

Les arômes des cidres

Première partie : état des connaissances sur les composés volatils et les arômes.

L'étude menée sur les préférences des consommateurs entre 2008 et 2011 (pilotee par la CRA Normandie avec l'ensemble des acteurs techniques de la filière) a permis de mieux cerner le goût des consommateurs de cidre. Ce projet financé par le CASDAR, la région Basse-Normandie et le Conseil Général du Calvados a notamment mis en évidence une préférence générale pour des produits aux arômes fruités et sans lourdeur aromatique. Ce tropisme vers ce type de profil aromatique est particulièrement observé pour des catégories de personnes qui peuvent constituer un renouveau dans le potentiel de consommateurs : population moins âgée, originaire de régions hors Grand Ouest. Les derniers entretiens cidricoles organisés par l'IFPC lors du SIVAL à Angers en janvier 2012 ont permis de dresser un état des lieux sur les connaissances et les perspectives de maîtrise des arômes des cidres. Cet article a pour objectif de rendre compte des éléments qui y ont été présentés. Dans une première partie, l'objectif est de faire un bilan sur ce que l'on connaît des composés volatils impliqués dans la perception aromatique des cidres. Un second article, à paraître dans un prochain numéro de la revue Pomme à cidre, apportera des éléments sur les perspectives de pilotage des arômes des cidres.

Que sait-on aujourd'hui sur les arômes des cidres ?







A partir des acquis obtenus dans d'autres boissons fermentées

comme le vin et la bière, il est possible de relier directement certains arômes à un ou une famille de composés volatils. C'est généralement le cas pour la plupart des défauts aromatiques mais aussi pour quelques molécules positives (lien cependant souvent plus difficile à mettre en évidence). Le choix a été fait dans cet article de privilégier la présentation de familles de composés sur lesquelles des projets de recherche sont en cours.

Les alcools supérieurs

Ce sont des molécules "sous-produits" provenant du métabolisme azoté des levures. Leur première origine est l'utilisation des acides aminés contenus dans le moût de pomme par la levure pour sa croissance. Les teneurs rencontrées dans les cidres sont généralement plus faibles que celles rencontrées dans les vins, à cause de la plus faible teneur en azote assimilable par rapport au vin. Il existe néanmoins une exception avec le phényléthanol, qui est rencontré à des teneurs voisines de celles du vin. Cette différence est a priori imputable à la principale levure du cidre *Saccharomyces uvarum* plus productrice de cet alcool supérieur que *Saccharomyces cerevisiae*, responsable de la fermentation du vin. Cet alcool supérieur est intéressant car il a une odeur florale (rose) et les teneurs rencontrées sont proches des seuils de perception (tableau 1). Pour les autres alcools supérieurs et compte tenu de leurs seuils de perception, un impact sensoriel mineur est possible, sans atteindre l'effet rencontré dans les vins. Néanmoins il convient de nuancer cet avis car les seuils de perception présentés sont basés sur des références bière, il est possible que les seuils sur cidre soient plus faibles.

Tableau 1 - Quelques alcools supérieurs identifiés dans les cidres ; seuil de perception dans les vins, descripteurs associés, concentrations moyennes, minimum et maximum trouvées dans les cidres

Alcools supérieurs	Descripteurs associés	Seuil de perception (mg/L)	Références Seuil	Quantité dans les cidres (mg/L)		
				Moyenne	Minimum	Maximum
2-Phényléthanol	Rose 	125	[1-3] (bière)	28,5	1,7	112,9
3-méthylbutan-1-ol	Alcool de fusel, Whisky 	70	[1-3] (bière)	48,8	0,0	190,5
2-méthylbutan-1-ol	Vineux 	65	[1-3] (bière)	13,3	3,7	38,7
Isobutanol	Vineux 	200	[1-3] (bière)	13,7	2,4	49,3
Pentanol	Alcool de fusel 	80	[1-3] (bière)	0,02	0,0	0,07
Hexanol	Vert, herbacé 	4	[1-3] (bière)	4,5	1,0	16,0

Les esters

Ces composés sont les produits de la réaction d'estérification, qui à partir d'un acide et d'un alcool, produit un ester et de l'eau. L'estérification des alcools supérieurs se fait par l'acétyl CoA (acide) et donne des esters d'acétate. L'estérification des acides peut aussi se faire par l'éthanol présent dans le cidre ; on parle alors d'esters éthyliques. Ces molécules sont particulièrement intéressantes car elles ont des seuils de perception bas (une faible quantité est nécessaire pour ressentir un impact aromatique) et les descripteurs associés sont flatteurs (tableau 2).

Les esters contribuent de façon importante à la composante fruitée des cidres. Dans les cidres, comparativement au vin, on retrouve beaucoup d'esters ; le rapport esters/alcools supérieurs est très largement supérieur au vin ce qui suggère une activité estérifiante beaucoup plus importante dans le cas des cidres.

Cet équilibre en faveur des esters dans les cidres peut s'expliquer par la présence de flores secondaires comme la levure *Hanseniaspora valbiensis* qui a une activité estérifiante très importante. Ainsi le développement de cette levure dite aromatique, aux côtés de la levure de fermentation classique *Saccharomyces uvarum* est important car elle permet d'augmenter sensiblement le caractère fruité des cidres.

C'est à partir de ce constat que l'IFPC a développé avec l'INRA URC un projet de recherche sur les fermentations de cidre en flores mixtes dont les résultats et potentialités d'application seront présentés dans la seconde partie de l'article.

Les phénols volatils

Les phénols volatils constituent une famille de molécules dont les principaux composants sont : le vinyl et l'éthylphénol, le vinyl et l'éthylgàïacol et l'éthylcathéchol. Ces molécules sont produites par

la levure *Brettanomyces*, souvent présente dans la flore naturelle du cidre, à partir de précurseurs (acides phénoliques libres) eux-mêmes issus de la dégradation par des enzymes fongiques (activité cinnamoyle estérase) d'acides phénoliques estérifiés qui font partie des composés phénoliques des pommes à cidre. Des travaux récents réalisés dans le cadre d'une thèse (N. Buron - ADRIA Normandie) ont montré que certaines bactéries lactiques présentes dans le cidre possèdent également l'équipement enzymatique nécessaire pour produire ces phénols volatils. Ces molécules ne sont en général pas souhaitées dans les cidres car elles sont associées à des descripteurs peu favorables (tableau 3) et sont suspectées, même lorsqu'il n'y a pas de défaut avéré, d'être responsables d'une dégradation du fruité.








Dans le cadre d'un projet de recherche mené récemment avec l'ARAC, la CDA22, le SPCFHN, l'APPCM, le Laboratoire Frank Duncombe et financé par FranceAgriMer, le Conseil Général du Calvados et la région Basse-Normandie, il a été montré qu'une part importante de cidres non pasteurisés présentent des teneurs en phénols volatils élevées (cf. *Revue Pomme à Cidre* décembre 2010).

Les composés soufrés volatils

Jusqu'à présent, peu de données étaient disponibles concernant les composés soufrés volatils (CSV) dans les cidres. L'essentiel des connaissances sur les CSV provient du modèle vin, de la bière et des autres produits fermentés [6].

Dans le modèle vin et bière, les composés soufrés volatils peuvent être apportés par les matières premières, ou synthétisés par voie chimique ou enzymatique, au cours du processus de fabrication, et notamment lors de la fermentation [7,8]. Ils sont répartis en deux catégories en fonction de leur volatilité : les composés soufrés dits "légers" et les composés soufrés dits "lourds".

Tableau 2 - Quelques esters identifiés dans les cidres ; descripteurs associés, seuil de perception dans les vins, concentrations moyennes, minimum et maximum trouvés dans les cidres

Esters	Descripteurs associés	Seuil de perception (mg/L)	Références « seuil »	Quantité dans les cidres (mg/L)		
				Moyenne	Minimum	Maximum
Acétate de 2-phényléthyle	Rose / Cidre 	3,8	[1-3] (bière)	0,6	0,02	3,5
Acétate d'isoamyle	Banane 	1,2	[1-3] (bière)	0,2	0,02	2,7
Ethyl 3-méthylbutanoate	Pomme 	1,3	[1-3] (bière))	0,03	0,0	0,3
Ethyl 2-méthylbutanoate	Pomme 	0,3	[14] (eau)	0,02	0,0	0,4
Ethyl 2-méthylpropanoate	Fruité, doux 	0,1	[4] (eau)	0,05	0,01	0,1
Acétate de pentyle	Banane, poire 			0,03	0,0	0,1
Acétate d'hexyle	Poire 	3,5	[1-3] (bière)	0,2	0,0	3,9

Les composés soufrés "légers" sont souvent associés à des défauts d'odeur (odeurs dites de "réduction", d'œuf pourri, de croupi...) [9]. Les principaux CSV «légers» identifiés en fin de fermentation dans les cidres sont le sulfure d'hydrogène (H₂S), le disulfure de carbone, le diméthylsulfure, le méthanthioliol et l'éthanthioliol et leurs sulfures. Ces composés soufrés "légers" n'apportent pas de défauts d'odeur tant que leurs concentrations n'excèdent pas les quelques µg/L, valeur proche de leur seuil de perception [9]. Sous l'influence de différents paramètres [10] : souche de levure, température de fermentation, population de levures, azote assimilable, vitamines, sulfates et sulfites, les teneurs en composés soufrés légers sont modulées et peuvent contribuer à des défauts d'odeur.

Les composés soufrés "lourds" sont étroitement liés au métabolisme du soufre et de l'azote des levures [11]. Dans les cidres, les principaux CSV "lourds" sont les suivants : le 3-méthylthiopropanol (méthionol) et son acétate (acétate de 3-méthylthiopropyle), l'acide 3-méthylthiopropoïque et son ester (3-méthylthiopropoate d'éthyle). Ces composés soufrés "lourds", issus du catabolisme des composés organiques soufrés [12], sont pour la plupart associés à des défauts d'odeurs (odeur de chou, chou-fleur, d'alliacées...) et peuvent nuire à la qualité aromatique des cidres.

La formation de ces composés soufrés volatils par les levures fermentaires a fait l'objet de plusieurs études dans les boissons fermentées [13]. Une étude menée en 2006 par l'ARAC et le Laboratoire Frank Duncombe - CG14, a permis de dresser un premier bilan sur la présence de 4 composés soufrés dans des cidres de Basse-Normandie et de tenter de relier leur présence aux conditions d'élaboration (méthionol, éthanethioliol, méthanthioliol et H₂S). Les mécanismes et les cinétiques de formation de ces composés ne sont pas encore tous bien connus [13]. L'objectif d'un projet de recherche initié par l'IFPC depuis la fin de l'année 2011 consiste à la fois à dresser un état des lieux exhaustif sur les CSV et à mener des recherches pour comprendre les mécanismes de leur production, afin ensuite de tester des solutions préventives et correctives utilisables par les élaborateurs.

Dans les vins, différentes études ont déjà permis de déterminer la contribution aromatique de ces composés et notamment de déterminer des seuils de perception des composés soufrés légers. Le tableau 4 compile ces données.

Ces données montrent la relation entre la présence des CSV à des concentrations supérieures à leur seuil de perception et l'apparition des défauts de type réduit. Pour exemple, la présence de sulfure d'hydrogène (H₂S) à des teneurs d'environ 6 µg/L est clairement reliée à la perception d'un défaut de type "Œuf pourri". En synthèse, la figure 1 représente les profils aromatiques moyens d'une centaine de cidres du commerce qui avaient été établis dans le cadre d'une étude sur la caractérisation des cidres français menée par l'IFPC entre 2002 et 2004. Cette figure rend compte des spécificités des produits en fonction des volumes de production annuelle des ateliers dont ils sont issus, soit respectivement : 50-500 hl, 500-10 000 hl et > 80 000 hl. Les familles de composés volatils et les principaux organismes possiblement impliqués sont positionnés en regard des arômes identifiés.

Figure 1 - Profil aromatique moyen de cidres du commerce, implication supposée des familles de composés volatils et des principaux microorganismes impliqués (Sources : Caractérisation des cidres français, IFPC, 2004)

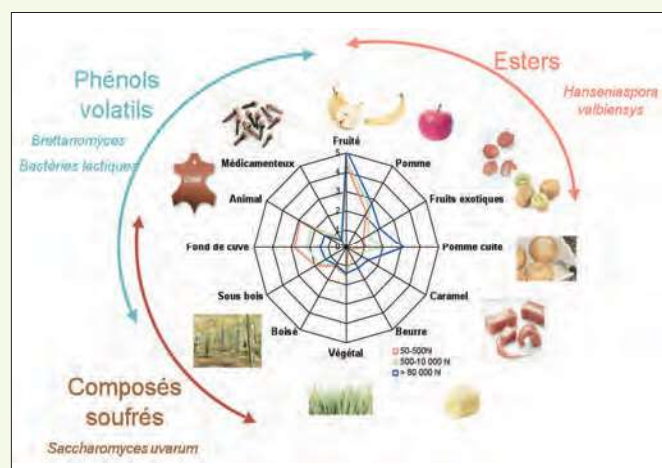










Tableau 3 - Quelques phénols volatils identifiés dans les cidres ; descripteurs associés, seuil de perception dans les vins, concentrations moyennes, minimum et maximum trouvées dans les cidres

Phénols volatils	Descripteurs associés	Seuil de perception (mg/L)	Références « seuil »	Quantité dans les cidres (mg/L)		
				Moyenne	Minimum	Maximum
4-éthylphénol	gouache, cuir	> 2,0	[5](cidre)	3,2	0,8	5,6
4-vinylphénol	Sparadrap	?		0,1	0,3	3,6
4-éthylcatéchol	Fumé, Camphre	> 20,0	[5](cidre)	0,3	24,2	104,3
4-éthylgâïacol	clou de girofle	0,8	[15] cidre)	0,2	0,6	1,1
4-vinylgâïacol	Sparadrap	?		0,1	0,1	0,1

Tableau 4 - Principaux composés soufrés légers identifiés dans les vins ; seuil de perception, descripteurs associés, teneurs moyennes dans des vins présentant des défauts de réduction

Nom	Abréviation	Descripteurs aromatiques	Seuil de perception (µg/L)	Teneurs dans vins (µg/L)	Références
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	Œuf pourri 	0,8	6	[7]
Méthanethiol	MeSH	Choux cuits, croupi, putréfaction 	0,3	7,6	[7]
Ethanethiol	EtSH	Oignon, caoutchouc, putréfaction 	0,1	1,1	[7]
Sulfure de diméthyle	DMS	Coing, truffe, asperge, cassis, framboise 	5	19,7	[7]
Sulfure de diéthyle	DES	Choux cuits, oignon, ail 	6	4,5	[7]
Disulfure de carbone	CS ₂	Caoutchouc, choux 	110	3,5	[16]
Disulfure de diéthyle	DEDS	Oignon, ail, caoutchouc brûlé 	20	3,3	[7]
Disulfure de diméthyle	DMDS	Choux cuits, oignon intense 	2,5	5,1	[7]

Affecter une molécule à un arôme perçu dans un cidre : pas si simple....

Les connaissances acquises sur l'impact des composés pris individuellement montrent certaines limites sur la compréhension de l'expression de l'arôme global des produits. En effet, les profils sensoriels des produits ne sont pas toujours reliés à la composition en molécules volatiles.

Il est fréquent d'observer des produits peu fruités avec des concentrations importantes d'esters et des composés soufrés ou des phénols volatils en faibles concentrations (en dessous de leurs seuils de perception). Ceci suggère le probable effet masquant de certaines molécules sur l'arôme global. Des premiers travaux menés à l'IFPC en 2011 montrent une dégradation de la perception fruitée des cidres lors de l'ajout de méthionol (composé soufré volatil) même lorsqu'il est en dessous de son seuil de perception. Ce type d'interaction a été décrit dans d'autres matrices. Par exemple, dans le jus d'orange, une étude récente a montré l'effet masquant de l'octanal (odeur orange) sur le méthionol, responsable d'une odeur de pomme de terre.

La synergie aromatique entre différents composés volatils ayant des descripteurs proches est envisageable. Ainsi, les alcools supérieurs pris isolément n'ont pas forcément d'impact intéressant au vu des descripteurs associés (tableau 1). Par contre, ils semblent indispensables à l'expression de l'arôme global du cidre. Leur présence serait un support de l'expression aromatique des autres molécules notamment les esters.

On peut penser également que les différents esters interagissent entre eux pour participer au bouquet final du produit. Dans leur cas, un effet d'addition est aussi envisagé, c'est-à-dire que la somme de tous les esters permettrait d'augmenter la note aromatique du cidre.

Ces hypothèses nécessitent de conduire des expérimentations pour les confronter à la réalité du produit.

Vers une meilleure compréhension de la contribution des composés volatils à l'arôme des cidres

La complexité des phénomènes mis en jeu et la nécessité de disposer de compétences et d'équipements très spécifiques imposent la mise en place de projets de recherche collaboratifs.

La maîtrise aromatique des produits cidricoles est un axe de travail majeur de la nouvelle Unité Mixte Technologique "Novacidre" formée entre l'IFPC et l'INRA URC. Pour continuer à apporter des outils de pilotage pertinents aux élaborateurs, il est nécessaire de comprendre l'impact direct de ces composés volatils et de leurs interactions. Pour cela, l'UMT construit et s'associe à plusieurs projets complémentaires permettant d'apporter, sur les prochaines années, une partie des réponses souhaitées :

- projet "INNOVAROMA" (2011-2015, financement régions Pays de la Loire et Bretagne) axé sur la compréhension des interactions entre composés volatils sur la perception olfactive du vin et du cidre, en partenariat notamment avec l'IFV, l'INRA et ONIRIS ;
- projet "composés soufrés volatils" (2012-2014, financement FranceAgrimer), piloté par l'IFPC associant l'INRA, l'ARAC, la CA22 et le SPCFHN ;
- projet "AROMACIDRE" (2012-2016, financement FranceAgrimer), sur la connaissance des composés volatils d'intérêt pour la perception fruité du cidre, piloté par l'IFPC et associant l'INRA, l'ARAC, la CA22 et le SPCFHN.

R. BAUDUIN, Y. GILLES, H. GUICHARD, P. POUPARD

Crédit photos : IFV

Les références bibliographiques citées seront disponibles sur le site internet de l'IFPC www.ifpc.eu à la rubrique "infos techniques"