, mais la méthode de

référence est la mesure de la transmittance à une longueur d'onde de 560 nm. Plus les sirops sont foncés, plus les arômes sont présents, ce qui donne des classes qui vont de « Doré, goût délicat » à « Très foncé, goût prononcé ».

Cette nouvelle classification est en vigueur depuis 2015 pour uniformiser les critères de qualité entre les sirops du Canada et ceux de différents États américains (Citadelle, s. d.). Auparavant, au Canada (Règlement sur les produits de l'érable, 2011) (Annexe C, Figure C.1), un sirop très foncé avec de bonnes propriétés organoleptiques était de la même classe que les sirops ayant certains défauts de saveur, ce qui compliquait la valorisation des sirops plus foncés.

1.3. Caractéristiques physicochimiques du sirop d'érable

Plusieurs études ont porté sur les caractéristiques physicochimiques du sirop d'érable, dans une optique de détecter la fraude alimentaire (Hortvet, 1904; Stuckel & Low, 1996), de relever les différences de composition entre les lieux de récolte de l'eau d'érable (Nimalaratne et al., 2020; Robinson et al., 1989; Stuckel & Low, 1996) ou d'étudier l'effet du moment de la récolte sur la composition du sirop (Filteau et al., 2017; Nimalaratne et al., 2020; Robinson et al., 1989).

Hortvet (1904) a comparé la composition de sirops d'érable purs avec du sirop d'érable adultéré. Stuckel et Low (1996) ont étudié les caractéristiques physicochimiques de sirops d'érable récoltés en Amérique du Nord dans certains états américains, en Ontario et au Québec, mais sans inclure ceux de la Nouvelle-Écosse et du Nouveau-Brunswick. Les compositions des sirops de ces deux provinces et d'autres lieux en Amérique du Nord ont été comparées par Nimalaratne *et al.* (2020), en plus de prendre en considération le moment de la récolte dans la saison. L'effet de la période de récolte a aussi été étudié sur la teneur en minéraux et le pH de sirops canadiens par Robinson *et al.* (1989) et sur la teneur en allantoiné et en allantate par Filteau *et al.* (2017). Les Producteurs et productrices acéricoles du Québec (PPAQ, 2018) ont aussi produit une fiche détaillant la composition générale du sirop d'érable. De manière générale, il en ressort que le sirop d'érable contient majoritairement du sucrose et de l'eau (Tableau 1.1). Un résumé des méthodes employées pour analyser le sirop d'érable se trouve à l'Annexe A. Seuls les composés étudiés au cours de ce projet sont détaillés dans la suite de ce chapitre. Le sucrose a été dosé puisqu'il s'agit du composé principal du sirop. Le sucre inverti, les composés azotés et les composés phénoliques ont été retenus étant donné qu'ils auraient un impact sur la couleur du sirop d'érable.

1.3.1. Eau et solides totaux

Les solides totaux sont tous les composés qui ne sont pas mesurés comme étant de l'eau (Ergun et al., 2010). Par séchage, Robinson *et al.* (1989) ont obtenu des valeurs stables dans le sirop d'érable selon le lieu de production avec une moyenne de 64,41 % de solides totaux (étendue de 63,81 à 68,34%), soit 33,59 % d'eau. Les PPAQ (2018) ont obtenu une moyenne de 66,8 % de solides totaux sur 21 lots de sirop d'érable en utilisant une méthode AOAC recommandant de faire sécher les sirops sous vide à 70°C. Stuckel et Low (1996) n'ont pas rapporté de différence sur la teneur en eau selon le lieu de production, telle qu'obtenue par la méthode Karl Fisher. La teneur moyenne en eau du sirop qu'ils ont mesurée est de 31,7 % (étendue de 26,5 à 39,4 %), ce qui correspond à 68,3 % de solides totaux.

Les méthodes AOAC 920.186 et 932.14 (Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL, 1920, 2000) recommandent l'utilisation de la réfractométrie pour le sirop d'érable, de même que la réglementation canadienne qui l'utilise comme critère indiquant la concentration du sirop (Gouvernement du Canada, 2018). La valeur obtenue est exprimée en degré Brix (1°Brix = 1 g d'équivalent de sucrose / 100 g).

Tableau 1.1 – Composition chimique générale du sirop d'érable

Composé	Teneur générale approximative (%)	Références
Eau	31 à 33	1, 2, 3
Solides totaux	67 à 69	1, 2, 3
Sucrose	63 à 68	1, 3, 4
Sucre inverti :		
• Glucose	0 à 0,8	1, 3, 4, 5
• Fructose	0 à 0,5	1, 3, 4, 5
Polysaccharides	1,35	1
Composés azotés (g N/100g)	0,01 à 0,08	6, 7, 8
• Acides aminés	0,09	1
• Allantoïne et allantoate	0,025 à 0,3	9
Polyphénols	0,0645 à 0,1057	1
Minéraux	0,2 à 1	1, 5, 7
Acides organiques	0,5 à 0,8	1, 3, 8

1 (PPAQ, 2018) ;

2 (Robinson et al., 1989) ; 3 (Stuckel & Low, 1996) ;

4 (Nimalaratne et al., 2020) ; 5 (Singh et al., 2014) ;

6 (Heiligmann et al., 2006) ; 7 (Hortvet, 1904) ; 8 (Lagacé, 2006)

9 (Filteau et al., 2017)

1.3.2. Sucres

Bien qu'ils ne soient pas les seuls, les principaux sucres du sirop d'érable sont le sucrose, le glucose et le fructose (Perkins & Van den Berg, 2009). Stuckel et Low (1996) ont rapporté des teneurs en sucrose, en glucose et en fructose dans le sirop de respectivement $68,0 \pm 4,0$ %, $0,43 \pm 1,11$ % et $0,30 \pm 0,54$ % mesurées par HPLC en séparant les molécules avec une colonne échangeuse d'anions et en les détectant par potentiométrie. Une autre méthode similaire avec une colonne spécifiques aux sucres (Sugar-Pak I, Waters) et un détecteur par indice de réfraction a permis à Nimalartane *et al.* (2020), d'obtenir des moyennes pour chaque région de production variant de 61,3 à 65,8 % pour le sucrose, de 0,04 à 0,71 % pour le glucose et de non-détecté à 0,43 % pour le fructose. Ils ont aussi rapporté une corrélation négative significative entre la transmittance et la teneur en sucre inverti (Nimalaratne *et al.*, 2020). Les teneurs en glucose et en fructose ne varient pas selon la classe ou la transmittance lorsqu'elles sont mesurées par une méthode enzymatique (Singh *et al.*, 2014), qui est moins courante pour le sirop d'érable. Cependant, la teneur en sucre inverti de la sève d'érable explique le développement de la couleur du sirop (Voir section 1.3.5).

1.3.3. Composés azotés

Dans le North American Maple Syrup Manual Producers (2006), des teneurs en azote total du sirop variant entre 0,001 et 0,077 % ont été rapportées à partir de résultats non publiés de van den Berg sans spécifier la méthode d'analyse employée. Lagacé *et al.* (2019), ont rapporté une teneur en azote total obtenue par la méthode Dumas de $0,0308 \pm 0,073$ % pour un sirop contrôle dans une étude comparant l'effet du niveau de vide appliqué lors de la collecte de l'eau d'érable. Ces valeurs se rapprochent de celles obtenues par Horvet (1904) avec des teneurs en azote total variant de 0,03 à 0,05 %. Celles-ci ont été obtenues par la méthode Kjeldahl, et sont rapportées par les auteurs en % de protéines en utilisant un facteur de conversion de 6.25.

Pollard et Sproston (1954) ont identifié des composés azotés de l'eau d'érable, qui sont notamment des peptides, de l'ammoniac, des amides inconnus et une fraction insoluble dans l'alcool qui pourraient être des protéines, incluant des enzymes dont l'activité avait déjà été étudiée (Bois & Nadeau, 1938). Les auteurs émettent aussi l'hypothèse que la dégradation des peptides pendant l'ébullition de la sève expliquerait l'apparition d'acides aminés dans le sirop. Les acides aminés ont d'ailleurs été dosés par Dumont (1994a) et leur teneur est présentée dans la Fiche industrielle du sirop d'érable (PPAQ, 2018). Des uréides, soient l'allantoïne et l'allantoate ont été dosés dans l'eau d'érable concentrée par osmose inverse et dans le sirop d'érable par Filteau *et al.* (2017).

1.3.4. Polyphénols

Des profils de polyphénols ont été obtenus par UPLC (chromatographie liquide ultra haute performance) en phase inverse sur des échantillons extraits de sirop d'érable (St-Pierre et al., 2014). Les lignans, dont le secoisolariciresinol, sont le type de polyphénols majoritaires avec une moyenne de 1,322 mg d'équivalent d'acide gallique / 100 mL de sirop, alors que les polyphénols totaux mesurés étaient de 1,494 mg d'équivalent d'acide gallique / 100 mL de sirop. En moindre quantités, le sirop d'érable renferme des acides phénoliques et des flavanols, dont certains sont glycolés (Abou-Zaid et al., 2008; St-Pierre et al., 2014; Thériault et al., 2006).

Appuyé sur des résultats obtenus par les méthodes colorimétrique d'oxydo-réduction Folin-Ciocalteu et UFLC-MS/MS (chromatographie liquide ultra rapide couplée à un spectromètre de masse en tandem), la Fiche industrielle du sirop d'érable indique que les sirops contiennent en moyenne une teneur en polyphénols totaux de 0,0645 g / 100 g, pour les sirops Doré, à 0,1507 g / 100 g, pour les sirops Très Foncé (PPAQ, 2018). Liu et al. (2016) ont rapporté des teneurs en polyphénols dans le sirop d'érable selon trois différents standards, soient l'acide gallique, le secoisolariciresinol (lignan) et un extrait de polyphénols du sirop, ce qui donne respectivement 0,03 g d'équivalent / 100 g, 0,11 g d'équivalent / 100 g et 0,12 g d'équivalent / 100 g. Les résultats exprimés en équivalent de secoisolariciresinol sont les plus représentatifs de la teneur réelle en polyphénols puisque les lignans sont le type de polyphénol majoritaire dans le sirop d'érable (Liu et al., 2016; St-Pierre et al., 2014). Cependant, les valeurs sont couramment représentées en équivalent d'acide gallique, même si cela sous-estime la teneur en polyphénols, parce que ce composé est stable et peu dispendieux (Granato et al., 2016). À une même concentration, l'acide gallique indique environ 4 fois moins de polyphénols que ce que le sirop contient réellement (Liu et al., 2016).

La méthode Folin-Ciocalteu nécessite une extraction liquide-liquide des polyphénols à l'acétate d'éthyle pour les isoler des sucres réducteurs tels que le fructose et le glucose qui interfèrent avec la méthode (Granato et al., 2016). Une méthode développée par Medina (2011), appelée Fast Blue BB, élimine cette étape préalable, car elle est un dosage colorimétrique sélectif aux polyphénols (Granato et al., 2016). La méthode Fast Blue BB a été employée par Singh *et al.* (2014) pour obtenir la teneur en polyphénols des sirops d'érables, et cette dernière sera discutée davantage au Chapitre 2.

1.3.5. Couleur du sirop d'érable et évolution de la composition de l'eau d'érable.

L'indicateur de la couleur du sirop d'érable est sa transmittance à 560 nm (Gouvernement du Canada, 2018). Intuitivement, nous pourrions penser que plus un sirop est foncé, plus il est concentré, mais ce n'est pas le cas puisque les sirops d'érable doivent tous avoir la même concentration en sucres mesurée par le degré Brix

(Gouvernement du Canada, 2018). En fait, la couleur se développe pendant l'ébullition de l'eau d'érable pour en faire du sirop. Willits *et al.* (1952) ont découvert que le sirop concentré uniquement sous vide à basse température ne développe pas de couleur ni d'arômes, contrairement au sirop ayant été concentré par ébullition. Certains ont émis l'hypothèse que la réaction de Maillard pourrait être impliquée, de même que des réactions de caramélisation ou d'autres qui impliqueraient les polyphénols (Perkins & Van den Berg, 2009). L'hypothèse de la réaction de Maillard est soutenue par la présence dans le sirop d'érable de 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), un composé intermédiaire de cette réaction (Kermasha *et al.*, 1995; Risner *et al.*, 2006). Le HMF peut aussi provenir de réactions de caramélisation et de réactions entre les polyphénols et les sucres invertis tel qu'il a été observé dans des caramels modèles (Zhang *et al.*, 2013). Également, la couleur du sirop d'érable tend à être plus foncée à mesure que la saison de la récolte avance (Nimalaratne *et al.*, 2020; Perkins & Van den Berg, 2009).

Comme le sirop d'érable est produit par la concentration et la transformation de la sève d'érable, la composition de celle-ci se reflète sur celle du sirop. Les teneurs en sucres invertis (Garcia *et al.*, 2020), composés azotés (Filteau *et al.*, 2017; Garcia *et al.*, 2020) et polyphénols tendent à augmenter dans l'eau d'érable à mesure que la saison avance. Les polyphénols et les composés azotés proviendraient du métabolisme de l'arbre (Filteau *et al.*, 2017; Garcia *et al.*, 2020) qui est plus actif lors des journées plus chaudes. Avec l'augmentation de la teneur en composés azotés et la présence de température plus chaudes, les microorganismes se trouvant dans la sève sont plus actifs et dégradent le sucrose en glucose et en fructose (Filteau *et al.*, 2017; Lagacé & Charron, 2008). Ainsi, les composés phénoliques, les composés azotés et le sucre inverti sont présents en plus grande quantité dans les sirops plus foncés, contrairement au sucrose dont la concentration diminue (Perkins & Van den Berg, 2009).

1.3.6. pH

Généralement, le sirop d'érable est considéré comme ayant un pH neutre à très légèrement acide (Perkins & Van den Berg, 2009). Par exemple, les PPAQ indiquent un pH variant de 5,5 à 8,0 peu importe sa classe (2018), ce qui correspond à ce qui a été observé par Stuckel et Low (1996) et Robinson (1989). Ceux-ci ont obtenu une moyenne de pH pour l'ensemble des sirops respectivement de 6,7 (étendue de 5,64 à 7,90), et de 6,6 (étendue de 4,73 à 8,70). Robinson (1989) a également rapporté un pH stable pour le sirop en fonction du moment de la récolte, ce qui pourrait suggérer que le pH ne varie pas en fonction de sa couleur. D'ailleurs, selon Singh *et al.* (2014) le pH n'est pas significativement différent en fonction des classes de sirops, même si une corrélation positive entre la transmittance et le pH a été rapportée comme étant significative.

1.3.7. Propriétés rhéologiques

La rhéologie est l'étude du comportement d'un aliment lors de sa déformation et la viscosité est couramment utilisée pour décrire le comportement à l'écoulement des aliments liquides (Joyner, 2019). Un rhéomètre mesure la force utilisée pour déformer un aliment, soit la contrainte de cisaillement, en fonction de la vitesse à laquelle il est déformé, la vitesse de cisaillement (Joyner, 2019). Ces données sont ensuite modélisées et le modèle étant le plus représentatif pour le sirop d'érable est la loi de puissance (Ngadi & Yu, 2004) (Équation 1). L'indice d'écoulement fourni par ce modèle indique si l'aliment, en fonction de la force appliquée, a une viscosité variable, représentant un comportement non-newtonien, ou une viscosité constante, soit un comportement newtonien (Joyner, 2019). Contrairement à la grande majorité des aliments, le sirop d'érable a un comportement newtonien (Ngadi & Yu, 2004).

Comme la viscosité du sirop d'érable est généralement constante, certains l'ont étudiée à une seule contrainte de cisaillement (Dumont, 1998; PPAQ, 2018). Selon la fiche industrielle du sirop d'érable des PPAQ (2018), la viscosité de 21 sirops à 25°C est en moyenne de 0,135 Pa s, dont l'étendue varie de 0,120 à 0,182 Pa s (viscosimètre Brookfield avec la géométrie SC4-31 à 60 rpm). Dumont (1998) a étudié l'effet du degré Brix de sirops d'érable, variant de 58,5 à 69,4, et de la température, entre -10 et 20°C, sur la viscosité mesurée avec un viscosimètre Brookfield. Lorsque la température est inférieure à 10°C, la viscosité des différents sirops couvrait une plage très large (environ 0,22 à 3,25 Pa s) et cette dernière augmentait avec la diminution de la température. À 20°C, cette plage est beaucoup plus étroite d'après le graphique des données, avec une viscosité d'environ 0,06 Pa s pour un sirop à 58,5°Brix et 0,33 Pa s pour un sirop à 69,4°Brix. À la même température, un sirop d'une concentration correspondant aux normes canadiennes, 66°Brix, a une viscosité d'environ 0,18 Pa s.

Équation 1 – Loi de puissance modélisant le comportement des fluides

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

où

τ = Contrainte de cisaillement (Pa)

K = Indice de consistance (Pa s)

$\dot{\gamma}$ = Vitesse de cisaillement (s⁻¹)

n = Indice d'écoulement

Ngadi et Yu (2004) ont étudié les effets du degré Brix variant de 66 à 75 et des anciennes classes de sirop d'érable sur la viscosité à des vitesses de cisaillement entre 50 et 500 s⁻¹. Bien que le sirop soit généralement newtonien, une légère diminution de l'indice d'écoulement vers des valeurs variant entre 0,969 à 0,992 a été observée pour les sirops de 70°Brix et 75°Brix, lui donnant des propriétés légèrement pseudoplastiques, ce qui

s'observe également dans les solutions de sucrose pures à ces concentrations. Les auteurs ont aussi émis l'hypothèse que le sirop « Canada No.3 Foncé » avait un indice de consistance plus élevée, parce que cette catégorie permettait la présence d'échantillons présentant de la fermentation (Règlement sur les produits de l'érable, 2011), ce qui n'est plus le cas pour les classes actuelles (Gouvernement du Canada, 2018).

1.4. Fabrication des produits de l'érable

Pour lui donner une valeur ajoutée, le sirop d'érable est transformé en produits de l'érable tels que de la tire, du beurre d'érable, des bonbons mous et du pain de sucre dur (Allard & Belzile, 2004; Heiligmann et al., 2006; Rioux et al., 2020). Comme pour le sirop d'érable, l'appellation « produits de l'érable » est règlementée (Gouvernement du Canada, 2018) et se définit comme des produits faits uniquement à partir de sève d'arbres du genre *Acer*, ce qui inclut le sirop d'érable, mais aussi des produits plus concentrés en sucres. Le procédé de fabrication influence la texture des produits (Hartel et al., 2011; Rioux et al., 2020) (Figure 1.3). Brièvement, pour les fabriquer, le sirop d'érable est bouilli jusqu'à ce qu'il atteigne la température d'ébullition souhaitée, puis il est refroidi. Dépendamment du produit, il peut y avoir une agitation afin de favoriser et contrôler la cristallisation, ou un moulage qui donne une forme particulière au produit comme une feuille d'érable.

Sirop d'érable	Concentration (T _{ébullition})	Refroidissement	Agitation	Moulage	Produit de l'érable
	114,5 à 115°C	Rapide 12,5 à 15,3 °C			Tire d'érable
	111,5 à 112°C	Rapide 4,4 à 21,1°C	X		Beurre d'érable
	114,5 à 115°C	Lent 68,3 °C	X	X	Pain de sucre mou
	117 à 120°C	Lent 65,6 °C	X	X	Pain de sucre dur

Figure 1.3 – Fabrication des produits de l'érable. Adapté Cahier de transfert technologique en acériculture (Allard & Belzile, 2004) et de Rioux et al. (2020)

1.5. Diagramme de phases

Tout comme les produits de confiserie, les états dans lequel se trouve le sirop d'érable pendant ses étapes de transformation en produits de l'érable peuvent être représentés avec un diagramme de phases. Les diagrammes de phases de plusieurs solutions de sucres (sucrose, glucose et fructose) ont été présentés par Hartel *et al.* (2011) et par Roos (1993, 2010) pour guider la fabrication générale de bonbons, puis ont été utilisés pour représenter la fabrication d'aliments tels que des confiseries. Ils ont déjà été utilisés par le passé pour expliquer la fabrication de caramel mou et de sucre à la crème faits à partir de sirop d'érable et de crème en utilisant le diagramme de phases du sucrose (Altan et al., 2021). Il en est de même pour des produits de confiserie à base

de jus de canne à sucre où un diagramme de 86,2 % de sucrose et 9,8% de sucre inverti a été utilisé pour expliquer et vérifier la cinétique de cristallisation (Verma et al., 2021).

Le diagramme de phases des solutions de sucrose (Figure 1.4) se base sur les équilibres vapeur-liquide des solutions, sur leur courbe de solubilité et sur la courbe de la transition vitreuse. La courbe de la solubilité représente la température à laquelle une proportion en sucre peut être complètement dissoute sans pouvoir cristalliser (Hartel et al., 2011). Les courbes des températures d'ébullition et de la transition vitreuse sont expliquées dans les sous-sections suivantes.

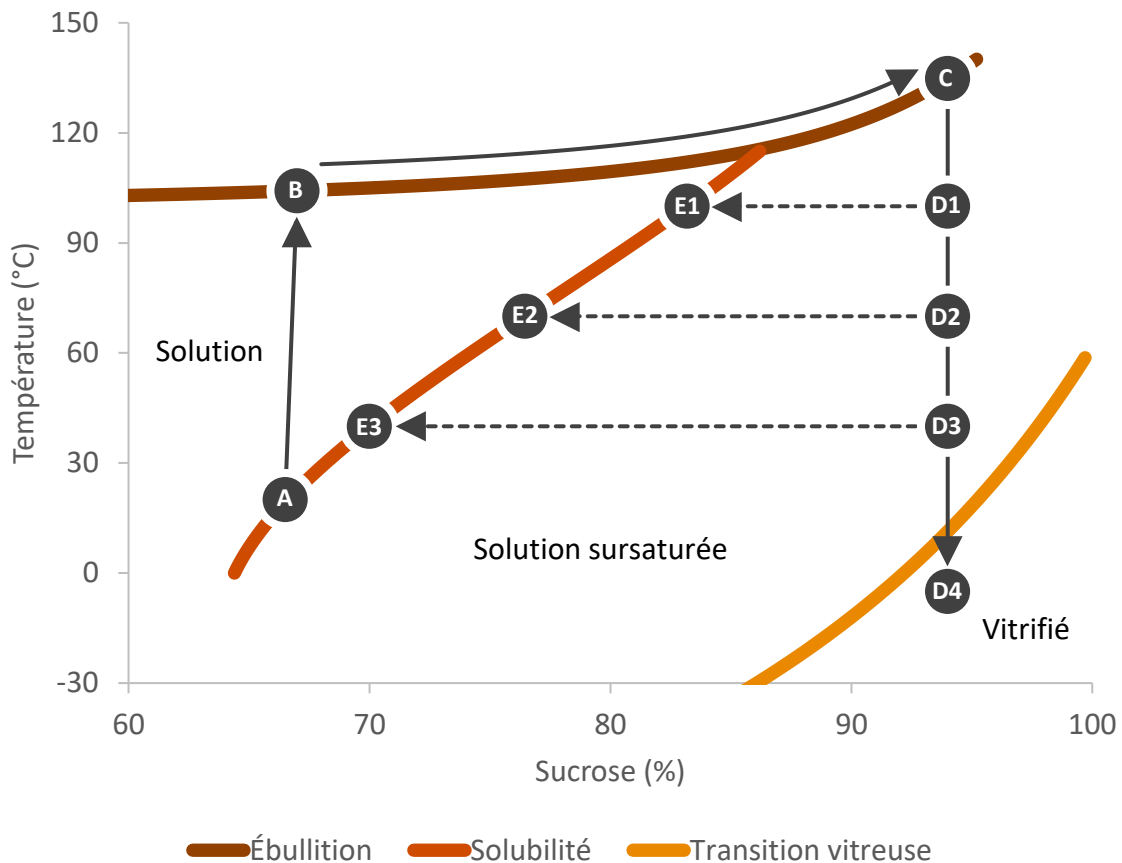


Figure 1.4 – Diagramme de phases du sucrose identifiant les principales étapes du procédé fabrication des produits de confiserie. Adapté de Heiligmann (2006), Crestani (2018) et Hartel (2011)

1.5.1. Courbe de la température d'ébullition

La courbe de la température d'ébullition, consiste en la relation entre la température d'ébullition et la teneur en eau ou en sucre d'une solution sucrée (Hartel et al., 2011). Les températures d'ébullitions de ces courbes sont souvent sous-estimées étant donné que les analyses de la teneur en eau utilisées jusqu'à maintenant

nécessitaient un refroidissement de l'échantillon durant lequel des pertes d'eau peuvent survenir (Ergun et al., 2010; Hartel et al., 2011). La détermination de la teneur en eau dans des solutions de fructose, sucrose et glucose à différentes températures d'ébullition a été effectuée sans refroidissement avec la mesure de la pression de vapeur et l'utilisation des modèles mathématiques (Leschke, 1987), évitant ainsi de devoir refroidir l'échantillon. Cependant, ces modèles ne sont pas adaptés pour des solutions aussi concentrées que celles retrouvées au cours de la transformation du sirop d'érable (Leschke, 1987).

La courbe de la température d'ébullition des solutions de sucrose qui représente l'équilibre vapeur-liquide, a largement été étudiée et modélisée. Starzak et Peacock (1998) ont comparé l'efficacité de plusieurs modèles à représenter les données expérimentales d'équilibre vapeur-liquide en utilisant les résultats de 56 études différentes. Le modèle que ces mêmes auteurs (Starzak & Peacock, 1997) ont proposé en 1997 est celui s'avérant le mieux ajusté aux données expérimentales. Bien que ces modèles soient représentatifs aux températures d'ébullition plus élevées, les données expérimentales sur lesquelles ils sont basés sont très variables parce que la mesure de la teneur en eau est influencée par l'évaporation lors de l'échantillonnage (Ergun et al., 2010; Starzak & Peacock, 1997). Ce type de données pour le sirop d'érable se trouve d'ailleurs dans le North American Maple Syrup Producers Manual (Heiligmann et al., 2006) jusqu'à des concentrations de 75 % de sucrose, mais n'incluent pas les teneurs en solides solubles des produits de l'érable.

1.5.2. Courbe de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse à chacune des teneurs en sucrose, ou en eau, dans une solution de sucrose a été étudiée notamment par Roos (1993). Sous cette température, la solution est dans un état vitrifié, qui est en fait un état métastable où la viscosité est si élevée qu'on peut presque affirmer qu'il n'y a pas de cristallisation (Hartel et al., 2011). La température de transition vitreuse se mesure de différentes façons, mais un méthode courante est la calorimétrie différentielle à balayage (Roos, 2010). Tan et Kerr (2017) l'ont d'ailleurs utilisée pour mesurer la température de transition vitreuse de bonbons ayant différentes teneurs en eau.

1.5.3. Fabrication de produits de confiserie selon le diagramme de phases

La fabrication de produits de confiserie (Figure 1.4) tout comme la fabrication des produits de l'érable, débute avec une solution sucrée telle que le sirop d'érable (Point A) qui est chauffée jusqu'à ébullition (Point B). L'ébullition continue pour évaporer l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne la teneur visée (Point C). La température d'ébullition est couramment utilisée comme indicateur de la fin de l'ébullition puisqu'elle augmente à mesure que le sucre se concentre. Dans le cas des produits de l'érable, une température d'ébullition variant entre 111,5 et 120 °C est souhaitée selon le produit fabriqué (Figure 1.3) (Allard & Belzile, 2004; Heiligmann et al., 2006; Rioux et al., 2020). La solution est ensuite refroidie et devient une solution sursaturée (Points D). Les

températures finales de refroidissement des produits de l'érable varient entre 4,4 et 68,3°C (Figure 1.3) (Allard & Belzile, 2004; Heiligmann et al., 2006; Rioux et al., 2020).

La cristallisation est un processus qui s'effectue en deux étapes, soient la nucléation, qui est la formation de petits cristaux, et l'augmentation de la taille des cristaux (Hartel et al., 2011, 2018). L'agitation fournit de l'énergie et permet aux molécules de sucres de se rencontrer pour induire la nucléation, en augmentant la mobilité des molécules (Hartel et al., 2011; Hartel & Shastry, 1991). Si plusieurs petits cristaux sont souhaités (Hartel et al., 2011; Hartel & Shastry, 1991), comme dans le cas du beurre d'érable, une agitation continue pendant le processus de cristallisation est nécessaire (Allard & Belzile, 2004; Heiligmann et al., 2006). Le procédé de fabrication des bonbons durs recommande plutôt l'agitation jusqu'à l'apparition de quelques cristaux, ce après quoi ils sont moulés pour former de plus gros cristaux (Allard & Belzile, 2004; Heiligmann et al., 2006; Rioux et al., 2020). Une fois en moule, les produits de l'érable ne subissent plus d'agitation (Allard & Belzile, 2004; Heiligmann et al., 2006). La cristallisation se poursuit jusqu'à ce que la partie non cristallisée devienne une solution saturée (Hartel et al., 2011) (Points E).

1.5.4. Processus de cristallisation

La vitesse de cristallisation influence la taille des cristaux, et donc la texture sentie en bouche. Elle dépend de plusieurs facteurs, soient le niveau à laquelle la solution est sursaturée, la température, la viscosité de la solution, la présence ou l'absence d'agitation et la composition de la solution (Hartel et al., 2011). Par définition, une solution est sursaturée lorsqu'elle a dissous plus de soluté que ce à quoi correspond sa solubilité maximale. Par conséquent, l'ampleur de la sursaturation dépend de deux facteurs : la quantité de soluté dissous et la solubilité du soluté. L'effet de la sursaturation et de la viscosité sur la cristallisation est décrit par Hartel et Shastry (1991). À une teneur en sucre donnée, plus la température à laquelle le processus de cristallisation débute est basse, plus la sursaturation (le nombre de molécules de sucres disponibles pour cristalliser) est élevée ce qui permet d'avoir plus de nucléation, et conséquemment, la vitesse de cristallisation devrait être plus rapide. Cependant, une solution se trouvant très sursaturée pourrait ne pas pouvoir cristalliser dû à une viscosité importante à basse température. La viscosité élevée diminue la mobilité des molécules nécessaire pour favoriser les interactions sucre-sucre. Les interactions sucre-sucre permettent de débiter la cristallisation par la formation de noyaux. Comme une température basse augmente la viscosité, diminuant la mobilité et qu'une température élevée diminue la sursaturation de la solution (Hartel et al., 2011; Hartel & Shastry, 1991), la température permettant une vitesse maximale de cristallisation du sucrose ne doit être ni trop élevée, ni trop faible.

Par conséquent, sur le diagramme de phases (Figure 1.4), une température de refroidissement associée à une vitesse de cristallisation maximale (Point D2) ne sera pas trop près de la température d'ébullition (Point D1), ni

de la température de transition vitreuse (Point D3). Une température de refroidissement sous la température de transition vitreuse (Point D4) empêchera les sucres de cristalliser.

1.5.5. Influence de la composition de la solution sur le diagramme de phases et la cristallisation

De façon générale, la présence de composés autres que le sucrose, aussi décrits comme étant des impuretés en industrie sucrière, diminue la solubilité du sucrose (Hartel, 2013). Un pH trop acide peut contribuer à produire plus de substances étrangères, par exemple en hydrolysant le sucrose (Hartel et al., 2011). Il serait peu probable que cela se produise pour le sirop d'érable, étant donné que le pH est près de la neutralité avec des valeurs entre 5,5 et 8 (PPAQ, 2018; Stuckel & Low, 1996), mais il contient d'autres molécules qui pourraient influencer la solubilité comme les composés phénoliques, les composés azotés et les sucres invertis. Le glucose augmente la température d'ébullition et diminue la température de transition vitreuse pour une même teneur en solides solubles (Roos, 1993; Starzak & Mathlouthi, 2006). Les sirops ayant une plus grande teneur en glucose pourraient donc avoir une température d'ébullition différente pour une même teneur en solides solubles.

La présence d'autres composés en solution influence la cinétique de cristallisation par plusieurs phénomènes qui sont décrits par Hartel (2011). Tout d'abord, le glucose et le fructose diminuent la nucléation, notamment parce qu'ils ont une meilleure solubilité que le sucrose (Hartel et al., 2011; Hartel & Shastry, 1991). Ensuite, ils diminuent la croissance des cristaux en limitant la mobilité des molécules de sucrose et en s'adsorbant aux endroits favorables à l'ajout d'autres molécules de sucrose sur les cristaux en formation (Hartel et al., 2011; Martins et al., 2006). Parfois l'adsorption est si forte que la croissance du cristal est bloquée (Hartel et al., 2011). Les polyphénols ont produit le même effet dans la cristallisation de lyophilisats de sucres (Voelker et al., 2021).

Tout comme la plupart des aliments, le sirop d'érable a une composition plus complexe qu'un mélange binaire d'eau et de sucre. C'est aussi le cas d'autres produits comme le jus de betterave et de canne à sucre. Abderafi et Bounahmidi (1994, 1999) ont étudié l'élévation de la température d'ébullition de ces mélanges complexes et d'autres mélanges binaires telles que des solutions de sucrose et de glucose. Ces auteurs ont comparé les données d'équilibre vapeur-liquide avec plusieurs modèles permettant de prédire la température d'ébullition selon les composés dissous pour mieux comprendre le processus d'évaporation en sucrerie. L'équation d'état cubique de Peng-Robinson (PR EOS), qui implique de prendre en compte l'impact de plusieurs composés sur la température d'ébullition, s'est révélée comme étant le modèle le plus représentatif. Les conditions de concentrations et de températures expérimentées, soient un maximum d'environ 77 % de sucrose et 114°C dans les mélanges complexes, ne couvrent pas celles des produits de l'érable. Ce modèle ne peut donc pas

directement être utilisé avec les produits de l'érable, d'autant plus que la connaissance exacte de la composition doit être connue, ce qui n'est pas possible dans un contexte de transformation à l'érablière ou en cuisine.

1.6. Contexte de recherche

1.6.1. Problématique

Étant donné que les classes de sirop d'érable ont changé en 2015, les connaissances sur la composition du sirop d'érable de chacune des classes ne sont pas à jour. Bien que les teneurs en polyphénols (PPAQ, 2018) et en sucre inverti (Singh et al., 2014) soient connues pour les classes actuelles, d'autres propriétés physicochimiques sont à déterminer, soient la viscosité le pH et la teneur en composés azotés. Des changements de composition pourraient avoir lieu pendant l'entreposage des sirops puisque la couleur de sirop d'érable change au cours du temps (Sendak et al., 1978). D'ailleurs, les PPAQ permettent un reclassement tous les six mois (Lagacé, 2006). Des données sur la variation de la composition des sirops d'érable dans le temps concernant l'ensemble des classes ne sont pas disponibles.

Comprendre les propriétés physicochimiques des solutions sucrées pendant leur transformation avec les courbes du diagramme de phases, notamment la courbe de l'ébullition et la courbe de la transition vitreuse, aide à optimiser la fabrication de bonbons (Hartel et al., 2011). Pour la transformation du sirop d'érable, les guides actuels (Allard & Belzile, 2004; Heiligmann et al., 2006) suggèrent des paramètres de fabrication en fonction de la teneur en sucre inverti et recommandent certaines classes de sirop pour certains produits, mais ils n'émettent pas de recommandation pour les sirops les plus foncés, puisqu'ils sont basés sur les classes de sirop antérieures à 2015. Les diagrammes de phases actuels utilisés en confiserie représentent souvent des mélanges binaires de sucre et d'eau, mais sans inclure d'autres composés qui influenceraient aussi les courbes. Étant donné que le sirop d'érable contient une grande variété de composés dont les teneurs varient d'une classe à l'autre (Perkins & Van den Berg, 2009), le diagramme de phases du sucrose n'est donc pas adapté au sirop d'érable et aucun diagramme de phases n'existe pour cet aliment.

Afin de répondre à ces problématiques, ce projet propose de déterminer les caractéristiques physicochimiques des sirops d'érable en fonction de leur classe et au cours de l'entreposage. Il consiste aussi à tracer leurs courbes des températures d'ébullition et de la transition vitreuse pour mieux comprendre dans quelles conditions les sucres cristallisent durant la transformation du sirop en produits de l'érable.

1.6.2. Hypothèse de recherche

L'hypothèse de ce projet est la suivante :

La classe des sirops d'érable et leur composition influencent le diagramme de phases sur la plage de températures typiquement utilisée pour la fabrication des produits de l'érable.

1.6.3. Objectifs

Les objectifs qui découlent de l'hypothèse sont les suivants :

1. Caractériser les propriétés physicochimiques des sirops d'érable en fonction de leur classe, à différents moments de l'entreposage.
2. Déterminer les courbes de la température d'ébullition et de transition vitreuse en fonction de la teneur en solides solubles pour chacune des classes de sirop.

Chapitre 2 – Study of maple syrup physicochemical characteristics during storage

2.1. Résumé

Le beurre d'érable, les bonbons mous et la tige d'érable sont fabriqués à partir du sirop d'érable, dont il est l'unique ingrédient. Sa couleur, représentée par sa classe, est un indicateur de ses caractéristiques physicochimiques, ce qui pourrait permettre de mieux guider la fabrication de produits de l'érable en fonction de leur classe. Les sirops les plus foncés contiennent plus de sucre inverti, de polyphénols, de composés azotés, tandis que la teneur en sucrose tend à être plus faible. Pendant l'entreposage du sirop d'érable, la teneur en polyphénols tend à diminuer, surtout pour les sirops Très foncé. Le pH diminue pour toutes les classes de sirop, tandis que la teneur en sucrose augmente. Vu que ces bonbons sont fabriqués à tout moment de l'année, la connaissance de l'évolution des caractéristiques physicochimiques des sirops d'érable représentant chacune des classes aiderait à optimiser sa transformation.

2.2. Abstract

Maple butter, maple fondant and maple taffy are made with maple syrup as the only ingredient. Its color, represented by its class, could be an indicator of its physicochemical characteristics, possibly allowing to better guide the manufacturing of maple products according to the syrup class. Darker syrups have more invert sugar, polyphenols, and nitrogen compounds, while the sucrose content is lower. During storage of maple syrup, polyphenol content tends to decrease, especially for the very dark syrups. The pH decreases for all classes of syrup, while the sucrose content increases. As these treats can be made at any time of the year, knowledge of the evolution of the physicochemical characteristics of maple syrup from the different classes would help to optimize the processing of the syrup.

2.3. Introduction

Maple syrup is a Canadian cultural and emblematic food (Rioux et al., 2020). Canada is the maple syrup world's leading producer and the province of Quebec produced 72,9 % of the worldwide production in 2020 (PPAQ, 2020). Maple syrup is produced in spring where water freezes at night and thaws during the day because this allows Acer tree sap to flow and favors its harvesting (Perkins & Van den Berg, 2009). Maple sap, a 2-3°Brix liquid, is then concentrated by boiling until it reaches 66-68°Brix according to Canadian legislation (Government of Canada, 2021).

Maple syrup chemical composition was compared depending on the maple grove location by Stuckel and Low (1996) and by Namalaratne *et al.* (2020) and compared to other sweeteners by St-Pierre (2014). No matter the location, this food is mainly composed of 66 % of sucrose (Nimalaratne et al., 2020; Perkins & Van den Berg, 2009; St-Pierre et al., 2014; Stuckel & Low, 1996) and 26.5 to 39.4 % of water (Stuckel & Low, 1996). It also contains minor components such as invert sugar (glucose and fructose) (Nimalaratne et al., 2020; Perkins & Van den Berg, 2009; St-Pierre et al., 2014; Stuckel & Low, 1996), phenolic compounds, polysaccharides and oligosaccharides (Perkins & Van den Berg, 2009), organic acids (Lagacé et al., 2015), minerals (Singh et al., 2014) and nitrogen compounds as allantoin, allantoate (Filteau et al., 2017), amino acids (Dumont, 1994a), proteins (Bois & Nadeau, 1938) and peptides (Heiligmann et al., 2006).

Willits *et al.* (1952) studied maple syrup color development with boiling or under vacuum and found that heating is required to develop color and its intensity increases with boiling time. Beyond the manufacturing process, the composition of the maple sap itself influences the color of the syrup. During the season maple syrup becomes darker and maple sap composition changes. Filteau *et al.* (2017) and Garcia *et al.* (2020) reported increasing nitrogen compounds (allantoin, allantoate and amino acids) and microbiological loads associated with increasing invert sugars' content. Although Singh *et al.* (2014) reported no correlation between maple syrups invert sugars contents measured by an enzymatic method and their color expressed in transmittance, Naghski and Willits (1957) reported a darker maple syrup color when invert sugar amount in maple sap is increased. 5-(hydroxymethyl)2-furaldehyde (HMF) was also previously found in maple syrup (Kermasha et al., 1995) which is a precursor of color development indicating invert sugars and nitrogen compounds probably react following Maillard reaction (Perkins & Van den Berg, 2009; Zhang et al., 2013) and sugars may caramelize while sap is boiling (Perkins & Van den Berg, 2009). Phenolic compounds may also produce HMF during boiling due to a reaction with fructose as it occurs in caramel (Zhang et al., 2013), or by their oxidative polymerization (Perkins & Van den Berg, 2009). Moreover, Liu *et al.* (2016) quantified phenolic compounds in maple sap and the Producteurs et Productrices acéricoles du Québec (PPAQ) (2018) obtained higher polyphenol contents for darker maple syrups. Consequently, maple syrup may have different color intensity depending on maple sap

composition.

All Canada grade maple syrups are graded according to their color which is measured by their transmittance at 560 nm wavelength. Since 2015, the transmittance criteria for the classes have been harmonized in North America resulting in four classes (Figure 2.1). Maple syrup class may reflect the physicochemical properties involved in the development of the color, but not only those. Ngadi and Yu (2004) investigated the rheological properties of the previous maple syrup class and noted that darker maple syrup had a lower viscosity. pH unlike soluble solid content reported as the Brix has been reported to correlate with transmittance (Singh et al., 2014).

The PPAQ (Quebec, Canada) keeps maple syrup in their strategic reserve to provide maple syrup to end users all year long (PPAQ, s. d.). Therefore, maple syrup can be processed into maple products or used any time of the year. Stuckel and Low (1996) reported unpublished results indicating an increase in invert sugars during storage and this fact is believed among maple syrup producers. Sendak *et al.* (1978) studied the evolution of color, Brix, and pH over 12 months of maple syrup storage. pH tends to increase when stored at 24°C, while Brix and optical density at 550 nm decrease during the first 9 months and increase at month 12. However, the effect of maple syrup class on physicochemical characteristics during storage and the evolution of physicochemical composition is not well documented.

Knowledge of maple syrup physicochemical composition is crucial for the manufacture of a variety of confectionery products by crystallizing sucrose such as maple cream, soft candy, and maple sugar cake, or avoiding crystallizing in the case of maple taffy (Allard & Belzile, 2004). Physicochemical variations should be carefully considered for these products as it was previously reported that chemical composition and viscosity affect final product texture due to their influence on sucrose crystallization kinetic (Hartel et al., 2011). Maple syrup producers measure invert sugars to adjust maple products process parameters with glucometers usually used by diabetic patients (Allard & Belzile, 2004). However, this instrument is not accessible to smaller maple syrup producers or chefs and does not provide information on other physicochemical parameters. Therefore, this study aims to characterize physicochemical characteristics of maple syrup from three of the four classes during 12 months of storage.

2.4. Materials and Methods

2.4.1. Chemicals and Reagents

D-(+)-glucose, D-(-)-fructose, HPLC grade sucrose, gallic acid, EDTA, ethyl acetate, Acetanilide and Folin-Ciocalteu reagent were obtained from Sigma-Aldrich (Saint-Louis, MO, USA). Glycerol, ACS Sodium carbonate and ACS grade methanol were bought from Fisher Scientific (Hampton, NH, USA).

2.4.2. Samples preparation

21 lots of Canada Grade A maple syrup were provided by the PPAQ (Quebec, Canada). From these batches, 8 of them were obtained from a mixture of syrups of the same class and were packed in glass bottles. The 13 others are syrups produced on a maple grove and packed in metal cans. The syrup was produced during spring 2019. All samples were stored at room temperature in the dark and a can of each lot was opened and aliquoted after 0, 6 and 12 months of storage. All aliquoted samples were stored at -20°C until analysis. Analyses were conducted at room temperature.

2.4.3. Transmittance and Brix

In accordance to Canadian legislation (Government of Canada, 2021), maple syrup class (Figure 2.1) is determined by spectrophotometry at a wavelength of 560 nm (UV-2600 UV-Vis Spectrophotometer, Shimadzu, Japan). 100 % of transmittance was set with glycerol. In this paper, when grade is not specified, it is considered as Canada Grade A. Brix was measured with a refractometer (AR200, Reichert, NY) (Government of Canada, 2021).

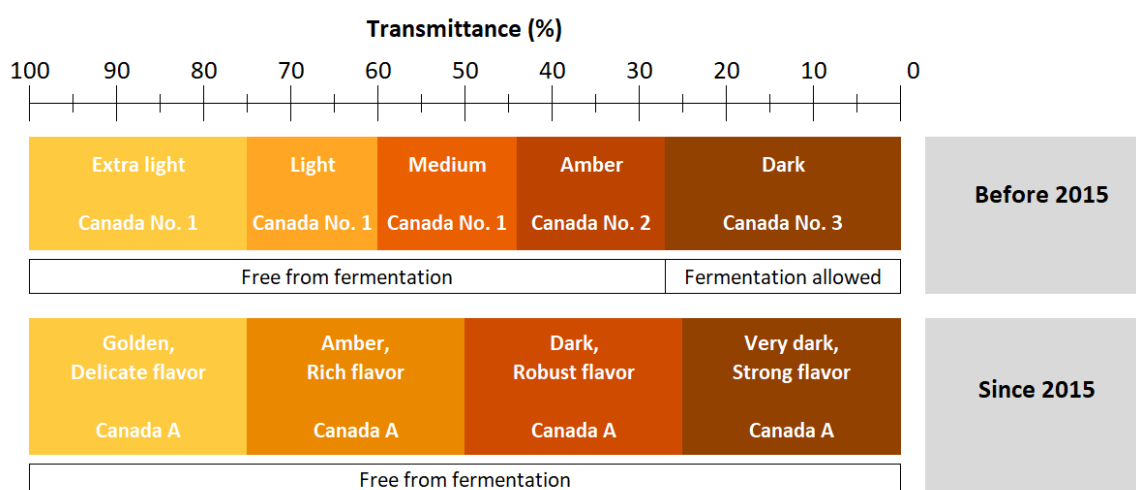


Figure 2.1 – Previous and actual maple syrup classification criteria

2.4.4. Sucrose, Glucose and Fructose

50 µL of maple syrup were diluted 1/100 (w/v) for sucrose analysis, and 3/100 (w/v) for fructose and glucose analysis. All diluted samples were filtered on a 0,45 µm filter before injection in a HPLC Agilent (Santa Clara, CA) 100 Series with an Agilent 1260 Infinity refractive index detector. Maple syrup components were separated on a 1100 Waters Sugar Pak-I, 6,5 x 300mm (Milford, MA) at 90°C with a 0,5 mL/min mobile phase of EDTA 50 ppm. Run time was 30 minutes. Amounts were determined from a standard curve where each sugar concentrations ranged from 10 to 10 000 ppm.

2.4.5. Total nitrogen

To concentrate small total nitrogen amounts, 3 g of maple syrup was diluted 1/10 (w/w) to freeze-dry samples with an Ultra-Virtis 25LE (SP Industries Company, Gardiner, NY) during 62 hours. 3.5 to 7 mg of freeze-dried maple syrup was analysed by Dumas method with a Micro N cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany). Total nitrogen amount was reported on maple syrup mass.

2.4.6. Total phenolic compounds

The liquid-liquid extraction method was based on Abou-Zaid (2008). Phenolic compounds were extracted from 3 mL maple syrup with 3 X 6 mL of ethyl acetate. After drying, samples were solubilized in 80 % methanol. Total phenolic compounds amount was detected by Folin-Ciocalteu method as Singleton and Rossi (1965) in a 96 – well plate and absorbance was measured with a FLUOstar Omega spectrophotometer (BMG LABTECH, France) and compared with a gallic acid standard curve from 50 to 500 ppm.

2.4.7. pH

pH was obtained with a pH-meter SB20 (VWR) calibrated with pH 4.00, pH 7.00 and pH 10.00 buffers.

2.4.8. Shear flow properties.

As Ngadi and Yu (2004), maple syrup viscosity was measured using a rheometer (ARES-G2; TA Instruments, New Castle, DE) with a 30 mm aluminium APS cup (ref. 402620.901) and a 27.7 mm diameter and 41.7 mm height stainless steel concentric cylinder (ref. 402621.901). In this study, temperature was maintained at 25°C by a Pelletier and measured on 22.5 mL of maple syrup. Shear rate began to 10.0 s⁻¹ and logarithmically increased up to 500 s⁻¹. Curves were analysed with the Trios software (TA Instruments, New Castle, DE) using the power law model:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

where

τ = Shear stress (Pa)

K = Consistency index (Pa s)

$\dot{\gamma}$ = Shear rate (s⁻¹)

n = Power law index

2.4.9. Statistical analysis.

Statistics were performed with the R language version 4.1.0. Linear mixed-effect model (ANOVA) and multiple comparisons with a Tukey test were considered as significant if P-value was < 0.05. Maple syrup lot was set as random effect and storage time and class were set as fixed effect. Mean dispersion is expressed by standard error.

2.5. Results and Discussion

The repartition of maple syrup classes for each storage time is presented in Table 2.1. The 21 syrup lots classified on their reception fell into three classes: Amber, Dark and Very Dark. It was planned to include maple syrups from the four classes in the study. However, maple syrups labeled as Golden were classified as Amber by transmittance at month 0. The four classes were supposed to be studied, but maple syrup labeled as Golden, were measured as Amber at month 0. Two maple syrup lots were classified as Golden after 12 months of storage but were considered as Amber in statistical analysis (Table 2.1) because their transmittance was near 75 %.

Table 2.1 – Distribution of the syrups under study at each storage time according to the colour classes of Canada grade A maple syrup

Storage time (Months)	Number of lots		
	Amber	Dark	Very dark
0	9	7	5
6	10	7	4
12	11*	4	6

* Two lots were Golden

For a same maple syrup lot, depending on the storage time, the measured class has been different for 8 syrups, and this can be attributed to a transmittance near to a class limit. A linear mixed-effect model (ANOVA) with storage time as fixed effect, lot as random effect and transmittance as dependant variable confirmed that maple syrup transmittance is stable over time. Sendak *et al.* (1978) reported a significant storage time effect on transmittance especially with maple syrup stored in plastic jug made of XT-polymer, but this effect was not significant with clear glass bottle or steel maple syrup cans, as those used in this study. Therefore, as maple syrup price depends on its color, measuring its transmittance before a transaction is a good practice, even if it is generally considered as stable.

2.5.1. Shear flow properties

In the present study, there was no significant difference for consistency index related to class and storage time with an overall consistency index of 0.151 ± 0.004 Pa s. Although Ngadi and Yu (2004) reported significant differences in consistency index due to syrup grades, our results may be considered in agreement with their

findings. Ngadi and Yu (2004) hypothesized that Canada No.3 Dark syrup (former classification) was different because this class may have included some fermented syrups. With the new classification introduced in 2015, the Very Dark syrups class cannot include fermented syrup (Figure 2.1), which could explain why no difference in consistency index was found between the classes in the present study. Furthermore, Canada No.1 Clear, Canada No.1 Medium and Canada No.2 Amber syrups were not significantly different with a power law consistency index at 25°C of 0.157 Pa s, 0.149 Pa s and 0.154 Pa s respectively, which corresponds to the values obtained in the present study given.

There was a significant decrease of the power law index with darker colors ($P = 0.042$), which was not the case for Ngadi and Yu (2004), Amber syrup has a power law index of 1.0027 ± 0.0006 Pa, Dark has one of 1.0018 ± 0.0006 Pa and finally, it is 0.9997 ± 0.0008 Pa for the Very dark. As for Ngadi and Yu, the syrups had a Newtonian behavior with a power law index near a value of one. It is largely documented that concentrated sugar solutions have a Newtonian behaviour (Hartel et al., 2018; Joyner, 2019). Variations in macromolecules content or structure usually explain variations in power law index (Joyner, 2019). Nevertheless, the difference detected in maple syrup is small and has little impact on the difference of shear stress at a specific shear rate, which may have imperceptible impacts on maple syrup uses and by consumers. Highly precise rheological measurements may explain the detected difference.

2.5.2. Sugar contents

Storage time has a significant effect on Brix ($P = 0.001$) (Table 2.2), as Sendak *et al.* (1978) reported for maple syrup stored in clear glass bottle and steel can. Although, the detected difference is inferior to the refractometer precision ($\pm 0.1^\circ$ Brix). Measured Brix over all classes and storage time is 66.76 ± 0.07 . These values are within the range reported by Stuckel and Low (1996) and by Nimalartne *et al.* (2020) who compared maple syrup physicochemical characteristics from different harvest locations. Singh *et al.* (2014) also compared Brix for Amber, Dark and Very dark maple syrup (actual classification) and found no significant differences, which supports our results (Willits et al., 1952).

A significant increase in sucrose content during storage ($P = 0.016$) was observed (Table 2.2). It cannot be caused by a potential loss of water, as the syrup was in airtight containers and because it would also have been detected by an increase of the Brix. The sucrose increase over time could come from a gradual degradation of maple syrup polysaccharides, but their concentration is low, generally 0.5 g/ 100 g of dry matter according to Perkins and Van den Berg (2009). This would be insufficient to fully explain the increase measured (1%), but the PPAQ (2018) found 0.467 to 2.27 % of complex sugars in maple syrup (from 471 observations). The polysaccharides previously identified in the syrup do not simultaneously contain fructose and glucose as

monomers (Storz et al., 1986; Sun et al., 2016). Bois and Nadeau (1938) studied polysaccharide degradation into sucrose by sucrose-amylase in maple sap and a maximum of enzymatic activity was found at pH 6.6 and a temperature of 8°C. A heat treatment of 70°C for 10 minutes inhibits any enzymatic activity and the authors hypothesized that sucrose-amylase was denatured at this temperature. During the production of maple syrup, maple sap reaches a temperature of 106°C (Perkins & Van den Berg, 2009), hence sucrose increase during storage could not be explained by enzymatic activity.

Table 2.2 – Effect of storage time on physicochemical characteristics of Canada grade A maple syrup

	Storage time (Months)											
	0			6			12					
Brix (°)	66.76	±	0.09	AB	66.87	±	0.09	A	66.64	±	0.09	B
Sucrose (%)	63.8	±	0.3	A	64.4	±	0.3	AB	64.7	±	0.3	B
pH	7.22	±	0.08	A	7.11	±	0.08	B	7.00	±	0.08	C

Different letters indicate significant differences (P-value < 0.05)

Sucrose content decreases with darker classes while invert sugars content increases (Table 2.3) and this is explained by invert sugar production from sucrose in sap by microorganisms as *Saccharomyces cerevisiae* (Filteau et al., 2017; Garcia et al., 2020). Invert sugars may be involved in reactions during maple sap process such as Maillard reaction (Kermasha et al., 1995; Perkins & Van den Berg, 2009). No differences was found by Singh *et al.* (2014) in glucose and fructose contents among maple syrup classes. However, the impact of invert sugar on the color development has already been demonstrated (Willits et al., 1952). As Sendak et al. (1978) notified, no invert sugars content changes during storage.

Table 2.3 – Effect of maple syrup class on physicochemical characteristics of Canada grade A maple syrup

	Colour classes of maple syrups											
	Amber			Dark			Very Dark					
Total nitrogen (mg N/100 g)	38	±	1	A	43	±	2	A	55	±	2	B
Sucrose (%)	66.0	±	0.3	A	64.5	±	0.4	B	62,4	±	0,4	C
Glucose (%)	0.3	±	0.1	A	0.8	±	0.1	B	1,0	±	0,1	B
Fructose (%)	0.29	±	0.05	A	0.35	±	0.05	A	0.47	±	0.07	A
Invert sugars (%)	0.6	±	0.2	A	1,1	±	0,2	B	1,5	±	0,2	B

Different letters indicate significant differences (P-value < 0.05)

2.5.3. pH

In general, the pH of the syrup is close to neutral pH (Singh et al., 2014; Stuckel & Low, 1996), which was also observed in the present study (Table 2.2). Stuckel and Low (1996), and Nimalaratne et al. (2020) compared the physicochemical properties of maple syrups from different regions and reported pH values ranging from 5.64 to 7.74 and 7.2 ± 0.17 for Quebec maple syrup. Maple syrup's pH significantly decreased ($P < 0,001$) during storage, which is similar to the one reported by Sendak *et al.* (1978) on syrups stored at 24°C and 30°C over a period of 12 months. The authors concluded that this variation for plastic containers may be explained by CO₂ from air passing through the packaging and dissolving in maple syrup. Metal and glass containers, such as those used in this study, are less permeable to this gas (Shin & Selke, 2014).

A positive correlation between pH and transmittance has already been observed (Singh et al., 2014), The regression slope may not be high enough to induce significant differences based on maple syrup classes, as they reported no significant effect of the class on pH, which is in accordance with our results.

2.5.4. Total phenolic compounds

The total phenolic compounds are presented in Figure 2.2. The interaction between class and storage time effects on total phenolic compounds was significant ($P < 0.001$) (Figure 2.2). For month 0 total phenolic content was higher in Very dark maple syrup ($P < 0.05$). The polyphenol content of the Very dark syrup decreases with storage time ($P < 0.05$). Higher total phenolic content in darker maple syrups was previously reported. A negative correlation between transmittance and total phenolic content was previously found (Nimalaratne et al., 2020). The polyphenols contribute to the development of the color of the maple syrup during its manufacturing process. The heating step used to concentrate the maple sap induces production of brownish compounds from degradation, oxidation or polymerization of the polyphenols (Perkins & Van den Berg, 2009). Polyphenols decrease over storage time has already been reported for other food products. Gonzales *et al.* (1999) reported a higher browning rate during a storage of 90 days for darker initial color of honey and hypothesized it may be caused by polyphenols via oxidation, complexation with amino acids and proteins or enzymatic degradation. However, maple syrup has a stable color over time. Santos-Zea et al. (2016) reported no changing in total phenolic content in agave syrup during a storage of 20 weeks while color darkens, which is a shorter storage time than the one studied here. In another study, green tea catechins' stability in sweet solutions at different pH and with a variety of organic acids was followed over 6 months of storage in the dark (Chen et al., 2001). The authors reported that sucrose tends to have no effect on catechins' stability while polyphenols tend to be more unstable in presence of organic acids. Since the pH tends to be lower for darker syrups (Singh et al., 2014), organic acids could be present in greater amounts which would make polyphenols more unstable and may explain their decrease over storage time in Very dark syrup .

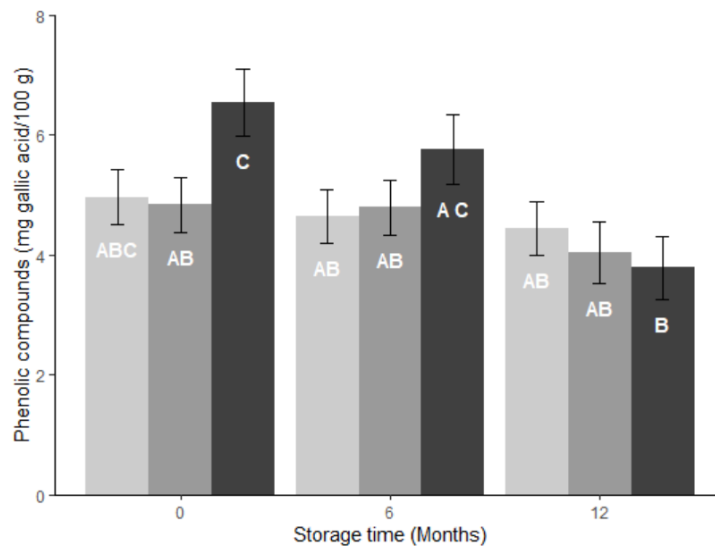


Figure 2.2 – Total phenolic content during of Canada grade A maple syrup storage. Colour classes of Canada Grade A maple syrup considered in the study are Amber (■), Dark (■) and Very Dark (■). Different letters indicate significant differences (P-value < 0.05)

From Figure 2.2 it can be noticed that the values are higher than those obtained by Nimartaine *et al.* (2020) and St-Pierre *et al.* (2014), but lower than those obtained by Liu *et al.* (2016) and the PPAQ (2018). The difference between our results and the literature may be related to the methods used. By comparing maple syrups of various harvesting locations, Nimartaine *et al.* (2020) obtained an average of 0.388 mg of polyphenols / 100 g syrup for Quebec by extracting polyphenols with an Oasis HLB cartridge using HPLC-UV. The syrups were sampled at early, middle and end of the harvesting season. St-Pierre *et al.* (2014) quantified and profiled polyphenols of an unknown maple syrup class by UPLC-MS after a liquid-liquid extraction with ethyl acetate and obtained 1494 µg gallic acid equivalent / 100 mL (1.12 mg gallic acid equivalent / 100 g) with mostly lignans including secoisolariciresinol. Maple syrup total polyphenols were quantified by Folin-Ciocalteu and expressed in gallic acid equivalent (30 mg gallic acid equivalent/ 100 g), in secoisolariciresinol (110 mg secoisolariciresinol equivalent / 100 g) and with a standard prepared with extracted polyphenols from maple syrup (120 mg polyphenols / 100 g) (Liu *et al.*, 2016). These results indicate that secoisolariciresinol gives more accurate results when used as standard. When expressed in gallic acid, total phenolic compounds are underestimated by approximately four times. The PPAQ (2018) obtained an average of 97.7 mg polyphenols / 100 g with the Liu *et al.* (2016) method and UFLC-MS/MS on 481 maple syrup lots. In the last two papers, there is no mention of a polyphenol extraction being performed to isolate them from the other maple syrup constituents before Folin-Ciocalteu. As this method is a reduction-oxidation reaction, the presence of reducing sugar such as invert sugars will overestimate the phenolic content (Everette *et al.*, 2010). In the present study, pretests using Fast Blue BB method (Singh *et al.*, 2014) were performed due to its short

runtime. However, this method was finally discarded due to the interference in color development induced by NaOH. The method was not selective to polyphenols.

2.5.5. Total nitrogen

Very dark syrup has significantly higher concentration of nitrogen ($P < 0.001$) but was stable during storage (Table 2.3). Sendak *et al.* (1978) also reported a storage time effect too small to be reported. The Maillard reaction requires amine molecules (Perkins & Van den Berg, 2009), which explains nitrogenous compounds higher concentration in darker syrups as observed in this study. The total nitrogen concentrations obtained are around those obtained previously by Lagacé *et al.* (2019) on amber maple syrups made from the same maple sap (30.860 ± 7.289 mg N / 100 g) and by Hortvet (1904) (35.68 to 53.44 mg N / 100 g) measured using the Kjeldahl method on 19 maple syrups lots.

The Dumas method does not allow to discriminate which nitrogenous compounds are present, but previous studies provide a general picture of which ones might be present. Filteau *et al.* (2017) reported approximately 24 to 304 mg of allantoin and allantoate / L (1.19 to 15.26 mg N / 100 g) in maple syrup. Higher values were obtained later in the season. The PPAQ quantified 92.26 mg of amino acids / 100 g (approximately 12.5 to 15 mg N / 100 g) of maple syrup from more than 472 samples analyzed. The remaining compounds could be peptides (Pollard & Sproston, 1954), proteins (Bois & Nadeau, 1938) and flavors since nitrogenous compounds contribute to their formation.

2.6. Conclusion

Amber, Dark and Very Dark maple syrups were characterized on a range of 12 months of storage. pH decreases for all classes and polyphenols decrease significantly for Very dark syrups after 12 months, which may be caused by an increased content in organic acids and should be verify in further studies. Sucrose content increases possibly by polysaccharide degradation. Further investigation is needed to detect the presence of such polysaccharide from microbial or tree metabolism and containing both glucose and fructose. As maple syrup is processed in a variety of confectionery, using knowledge about classes' physicochemical characteristics may help to better control maple product quality. For example, phase diagrams of sucrose solutions explaining the different states of sugar during boiling and cooling already exists (Hartel *et al.*, 2011) and supports confectionery production. Maple syrup composition is more complex as shown in the present study and this may modify the phase diagram of sucrose. Additional studies are required to draw the phase diagram of maple syrup and determine if any changes in composition observed within the classes may impact their behaviour. Such information will support a better control of maple syrup processing in a variety of crystallized products.

Chapitre 3 – Étude de l'effet des classes de sirop d'érable sur l'élévation de la température d'ébullition et la température de transition vitreuse dans des conditions associées à sa transformation en produits d'érable

3.1. Résumé

Les produits de l'érable sont fabriqués par ébullition du sirop d'érable, son refroidissement, puis son agitation. Les cristaux de sucrose formés donnent la texture au produit. Le sirop d'érable est un produit complexe dont le constituant majeur est le sucrose mais contenant également du sucre inverti, des polyphénols et des composés azotés. Leurs teneurs varient selon la couleur du sirop d'érable, représentée par sa classe. Le diagramme de phases est un outil guidant la fabrication de produits de confiserie. Il comprend notamment les courbes de l'élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE) et de la température de transition vitreuse. Ce projet visait à déterminer pour la première fois ces courbes pour des sirops d'érable des classes Ambré, Foncé et Très foncé. La courbe de la température de transition vitreuse a été similaire pour toutes les classes. Les EPE ont tendance à être plus faibles dans les sirops contenant plus de sucre inverti. Celui-ci devrait pourtant contribuer à augmenter l'EPE. Pour une même température d'ébullition et lorsqu'ils sont soumis aux mêmes procédés, les sirops d'érable auraient donc des teneurs en solides solubles différentes, ce qui peut affecter la texture des produits finis.

3.2. Introduction

Au Canada et au Nord-Est des États-Unis, le début du printemps annonce la collecte de l'eau d'érable dans le but de la concentrer en sirop d'érable, un liquide très sucré (Perkins & Van den Berg, 2009). Le sirop d'érable peut ensuite être transformé à lui seul comme simple ingrédient en une variété de produits (Allard & Belzile, 2004). Les notions entourant la fabrication de ces produits s'apparentent aux connaissances actuelles en confiserie, puisque le sirop contient majoritairement du sucrose et de l'eau (Stuckel & Low, 1996).

Les étapes de fabrication des produits de l'érable ont été décrites dans le Cahier de transfert technologique en acériculture (Allard & Belzile, 2004) et le *North American Maple Syrup Producers Manual* (Heiligmann et al., 2006). Elles correspondent au procédé de fabrication général des produits de confiserie qu'a décrit Hartel en 2011. Tout d'abord, le sirop d'érable est chauffé jusqu'à ébullition, engendrant une concentration des sucres. Au fur et à mesure que l'eau s'évapore, la température d'ébullition augmente. D'ailleurs, les fabricants de produits de l'érable utilisent l'élévation du point d'ébullition de l'eau ($EPE = \text{Température d'ébullition du sirop} - \text{Température d'ébullition de l'eau}$) comme indicateur de la fin de l'ébullition. L'EPE visée est entre 13 et 24°C selon les produits de l'érable. Le sirop est ensuite refroidi et consommé sous cette forme dans le cas de la tire. Pour fabriquer les autres produits, une étape d'agitation provoque la cristallisation du sucrose donnant la texture au produit, et une étape de moulage lui donne une forme. La variété de textures résulte en une diversité de produits de l'érable tels que, le sucre granulé qui est majoritairement cristallisé, alors que d'autres le sont partiellement comme le beurre d'érable et le pain de sucre mou. L'absence de cristallisation, aussi appelé état amorphe des sucres, confère au produit la texture caractéristique de la tire d'érable.

Le contrôle de la cristallisation dépend de sa cinétique, qui elle est influencée notamment par la viscosité et la sursaturation (Hartel & Shastri, 1991). Un sirop ayant atteint une EPE élevée sera plus sursaturé, laissant la possibilité à plus de sucrose de cristalliser en plus d'avoir une plus grande vitesse de cristallisation. L'indicateur de l'EPE dépend de la modélisation de l'EPE en fonction de la teneur en sucrose, telle que le modèle de Starzak et Peacock (1998, 1997). Il est possible de prédire la viscosité d'une solution de sucrose jusqu'à des concentrations de 85,2 % à l'aide de la température de transition vitreuse et du modèle Williams, Landel et Ferry (WLF) (Quintas et al., 2006). La transition vitreuse est la température de changement d'état de caoutchoutique, où la texture est malléable tel que la tire d'érable, à un état vitrifié, où la viscosité est très grande comme les bonbons clairs (Hartel et al., 2011; Roos, 1995). Cette transition s'observe par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) via un changement dans sa capacité calorifique, soit la chaleur nécessaire à faire monter sa température d'un degré Celsius (Grenet & Legendre, 2010).

La composition influence l'EPE et la température de transition vitreuse. Abderafi et Bounahmidi (1994) ont étudié les températures d'ébullition de solutions aqueuses selon la teneur en sucre et en sucre inverti (glucose et fructose). L'ajout de sucre inverti a augmenté la température d'ébullition à une teneur en eau constante. La température de transition vitreuse est, elle aussi, influencée par la présence d'autres sucres et par la teneur en eau (Gordon & Taylor, 1952; Roos, 1993).

Comme les aliments sont plus complexes qu'une solution de sucrose, ces modèles ont été adaptés pour d'autres produits, tels que le jus de betterave ou de canne (Abderafi & Bounahmidi, 1999), ou alors de bonbons (Tan & Kerr, 2017). Le comportement du sirop d'érable pourrait ne pas être bien représenté par les modèles des solutions de sucrose en raison de ses caractéristiques physicochimiques variables dont les teneurs en composés azotés (Filteau et al., 2017), en composés phénoliques (Liu et al., 2016; PPAQ, 2018) et en sucre inverti (Naghski & Willits, 1957). Les sirops ont tendance à être plus foncés lorsque les teneurs en ces composés sont plus élevées (Chapitre 2) et la couleur définit la classe du sirop : Doré, Ambré, Foncé, Très foncé (Gouvernement du Canada, 2018). La classe de sirop d'érable pourrait donc être un indicateur de certaines caractéristiques physicochimiques pendant sa transformation.

Le cahier de transfert technologique en acériculture (Allard & Belzile, 2004) suggère des paramètres de fabrication pour les produits de l'érable, mais il n'émet pas de recommandation pour les sirops plus foncés. Comme les critères définissant les classes ont changé en 2015, des adaptations pourraient être requises (Agriculture and Agri-Food Canada, 2015). Par conséquent, le but de cette étude consiste à recueillir pour une première fois les données permettant de tracer les courbes de l'EPE et de la transition vitreuse selon la teneur en solides solubles pour les classes de sirop Ambré, Foncé et Très foncé.

3.3. Matériel et méthodes

3.3.1. Échantillons

Les lots de sirop d'érable sont les mêmes que ceux utilisés dans le Chapitre 2 et ont été fournis par les Producteurs et Productrices acéricoles du Québec (PPAQ) (Québec, Canada). À partir des données de composition des sirops, la distance de Mahalanobis (1936) a été calculée parmi les sirops d'une même classe sur les critères de transmittance et de teneurs en glucose, en fructose, en polyphénols et en azote total pour sélectionner les deux lots les plus représentatifs. Après réception des sirops, les conserves ont été entreposées à température ambiante dans le noir pendant 10 mois (2 lots) ou 24 mois (4 lots). Pour chaque lot, 2 conserves ont été ouvertes, aliquotées et entreposées à -20 °C jusqu'à analyse. Une solution de sucrose à 67 % (m/m) a été préparée comme contrôle et traitée comme les échantillons de sirops.

3.3.2. Analyses physicochimiques sur le sirop d'érable avant ébullition

Le sirop d'érable de chaque conserve a été caractérisé en termes de leur teneur en sucres (sucrose, glucose et fructose), en azote total et en polyphénols, ainsi que leur transmittance et le Brix avec les mêmes méthodes que celles employées pour le Chapitre 2. Brièvement, la transmittance a été mesurée par spectrophotométrie (UV-2600 UV-Vis, Shimadzu, Japan) à une longueur d'onde de 560 nm et le degré Brix avec un réfractomètre (AR200, Reichert, NY) (Gouvernement du Canada, 2018). Les teneurs en sucres ont été obtenues par HPLC en les séparant sur une colonne 1100 Waters Sugar Pak-I, 6,5 x 300mm (Milford, MA) avec une solution d'EDTA 0,5 ppm. Un détecteur à indice de réfraction a permis de déterminer leur concentration par comparaison avec des standards de sucrose, de glucose et de fructose couvrant une plage de 10 à 10 000 ppm. Les polyphénols extraits des échantillons ont été dosés par la méthode Folin-Ciocalteu (Abou-Zaid et al., 2008; Singleton & Rossi, 1965) et la méthode Dumas a permis d'obtenir l'azote total sur les sirops lyophilisés (Micro N cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany).

3.3.3. Mesure de la température d'ébullition du sirop

Pour obtenir une température d'ébullition précise, les sirops d'érable ont été bouillis en utilisant un montage Dean-Stark (Figure 3.1) (Abderafi & Bounahmidi, 1994). La température a été mesurée avec le thermocouple de modèle HH806AU (Omega, CT) et monitorée avec le logiciel HH800SW (Omega, CT). La source de chaleur a fait bouillir l'échantillon se trouvant dans le ballon et la vapeur d'eau passait à l'état liquide dans le condenseur maintenu à 5°C. Avant l'ébullition de chaque échantillon, le montage a été préparé en faisant bouillir de l'eau déionisée jusqu'à ce que la portion récoltant le condensat soit pleine, pour obtenir la température d'ébullition de l'eau. Puis, 6, 7 ou 8 mL de condensat ont été retirés du montage et le ballon contenant l'eau a été remplacé par un autre contenant 40 g de sirop d'érable et 1 µL d'huile de tournesol pour éviter la formation de mousse. L'huile a été choisie pour sa résistance à la chaleur (Point de fumée = 240 °C) et sa disponibilité (Martin, 2017). L'ébullition du sirop s'est poursuivie jusqu'à ce que le condensat soit plein et que le surplus retombe dans le ballon de sirop d'érable. C'est le point d'équilibre vapeur-liquide. L'élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE) correspond à la différence entre la température d'ébullition du sirop et la température d'ébullition de l'eau. Les échantillons ont été préparés immédiatement pour les mesures de la température de transition vitreuse et des solides solubles (Voir sections 3.3.4 et 3.3.5).

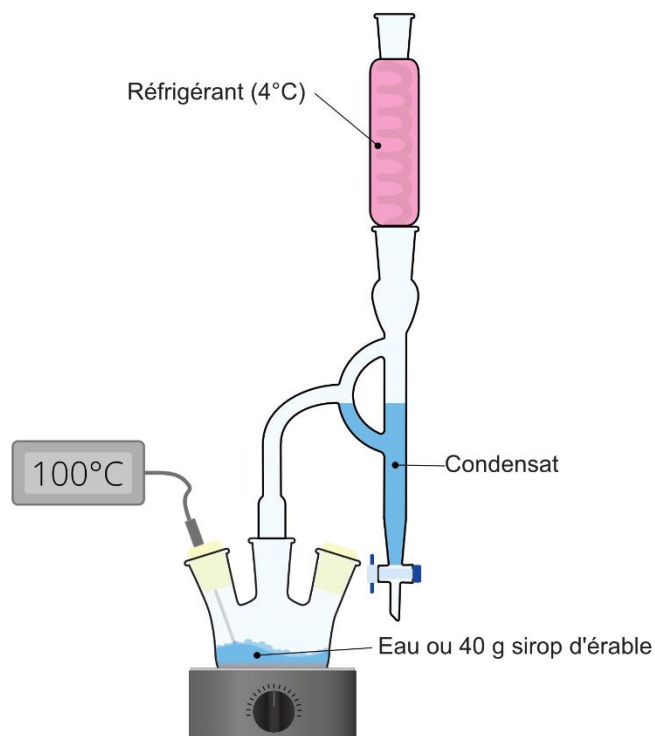


Figure 3.1 – Montage Dean-Stark pour contrôler la température d'ébullition du sirop

3.3.4. Transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Comme les échantillons sont très hygroscopiques et deviennent collants très rapidement en refroidissant, leur masse n'a pas été ajustée à la balance. Pour connaître leur poids, les cinq capsules et leur couvercle (900796.901 et 900790.901, TA Instruments, DE) ont été pesés vides, puis remplis avec approximativement 20 mg d'échantillon avec une spatule, puis pesés après les avoir scellés. Tous les échantillons ont été conservés dans un contenant scellé à -20°C jusqu'à analyse.

La transition vitreuse a été mesurée avec une méthode adaptée d'après celle utilisée par Tan et Kerr (2017). Un calorimètre différentiel à balayage (DSC) Q1000 (TA Instruments, DE) a été préalablement calibré avec la température de fusion de l'indium et de l'eau. La référence est une capsule vide et un flux de 50,0 mL/min d'azote gazeux circulant dans la cellule de mesure. La température de l'échantillon était d'abord équilibrée à -70°C pendant 5 min, puis augmentée jusqu'à 70°C à une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Un deuxième cycle identique a été réalisé pour s'assurer de la stabilité des mesures, mais le premier passage a été retenu pour les analyses de données. Les données brutes et le calcul de la température au début de la transition vitreuse ont été obtenus par le logiciel Universal Analysis (TA Instruments, DE). La température de transition vitreuse est parfois

représentée par le point d'inflexion, le point médian (Midpoint) ou le point final (Endpoint) de la transition (Grenet & Legendre, 2010), mais dans la présente étude, la température au début de la transition vitreuse (Onset) a été retenue (Figure B.1).

3.3.5. Solides solubles

Entre 3 et 10 g de sirop bouillis ont été versés dans trois tubes vissés et conservés à -20°C jusqu'à analyse. Tel que Tan et Kerr (2017) l'ont fait pour des bonbons, le Brix a été mesuré par réfractométrie (AR200, Reichert, NY) à température pièce sur les échantillons dilués 1:1 (m/m). Les solides solubles des échantillons dilués ont été corrigés selon la proportion de sucrose, de glucose et de fructose avec le logiciel RI-DS version 4 (Corn Refiners Association, Washington, DC). Les solides solubles ont été rapportés sur la masse d'échantillon concentré.

3.3.6. Analyses statistiques

Même si les modèles représentant l'EPE et la température de transition vitreuse sont plus complexes (Gordon & Taylor, 1952; Starzak & Peacock, 1998), un modèle linéaire à effet mixte a été retenu parce que l'intervalle de solides solubles étudié est très petit, donnant de bons coefficients de détermination pour les standards ($R^2 > 0.89$). Une ANOVA a été effectuée avec la version 4.1.0 du langage de statistiques R. Le Brix et la classe de sirop d'érable ont été considérés comme des effets fixes. Pour les effets aléatoires, les lots ont été emboîtés dans la classe de sirop d'érable, et les conserves ont été emboîtées dans le lot de sirop d'érable. Un effet a été considéré comme significatif si $P \leq 0,05$.

3.4. Résultats et discussion

3.4.1. Élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE)

La droite de régression de la solution de sucrose a donné des températures plus élevées que le modèle de Starzak et Peacock (Figure 3.2), mais les données expérimentales issues de 56 études provenant de la littérature sur lesquelles ce modèle est basé présentent une variabilité qui augmentent avec les températures d'ébullition plus élevées (Starzak & Peacock, 1997). La difficulté à mesurer précisément l'eau dans les produits sucrés très concentrés est causée par des pertes d'eau lorsque les échantillons sont encore chauds (Ergun et al., 2010). Néanmoins le coefficient de détermination pour le standard de sucrose ($R^2 = 0,897$) indique une bonne répétabilité de méthode.

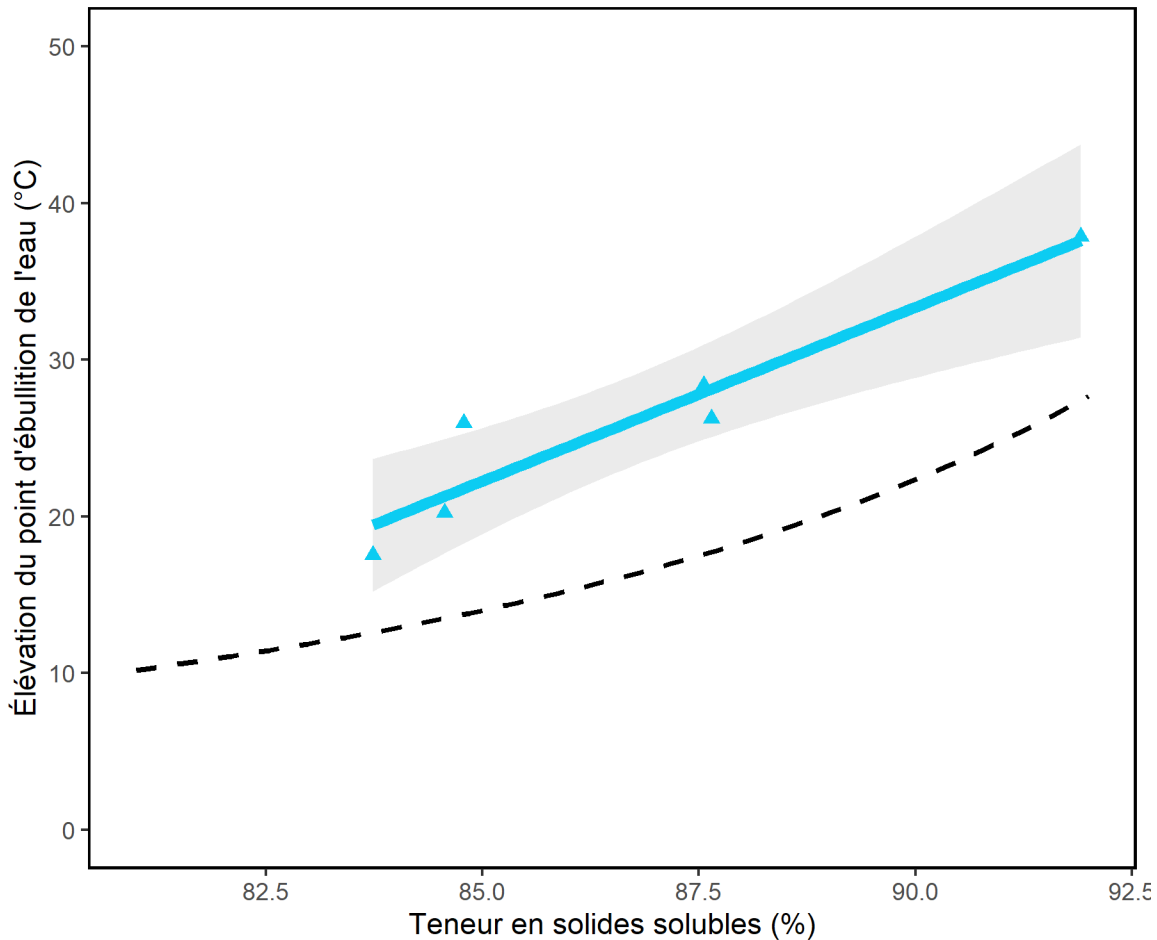


Figure 3.2 – Élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE) du standard de sucrose (▲) avec intervalle de confiance à 95%. Modèle Starzak et Peacock (1997) pour la solution de sucrose d'après la littérature (—)

La Figure 3.3 présente les résultats d'EPE pour les différentes classes de sirop et les équations correspondantes se retrouvent au Tableau 3.1. L'analyse statistique indique une interaction entre la classe de sirop et la teneur en solides solubles ($P = 0,028$) et d'après les intervalles de confiance à 95%, les sirops Très foncé ont une courbe d'EPE inférieure à celle des sirops Ambré. Ils présentent aussi une pente différente et plus petite que les sirops Ambré et Foncé (Tableau 3.1). Ces différences entre les classes indiquent que pour obtenir une certaine teneur en solides solubles, la température d'ébullition du sirop doit être ajustée en fonction de la classe. Comme il n'y a aucune littérature à ce sujet sur le sirop d'érable, les résultats sur d'autres produits ont été explorés. Une teneur en sucre inverti plus élevée augmente la température d'ébullition pour une même teneur en sucres (Abderafi & Bounahmidi, 1994). La courbe de l'EPE des sirops de maïs doit d'ailleurs être adaptée en fonction du profil en sucres puisque ceux qui contiennent plus de sucres de faible poids moléculaire ont démontré une EPE plus élevée (Hartel et al., 2011) Ce comportement est opposé à celui observé dans la

présente étude, alors que les sirops Très foncés contenant plus de sucre inverti que les sirops Ambré (Chapitre 2) (Tableau 3.2) ont une EBE plus petite. Il faut donc considérer que d'autres composés du sirop d'érable influencent peut-être l'EPE, ce qui pourrait expliquer que les modèles basés uniquement sur la teneur en sucres ne sont pas adaptés au sirop d'érable. Dans l'avenir, la compréhension de l'impact de d'autres facteurs compositionnels sur le comportement à l'ébullition permettra de les intégrer à des modèles plus complets. Par exemple, le modèle d'état de Peng-Robinson permet de prédire la température d'ébullition du jus de betterave et du jus de canne à sucre en tenant compte des teneurs en eau et en sucres, mais aussi en acides aminés, en acides carboxyliques et en minéraux (Abderafi & Bounahmidi, 1999). À teneur en sucres presque égales, l'ébullition des jus de betterave et de canne à sucre tendaient à avoir des température d'ébullition plus élevées (Abderafi & Bounahmidi, 1999) que les solutions sucrées (Abderafi & Bounahmidi, 1994), ce qui appuie l'hypothèse que d'autres composés puissent avoir un effet sur la température d'ébullition.

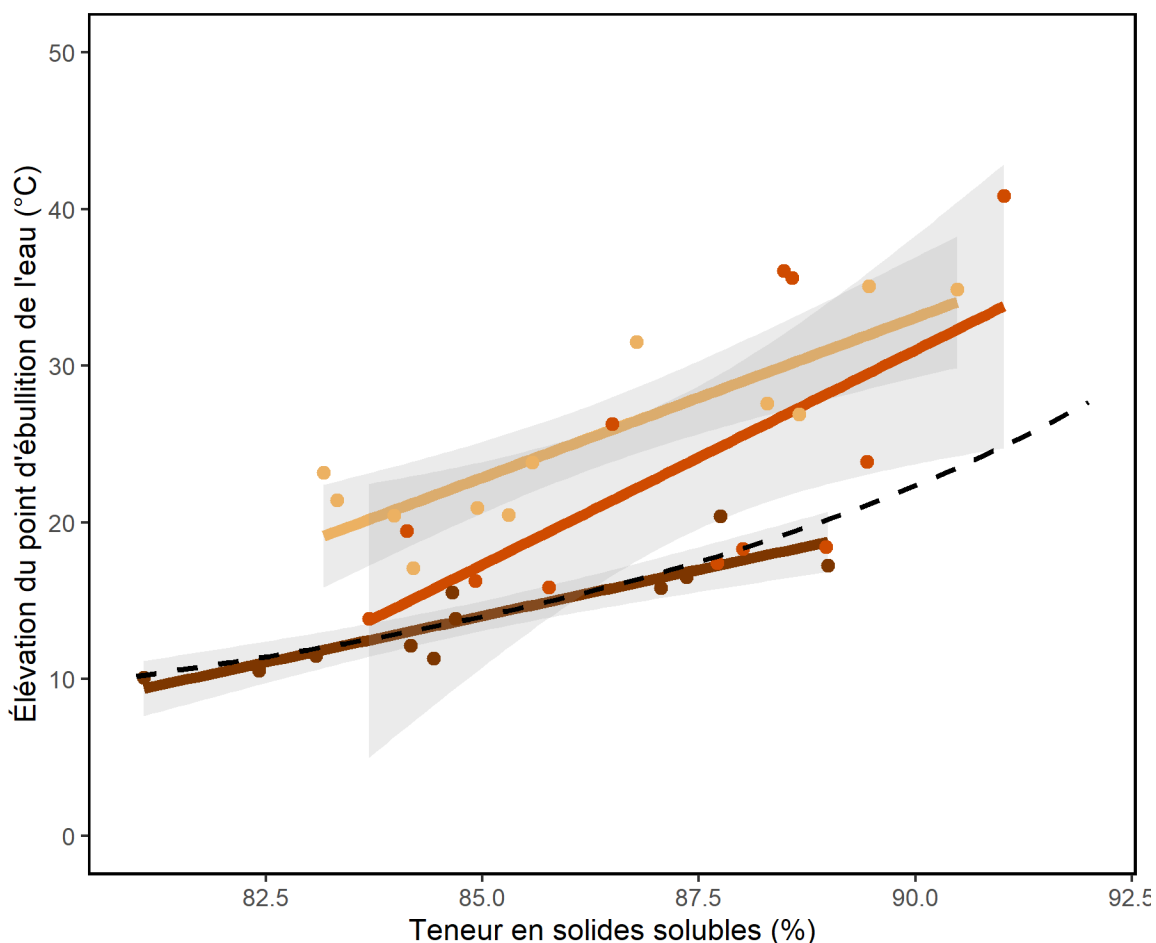


Figure 3.3 – Élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE) des sirops d'érable des classes Ambré (●/—), Foncé (●/—) et Très foncé (●/—) avec leur intervalle de confiance à 95%. Modèle Starzak et Peacock (1997) pour la solution de sucrose d'après la littérature (—)

Tableau 3.1 – Équations et coefficients de détermination des courbes de l'EPE représentatives des conditions de transformation pour chaque classe de sirops

	Classe des sirops d'érable		
	Ambré	Foncé	Très foncé
Pente (°C / % solides solubles)	2,05	2,75	1,19
Ordonnée à l'origine (°C)	-151	-217	-87,2
Coefficient de détermination (R ²)	0,740	0,462	0,815
Plage de solides solubles (%) étudiée	83,2 à 90,5	83,7 à 91,0	81,0 à 89,0

$EPE = Pente \times SST + Ordonnée \text{ à l'origine}$ $EPE = \text{Élévation du point d'ébullition de l'eau (°C)}$
 $SST = \text{Teneur en solides solubles (\%)}$

La variabilité des données de l'EPE, représentée par les intervalles de confiance apparaissant à la Figure 3.3, est plus grande avec les sirops qu'avec le sucrose (Figure 3.2), ce qui était attendu étant donné leur composition plus complexe. De plus, les sirops Foncé présentent une variabilité plus élevée ($R^2 = 0,462$), alors que les classes Ambré et Très foncé ont un coefficient de détermination respectivement de 0,740 et 0,815 (Tableau 3.1). Cette variabilité s'explique par des différences entre les deux lots de sirop Foncé (Figure 3.4). Elle ne peut être associée à la variabilité dans les constituants mesurés dans la présente étude, car la variabilité (écart-type) sur les sirops Foncé est plus petite ou similaire aux autres classes pour toutes les caractéristiques physicochimiques mesurées (Tableau 3.2). Tel que discuté précédemment, ces résultats suggèrent que d'autres composés auraient une influence importante sur le comportement à l'ébullition des sirops Foncé. Couramment, comme l'EPE sert d'indicateur de la teneur en solides solubles (Allard & Belzile, 2004), des courbes différentes selon le sirop utilisé implique que la teneur en solides solubles varie d'une fabrication à l'autre. Ceci est d'autant plus problématique si la classe n'indique pas quel comportement devrait avoir le sirop, notamment dans le cas des deux sirops Foncés. Mieux comprendre l'effet individuels des composés du sirop d'érable sur ces courbes aiderait à contrôler la teneur en solides solubles.

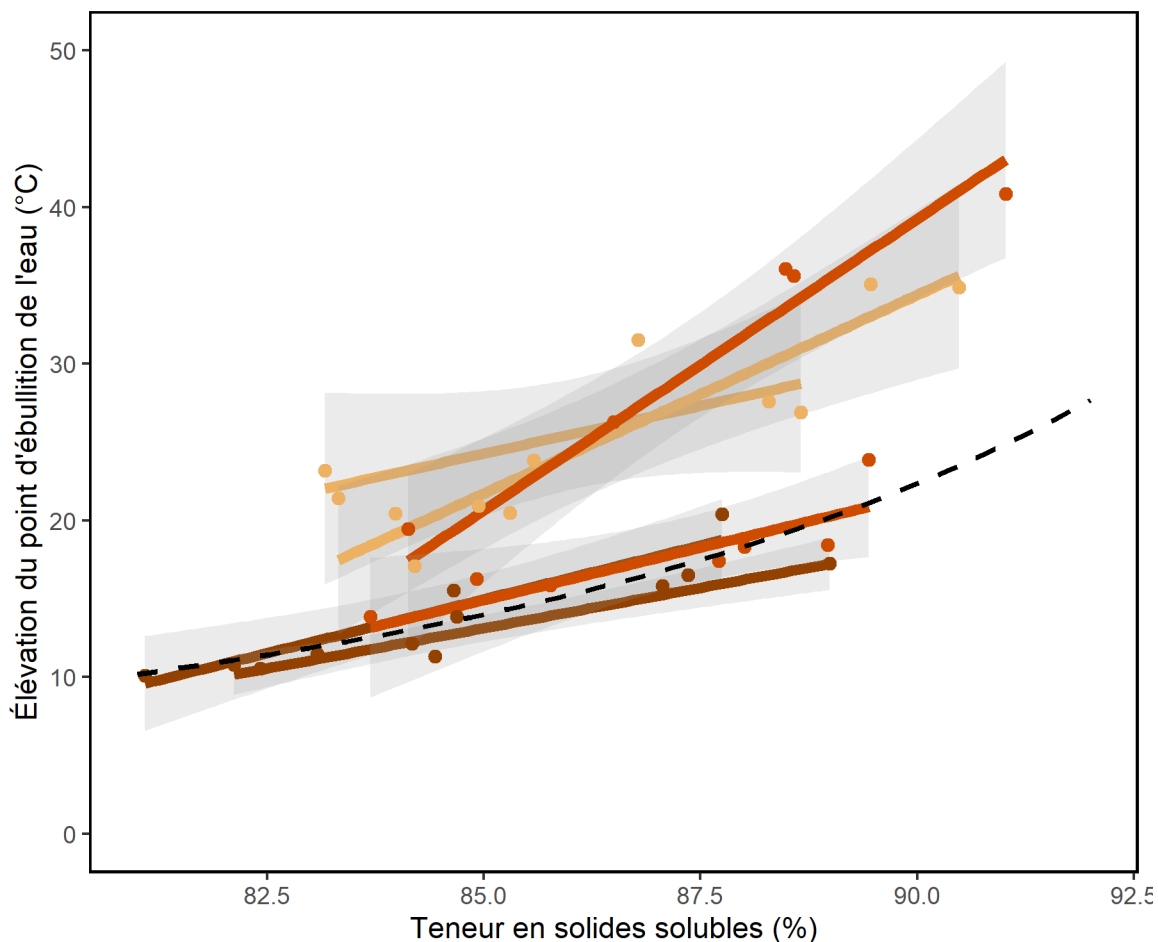


Figure 3.4 – Élévation du point d'ébullition de l'eau (EPE) de chaque lot de sirops d'érable des classes Ambré (●/—), Foncé (●/—) et Très foncé (●/—) avec leur intervalle de confiance à 95%. Modèle Starzak et Peacock (1997) pour la solution de sucrose d'après la littérature (—)

Tableau 3.2 – Caractéristiques physicochimiques* des lots de sirops d'érable « Canada catégorie A » représentant chaque classe

	Classe des sirops d'érable*		
	Ambré	Foncé	Très foncé
Transmittance (%)	66,9 ± 1,3*	34,7 ± 1,8	16,0 ± 1,8
Azote total (mg N/100g)	35 ± 5	41 ± 2	56 ± 1
Polyphénols (mg acide gallique/100 g)	2,39 ± 0,28	3,34 ± 0,29	4,41 ± 0,43
Sucrose (g/100 g)	67,00 ± 0,87	65,83 ± 0,97	62,39 ± 1,16
Sucre inverti (g/100 g)	0,75 ± 0,02	1,39 ± 0,02	2,25 ± 1,17
Brix (°)	66,97 ± 0,04	66,60 ± 0,14	66,70 ± 0,95

* moyenne ± écart-type

3.4.2. Transition vitreuse

La Figure 3.5 présente les températures associées au début de la transition vitreuse pour le sucre et les différentes classes de sirop. La droite du sucre se rapproche de celle présentée par Roos (1993) en utilisant le modèle Gordon-Taylor et démontre une faible variabilité ($R^2 = 0,987$). Cette concordance avec la littérature appuie la validité des résultats obtenus dans la présente étude.

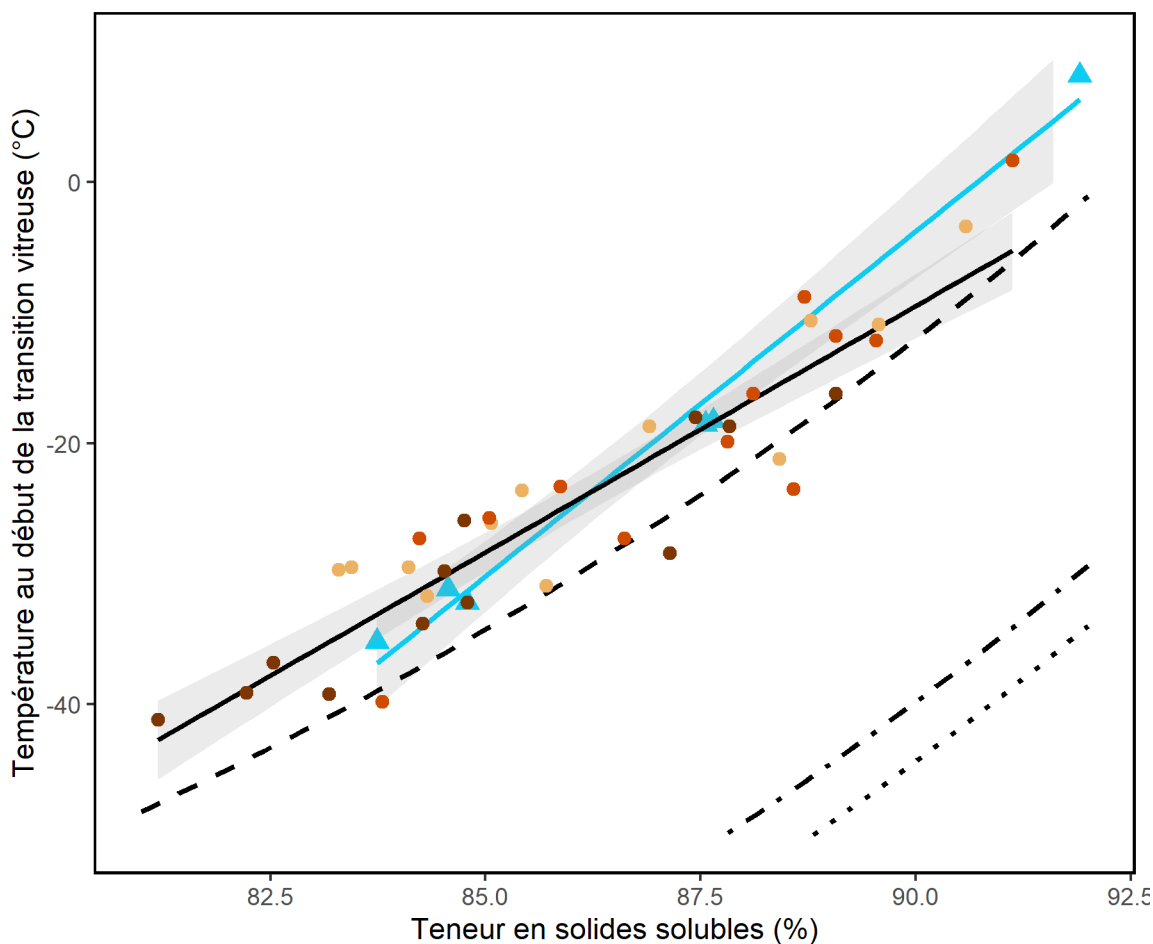


Figure 3.5 – Température de transition vitreuse du standard et des classes sirops d'érable. Ambré (●), Foncé (●) et Très foncé (●) et leur courbe commune (—), ainsi que le standard de sucre (▲/—) avec les intervalles de confiance à 95%. Modèles Gordon-Taylor selon Roos (1993) pour les solutions sucrées de sucre (—), glucose (· - ·), fructose (· · ·)

D'après les analyses statistiques, il n'y a aucune différence significative entre les classes de sirop. Les courbes montrent que la transition vitreuse augmente significativement ($P \leq 0,001$) avec la teneur en solides solubles, tel que prédit par le modèle Gordon-Taylor réalisé avec des solutions sucrées de diverses natures (Roos, 1993). La droite de régression est représentative de toutes les classes de sirop ($R^2 = 0,857$). À une même teneur en

solides solubles, les sirops d'érable partagent les mêmes températures de transition vitreuse, malgré des compositions chimiques différentes (Chapitre 2) (Tableau 3.2). Certains composés présents dans le sirop ont déjà été associés à des changements de température de transition vitreuse tel que le sucre inverti qui fait habituellement diminuer les valeurs de transition vitreuse (Hartel et al., 2011; Roos, 1993). Jusqu'à maintenant, aucun auteur ne rapporte de seuil minimal de sucre inverti ayant un effet sur la température de transition vitreuse des solutions sucrées. Il semble donc que la différence de teneur en sucre inverti des classes de sirop aurait un effet négligeable sur la température de transition vitreuse. Le modèle William-Landel-Ferry (WLF) vise à prédire la viscosité à une température donnée de solutions sucrées en fonction de leur température et de leur viscosité à la transition vitreuse (Bhandari et al., 1999; Roos, 1995). Selon ce modèle, des solutions ayant une même température de transition vitreuse auront la même viscosité à une température donnée. Le fait que toutes les classes de sirop se retrouvent sur la même courbe de transition vitreuse en fonction de la teneur en solides solubles suggère que des paramètres de refroidissement similaires donneront une viscosité équivalente pour une même teneur en solides solubles. Conséquemment, la viscosité étant un paramètre important de la vitesse de cristallisation, il est possible d'émettre l'hypothèse que les vitesses de cristallisation seront similaires lors de l'agitation pour toutes les classes de sirop dans des conditions de fabrication semblables (Hartel & Shastry, 1991). Cette hypothèse devra être vérifiée lors de futures expérimentations afin d'appuyer des recommandations pour la transformation des produits de l'érable.

3.5. Conclusion

Pour la première fois, les courbes de l'EPE et de la transition vitreuse selon leur teneur en solides solubles ont été déterminées pour les classes de sirop d'érable Ambré, Foncé et Très foncé. L'EPE varie en fonction de la classe, mais des études supplémentaires sont nécessaires pour identifier les composés qui affectent l'élévation du point d'ébullition. Les modèles développés pour les solutions sucrées ne peuvent pas être utilisés pour différentes classes de sirop d'érable. Ils ne sont pas adaptés au contexte de fabrication des produits de l'érable dans le cas de l'EPE. Néanmoins, la compréhension de l'effet de chaque constituant du sirop sur l'EPE mérite d'être approfondie. La courbe de la transition vitreuse est la même pour toutes les classes de sirop. Cette caractéristique permet de prédire la viscosité dans les aliments simples par le modèle William-Landel-Ferry (WLF), mais il ne prend pas en compte l'effet de sursaturation (Bhandari et al., 1999). Des études supplémentaires seront donc nécessaires pour appliquer ces courbes à des contextes réels de cristallisation, par exemple dans la production de produits de l'érable.

Conclusion

Ce projet avait pour but de mettre en évidence, pour une première fois, les changements des caractéristiques physicochimiques des nouvelles classes de sirop d'érable « Canada catégorie A » durant l'entreposage, ainsi que de mieux comprendre les propriétés du sirop d'érable pendant sa transformation. Ceci permet de répondre à l'hypothèse de départ qui était que « la classe des sirops d'érable et leur composition influencent le diagramme de phases sur la plage de températures typiquement utilisée pour la fabrication des produits de l'érable. ». Cette hypothèse a été partiellement confirmée, puisque la classe influence la composition qu'on y retrouve, mais elle n'influence pas toujours le diagramme de phases.

Le premier volet consistait à caractériser les propriétés physicochimiques des classes de sirop d'érable, à différents moments de l'entreposage. Les sirops des classes Ambré, Foncé et Très foncé ont été conservés à la température de la pièce pendant une année. À tous les six mois, les analyses de Transmittance, de Brix, de pH, ainsi que de dosages de sucres (sucrose, glucose, fructose), de l'azote total et des polyphénols ont été réalisées. Les sirops plus foncés contenaient plus d'azote total, de glucose, de fructose et de polyphénols, qui sont des molécules connues comme contribuant au développement de la couleur du sirop pendant sa fabrication. Le sucrose a des teneurs plus faibles dans les sirops plus foncés puisque le sucre inverti provient de sa dégradation partielle dans l'eau d'érable par la flore microbienne. En plus d'appuyer la littérature existante sur les tendances générales en fonction de la couleur du sirop, ces résultats permettent de distinguer les caractéristiques des nouvelles classes de sirop d'érable mises à jour en 2015. Les résultats de ce volet permettent aussi de comprendre comment les caractéristiques physicochimiques des sirops évoluent pendant l'entreposage. Contrairement à ce que dit une croyance chez les transformateurs de sirop d'érable, les teneurs en sucre inverti n'ont pas augmenté au cours de l'entreposage. Cependant, d'autres changements ont été observés, soient l'augmentation de la teneur en sucrose, la baisse du pH et la diminution de la teneur en polyphénols pour les sirops Très foncé. Nos résultats permettent de proposer que ces changements soient associés à une dégradation de polysaccharides en sucrose, et à une augmentation de la teneur en acides organiques contribuant à la fois à la diminution de la teneur en polyphénols et du pH. L'évolution des caractéristiques physicochimiques des classes de sirop d'érable, n'avait pas été documentée même pour les anciennes classes. Nos résultats permettent d'affirmer que la classe est représentative de sa composition.

Au cours du deuxième objectif, les courbes de la température d'ébullition et de la transition vitreuse en fonction de la teneur en solides solubles ont été déterminées pour chacune des classes de sirop. L'ébullition et le refroidissement de deux lots de sirop pour chacune des classes Ambré, Foncé et Très foncé ont été étudiés. Le montage Dean-Stark, permettant d'étudier avec précision l'ébullition, et la méthode de DSC ont été mis au point

sur cette matrice alimentaire pour la première fois. Des premiers résultats de courbe de température d'ébullition et de température de transition vitreuse selon la teneur en solide solubles spécifiquement adaptés aux sirops d'érable ont été présentés dans ce mémoire. Les courbes d'EBE selon la teneur en solides solubles ont varié différemment en fonction de la classe. Les deux lots de la classe Ambré ont eu des comportements différents, malgré des caractéristiques physicochimiques similaires. D'autres caractéristiques non mesurées pourraient être la cause de ces différences, telles que les acides organiques et les minéraux. L'augmentation de la teneur en sucre inverti produit habituellement une hausse de l'EBE, ce qui n'a pas été le cas avec les sirops Très foncé qui avaient une EBE plus faible que les sirops Ambré. Les classes de sirop ne seraient donc pas un indicateur représentatif de la température d'ébullition à viser et d'autres études permettant de comprendre l'impact des composés du sirop d'érable sur la température d'ébullition seront nécessaires. La courbe de la transition vitreuse selon la teneur en solides solubles était similaire entre toutes les classes de sirop étudiées. À une teneur en solides solubles donnée, le comportement au refroidissement serait le même peu importe la classe. Une température de transition vitreuse commune signifierait aussi une viscosité qui seraient équivalente à une température donnée, ce qui impacterait de façon similaire la cristallisation du sucrose. Contrairement aux connaissances sur les solutions sucrées pures qui sont largement établies, des courbes adaptées aux classes des sirops d'érable n'existaient pas. Elles ont été tracées, mais contrairement à ce qui a été énoncé dans l'hypothèse, la classe n'est pas un bon indicateur du comportement du sirop d'érable aux étapes de fabrication des produits de l'érable. Ces résultats seront par contre la base de travaux futurs visant à explorer le comportement du sirop d'érable à l'ébullition et pendant le refroidissement, connaissances essentielles au contrôle de la transformation du sirop en produits de l'érable.

Pour renforcer ces nouvelles connaissances, d'autres études seraient intéressantes afin d'adapter un modèle d'ébullition aux sirops d'érable, par exemple, en identifiant et dosant les composés qui font fluctuer la température d'ébullition. Un dosage des acides organiques et des minéraux permettrait l'emploi de l'équation d'état cubique de Peng-Robinson (PR EOS), dont l'usage a fait ses preuves dans l'industrie de la canne à sucre et du jus de betterave. L'adaptation de ce modèle permettrait de prédire la température d'ébullition selon la composition complète des classes de sirop. En addition aux dosages en acides organiques et en minéraux, connaître la teneur en polysaccharides permettrait d'avoir un portrait plus complet de la composition des classes de sirop. Ces données permettraient de vérifier les hypothèses expliquant les effets de l'entreposage sur les caractéristiques physicochimiques des sirops d'érable. Dans l'optique d'appliquer ces diagrammes de phase à des contextes de transformation alimentaire, la courbe de la solubilité ajouterait des d'informations supplémentaires sur la vitesse de cristallisation (Hartel et al., 2011). La courbe de la solubilité permettrait la prise en compte des effets de la sursaturation qui s'ajouteraient aux informations fournies par les courbes tracées au cours de ce projet. Dans une application concrète, la cristallisation du sucrose et la texture des

produits de l'érable devront être étudiées dans un contexte de fabrication. Par exemple, l'effet de la classe sur la texture des produits de l'érable permettrait d'appliquer les courbes obtenues lors de ce projet à un contexte réel de transformation.

Ces nouvelles connaissances sur l'évolution des caractéristiques physicochimiques des sirops d'érable de différentes classes permettront de mieux comprendre la composition des sirops fraîchement produits et reclassés de la réserve stratégique des PPAQ, notamment en appui à leur transformation en produits de l'érable. Bien que des études supplémentaires soient nécessaires pour appliquer les courbes obtenues au cours de ce projet, elles sont un point de départ vers le développement d'outils permettant la valorisation de toutes des classes de sirop d'érable « Canada catégorie A » en produits de l'érable.

Bibliographie

- Abderafi, S., & Bounahmidi, T. (1994). Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, glucose, fructose and water components. *Fluid Phase Equilibria*, 93, 337-351. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)87017-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)87017-9)
- Abderafi, S., & Bounahmidi, T. (1999). Measurement and estimation of vapor-liquid equilibrium for industrial sugar juice using the Peng–Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 162(1-2), 225-240. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00184-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00184-3)
- Abou-Zaid, M. M., Nozzolillo, C., Tonon, A., Coppens, M., & Lombardo, D. A. (2008). High-Performance Liquid Chromatography Characterization and Identification of Antioxidant Polyphenols in Maple Syrup. *Pharmaceutical Biology*, 46(1-2), 117-125. <https://doi.org/10.1080/13880200701735031>
- Agriculture and Agri-Food Canada. (2015, mars 17). *Canadian Maple Syrup* [Publication]. <http://www.agr.gc.ca/eng/industry-markets-and-trade/buying-canadian-food-products/canadian-maple-syrup/?id=1425998175145>
- Allard, G., & Belzile, M. (2004). Section 10.0 Sirop d'érable et fabrication des produits dérivés. Dans *Cahier de transfert technologique en acériculture* (1^{re} éd.). Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec (CRAAQ).
- Altan, I., Charbonneau, P., & Valicourt, J. de. (2021). Sugars : Soft Caramel and Sucre à la Crème – an Undergraduate Experiment about Sugar Crystallization. Dans *Handbook of Molecular Gastronomy : Scientific Foundations, Educational Practices, and Culinary Applications* (1^{re} éd.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780429168703>
- Berg, A. van den, Perkins, T. D., Isselhardt, M. L., & Maple, P. (2006). Sugar profiles of maple syrup grades. *Maple Syrup Digest - North American Maple Syrup Council*, 18A(4), 12-13.
- Bhandari, B., D'Arcy, B., & Kelly, C. (1999). Rheology and crystallization kinetics of honey : Present status. *International Journal of Food Properties*, 2(3), 217-226. <https://doi.org/10.1080/10942919909524606>
- Bibliothèque et Archives du Canada. (2014, février 25). *Albert Viau, baryton, professeur et compositeur (1910-2001)* [Mp3]. <https://www.bac-lac.gc.ca/fra/decouvrez/films-videos-enregistrements-sonores/gramophone-virtuel/Pages/albert-viau-bio.aspx>
- Bois, E., & Nadeau, A. (1938). Contribution à l'étude d'Acer saccharum : III. Activité des amylases de la sève d'érable. *Canadian Journal of Research*, 16b(4), 121-133. <https://doi.org/10.1139/cjr38b-019>
- Ceseri, M., & Srockie, J. M. (2013). A Mathematical Model of Sap Exudation in Maple Trees Governed by Ice Melting, Gas Dissolution, and Osmosis. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 73(2), 649-676.
- Chen, Z.-Y., Zhu, Q. Y., Tsang, D., & Huang, Y. (2001). Degradation of Green Tea Catechins in Tea Drinks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(1), 477-482. <https://doi.org/10.1021/jf000877h>
- Citadelle. (s. d.). *FAQ Citadelle*. Consulté 26 septembre 2022, à l'adresse <https://www.citadelle-camp.coop/faqs/>
- Crestani, C. E., Bernardo, A., Costa, C. B. B., & Giuletta, M. (2018). Experimental data and estimation of sucrose solubility in impure solutions. *Journal of Food Engineering*, 218, 14-23. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.08.023>
- Dumont, J. (1994a). *Caractéristiques chimiques et nutritives du sirop d'érable. Les acides aminés de la sève et du sirop d'érable*. (N° 300-FIN-0394). Centre Acer. https://gestion.centreacer.qc.ca/fr/UserFiles/publications/29_Fr.pdf

- Dumont, J. (1994b). *L'eau d'érable* (N° 300-NTR-1094; p. 10). Centre Acer. http://gestion.centreacer.qc.ca/fr/UserFiles/publications/35_Fr.pdf
- Dumont, J. (1998). *Variation de la viscosité du sirop d'érable* (N° 960-EXP-1198). Centre Acer. http://gestion.centreacer.qc.ca/fr/UserFiles/publications/25_Fr.pdf
- Ergun, R., Lietha, R., & Hartel, R. W. (2010). Moisture and Shelf Life in Sugar Confections. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(2), 162-192. <https://doi.org/10.1080/10408390802248833>
- Everette, J. D., Bryant, Q. M., Green, A. M., Abbey, Y. A., Wangila, G. W., & Walker, R. B. (2010). Thorough Study of Reactivity of Various Compound Classes toward the Folin-Ciocalteu Reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(14), 8139-8144. <https://doi.org/10.1021/jf1005935>
- Filteau, M., Charron, G., & Landry, C. R. (2017). Identification of the fitness determinants of budding yeast on a natural substrate. *The ISME Journal*, 11(4), 959. <https://doi.org/10.1038/ismej.2016.170>
- Garcia, E. J., McDowell, T., Ketola, C., Jennings, M., Miller, J. D., & Renaud, J. B. (2020). Metabolomics reveals chemical changes in *Acer saccharum* sap over a maple syrup production season. *PLOS ONE*, 15(8), e0235787. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0235787>
- Gonzales, A. P., Burin, L., & Buera, M. del P. (1999). Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. *Food Research International*, 32(3), 185-191. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(99\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(99)00075-7)
- Gordon, M., & Taylor, J. S. (1952). Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2(9), 493-500. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010020901>
- Gouvernement du Canada. (2017, août 15). *Symboles non officiels du Canada*. Symboles non officiels du Canada. <https://www.canada.ca/fr/patrimoine-canadien/services/symboles-non-officiels-canada.html>
- Gouvernement du Canada. (2018, juin 13). *Recueil des normes canadiennes de classification Volume 7 – Sirop d'érable* [Matériel de référence]. <http://www.inspection.gc.ca/au-sujet-de-l-acia/lois-et-reglements/liste-des-lois-et-reglements/documents-incorpores-par-renvoi/recueil-des-normes-canadiennes-de-classification-v/fra/1521118355767/1521118356469?chap=2>
- Government of Canada. (2021). *Canadian Grade Compendium : Volume 7 – Maple Syrup*. Government of Canada. <https://inspection.canada.ca/about-cfia/acts-and-regulations/list-of-acts-and-regulations/documents-incorporated-by-reference/canadian-grade-compendium-volume-7/eng/1521118355767/1521118356469>
- Granato, D., Santos, J. S., Maciel, L. G., & Nunes, D. S. (2016). Chemical perspective and criticism on selected analytical methods used to estimate the total content of phenolic compounds in food matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80, 266-279. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.010>
- Grenet, J., & Legendre, B. (2010). Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). *Techniques de l'Ingénieur*, 32.
- Hartel, R. W. (2013). Advances in Food Crystallization. *Annual Review of Food Science and Technology*, 4(1), 277-292. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030212-182530>
- Hartel, R. W., Ergun, R., & Vogel, S. (2011). Phase/State Transitions of Confectionery Sweeteners : Thermodynamic and Kinetic Aspects. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 10(1), 17-32. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00136.x>
- Hartel, R. W., & Shastry, A. V. (1991). Sugar crystallization in food products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30(1), 49-112. <https://doi.org/10.1080/10408399109527541>

- Hartel, R. W., von Elbe, J. H., & Hofberger, R. (2018). *Confectionery Science and Technology*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8>
- Heiligmann, R. B., Koelling, M. R., Perkins, T. D., & McCrumm, T. (2006). *North American Maple Syrup Producers Manual* (2^e éd.). Ohio State University Extension in Cooperation with The North American Maple Syrup Council. https://holmes.osu.edu/sites/holmes/files/imce/Program_Pages/Maple/North%20American%20Maple%20Syrup%20Producers%20Manual%20full%20pdf.pdf
- Hortvet, J. (1904). The chemical composition of maple-syrup and maple-sugar, methods of analysis, and detection of adulteration. *Journal of the American Chemical Society*, 26(11), 1523-1545. <https://doi.org/10.1021/ja02001a014>
- Joyner, H. S. (Éd.). (2019). *Rheology of Semisolid Foods*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-27134-3>
- Kermasha, S., Goetghebeur, M., & Dumont, J. (1995). Determination of Phenolic Compound Profiles in Maple Products by High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(3), 708-716. <https://doi.org/10.1021/jf00051a028>
- Lagacé, L. (2006). *Évaluation des principaux facteurs associés à la détérioration microbienne du sirop d'érable en vrac* (Évaluation des principaux facteurs associés à la détérioration microbienne du sirop d'érable en vrac N° 802; p. 10). Centre Acer. https://gestion.centreacer.qc.ca/fr/UserFiles/Publications/169_Fr.pdf
- Lagacé, L., Camara, M., Martin, N., Ali, F., Houde, J., Corriveau, S., & Sadiki, M. (2019). Effect of the new high vacuum technology on the chemical composition of maple sap and syrup. *Heliyon*, 5(e01786), 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01786>
- Lagacé, L., & Charron, C. (2008). Diagnostic de la qualité de la sève d'érable—Utilisation du glucomètre. *Info-fiche Acéricole - Centre Acer*, 231A0508F, 1-4.
- Lagacé, L., Leclerc, S., Charron, C., & Sadiki, M. (2015). Biochemical composition of maple sap and relationships among constituents. *Journal of Food Composition and Analysis*, 41, 129-136. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2014.12.030>
- Legault, F. (Réalisateur). (2016). *Le goût d'un pays* [Documentaire]. Zone 3. <https://ici.radio-canada.ca/tele/1001-VIES/2015/episodes/378729/gout-pays-quebec-gilles-vigneault-fred-pellerin-cabane-sucre-sirop-langue>
- Leschke, R. J. (1987). Techniques for Estimating the Vapor-Liquid Equilibrium of Sugar Solutions. *Biotechnology Progress*, 3(4), 205-211. <https://doi.org/10.1002/btpr.5420030404>
- Liu, Y., Ma, H., & Seeram, N. P. (2016). Development and UFLC-MS/MS Characterization of a Product-Specific Standard for Phenolic Quantification of Maple-Derived Foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(17), 3311-3317. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01381>
- Mahalanobis, P. C. (1936). On the generalised distance in statistics. *Proceedings of the National Institute of Sciences of India*, 2(1), 49-55.
- Martin, N. (2017). *Optimisation du contrôle du moussage dans les casseroles de l'évaporateur en production acéricole* (Rapport de recherche N° 4010117-FIN-1102 V.2; p. 85). Centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole inc. <https://gestion.centreacer.qc.ca/fr/UserFiles/Publications/Rapport%20final%201%20et%202%20combiné%20-%20projet%204010117-%20Optimisation%20antimousse%20-%20WEB.pdf>

- Martins, P. M., Rocha, F. A., & Rein, P. (2006). The Influence of Impurities on the Crystal Growth Kinetics According to a Competitive Adsorption Model. *Crystal Growth & Design*, 6(12), 2814-2821. <https://doi.org/10.1021/cg060448x>
- Medina, M. B. (2011). Determination of the total phenolics in juices and superfruits by a novel chemical method. *Journal of Functional Foods*, 3(2), 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2011.02.007>
- Naghski, J., & Willits, C. O. (1957). Maple Syrup XI Relationship Between the Type and Origin of Reducing Sugars in Sap and the Color and Flavor of Maple Syrup. *Journal of Food Science*, 22(6), 567-571. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1957.tb17517.x>
- Ngadi, M. O., & Yu, L. J. (2004). Rheological properties of Canadian maple syrup. *Canadian Biosystems Engineering*, 46(3), 15-18.
- Nimalaratne, C., Blackburn, J., & Lada, R. R. (2020). A comparative physicochemical analysis of maple (*Acer saccharum* Marsh.) syrup produced in North America with special emphasis on seasonal changes in Nova Scotia maple syrup composition. *Journal of Food Composition and Analysis*, 92, 103573. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103573>
- Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL. (1920). 19th Edition. AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, USA, Official Method 920.186.
- Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL. (2000). 19th Edition. AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, USA, Official Method 932.14.
- Pelletier, Ali, F., Guillotin, V., Houde, J., Lagacé, L., Martin, N., & Pelletier, M. (2021). *Cahier de transfert technologique en acériculture: Vol. Volume 1 : Les appareils de concentration membranaire et les évaporateurs* (2e éd.). Centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole inc.
- Perkins, T. D., & Van den Berg, A. K. (2009). Chapter 4 Maple Syrup—Production, Composition, Chemistry, and Sensory Characteristics. Dans *Advances in Food and Nutrition Research* (Vol. 56, p. 101-143). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(08\)00604-9](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)00604-9)
- Pollard, J., & Sproston, T. (1954). Nitrogenous Constituents of Sap Exuded from the Sapwood of *Acer saccharum*. *Plant physiology*, 29(4), 360-364. <https://doi.org/10.1104/pp.29.4.360>
- PPAQ. (s. d.). *The world's only reserve of maple syrup*. The World's Only Reserve of Maple Syrup - PPAQ. Consulté 4 septembre 2021, à l'adresse <https://ppaq.ca/en/sale-purchase-maple-syrup/worlds-only-reserve-maple-syrup/>
- PPAQ. (2018). *Industry Sheet—Maple syrup of Québec*. Producteurs et productrices acéricoles du Québec. https://www.ppaq.ca/wp-content/uploads/2018/09/fiche_technique_sirop_erable_ENG_2018.pdf
- PPAQ. (2019). *Incroyable érable : Recettes de Philippe Mollé et de 11 chefs québécois pour cuisiner l'érable au fil des saisons*. De Mortagne.
- PPAQ. (2020). *Statistiques Acéricoles 2020*. https://ppaq.ca/app/uploads/2021/06/Dossier_statistiques_2020.pdf
- PPAQ. (2021). *Statistiques acéricoles 2021*. Producteurs et productrices acéricoles du Québec. https://ppaq.ca/app/uploads/2022/07/2021_Statistiques_acericoles.pdf
- Quintas, M., Brandão, T. R. S., Silva, C. L. M., & Cunha, R. L. (2006). Rheology of supersaturated sucrose solutions. *Journal of Food Engineering*, 77(4), 844-852. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.08.011>
- Règlement sur les produits de l'érable, Pub. L. No. C.R.C., chap. 289 (2011). https://laws-lois.justice.gc.ca/fra/reglements/C.R.C.%2C_ch._289/20110930/P1TT3xt3.html

- Rioux, L.-E., Perreault, V., & Turgeon, S. L. (2020). Canadian foods, some historical, cultural influences and textural properties of two regional example. Dans *Textural Characteristics of World Foods*. Wiley. <https://www.wiley.com/en-us/Textural+Characteristics+of+World+Foods-p-9781119430698>
- Risner, C. H., Kiser, M. J., & Dube, M. F. (2006). An Aqueous High-Performance Liquid Chromatographic Procedure for the Determination of 5-Hydroxymethylfurfural in Honey and Other Sugar-containing Materials. *Journal of Food Science*, 71(3), C179-C184. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.tb15614.x>
- Robinson, R. A., Maclean, K. S., & Macconnell, H. M. (1989). Heavy Metal, pH, and Total Solid Content of Maple Sap and Syrup Produced in Eastern Canada. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 72(4), 674-676. <https://doi.org/10.1093/jaoac/72.4.674>
- Roos, Y. H. (1993). Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydrate Research*, 238, 39-48. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(93\)87004-C](https://doi.org/10.1016/0008-6215(93)87004-C)
- Roos, Y. H. (1995). *Activité de l'eau et transitions de phase dans des aliments riches en sucres*. 3-10.
- Roos, Y. H. (2010). Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing. *Annual Review of Food Science and Technology*, 1(1), 469-496. <https://doi.org/10.1146/annurev.food.102308.124139>
- Santos-Zea, L., Leal-Díaz, A. M., Jacobo-Velázquez, D. A., Rodríguez-Rodríguez, J., García-Lara, S., & Gutiérrez-Urbe, J. A. (2016). Characterization of concentrated agave saps and storage effects on browning, antioxidant capacity and amino acid content. *Journal of Food Composition and Analysis*, 45, 113-120. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.10.005>
- Sendak, P. E., Morselli, M., & Bee, D. E. (1978). Storage of U.S grade AA maple syrup in the retail package. *Journal of Food Science*, 43(3), 1002-1005. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1978.tb02471.x>
- Shin, J., & Selke, S. E. M. (2014). Food Packaging. Dans S. Clark, S. Jung, & B. Lamsal (Éds.), *Food Processing* (p. 249-273). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118846315.ch11>
- Singh, A. S., Jones, A. M. P., & Saxena, P. K. (2014). Variation and Correlation of Properties in Different Grades of Maple Syrup. *Plant Foods for Human Nutrition*, 69(1), 50-56. <https://doi.org/10.1007/s11130-013-0401-x>
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144.
- Starzak, M., & Mathlouthi, M. (2006). Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose. *Food Chemistry*, 96(3), 346-370. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.052>
- Starzak, M., & Peacock, S. (1998). Boiling point elevation for aqueous solutions of sucrose—A comparison of different prediction methods. *Zuckerindustrie*, 123(6), 433-441.
- Starzak, M., & Peacock, S. D. (1997). Water Activity Coefficient in Aqueous Solutions of Sucrose—A Comprehensive Data Analysis. *Zuckerindustrie*, 122(5), 380-387.
- Storz, G., Darvill, A. G., & Albersheim, P. (1986). Characterization of polysaccharides isolated from maple syrup. *Phytochemistry*, 25(2), 437-441. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)85497-7](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)85497-7)
- St-Pierre, P., Pilon, G., Dumais, V., Dion, C., Dubois, M.-J., Dubé, P., Desjardins, Y., & Marette, A. (2014). Comparative analysis of maple syrup to other natural sweeteners and evaluation of their metabolic responses in healthy rats. *Journal of Functional Foods*, 11, 460-471. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2014.10.001>
- Stuckel, J. G., & Low, N. H. (1996). The chemical composition of 80 pure maple syrup samples produced in North America. *Food Research International*, 29(3-4), 373-379. [https://doi.org/10.1016/0963-9969\(96\)00000-2](https://doi.org/10.1016/0963-9969(96)00000-2)

- Sun, J., Ma, H., Seeram, N. P., & Rowley, D. C. (2016). Detection of Inulin, a Prebiotic Polysaccharide, in Maple Syrup. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(38), 7142-7147. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03139>
- Tan, J., & Kerr, W. L. (2017). Determination of glass transitions in boiled candies by capacitance based thermal analysis (CTA) and genetic algorithm (GA). *Journal of Food Engineering*, 193, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.08.010>
- Thériault, M., Caillet, S., Kermasha, S., & Lacroix, M. (2006). Antioxidant, antiradical and antimutagenic activities of phenolic compounds present in maple products. *Food Chemistry*, 98(3), 490-501. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.079>
- Verma, P., Iyer, S. R., Shah, N., & Mahajani, S. (2021). Insights into the crystallization phenomenon in the production of non-centrifugal sugar. *Journal of Food Engineering*, 290, 110259. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110259>
- Voelker, A. L., Felten, C., Taylor, L. S., & Mauer, L. J. (2021). Effects of polyphenols on crystallization of amorphous sucrose lyophiles. *Food Chemistry*, 338, 128061. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128061>
- Willits, C. O., Porter, W. L., & Buch, M. L. (1952). Maple Sirup. V. Formation of color during evaporation of maple sap to sirup. *Journal of Food Science*, 17(1-6), 482-486. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1952.tb16793.x>
- Zhang, X., Chen, F., & Wang, M. (2013). Impacts of selected dietary polyphenols on caramelization in model systems. *Food Chemistry*, 141(4), 3451-3458. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.053>

Annexe A – Méthodes d’analyses physicochimiques du sirop d’érable selon la littérature

Tableau A.1 – Méthodes d’analyses physicochimiques employées sur le sirop d’érable selon la littérature

Caractéristique physicochimique	Méthode	Source
Classe de sirop	Transmittance à 560 nm	(Gouvernement du Canada, 2018)
Sucres	HPLC	(Berg et al., 2006; Stuckel & Low, 1996)
	HPLC-indice de réfraction	(PPAQ, 2018)
	Kit d’analyse enzymatique	(Singh et al., 2014)
Eau	Karl Fisher	(Stuckel & Low, 1996)
	Séchage sous vide	(PPAQ, 2018)
	Brix – Réfractométrie	(PPAQ, 2018; Singh et al., 2014; Stuckel & Low, 1996)
Azote total	Kjeldahl	(Stuckel & Low, 1996)
	Dumas	(Lagacé et al., 2019)
Polyphénols	Extraction, puis Folin-Ciocalteu	(PPAQ, 2018)
	Extraction, puis UFLC-MS/MS	(Liu et al., 2016; PPAQ, 2018)
	Fast Blue BB	(Singh et al., 2014)
pH	pH-mètre	(PPAQ, 2018; Singh et al., 2014; Stuckel & Low, 1996)
Viscosité	Brookfield SC4-31	(PPAQ, 2018)
	TA AR-2000 test d’écoulement 50 à 500 s ⁻¹	(Ngadi & Yu, 2004)

Annexe B – Exemple de transition vitreuse mesurée avec un calorimètre différentiel à balayage

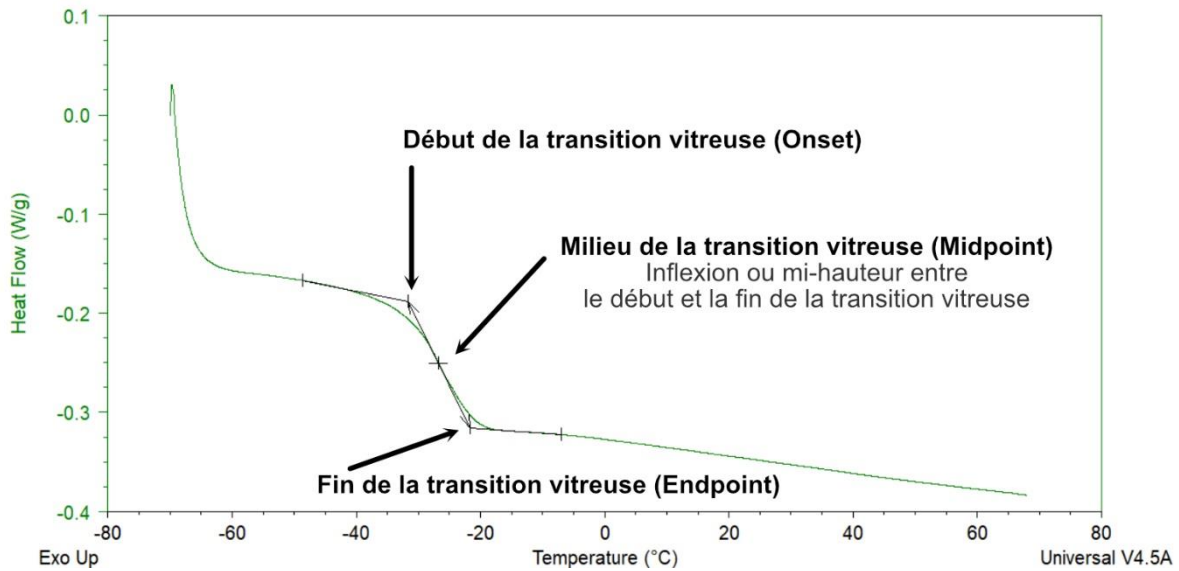


Figure B.1 – Exemple de transition vitreuse mesurée avec un calorimètre différentiel à balayage

Annexe C – Classification des sirops d'érable avant 2015

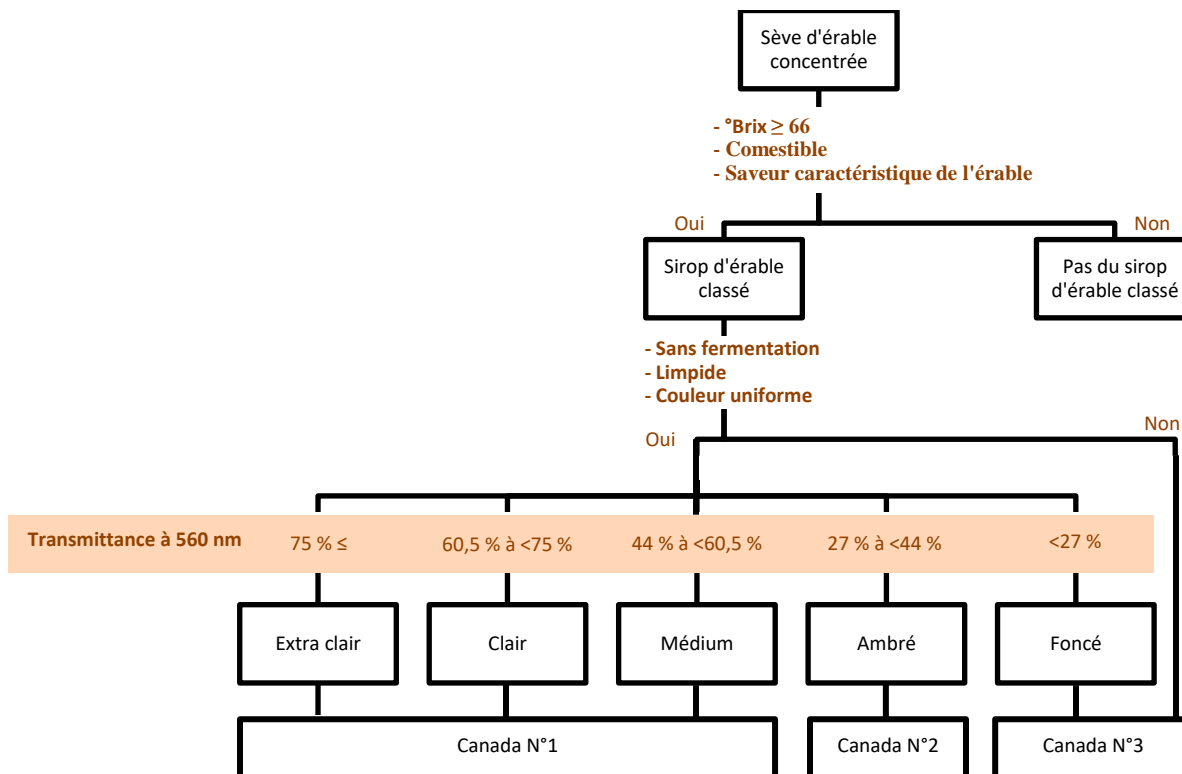


Figure C.1 – Classification du sirop avant 2015 au Canada (Règlement sur les produits de l'érable, 2011)