FLASH-INFO

LES MÉTHYL-CÉTONES ET LE « RANCIO CHARENTAIS »

Zuriñe Rasines Perea[1], Sara Windholtz[1], Tommaso Nicolato[1], Vincent Renouf[1]

[1]Laboratoire EXCELL, 25 Rue Aristide Berge, 33270 Floirac, France

Les méthyl-cétones

Après 15 à 20 ans en fûts le cognac développe des arômes très recherchés. Ces arômes caractéristiques et désirables sont collectivement connus sous le nom de « rancio charentais » Le choix de ce terme est bien mystérieux ! Mot espagnol, issu du latin rancidus – rance, âcre et gâté –. Le rancio charentais est pourtant décrit comme une qualité. Le lexique en ligne du Bureau national interprofessionnel du cognac (BNIC) dit que « le rancio charentais se caractérise par des notes de sous-bois d'automne, de champignon et d'huile de noix ».

Une seule certitude : le rancissement des dérivés d'acides gras, ayant lieu doucement pendant des décennies et accompagné de l'ensemble des arômes conférés par l'élevage sous-bois, enrichi les eaux-de-vie de Charente et y apporte le goût et l'odeur du temps. Les chercheurs Watts et Butzke en 2003, ont réussi grâce à la spectrométrie de masse, a élucider en partie le secret du rancio et le rôle d'une famille de molécules : les méthyl-cétones (Figure 1).

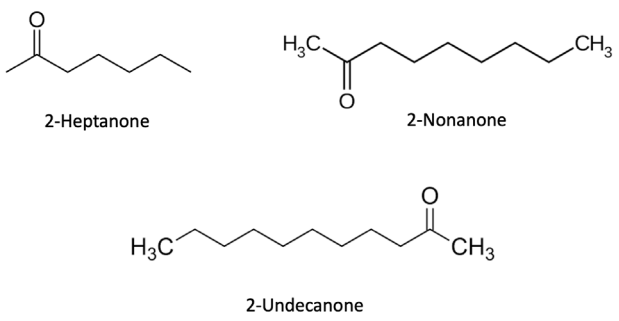

Figure 1 : Structures des méthyl-cétones corrélées avec le rancio charentais.

Ces cétones se forment avec le temps, à partir de la β-oxydation et la décarboxylation des acides gras issus du métabolisme levurien. La proportion de lies de levures utilisée par le maître distillateur exerce une influence sur la quantité d'acides gras de l'eau-de-vie et sur la concentration finale en cétones.

Mise au point de dosage

Fin 2024, le laboratoire Excell a mis au point le dosage des méthyl-cétones par GC-MS avec une extraction par SPME. Quatre revêtements de fibres, à savoir le polyacrilate de 85µm (PA), 100 µm de polydiméthylsiloxane (PDMS), 75 µm de Carboxen/Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) et 65 µm de Divinylbenzene/ Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) ont été testés. Il a été constaté que la fibre PDMS 100 µm présentait le meilleur ratio entre la sensibilité et la désorption la plus intéressant. De même, plusieurs étalons internes ont été testés en choisissant finalement la 2-heptanone-D5 et la 2-undecanone-D5 pour les analyses de 3 méthyl-cétones.
La figure 2 montre un exemple du signal de TIC obtenue par la méthode SPME-GC-MS.

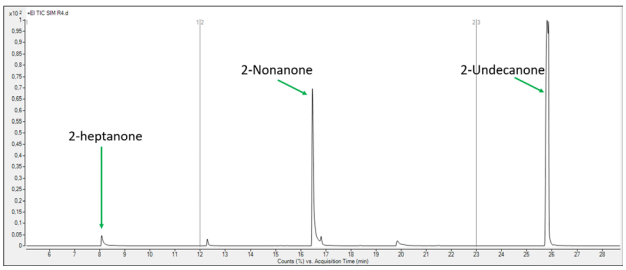

Figure 2 : Chromatogramme exemple du signal TIC des méthyl-cétones obtenu par SPME-GC-MS en utilisant la fibre 100 µm PDMS.

L'analyse de 19 échantillons de cognac avec différentes années de vieillissement nous ont permis de constater les écarts très significatifs existantes entre les échantillons et confirme la capacité discriminante de cette analyse.
Concernant les concentrations en méthyl-cétones,la 2-heptanone est la plus abondante (de 11,11 à 448,41 µg/L), suivi de la 2-nonanone (de 3,37 à 408,07 µg/L) et enfin, la 2-undecanone présentant les plus faibles concentrations (de 1,27 à 175,03 µg/L) (Figure 3).

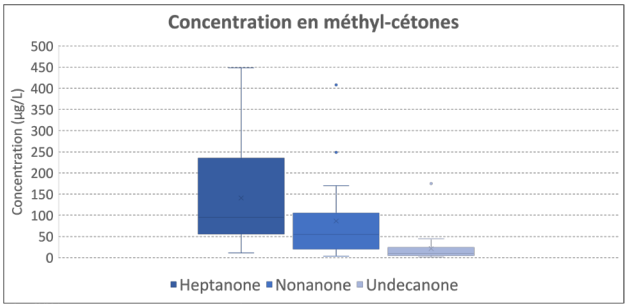

Figure 3 : Graphique boîte à moustache des 3 méthyl-cétones analyses sur 19 échantillons par SPME-GC-MS.

Malgré ce grand variabilité, Watts et Butzke ont montré que les concentrations moyennes de cétones augmentées avec la classification de l'âge. Les jeunes Cognacs VS présentant les concentrations les plus faibles et les très vieux Cognacs (typiquement de 10 ans à plusieurs décennies) les concentrations moyennes les plus élevées (Figure 4). Les concentrations de cétone semblent être un indicateur raisonnablement fiable de l'âge, et donc de la valeur, d'un Cognac.

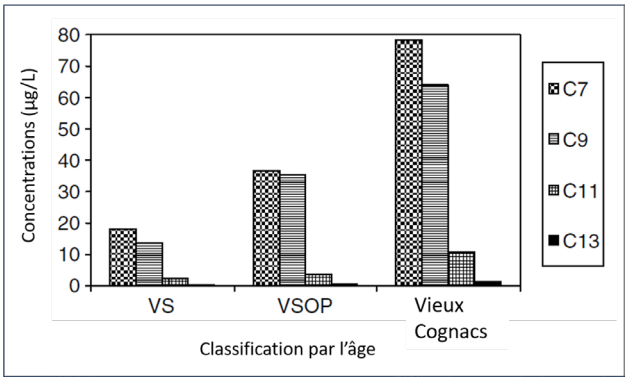

Figure 4 : Concentration en méthyl-cétones classifiée par l'âge (figure pris de la publication de Watte et Butzke, 2003, J Sci Food Agric 83:1143–1149).

Perspectives

Cette méthode mis au point peut être appliquée pour :
- Quantifier les méthyl-cétones et les corréler avec l'arôme caractéristique « rancio charentais ».
- Suivis du processus de vieillissement et le développement du « rancio charentais ».
- L'analyse des acides gras en complément pourrait améliorer la compréhension des procédés techniques de distillation du cognac sur les précurseurs de ces arômes.