

## **CARACTÉRISTIQUES ANALYTIQUES DES CIDRES DE LA PROVINCE DE GUIPUZCOA (PAYS BASQUE)**

Ana IRASTORZA\*, A. MUNDUATE\*, A. GONZALEZ\*\*,  
T. AIERBE\* et G. Del CAMPO\*

\*Facultad de C. Químicas, Universidad del País Vasco, 20080 San Sebastian (Espagne)

\*\*Universidad Publica de Navarra, Dpto. Química Aplicada, Pamplona (Espagne)

Le terme cidre regroupe une série de produits qui peuvent être très différents d'un point de vue analytique et organoleptique selon les pays producteurs.

Dans la province de Guipuzcoa, la production de cidre est importante. Elle est estimée entre 7 et 8 millions de litres par an (URIA, 1987). La zone de production est localisée aux alentours de San Sebastien, principalement dans les villages d'Astigarraga, Hernani et Usurbil.

La majeure partie de ce cidre appartient au type «cidre naturel». D'après la réglementation (B.O.E., 1979), il doit être élaboré conformément aux pratiques traditionnelles, sans addition de sucre; le gaz carbonique doit être d'origine endogène et le pourcentage d'alcool supérieur à 4,5 p. cent vol.

De nombreuses variétés de pommes sont utilisées. La plupart sont caractérisées par une teneur élevée en composés phénoliques. La production de «pommes à cidre» à Guipuzcoa est inférieure à la demande, aussi les élaborateurs sont amenés à utiliser des pommes d'autres zones de production (Asturies, Galice et même Normandie).

L'élaboration du cidre est artisanale et empirique. Après avoir subi une période de stockage plus ou moins longue, la pomme est broyée. Puis la pulpe macère au contact de l'air pendant quelques heures avant pressurage à l'aide d'appareils mécaniques discontinus; la même pulpe est pressée à plusieurs reprises. Le processus d'extraction des jus dure 2 à 3 jours.

Le jus est transféré directement dans des cuves en bois, où la fermentation se déclare spontanément. Les jus ne subissent aucun traitement (sulfitage, débourbage, dépectinisation, filtration, etc...).

Après la fermentation, qui se déroule rapidement, suit une longue période de stockage, les cidres sont ensuite embouteillés sans aucun traitement de clarification ou de stérilisation. C'est pourquoi on trouve des cidres troubles présentant des dépôts importants.

Actuellement la consommation de cidre est en augmentation. Ce phénomène est conforme à l'évolution de la demande des consommateurs pour des boissons faiblement alcoolisées.

Bien que le cidre soit produit au Pays Basque depuis très longtemps, c'est une boisson peu étudiée. Dans cette note, nous donnons les caractéristiques analytiques de quelques cidres.

## **MATÉRIELS ET MÉTHODES**

On a analysé 31 échantillons de cidre élaborés pendant la campagne 87-88. Ils proviennent de cidreries différentes, couvrant toute la zone de production; les cidres avaient été récemment mis en bouteilles, sans avoir subi aucun traitement qui puisse influencer leur composition.

Les déterminations conventionnelles : densité, extrait sec, acidité totale volatile et fixe, alcool, cendres et leur alcalinité, pH et sucres totaux sont effectuées d'après les méthodes officielles (B.O.E., 1979 et 1980).

Les composés phénoliques sont dosés par la technique spectrophotométrique, conseillée par l'A.O.A.C. (1984), au moyen du réactif de FOLIN-DENIS. Les acides malique et lactique sont déterminés par des méthodes enzymatiques (BCEHRINGER MANNHEIM).

On a déterminé par injection directe en chromatographie en phase gazeuse : acétate d'éthyle, méthanol, propanol-1, méthyl-2 propanol-1 et méthyl-3 butanol-1 et méthyl-2 butanol-1 en utilisant un chromatographe CARLO ERBA, mod. 2150, muni d'un détecteur d'ionisation de flamme, la colonne (2 m de longueur et 3 mn de diamètre intérieur) était remplie de Carbowax 400 et Hallcomid 1 p. cent. On a utilisé le 4-méthyl-2-pentanol comme étalon interne.

Le glycérol et le 2,3-butanediol sont aussi dosés par chromatographie gazeuse, en injection directe; colonne (1,20 m de longueur et 3 mn de diamètre intérieur) remplie de Chromosorb 101; l'étalon interne est le 1,4 butanediol.

Les caractéristiques statistiques fondamentales (moyennes, déviations, etc...) sont déterminées à l'aide du programme STAT-WORKS.

## **RÉSULTATS**

Les teneurs des substances dosées dans les 31 cidres sont rassemblées dans le tableau I; les teneurs minimales, maximales et moyennes sont données dans le tableau II.

Le titre alcoométrique est supérieur, pour tous les cidres, au minimum réglementaire (4,5 p. cent vol). La teneur moyenne (6,45 p. cent) est très légèrement supérieure à celle trouvée par ALVAREZ *et al.* (1982) pour les cidres des Asturies (6,05 p. cent vol.), élaborés selon des méthodes semblables.

Les teneurs en sucres varient de 0,11 à 5,93 g par litre avec une moyenne de 2,31 g par litre. Ces chiffres indiquent que les cidres basques, à la différence des cidres anglais et français, sont commercialisés presque entièrement fermentés. La présence de quelques grammes de sucre peut être certainement attribuée à des fins de fermentation alcoolique difficiles.

Le pH et l'acidité totale sont à des valeurs normales. Par contre, les teneurs en acidité volatile sont très élevées; seuls 55 p. cent des cidres analysés ont une acidité volatile inférieure à la norme espagnole (33,3 méq/l ou 2,0 g/l exprimée en acide acétique).

Soulignons que la teneur limite en acidité volatile est en France de 20,4 méq/l.

Ces teneurs élevées en acidité volatile dans les cidres analysés ont pour origine un manque de contrôle du développement de la flore microbienne. En effet, les jus de pommes ne sont ni sulfités, ni corrigés en acidité et les fermentations se déroulent sans maîtrise des températures ni contrôle analytique. Dans ces conditions, de nombreux microorganismes peuvent se multiplier et former des quantités importantes d'acide acétique : levures et bactéries lactiques (IRASTORZA, 1989); bactéries acétiques (HUERTA, 1988). Les résultats analytiques concernant les acides malique et lactique montrent que les cidres ont subi une fermentation malolactique. Mais celle-ci n'étant pas contrôlée, il est fort possible que les bactéries lactiques métabolisent les sucres en formant de l'acide acétique.

Le caractère gustatif «acétique» est renforcé par des teneurs en acétate d'éthyle élevées (moyenne 164 mg/l); elles sont sensiblement supérieures à celles trouvées dans les cidres français par LEGUERINEL et al. (1987).

Le méthanol provient des pectines qui sont déméthylées au cours de la macération avant pressurage. Les teneurs sont, pour trente cidres sur trente-et-un, inférieures au maximum autorisé par la réglementation espagnole (200 mg/l).

les teneurs en glycérol sont extrêmement variables selon les échantillons. Les teneurs basses pourraient s'expliquer par une dégradation par les bactéries lactiques mais il ne nous a pas été possible de vérifier cette hypothèse.

La teneur moyenne en 2,3-butanédiol ressort à 314 mg/l.

Les teneurs en alcools supérieurs (propanol-1, méthyl-2 propanol-1, méthyl-3, butanol-1 et méthyl-2 butanol-1) sont globalement modérées. Par comparaison avec les concentrations trouvées dans les cidres anglais, les teneurs en méthyl-3 butanol-1 et méthyl-2 butanol-1 sont très basses. Ceci pourrait s'expliquer lors de la fermentation alcoolique de la prédominance de *Kloeckera Apiculata* (IRASTORZA, 1989), levure connue pour former peu de ces alcools supérieurs.

La teneur en composés phénoliques totaux est basse (1 g en moyenne exprimée en acide tannique). Elle est proche de celle trouvée par GOMIS et al. (1991) dans le jus de pommes provenant des Asturies. Cette faible concentration peut avoir, pour origine, l'utilisation de variétés de pommes pauvres en composés phénoliques ou une diminution de ceux-ci au cours de l'élaboration.

**TABLEAU I**  
**Composition des 31 cidres de Guipuzcoa**

Echantillon N°	Titre alcoométrique (% vol à 20°C)	Densité 20/20	Extrait sec g/l	Sucres totaux (1)	Cendres (g/l)	Alcalinité des cendres (még/l)	Acidité totale (még/l)	Acidité volatile (még/l)	Acidité fixe (még/l)	pH
1	6,06	999,1	28,9	2,33	2,41	27,7	90,0	33,6	56,4	3,74
2	6,43	998,0	25,8	3,75	2,58	33,6	90,4	50,4	40,0	3,72
3	6,03	999,4	27,9	2,59	1,87	25,3	80,1	37,6	42,5	3,68
4	6,36	999,8	30,0	2,96	2,13	37,1	63,9	31,6	32,3	3,85
5	6,73	998,0	26,6	2,20	2,04	27,2	67,3	29,7	37,6	3,73
6	6,50	999,0	28,4	2,23	1,97	25,3	72,4	30,0	42,4	3,68
7	6,40	998,8	27,6	1,81	1,982	18,8	74,8	31,6	43,2	3,66
8	6,13	1.000,1	30,0	3,38	1,68	20,4	76,0	30,4	45,6	3,66
9	6,48	996,9	22,9	1,29	1,79	25,9	61,9	24,3	37,6	3,61
10	6,2	1.001,3	33,3	5,93	2,44	30,8	63,7	23,5	40,2	3,59
11	6,28	999,9	30,0	3,62	2,32	32,2	78,1	38,8	39,3	3,61
12	6,65	1.000,1	31,8	1,20	2,40	34,2	82,5	42,0	40,5	3,81
13	6,85	999,1	29,7	2,44	2,01	28,0	76,5	28,1	48,4	3,63
14	7,00	997,8	26,8	0,77	1,74	21,7	68,4	27,3	41,1	3,69
15	5,94	1.000,4	30,2	4,81	1,78	25,2	48,3	19,3	29,0	3,77
16	6,33	998,4	36,3	0,65	2,04	26,4	62,8	24,3	38,5	3,77

(1) en g de glucose par litre

**TABLEAU I (suite)**  
**Composition des 31 cidres de Guipuzcoa**

Echantillon N°	Titre alcoométrique (% vol à 20°C)	Densité 20/20	Extrait sec g/l	Sucres totaux (1)	Cendres (g/l)	Alcalinité des cendres (még/l)	Acidité totale (még/l)	Acidité volatile (még/l)	Acidité fixe (még/l)	pH
17	6,55	999,6	30,2	3,00	1,82	27,4	69,7	29,3	40,4	3,67
18	6,35	1.001,1	33,3	3,25	2,48	29,1	82,5	37,2	45,3	3,64
19	6,85	998,8	38,9	1,32	2,06	23,7	69,5	32,5	37,0	3,77
20	7,10	998,6	29,2	1,25	2,43	28,7	76,9	35,9	41,0	3,67
21	6,80	998,4	27,9	0,11	2,19	38,1	77,6	40,0	37,6	3,66
22	6,80	999,1	29,7	2,41	2,09	30,6	71,2	26,7	44,5	3,72
23	5,90	999,1	26,8	0,82	1,86	21,6	70,1	30,3	39,8	3,67
24	6,58	999,2	29,2	2,69	2,35	26,9	73,3	38,04	35,2	3,67
25	6,68	998,7	28,1	1,59	2,24	33,5	79,9	41,9	38,0	3,73
26	5,55	998,0	22,7	1,13	1,85	25,4	63,2	28,5	34,7	3,74
27	6,80	992,2	30,0	1,04	2,16	28,3	79,2	41,2	38,0	3,84
28	6,85	1.001,1	32,6	2,66	2,36	23,6	63,0	31,7	31,3	3,88
29	6,50	999,1	28,4	1,56	1,73	20,3	93,2	44,8	48,4	3,69
30	6,10	1.000,0	29,7	3,70	2,05	25,5	95,6	39,2	56,4	3,68
31	6,30	999,5	28,9	3,21	2,36	26,5	103,0	44,7	58,3	3,72

(1) en g de glucose par litre

**TABLEAU I (suite)**  
**Composition des 31 cidres de Guipuzcoa**

Echantillons N°1	Acide (L-) malique (g/l)	Acide (L+) lactique (g/l)	Composés phénoliques (1)	Glycérol (g/l)	Butanediol 2-3 (mg/l)	Acétate d'éthyle (mg/l)	Méthanol (mg/l)	Propanol-1 (mg/l)	Méthyl-2 Propanol-1 (mg/l)	Méthyl-3 butanol-1 + Méthyl-2 butanol-1 (mg/l)
1	0,11	2,45	1,19	2,99	241	191	149	44	22	86
2	0,09	2,10	1,16	4,72	285	150	87	15	26	78
3	0,13	2,65	0,79	3,43	282	109	50	78	19	99
4	0,16	2,25	1,30	3,10	328	210	174	15	16	62
5	0,15	2,95	1,10	3,41	283	92	89	10	30	106
6	0,13	2,30	0,86	3,28	315	137	65	15	20	71
7	0,12	2,25	0,84	3,78	271	160	68	14	23	80
8	0,10	2,1	0,74	6,36	432	115	62	11	12	57
9	0,08	2,30	0,96	3,49	258	138	55	7	21	133
10	0,06	1,65	0,93	3,04	325	133	290	12	24	74
11	0,12	2,30	1,03	3,89	260	131	131	20	18	64
12	0,14	2,20	1,36	3,20	412	349	141	14	21	51
13	0,17	2,40	1,59	3,75	276	137	91	16	24	111
14	0,08	2,00	1,13	3,70	434	157	98	17	23	90
15	0,06	1,50	1,52	4,35	398	67	52	9	17	82
16	0,10	2,20	1,02	4,08	251	99	41	18	19	84

(1) en g d'acide tannique par litre

**TABLEAU I (suite)**  
**Composition des 31 cidres de Guipuzcoa**

Echantillons N°1	Acide (L-) malique (g/l)	Acide (L+) lactique (g/l)	Composés phénoliques (1)	Glycérol (g/l)	Butanediol 2-3 (mg/l)	Acétate d'éthyle (mg/l)	Méthanol (mg/l)	Propanol-1 (mg/l)	Méthyl-2 Propanol-1 (mg/l)	Méthyl-3 butanol-1 + Méthyl-2 butanol-1 (mg/l)
17	0,08	1,90	0,79	4,25	278	179	101	13	15	61
18	0,07	2,10	0,63	5,83	310	249	118	15	20	65
19	0,06	2,05	1,02	4,00	314	167	134	15	22	72
20	0,10	2,10	0,79	2,16	349	122	111	23	18	66
21	0,12	2,30	1,21	1,37	270	136	117	75	17	62
22	0,16	2,50	1,31	3,60	409	149	166	14	19	110
23	0,07	2,48	0,78	1,97	320	173	98	36	18	60
24	0,12	1,90	1,24	4,14	339	258	145	15	17	46
25	0,09	2,35	0,82	2,16	314	191	184	38	22	83
26	0,08	1,80	0,52	5,84	417	256	60	14	22	80
27	0,16	2,55	1,04	3,33	273	199	85	19	20	78
28	0,12	2,40	2,66	2,73	300	122	159	12	25	77
29	0,14	2,55	0,86	4,01	258	155	62	37	22	75
30	0,12	2,35	0,61	3,61	285	169	100	15	12	57
31	0,12	1,90	0,88	2,85	241	196	119	55	23	86

(1) en g d'acide tannique par litre

**TABLEAU II**  
**Teneurs moyennes, minimum et maximum des composés dosés**  
**dans les 31 cidres de Guipuzcoa**

	Moyenne	Minimum	Maximum	Ecart type
Titre alcoométrique (% vol à 20°C)	6,45	5,55	7,10	0,36
Densité 20/20	999,2	996,9	1.001,3	1,0
Extrait sec (g/l)	29,4	22,7	38,9	3,3
Sucres totaux (g de saccharose par l)	2,31	0,11	5,93	
Cendres (g/l)	2,09	1,68	2,48	0,24
Alcalinité des cendres (mécq/l)	27,4	18,8	38,1	4,6
Acidité totale (mécq/l)	75,0	48,3	103,0	11,5
Acidité volatile (mécq/l)	33,7	19,3	50,4	7,2
Acidité fixe (mécq/l)	41,3	28,9	58,3	6,8
pH	3,71	3,59	3,88	0,07
Acide L(-)-malique (g/l)	0,11	0,06	0,17	0,03
Acide L(+)-lactique (g/l)	2,22	1,50	2,95	0,30
Composés phénoliques (1)	1,00	0,52	1,59	0,26
Glycérol (g/l)	3,63	1,37	6,36	1,08
Butanediol-2,3 (mg/l)	314	241	434	58
Acétate d'éthyle (mg/l)	164	67	349	57
Méthanol (mg/l)	110	41	290	52
Propanol-1 (mg/l)	23	7	78	18
Méthyl-2 propanol-1 (mg/l)	20	12	30	3,9
Méthyl-3 butanol-1 + Méthyl-2 butanol-1 (mg/l)	78	46	133	19

(1) en g d'acide tannique par litre

## CONCLUSION

Les cidres analysés présentent une acidité volatile anormalement élevée; 45 p. cent des échantillons ne sont pas conformes à la réglementation espagnole, qui fixe pourtant assez haut la teneur limite en acidité volatile (33,3 méq par litre).

Le manque de contrôle de la flore microbienne est à l'origine de ces teneurs en acide acétique. En effet, les jus de pommes ne sont pas sulfités, les fermentations sont spontanées et on ne maîtrise pas les températures de fermentation.

L'amélioration de la qualité des cidres du Pays Basque passe par la mise en place de méthodes d'élaboration et de conservation qui permettent, d'une part d'éviter les déviations fermentaires et d'autre part obtenir des produits stables.

Note reçue le 5 août 1992



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALVAREZ S., DIAZ E. et PALACIOS M., 1982. La manzana y la sidra en Asturias. *Consejería de Agricultura y Pesca*, Principato de Asturias
- A.O.A.C., 1984. *Methods of analysis*. 15<sup>o</sup> Ed., E. A.O.AC. Washington
- B.O.E., 1979. Orden del 1-7-1979. *Reglamentacion de las sidras y otras bebidas derivadas de la manzana*. Madrid
- B.O.E., 1980. 28-7-1980. *Metodos de analisis de sidra y otras bebidas derivadas de la manzana*. Madrid
- GOMIS D. GUTIERREZ M.D., MORAN M.J., MORENO J., DAPENA E., CABRANES C. and ALONSO J.M., 1991. Analytical control of cider production by two technological methods. *J. Inst. Brew.*, **97**, n<sup>o</sup>, 453-456
- HUERTA A., 1988. Microorganismos implicados en la elaboracion de la sidra natural de Guipuzcoa. *Memoria Grado de licenciatura*. Universidad del País Vasco, Lejona, Bilbao
- IRASTORAZ A., 1989. Estudio analítico y microbiológico de las sidras guipuzcoanas. *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, Lejona, Bilbao
- LEGUERINEL I., CLERET J.J., BOURGEOIS C.M. et MAFART P., 1987. Essai d'évaluation des caractéristiques organoleptiques des cidres par analyses instrumentales. *Sci. Aliments*, **7**, n<sup>o</sup>3, 223.
- URIA J., 1987. *La sicra*. Ed. Sendoa, San Sebastian, Guipuzcoa.