

# Composés carbonylés: importance pour les taux de SO<sub>2</sub>, analyse et présence dans les vins

Jordane HENRIET<sup>1</sup>, Nick JACKOWETZ<sup>2</sup> et Ramón MIRA DE ORDUÑA HEIDINGER<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CHANGINS | Haute école spécialisée de viticulture et œnologie, 1260 Nyon, Suisse

<sup>2</sup>Constellation Brands, Canandaigua, New York 14424, Etats-Unis

Renseignements: Ramón Mira de Orduña Heidinger, e-mail: ramon.mira@changins.ch, tél. +41 58 460 40 94, www.changins.ch



Le laboratoire de chimie du vin à Changins explore les composés carbonylés du vin, importants pour l'arôme et pour une utilisation raisonnée du SO<sub>2</sub>. (Photo I. Huwig)

## Introduction

Mis à part l'alcool, le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) est le seul composé qui donne lieu à un avertissement sur les étiquettes de vin, même si la présence de protéines potentiellement allergènes dans le vin est signalée ou en voie de l'être dans certains pays. Le SO<sub>2</sub> possède plusieurs fonctions très utiles pour l'élaboration et la

conservation des vins ou d'autres nutriments. Il peut servir d'inhibiteur enzymatique pour prévenir le brunissement et l'oxydation des moûts, d'agent de contrôle microbologique dans les moûts et les vins et empêcher l'oxydation des vins finis. Il permet également de lier des composés volatils indésirables, tels que l'acétaldéhyde, réduisant ainsi leur impact sensoriel. Malheureusement, le SO<sub>2</sub> est aussi un agent irritant qui peut avoir

des effets négatifs sur la santé des consommateurs sensibles. L'US Food and Drug Administration estime qu'environ 1 % de la population américaine a une sensibilité accrue au bisulfite, en particulier des asthmatiques (Papazian 1996). D'autres études avancent que 5 % des asthmatiques pourraient s'exposer à des effets indésirables lors de l'ingestion de SO<sub>2</sub> (Snelten et Schaafsma 1992; Vally *et al.* 1999). Cependant, compte tenu de sa longue utilisation dans un certain nombre d'aliments, le nombre de publications disponibles liées aux effets secondaires des sulfites reste très limité. A cause de ces implications potentielles, de la perception des consommateurs vis-à-vis des sulfites et de l'orientation générale vers les vins avec peu d'intrants ou biologiques (Azabagaoglu *et al.* 2007; Magnusson *et al.* 2001; Smith 2002), les valeurs maximales de SO<sub>2</sub> ont été réduites dans quelques marchés. Le tableau 1 présente les limites légales dans quelques régions vitivinicoles du monde. Actuellement, l'Afrique du Sud a les limites les plus strictes pour les vins secs (< 5 g/l), suivie de la Suisse et de l'Europe, qui tolèrent une certaine flexibilité pour des appellations et types de vins particuliers, généralement riches en sucre.

La limitation des taux de SO<sub>2</sub> engendre déjà des défis dans quelques régions. L'Allemagne et l'Alsace, par exemple, à cause de mauvaises conditions météorologiques, ont demandé un réajustement des limites légales de SO<sub>2</sub> total pour le millésime 2006, qui fut accordé (CE 423/2008, Annexe XV, L 127/43) comme il l'avait déjà été pour le millésime 2000 allemand.

Les concentrations en SO<sub>2</sub> de plus de 15000 vins biologiques des millésimes 2005–2011 analysés dans le cadre de l'évaluation officielle des vins de qualité de Rhénanie-Palatinat en Allemagne montrent que 42 % des vins rouges secs (< 2 g/l SR) et 15 % des vins blancs secs (< 2 g/l SR) ne seraient plus conformes aux nouvelles limites maximales pour les vins biologiques (tabl. 1) entrées en vigueur depuis (J. Weiland, DLR Rheinpfalz Oppenheim, comm. pers.).

Ces exemples montrent que, en voulant atteindre le taux de SO<sub>2</sub> libre désiré, des taux de SO<sub>2</sub> totaux excessifs peuvent être générés dans certaines conditions. Pour une concentration de SO<sub>2</sub> libre souhaitée, le taux de SO<sub>2</sub> total va dépendre de la quantité de composés qui se combinent au SO<sub>2</sub>. Grâce à leur groupe fonctionnel, les composés carbonyles se lient facilement avec le SO<sub>2</sub>, et c'est leur présence qui déterminera donc de façon significative le taux de SO<sub>2</sub> total des vins.

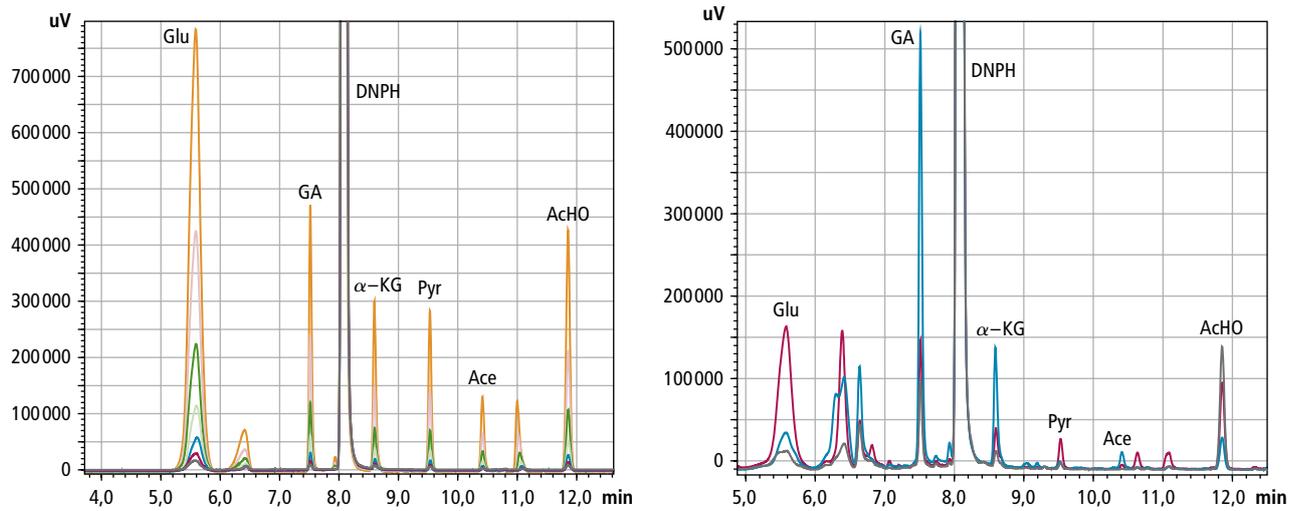
Cet article présente une nouvelle méthode pour doser les principaux composés carbonyles ainsi qu'une analyse des concentrations retrouvées dans quelques centaines de vins étudiés. Des articles ultérieurs porte-

**Résumé** Les composés carbonyles comprennent les aldéhydes et cétones du vin, dont certains peuvent se lier fortement avec le SO<sub>2</sub>. Le SO<sub>2</sub> est essentiel pour la stabilisation chimique et microbiologique des vins, mais sa combinaison exige des ajouts supplémentaires qui mènent à des taux de SO<sub>2</sub> total du vin plus hauts. Pour pouvoir diminuer les concentrations en SO<sub>2</sub>, il est donc nécessaire de connaître et de contrôler les composés carbonyles. Cet article présente une méthode chromatographique améliorée pour analyser simultanément les composés carbonyles les plus importants du vin, qui évite l'oxydation des échantillons et permet une analyse rapide et précise. Des différences significatives ont été trouvées entre les profils de composés carbonyles de vins rouges et blancs. En moyenne, les blancs contiennent davantage d'acétaldéhyde, de glucose et d'acide pyruvique et les rouges plus d'acides galacturonique et α-cétoglutarique. L'acétaldéhyde est le principal carbonyle par les concentrations retrouvées et par sa capacité de se combiner fortement avec le SO<sub>2</sub>. On estime qu'environ 70 % du SO<sub>2</sub> combiné dans les vins blancs et 55 % dans les vins rouges est lié à cette aldéhyde. L'analyse de plus de 400 vins de différentes régions du monde donne des valeurs moyennes d'acétaldéhyde très similaires: 20 mg/l pour les rouges et 40 mg/l pour les blancs peuvent être considérés comme des seuils de référence.

ront sur l'importance de la maîtrise de la fermentation alcoolique et de la fermentation malolactique pour la réduction des composés carbonyles, et donc des besoins en SO<sub>2</sub>.

## Matériel et méthodes

Les composés carbonyles ont été analysés par hydrolyse des hydroxysulfonates en milieu basique suivie d'une dérivatisation à la dinitrophénylhydrazine (DNPH) en milieu acide et d'une chromatographie en phase liquide (Jackowetz et Mira de Orduña 2013a). L'oxydation des échantillons pendant l'hydrolyse a été évitée par ajout d'EDTA. La séparation et la quantification des dérivés ainsi préparés ont été assurées par un système



**Figure 1** | Chromatogrammes obtenus après séparation sur colonne C18 (100 x 4,6 mm, Phenomenex Kinetex solid core) et détection en UV de composés carbonylés combinés. Analyse de standard (gauche) et vins (droite). Elution dans l'ordre suivant: Glu, glucose; GA, ac. galacturonique; DNP, agent dérivatisateur non réagi; α-KG, acide α-cétoglutarique; Pyr, acide pyruvique; Ace, acétoïne; AcHO, acétaldéhyde. Les couleurs différentes représentent des standards de concentration différents.

**Tableau 1** | Limites légales du SO<sub>2</sub> total dans les principaux marchés vitivinicoles (mg/l).

Marché	Type de vin, SR	Limite	Référence légale/Description
Etats-Unis	Tous	350	27 CFR 4.22(b)(1)
Australie	< 35 g/l sucres > 35 g/l sucres	250 300	ANZFSC 4.5.1: Clause 5(5)(a)
Nouvelle-Zélande	< 35 g/l sucres > 35 g/l sucres	250 <sup>1</sup> 400 <sup>1</sup>	
Europe	<b>Vins conventionnels</b>		EC N° 606/2009, Annexe I B
	Blanc/rosé < 5 g/l	200	
	Rouge < 5 g/l sucres	150	
	Blanc/rosé > 5 g/l	250	
	Rouge > 5 g/l sucres	200	
	Vins spécifiques	300	Par exemple: Spätlese, Bordeaux Sup., Côtes de Bordeaux, C. de Bergerac, Navarra, Penedès, plusieurs VdP français, et quelques vins doux hongrois et grecs
	Vins spécifiques	350	Par exemple: Auslese, vins doux de Roumanie, Rép. tchèque, Slovaquie et Slovénie
	Vins spécifiques	400	Par exemple: Beerenauslese, TBA, vins de glace, vins doux français tels que Sauternes, Barsac, etc., quelques vins grecs avec > 45 g/l sucres
	<b>Vins biologiques</b>		UE N° 203/2012 Annexe VIII bis L71/46
	Blanc/rosé < 2 g/l	150	
Rouge < 2 g/l sucres	100		
Blanc/rosé < 5 g/l	170		
Rouge < 5 g/l sucres	120		
Blanc/rosé > 5 g/l	220		
Rouge > 5 g/l sucres	170		
CH	Blanc/rosé < 5 g/l	200	Ordonnance du DFI sur les boissons alcooliques 817.022.110 Ch. 2, Art. 7, Annexe 2 Appendice 9
	Rouge < 5 g/l sucres	150	
	Blanc/rosé > 5 g/l	250	
	Rouge > 5 g/l sucres	200	
	Doux naturels	400	
Canada	Tous	420 <sup>2</sup>	Canadian Food & Drug Reg. B.02.100
Inde	Tous	450	Prevention of Food Adulteration Act & Rules, Appendix C, Table 3
Japon	Tous (> 1% abv)	350 <sup>1</sup>	Japan's Specifications and Standards for Food Additives
Afrique du Sud	Blanc < 5 g/l sucres	160	Liquor Products Act 60 of 1989 Regulations Regulation 32 (Table 8)
	Rouge < 5 g/l sucres	150	
	Tous > 5 g/l sucres	200	
	Vins spécifiques	300	

<sup>1</sup>En mg/kg. <sup>2</sup>Le Canada impose un maximum de 70 mg/l de SO<sub>2</sub> libre ou 350 mg/l de SO<sub>2</sub> combiné.

Source: Base de données FIVS-Abridge (www.fivs-bridge.com).

de chromatographie liquide à ultra-haute performance utilisant un gradient d'eau acidifié à pH 2,5 avec de l'acide perchlorique et de l'acétonitrile. 5,0 µl d'échantillon ont été séparés en phase stationnaire C18 (Phenomenex Kinetex 100x3,0mm avec des particules de 2,6 µm) maintenue à 37 °C avec un flux de 0,75 ml/min. Les analytes ont été quantifiés à 365 nm avec des standards externes par une analyse de régression linéaire. Le résultat de la séparation est indiqué dans la figure 1.

## Résultats et discussion

Les composés portant une fonction carbonylée (principalement les aldéhydes et cétones du vin) peuvent se combiner au SO<sub>2</sub> pour former des hydroxysulfonates. Les plus importants dans les vins sont le glucose, l'acétoïne, les acides galacturonique, α-cétoglutarique et pyruvique ainsi que l'acétaldéhyde. Leur capacité de lier le SO<sub>2</sub> est déterminée par les constantes de dissociation des sulfonates pertinents présentées dans le tableau 2.

Plusieurs méthodes ont été publiées pour leur dosage (de Azevedo *et al.* 2009; Elias *et al.* 2008; Lea *et al.* 2000). Leur analyse individuelle, par exemple par voie enzymatique, serait longue et fastidieuse. Pour cela, une méthode capable de doser simultanément les composés carbonylés principaux est préférable. Récemment,

nous avons amélioré la méthode par dérivation avec DNPH (Elias *et al.* 2008), ce qui permet d'analyser simultanément les principaux composés carbonylés et de réduire les faux positifs en évitant l'oxydation des échantillons. L'analyse est rapide (fig. 1) avec une très bonne précision (tabl. 3). Une évaluation approfondie de la méthode a été publiée dans Food Chemistry (Jackowitz et Mira de Orduña 2013a).

Le tableau 4 présente les concentrations moyennes de composés carbonylés dans des vins achetés dans l'Etat de New-York en fonction de la couleur du vin

**Tableau 2 |** Liste de composés qui se lient avec le SO<sub>2</sub> et constantes de dissociation (Kd) des adduits avec SO<sub>2</sub>.

Composé	Constante de dissociation	Source
Glucose	6,4–9,0 x 10 <sup>-1</sup>	3, 4
Acétoïne	8,0 x 10 <sup>-2</sup>	1
Acide galacturonique	1,6–2,0 x 10 <sup>-2</sup>	2, 3, 4
Acide α-cétoglutarique	4,9–6,6 x 10 <sup>-4</sup>	2, 3, 4
Pyruvate	1,4–2,0 x 10 <sup>-4</sup>	2, 3, 4
Acétaldéhyde	1,5–2,4 x 10 <sup>-5</sup>	2, 3, 4

Sources: (1) Blouin. Annales de technologie agricole: 1966, 15, 223. (2) Burroughs et Sparks. Journal of the Science of Food and Agriculture: 1973, 24, 187; (3) Ribéreau-Gayon *et al.* Traité d'œnologie I. 1998, Vol. 1. (4) Würdig et Woller. Wine Chemistry-Handbook of Food Technology. 1998. Stuttgart.

**Tableau 3 |** Paramètres chromatographiques d'analyses de vins (5 rouges et 5 blancs) dopés avec des composés carbonylés. Moyennes ± erreur type.

Composé	Temps de rétention (min)	Plage de calibration (mg/l)	Dopage (mg/l)	Taux de récupération moyen	Plage de récupération	Résolution (Rs)	Limite de détection dans le vin blanc (mg/l)	Limite de détection dans le vin rouge (mg/l)	% CV
Glucose	5,587	200–25,000	6250	102,4 ± 0,7%	102–103%	1,530 ± 0,173	3,2 ± 1,3	87,1 ± 29,9	1,5 ± 0,3
Acétoïne	10,415	2–50	50	96,5 ± 2,5%	94–99%	5,074 ± 0,900	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,6 ± 0,2
Ac. galacturonique	7,516	30–2,000	500	104,4 ± 3,5%	98–108%	1,717 ± 0,400	9,3 ± 3,8	14,7 ± 9,8	0,5 ± 0,2
Ac. α-cétoglutarique	8,595	3–100	100	98,1 ± 5,8%	91–102%	2,162 ± 0,317	0,4 ± 0,1	4,0 ± 0,9	0,9 ± 0,2
Pyruvate	9,530	3–100	100	93,3 ± 1,6%	88–99%	2,453 ± 0,129	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Acétaldéhyde	11,858	3–100	68	93,2 ± 4,1%	88–99%	2,476 ± 0,382	0,5 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1

**Tableau 4 |** Valeurs moyennes (± erreur type) de composés carbonylés dans des vins commerciaux

Composé carbonylé	Vins rouges (mg/l)		Vins blancs (mg/l)		Valeur-p
	Moyenne	Fourchette	Moyenne	Fourchette	
Glucose	1400 ± 770	nd–69110	4750 ± 648	nd–38362	0,0033
Acétoïne	11 ± 1	1–57	10 ± 1	1–50	0,7897
Acide galacturonique	810 ± 51	7–2274	267 ± 13	19–768	< 0,0001
Acide α-cétoglutarique	74 ± 4	7–208	31 ± 3	6–202	< 0,0001
Acide pyruvique	14 ± 2	nd–113	25 ± 2	5–92	< 0,0001
Acétaldéhyde	25 ± 3	nd–211	40 ± 3	7–240	0,0002

N = 110 vins rouges et 127 vins blancs; nd = non déterminé.

(Jackowetz et Mira de Orduña 2013b). Sauf pour l'acétoïne, des différences statistiquement significatives ont été trouvées pour les moyennes de tous les carbonyles dans les vins blancs et rouges. Les vins blancs présentaient 240 % de plus de glucose, 79 % de plus d'acide pyruvique et 60 % de plus d'acétaldéhyde par rapport aux rouges. Inversement, les rouges contenaient 203 % de plus d'acide galacturonique et 139 % de plus d'acide  $\alpha$ -cétoglutarique. La figure 2 illustre la distribution des concentrations mesurées dans tous les vins. Dans les vins rouges, les concentrations d'acides galacturonique et  $\alpha$ -cétoglutarique étaient distribuées plus largement, tandis que les vins blancs présentaient un regroupement serré. La plage de concentrations était cependant plus large pour le glucose, l'acide pyruvique et l'acétaldéhyde dans les vins blancs.

Les hautes concentrations en acide galacturonique dans les vins rouges sont dues à la macération pelliculaire qui amène à l'extraction de ce composé du raisin. Les concentrations présentées dans ce travail se conforment largement à celles de la littérature. Les grandes variations des concentrations en acide galacturonique observées sont liées au cépage, au degré de maturité, à l'efficacité et à la durée de l'extraction et à l'applica-

tion d'enzymes pectolytiques. Les plages de concentrations en acide  $\alpha$ -cétoglutarique coïncident aussi avec les indications de la littérature (Ribéreau-Gayon *et al.* 1998). Les hautes concentrations (deux fois plus que dans les vins blancs) sont aussi liées à l'extraction pelliculaire (Watanabe *et al.* 1979).

Par rapport à l'acétaldéhyde, les larges variations observées ici (fig. 2) sont aussi rapportées dans d'autres travaux (Sponholz 1982). Les bactéries lactiques sont capables de dégrader des composés carbonylés pendant la fermentation malolactique (Flamini *et al.* 2002; Osborne *et al.* 2000). Dans notre étude, les concentrations les plus hautes en acide pyruvique et acétaldéhyde ont été mesurées dans des vins contenant moins de 1 g/l d'acide lactique, dont la plupart étaient des blancs.

Dans cette étude, les teneurs moyennes en acide pyruvique atteignaient moins de 50 % de celles mentionnées par Rankine (1968). L'ajout de nutriments, et notamment de thiamine, réduit la production d'acide pyruvique des levures (Ribéreau-Gayon *et al.* 1998). Donc, les valeurs plus basses rapportées ici témoignent probablement de l'application plus généralisée de compléments nutritionnels en œnologie aujourd'hui.

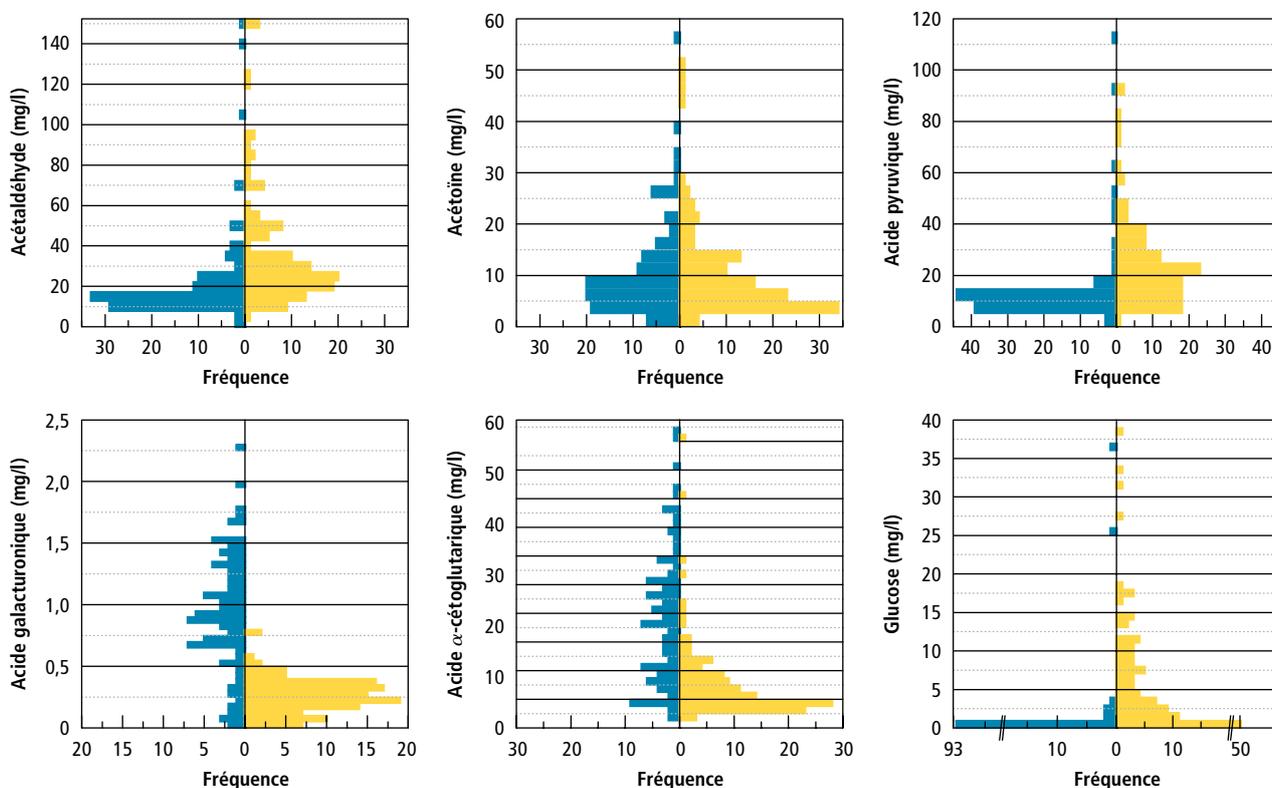


Figure 2 | Graphiques de fréquence de plusieurs composés carbonylés en fonction de la concentration du composé et de la couleur du vin. Gauche: vin rouges ■; droite: vins blancs ■.

Les valeurs moyennes des composés carbonylés déterminées dans cette étude ont été utilisées pour estimer la contribution relative des différents sulfonates au taux de SO<sub>2</sub> combiné. Pour ce calcul, nous avons utilisé les constantes de dissociation publiées (tabl. 2) et fixé un taux de SO<sub>2</sub> libre de 30 mg/l. Les résultats de cette estimation donnés dans le tableau 5 montrent que la contribution relative de l'acétaldéhyde au taux de SO<sub>2</sub> combiné dans les vins blancs est presque de 75 %. Les acides pyruvique et  $\alpha$ -cétoglutarique y contribuent dans une moindre mesure. Dans les vins rouges, l'acétaldéhyde est aussi combiné à la majorité du SO<sub>2</sub>, mais les autres composés carbonylés jouent un rôle plus important que pour les blancs (tabl. 5).

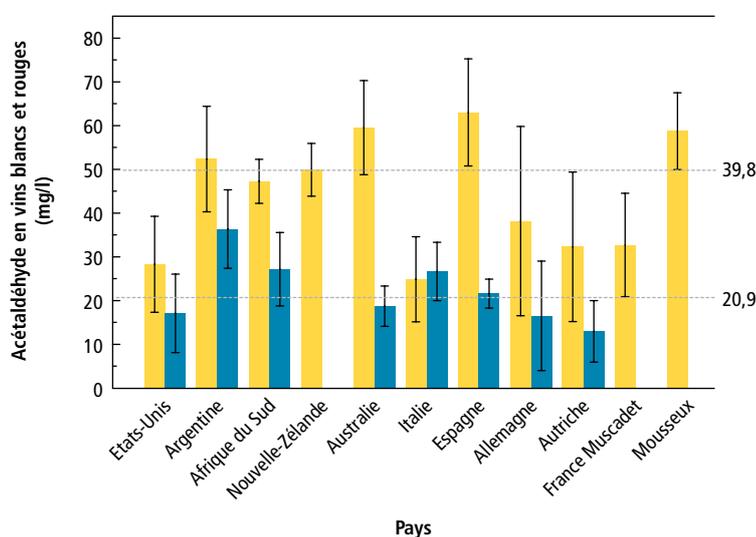
Vu l'importance de ce composant, il est possible d'estimer le potentiel d'un vin à lier le SO<sub>2</sub> en dosant l'acétaldéhyde. Récemment, une analyse de 213 vins européens a fourni une moyenne de 34 mg/l d'acétaldéhyde avec une plage de concentrations de 0–210 mg/l (Lachenmeier et Sohnius 2008). En regroupant nos données des vins rouges et blancs, une moyenne de 33,3 mg/l est obtenue (plage 0–240 mg/l). Cependant, il est utile de séparer les valeurs des vins rouges et blancs et la moyenne obtenue est alors respectivement de

25 et 40 mg/l pour les rouges et les blancs analysés dans l'Etat de New York (tabl. 4). Une étude de 92 vins canadiens réalisée en 2006 par notre laboratoire avait donné des moyennes de 19,9 et 40,1 pour les vins rouges et blancs. Finalement, une étude avec 92 vins internationaux a pu une fois encore confirmer ces moyennes (21 et 40 mg/l; fig. 3). En se basant sur ces plus de 400 analyses, des concentrations d'environ 20 et 40 mg/l peuvent être considérées comme des valeurs de référence pour les taux d'acétaldéhyde dans les vins rouges et blancs en ce moment. Ces concentrations équivalent à une moyenne d'environ 30 et 60 mg/l de SO<sub>2</sub> combiné dû à ce seul composé carbonylé.

De façon individuelle, l'acétaldéhyde peut facilement être analysé sans application d'un chromatographe liquide, par exemple par une analyse enzymatique à la portée de laboratoires ayant accès à un spectrophotomètre. Cette analyse est d'ores et déjà offerte par le service analytique de CHANGINS pour assister le contrôle de l'acétaldéhyde et donc du SO<sub>2</sub> combiné. Des projets commenceront en 2014 pour caractériser les composés carbonylés dans les vins suisses.

**Tableau 5 | Estimation de la contribution relative (moyenne  $\pm$  erreur type) des différents composés carbonylés au SO<sub>2</sub> combiné dans des vins rouges et blancs. Données basées sur les concentrations moyennes des composés carbonylés quantifiées dans 237 vins rouges et blancs, les constantes de dissociation des sulfonates pertinents et sur un taux estimé de SO<sub>2</sub> libre de 30 mg/l**

Carbonyle	Part de SO <sub>2</sub> liée à certains composés carbonylés (%)	
	Rouge	Blanc
Acétaldéhyde	55,4 $\pm$ 4,3	71,5 $\pm$ 4,3
Acide pyruvique	11,6 $\pm$ 1,6	16,7 $\pm$ 1,6
Acide $\alpha$ -cétoglutarique	22,6 $\pm$ 1,2	7,6 $\pm$ 0,9
Acide galacturonique	10,4 $\pm$ 0,6	2,7 $\pm$ 0,2
Glucose	–	1,5 $\pm$ 0,3



**Figure 3 | Concentrations moyennes d'acétaldéhyde dans des vins blancs et rouges en fonction du pays ou du type de vin. N = 92.**

## Conclusions

- Le SO<sub>2</sub> joue plusieurs rôles importants dans la production et la conservation du vin et reste essentiel dans l'œnologie.
- La diminution des taux de SO<sub>2</sub> totaux passe par la connaissance et le contrôle des composés carbonylés capables de se combiner avec le SO<sub>2</sub> et qui augmentent ainsi les quantités à ajouter.
- L'hydrolyse en milieu basique en présence d'EDTA suivie d'une dérivatisation au DNPH et l'analyse par UHPLC permettent de doser simultanément des composés carbonylés importants, dont l'acétaldéhyde et les acides pyruvique, galacturonique et α-cétoglutarique.
- Sauf pour l'acétoïne, les concentrations moyennes de différents composés carbonylés diffèrent significativement entre les vins rouges et les blancs. L'acétaldéhyde et les acides α-cétoglutarique, pyruvique et galacturonique sont les plus importants dans les vins rouges. Dans les vins blancs, l'acétaldéhyde et l'acide pyruvique constituent la quasi-totalité des composés responsables de la combinaison avec le SO<sub>2</sub>.
- Vu son rôle dans les vins rouges et blancs, le dosage de l'acétaldéhyde permet d'estimer le besoin en SO<sub>2</sub>. Dans l'état actuel des analyses, des taux d'acétaldéhyde de 20 mg/l pour les rouges et de 40 mg/l pour les blancs constituent des valeurs de référence. ■

## Bibliographie

- Azabagaoglu M. O., Akyol A. & Ozay A., 2007. The demand for organic wines and organic wine marketing. *J. Environ. Protect. Ecol.* **8** (1), 171–178.
- de Azevedo L. C., Reis M. M., Pereira G. E., da Rocha G. O., Silva L. A. & de Andrade J. B., 2009. A liquid chromatographic method optimization for the assessment of low and high molar mass carbonyl compounds in wines. *J. Sep. Sci.* **32** (20), 3432–3440.
- Elias R. J., Laurie V. F., Ebeler S. E., Wong J. W. & Waterhouse A. L., 2008. Analysis of selected carbonyl oxidation products in wine by liquid chromatography with diode array detection. *Anal. Chim. Acta* **626** (1), 104–110.
- Flamini R., de Luca G. & di Stefano R., 2002. Changes in carbonyl compounds in Chardonnay and Cabernet Sauvignon wines as a consequence of malolactic fermentation. *Vitis* **41** (2), 107–112.
- Jackowetz J. N. & Mira de Orduña R., 2013a. Improved sample preparation and rapid UHPLC analysis of SO<sub>2</sub> binding carbonyls in wine by derivatization to 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Food Chem.* **139**, 100–104.
- Jackowetz J. N. & Mira de Orduña R., 2013b. Survey of SO<sub>2</sub> binding carbonyls in 237 red and white table wines. *Food Control* **32** (2), 687–692.
- Lachenmeier D. W. & Sohnius E. M., 2008. The role of acetaldehyde outside ethanol metabolism in the carcinogenicity of alcoholic beverages: Evidence from a large chemical survey. *Food Chem. Toxicol.* **46** (8), 2903–2911.
- Lea A. G. H., Ford G. D. & Fowler S., 2000. Analytical techniques for the estimation of sulphite binding components in ciders and wines. *Int. J. Food Sci. Technol.* **35** (1), 105–112.
- Magnusson M., Arvola A., Hursti U., Aberg L. & Sjoden P., 2001. Attitudes towards organic foods among Swedish consumers. *Brit Food J.* **103** (3), 209–226.
- Osborne J. P., Mira de Orduña R., Liu S.-Q. & Pilone G. J., 2000. Acetaldehyde metabolism by wine lactic acid bacteria. *FEMS Microbiol. Lett.* **191** (1), 51–55.
- Papazian R., 1996. Sulfités: safe for most, dangerous for some. *FDA Consumer Magazine* **30** (10), 10–15.
- Rankine B. C., 1968. Formation of alpha-ketoglutaric acid by wine yeasts and its oenological significance. *J. Sci. Food Agric.* **19** (11), 624–627.
- Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B. & Lonvaud-Funel A., 1998. *Traité d'œnologie I.* Dunod, Paris.
- Smith F., 2002. Organic wine heads for the big time. *Aust. N.-Z. Grapegrower Winemaker* (464), 17–18.
- Snelten H. J. & Schaafsma G., 1992. Health aspects of oral sulphite, and sulphite in wine. *Voeding* **53** (4), 88–90.
- Sponholz W. R., 1982. Analysis and occurrence of aldehydes in wines. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **174** (6), 458–462.
- Vally H., Carr A., El Saleh J. & Thompson P., 1999. Wine-induced asthma: A placebo-controlled assessment of its pathogenesis. *J. Allergy Clin. Immunol.* **103** (1), 41–46.
- Watanabe M., Otoguro C. & Ogino S., 1979. Winemaking conditions affecting the formation of acetaldehyde, pyruvate and alpha-ketoglutarate. II. Red winemaking. *J. Soc. Brew. Japan* **74** (11), 74.

**Summary****Carbonyl compounds: their relevance for SO<sub>2</sub> concentrations, analysis and occurrence in wines**

Carbonyl compounds include aldehydes and ketones some of which are able to strongly bind to SO<sub>2</sub>. Being essential for the chemical and microbiological stabilization of wines, the binding of SO<sub>2</sub> requires increased additions and, hence, causes higher total SO<sub>2</sub> concentrations in wine. The reduction of SO<sub>2</sub> concentrations thus requires the knowledge and control of carbonyl compounds. This article presents an improved chromatographic method for the simultaneous analysis of wine relevant carbonyl compounds. This method prevents sample oxidation and allows for a fast and precise analysis. Significant differences were found between carbonyl profiles of red and white wines. By average, more acetaldehyde, glucose and pyruvic acid is found in whites, and more galacturonic and α-ketoglutaric in reds. Because of its concentrations and ability to strongly bind to SO<sub>2</sub>, acetaldehyde is the most important carbonyl. It is estimated that approximately 70 % of the combined SO<sub>2</sub> in white wines and 55 % in red wines is caused by this aldehyde. The analysis of over 400 wines from various world regions revealed very similar average acetaldehyde levels: 20 mg/l in reds and 40 mg/l in whites can be considered benchmark levels.

**Key words:** wine, carbonyls, SO<sub>2</sub>, sulfites, acetaldehyde, analysis, HPLC.

**Zusammenfassung****Karbonylverbindungen: Relevanz für SO<sub>2</sub>-Werte, Analyse und Vorkommen im Wein**

Karbonylverbindungen umfassen Weinaldehyde und -ketone, die SO<sub>2</sub> sehr stark binden können. Da SO<sub>2</sub> essentiell für die chemische und mikrobiologische Stabilität von Weinen ist, erfordert die Abbindung von SO<sub>2</sub> grössere Zusätze und verursacht höhere Gesamtsulfitkonzentrationen im Wein. Die eventuelle Verringerung der SO<sub>2</sub>-Konzentrationen setzt daher die Kenntnis und Kontrolle von Karbonylverbindungen voraus. In diesem Artikel ist eine verbesserte chromatographische Methode zur simultanen Analyse von Karbonylverbindungen vorgestellt. Diese Methode verhindert die Oxidation von Proben und ermöglicht eine schnelle und präzise Analyse. Signifikante Unterschiede des Karbonylprofils wurden zwischen Rot- und Weissweinen festgestellt. Im Mittel wurden in Weissweinen mehr Acetaldehyd, Glukose und Brenztraubensäure gefunden, während mehr Galakturon- und α-Ketoglutarinsäure in Rotweinen vorhanden war. Acetaldehyd war aufgrund der vorgefundenen Konzentrationen und der Bindungsstärke das wichtigste Karbonyl. Es wurde geschätzt, dass 70 % des gebundenen Schwefels in Weissweinen und 55 % in Rotweinen durch dieses Aldehyd verursacht wird. Die Analyse von über 400 Weinen verschiedener Anbauggebiete hat sehr ähnliche Mittelwerte für Acetaldehyd offenbart: 20 mg/l für Rot- und 40 mg/l für Weissweine, die als Referenzwerte betrachtet werden können.

**Riassunto****Composti carbonilici: l'importanza per i tassi in SO<sub>2</sub>, analisi e presenza nei vini**

I composti carbonilici comprendono aldeidi e chetoni del vino tra cui certi possono legarsi saldamente con la SO<sub>2</sub>. Questa legazione, essenziale per la stabilizzazione chimica e microbiologica dei vini, necessita degli apporti supplementari di SO<sub>2</sub>, all'origine di tassi accresciuti nei vini. Per poter diminuire le concentrazioni in SO<sub>2</sub> è dunque necessario conoscere e controllare i composti carbonilici. Questo articolo presenta un metodo cromatografico migliorato per analizzare contemporaneamente i composti carbonilici più importanti del vino, evitando l'ossidazione dei campioni e permettendo un'analisi rapida e precisa. Tra i profili dei composti carbonilici di vini rossi e bianchi si sono riscontrate differenze significative. Mediamente i bianchi contengono più acetaldeide, acido piruvico e glucosio, mentre i rossi più acido galatturonico e α-chetoglutarico. Per le concentrazioni ritrovate e per la sua capacità di abbinarsi fortemente con la SO<sub>2</sub>, l'acetaldeide è il composto carbonilico principale. Si stima che circa il 70 % di SO<sub>2</sub> contenuto nei vini bianchi, rispettivamente il 55 % nei vini rossi siano legati da questo aldeide. L'analisi di oltre 400 vini provenienti da diverse regioni del mondo fornisce dei valori medi d'acetaldeide molto simili: 20 mg/l per i rossi e 40 mg/l per i bianchi possono essere considerati come soglie di riferimento.