Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1992, **26**, N° 4, 271-285

ÉTUDE DES PHÉNOMENES D'OXYDORÉDUCTION DANS LES VINS. MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE RAPIDE DE MESURE DU POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION.

N. VIVAS* et 1, F. ZAMORA** et Y. GLORIES*

*Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux II,
351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)
**Escola d'Enologia, Université de Barcelone,
Av. Ramon y Cajal, 70, 43005 Tarragone (Espagne)

Résumé : *Face au problème actuel de mesure du potentiel d'oxydoréduction du vin avec des électrodes classiques, les auteurs ont tenté de mettre au point un matériel et une méthode de mesure rapide, précise et fiable. L'appareillage prototype mis au point est capable de mesurer le potentiel d'oxydoréduction des milieux modèles avec une précision de ± 5 p. cent par rapport au potentiel théorique. La mesure du potentiel d'oxydoréduction dans le vin se stabilise en quelques minutes et l'étalonnage des électrodes reste constant après chaque manipulation. Enfin, les électrodes conservent, après plusieurs jours d'utilisation, une réponse satisfaisante à la loi de Nernst. En conséquence, les études sur le potentiel d'oxydoréduction dans le vin peuvent être envisagées avec des mesures en série et avec un bon degré de précision.*

INTRODUCTION

Le potentiel d'oxydoréduction (E_H) est une mesure de l'état d'oxydation ou de réduction d'un milieu. Au même titre que le pH qui exprime l'état acido-basique d'une solution à un instant donné, E_H exprime le niveau d'oxydation ou de réduction de cette même solution. Enfin, comme il existe le pK, point de demi neutralisation d'un couple acide/base, l'équilibre d'un couple oxydant/réducteur est exprimé par le potentiel normal (Eo).

En œnologie, le problème de l'oxygène et de l'oxydoréduction est un point important pour conduire à la fois le traitement préfermentaire de la vendange (MULLER-SPATH, 1987), la vinification, l'élevage et la conservation des vins (RIBÉREAU-GAYON, 1931; GELOSO, 1931; PONTALLIER, 1981). Dès 1962, dans le cadre du Xº Congrès International de la vigne et du vin (Tbilissi, CEI), la section œnologie décide d'exprimer l'état d'oxydoréduction du vin par la valeur du E_H. Cette notion devient donc un critère analytique officiel d'interprétation de l'état physico-chimique des vins.

(1) chargé de recherches pour la Tonnellerie DEMPTOS

De nombreux auteurs ont utilisé le E_H comme mesure de l'état d'oxydation ou de réduction des vins, des bières et des eaux-de-vie (WURMER et GELOSO, 1929; RIBEREAU-GAYON, 1939; DEIBNER, 1956; MOURGUES et *al.*, 1973; VAN STRIEN, 1987; GALLIC et *al.*, 1988). On constate que ces travaux ont suivi des démarches et des méthodes souvent très différentes. Les expérimentateurs restent très divisés sur les méthodes à employer, le matériel, le temps de stabilisation de l'électrode et le mode d'étalonnage et de nettoyage. DEIBNER (1956) exprime parfaitement l'ensemble de ces problèmes dans un article très complet. On peut également souligner le travail pionnier de RIBEREAU-GAYON (1933, 1939) qui a établi les fondements œnologiques sur le sujet et qui sert toujours de base théorique, ainsi que celui effectué dans notre laboratoire par ZAMORA qui a fait une étude de la dynamique du E_H vis-à-vis de l'oxygène.

Avec près d'un siècle de données sur le sujet et devant des résultats qui trouvent difficilement des explications, la réflexion sur l'adéquation des matériels utilisés doit être posée (VIVAS et *al.*, 1991) avant de progresser efficacement dans ce domaine. Nous nous proposons dans cet article d'étudier l'adaptation d'un matériel de mesure du potentiel d'oxydoréduction, rapide, précis et commode d'entretien pouvant permettre de réaliser les mesures dans des conditions satisfaisantes.

LE POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION

I — RAPPELS THÉORIQUES

Le potentiel d'oxydoréduction (E_H) d'un milieu est défini comme la différence de potentiel entre une électrode inattaquable plongeant dans ce milieu et l'électrode à hydrogène de référence, couplée avec le milieu. En fait, on ne peut connaître que la différence entre les potentiels d'oxydoréduction de deux systèmes couplés. Pour cette raison le potentiel d'oxydoréduction de l'électrode à hydrogène est considéré comme égal à zéro; tous les potentiels d'oxydoréduction sont évalués par rapport à celui-ci.

Le potentiel d'oxydoréduction (E_H), en accord avec les considérations thermodynamiques, est régi par l'expression :

$$E_H = - \Delta G/nF$$

- ΔG représente la variation d'énergie libre et indique la tendance thermodynamique d'un milieu soit à s'oxyder ($E_H > 0$), soit à se réduire ($E_H < 0$),.
- n, le nombre d'électrons,
- et F, la constante de Faraday.

La mesure du potentiel d'oxydoréduction (E_H), soit dans le vin, soit dans d'autres milieux est réalisée avec des électrodes combinées. Habituellement le système comprend une électrode de platine, comme électrode de mesure et une électrode d'argent ou au calomel comme électrode de référence.

Lorsqu'on plonge ce système dans l'eau, les réactions électrochimiques qui ont lieu sont les suivantes :

- électrode de platine: $4H^+ + O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
- électrode de Ag/AgCl : $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$

En accord avec la loi de Nersnt, le potentiel d'oxydoréduction de ce système est régi par l'expression :

$$E_H = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{[H+]^4 . [O_2]}{[H_2O]^2} \qquad (1)$$

Pour l'eau distillée à 25°C, $E_0 = 1{,}229V$; $R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ et $F = 96.500\ C$

$[H_2O] = 55{,}55\ mol.l^{-1}$; $pH = -\log [H^+]$

On obtient une relation du type $E_H\ (mV) = E_0 + ApH + B \log [O_2]$

$$E_H\ (mV) = 1.177 - 59{,}15\ pH + 14{,}79 \log [O_2] \qquad (2)$$

Le E_H dépend donc du pH de la solution, mais également de la concentration en oxygène dissous.

II — APPROCHE THÉORIQUE DU POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION

Le terme de potentiel normal (Eo), est associé à la composition chimique particulière de chaque vin et il dépend de tous les couples d'oxydoréduction existants. Néanmoins, le potentiel normal (Eo) d'un vin n'est pas constant, comme dans le cas d'une solution simple, puisque quand on introduit de l'oxygène dans un vin, le potentiel d'oxydoréduction augmente, ce qui provoque la consommation de l'oxygène et l'oxydation du milieu. Si le vin est oxydé, sa composition chimique change et par conséquent son potentiel normal (Eo) doit aussi varier.

Dans le but de mieux maîtriser tous ces phénomènes, nous proposons l'expression suivante, développée à partir de la loi de Nernst :

$$E_H = Eo = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[oxydé]}{[réduit]} - 59{,}15\ pH + B \log [O_2]$$

Où Eo : représente la moyenne pondérée des potentiels normaux des couples d'oxydoréduction existants dans le vin.

$\frac{RT}{nF} \ln \frac{[oxydé]}{[réduit]}$ représente la moyenne pondérée des rapports entre les composants oxydés et réduits des couples d'oxydoréduction du vin. Il est le reflet de l'état d'oxydoréduction du vin.

Dans ce cas, l'expression E_{ov} est égale à : $Eo = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[oxydé]}{[réduit]}$

Elle représente le potentiel normal apparent du vin et correspond à celui qui est défini expérimentalement et observé dans les équations précédentes.

L'expression finale devient : $E_H = E_{ov} - 59{,}15\ pH + B \log [O_2]$

III — LES PROBLEMES DE MESURE DU POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION DANS LE VIN

La détermination du potentiel d'oxydoréduction dans le vin présente encore quelques problèmes au niveau de l'étalonnage de l'électrode, de sa stabilisation et de sa pollution (ZAMORA, 1989).

L'étalonnage est en général réalisé à partir de solutions présentant un potentiel d'oxydoréduction connu et constant. Les plus courantes sont les suivantes :

- solution tampon de Veibel en présence de quinhydrone ($E_H = 585$ mV), (KUSTER, 1947)
- tampon de Sorensen (HCl + citrate de Na; pH = 3; $E_H = 430$ mV)
- Le mélange équimolaire (10 mM) de ferricyanure et de ferrocyanure de potassium (MICHAELIS, 1953)

Cette dernière solution a été choisie en raison de son utilisation par DEIBNER (1956) et MAZZOLENI (1979) ainsi que pour sa facilité de préparation et de conservation. Sa composition est la suivante :

- 0,329 g de $K_3Fe(CN)6$
- 0,422 g de $K_4Fe\ (CN)6$
- 0,149 g de KCl
- H_2O qsp 1.000ml

A 20 °C le potentiel de cette solution est de 406 mV (± 5mV), mais il évolue dans le temps et la durée de conservation de la solution ne doit pas excéder 15 jours.

En ce qui concerne la stabilisation du potentiel d'oxydoréduction, les renseignements fournis par la littérature sont peu précis. Selon les auteurs, il faut attendre entre 40 mn et 2 heures avant d'atteindre un palier (WURMSER, 1930; BAYLET, 1938; DRBOGLAN, 1940; JOSLYN, 1949; ALMEDA, 1952; RENTSCHLER et TANNER, 1952).

On observe, quelle que soit la teneur en oxygène dissous, que la stabilisation de l'électrode n'est pas encore atteinte en 40 minutes.

Cependant, une fois la mesure finie, l'électrode n'est plus capable de retrouver le potentiel d'oxydoréduction de la solution de Michaelis. Un nettoyage complet de l'électrode doit être envisagé, selon le protocole conseillé par DEIBNER (1956). Le mode opératoire est le suivant :

- 15 min H_2O_2 (110 vol),
- 15 min HNO_3 (conc.),
- 15 min HCl (conc.),
- 2 heures de rinçage dans l'eau distillée renouvelée.

Une fois cette opération réalisée, l'électrode retrouve la valeur du potentiel de la solution de référence. On peut supposer que l'électrode a subi lors de la mesure une pollution par certains constituants du vin.

Bien que les électrodes aient toujours donné des résultats très satisfaisants en milieu modèle, seuls les milieux complexes, tels que le vin, présentent tous ces inconvénients. Devant ce constat, il nous a paru important de modifier l'appareillage tel qu'il est conçu. Ce sont les résultats correspondants que nous présentons ci-après.

RÉSULTATS

I — ADAPTATION DE L'ÉLECTRODE À LA MESURE DU POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION DANS LES VINS

1) Choix de l'électrode

Dans une électrode combinée classique (figure 1a), l'échange électronique avec le milieu est fait par l'extrémité du filament de platine en contact direct avec le vin. Dans ces conditions, soit les électrons libérés par les réducteurs sont transmis par l'électrode de platine et servent à réduire AgCl en Ag et Cl^- (dans ce cas les anions Cl^- s'échappent de l'électrode pour fermer le circuit), soit les électrons récupérés par les oxydants vont provoquer l'oxydation de Ag et Cl^- en AgCl, les électrons libérés étant transmis au vin par l'intermédiaire de l'électrode de platine. Dans ce cas le Cl^- doit pénétrer dans l'électrode.

Les difficultés de mesure du potentiel d'oxydoréduction, dans un milieu aussi complexe que le vin, peuvent être associées à deux types d'interférences :

- A l'extrémité du filament de platine, les substances réduites ou oxydées forment un dépôt qui peut isoler le platine du milieu;

- A la jonction céramique, permettant l'échange de Cl^-, la différence de composition entre le vin et la solution de remplissage (KCl et AgCl) provoque, par phénomène d'osmose, une diffusion des molécules. La composition de cette solution évolue dans le temps (pénétration d'éthanol, d'acide tartrique...). En outre, le flux à travers la jonction céramique est susceptible d'entraîner la formation d'un dépôt de colloïdes responsables de la diminution de l'échange.

Afin de mieux cerner les échanges, les électrodes de mesure et de référence ont été séparées (figure 1b) et les modifications suivantes ont été apportées :

- Dans l'électrode de mesure, l'augmentation de la surface de contact du platine avec le milieu peut favoriser l'échange électronique et limiter l'accumulation de dépôt.

- Dans l'électrode de référence, l'introduction d'une couche liquide transitoire (solution synthétique), minimise la diffusion des molécules contenues dans le vin vers l'électrode et

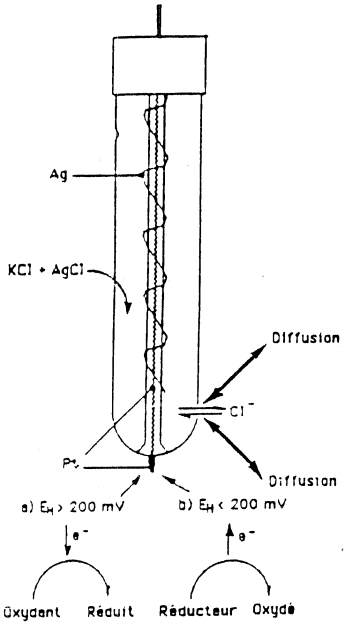


Fig. 1a — Electrode combinée classique

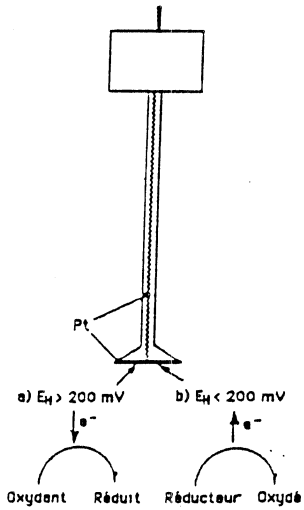
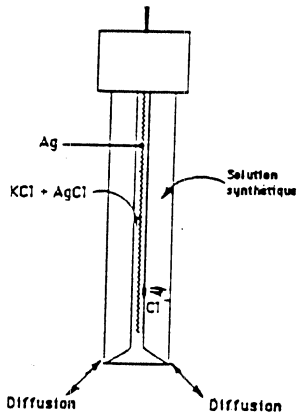


Fig. 1b — Electrode modifiée



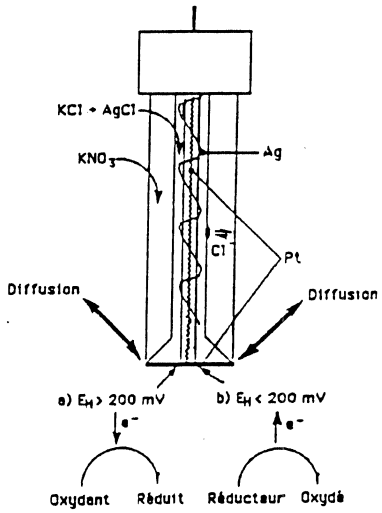


Fig. 1c — Electrode combinée modifiée

l'augmentation de la surface d'échange (par la bordure inférieure de l'électrode); ainsi la stabilisation du système devrait être accélérée et le problème dû au dépôt notablement diminué.

La composition de cette couche liquide transitoire dépendra du type de milieu dans lequel on veut réaliser la mesure du potentiel d'oxydoréduction. Dans le cas du vin, une solution synthétique constituée d'éthanol (12 p. cent vol), d'acide tartrique (5 g/l) neutralisé au tiers avec NaOH N a été choisie.

Cet ensemble de deux électrodes est assez encombrant et ne permet pas de faire des mesures directement dans des bouteilles. Une électrode combinée du même type que le système originel est proposée (figure 1c) avec quelques modifications : elles concernent d'une part la surface d'échange des électrons (plaque de platine), d'autre part la zone de diffusion de Cl^-, plus développée que dans le cas de l'électrode témoin.

2) Incidence du type d'électrode sur la valeur du potentiel

a) Comparaison des électrodes dans une solution de quinhydrone/hydroquinone

Différentes solutions équimolaires de quinhydrone et d'hydroquinone (0,01 M) sont ajustées à différents pH (de 2 à 10) Sur ces solutions nous mesurons le potentiel d'oxydoréduction avec les deux électrodes testées et nous comparons les résultats à ceux obtenus à partir de la relation :

$$E_H = 699{,}5 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Q]\,[H^+]^2}{[QH_2]}$$

$R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$; $T = 298{,}13\ K$; $n = 2$; $F = 96.500\ C$

Chaque mesure de potentiel est simultanément réalisée avec les deux électrodes sur cinq répétitions.

Les potentiels enregistrés avec les deux électrodes suivent la valeur théorique du E_H (tableau I) sauf à pH 3,41. A ce niveau, il semble que l'on atteigne un pH correspondant au brutal déplacement de l'équilibre vers l'une ou l'autre des formes (QH2/Q). La pente de la courbe $E_H = f(pH)$ donne un cœfficient directeur de la droite constant de 57,1 mV/u pH, alors que le cœfficient théorique à 25°C est de 59 mV/u pH. Après correction de la température nous obtenons 59,2 mV/u pH. Les deux systèmes employés présentent une réponse satisfaisante à la loi de Nernst.

b) Comportement des électrodes en solution modèle

Les deux électrodes (électrode classique Ec et électrode modifiée Em) utilisées présentent une bonne similitude de réaction en milieu synthétique. L'influence de l'oxygène (figure 2) et du pH sur le potentiel sont en accord avec la loi de Nernst. D'autre part, il existe un bon niveau de corrélation ($r = 0{,}99$) entre les résultats obtenus. On peut donc estimer, en première approche, que les deux électrodes fournissent des résultats comparables et valables concernant le niveau d'oxydoréduction du milieu et répondent aux théories potentiométriques.

TABLEAU I

Influence du type d'électrode sur la valeur du E_H (mV) dans une solution modèle équimolaire d'hydroquinone/quinhydrone

pH	Potentiel théorique	Electrode classique	Electrode modifiée
2,07	577	549	586
2,90	527	488	528
3,41	497	459	486
5,30	386	313	349
6,74	300	275	295
8,60	190	157	167
9,10	161	148	150
10,04	105	133	109

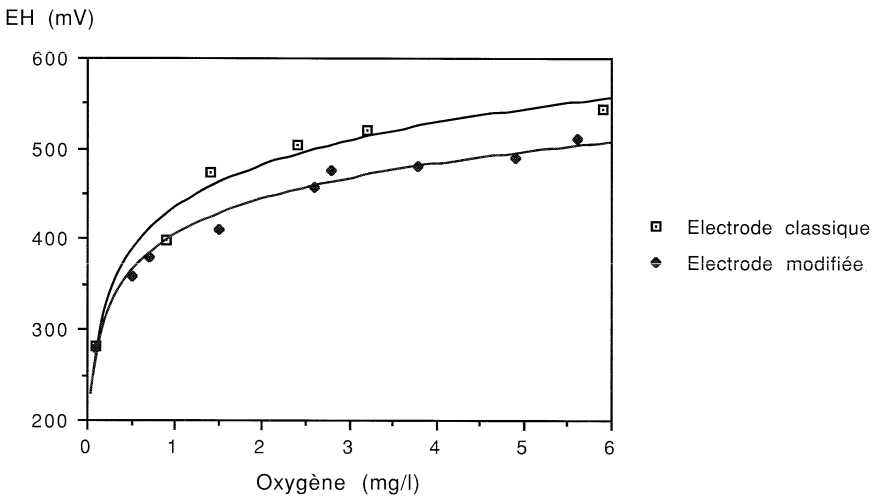


Fig. 2 — Influence de l'oxygène sur le potentiel d'oxydoréduction

c) Stabilité de l'étalonnage

Un des principaux problèmes reste l'étalonnage de l'appareil. En effet, ce dernier n'est pas stable au cours de la mesure en milieu complexe; de telle sorte que les valeurs obtenues dans les vins après un temps de stabilisation raisonnable ne sont pas le reflet du E_H mais plutôt de l'indice de pollution de l'électrode à l'instant « t ».

Avec un système classique chaque mesure dans le vin doit être suivie d'un nettoyage complet de l'électrode et d'une vérification de l'étalonnage. En revanche, l'électrode modifiée permet de faire des mesures pendant plusieurs jours sans que l'étalonnage ne soit affecté de ± 5 mV, écart acceptable d'après DEIBNER (1956).

Pour évaluer cet aspect, l'électrode prototype à été testée dans trois solutions de référence caractérisées par des E_H différents :

- solution tampon de Veibel en présence de quinhydrone (E_H = 585 mV; KUSTER,1947);
- tampon de Sorensen (HCl + citrate de Na; pH = 3; E_H = 430 mV); (RENTSCHLER et TANNER, 1952);
- solution de Michaelis (EH = 406 mV).

Dans chaque solution, l'électrode prototype a retrouvé la valeur théorique du potentiel à ± 4p. cent.

3) Définition et optimisation d'un mode opératoire

Comme nous l'avons constaté précédemment, une valeur potentiométrique, pour rester fiable, doit être prélevée rapidement sans que l'étalonnage des électrodes en soit altéré.

Les systèmes classiques de mesure nécessitent un minimum de 40 mn avant d'atteindre un palier (figure 3). L'appareil pilote réduit ce temps à 10 mn, sans précaution préalable; soit trois fois moins de temps qu'auparavant. Il est cependant possible d'accélérer l'apparition du palier; pour cela l'électrode modifiée est plongée 15 mn dans un vin quelconque, après cette période la lecture peut être réalisée en 5 mn. Au cours de cette étape l'électrode s'équilibre avec un milieu complexe, des séries de mesures consécutives sont alors réalisables.

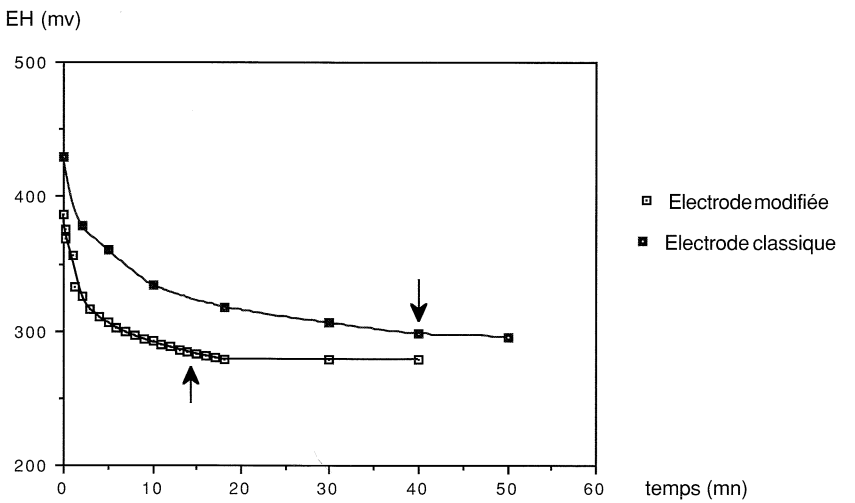


Fig. 3 — Capacité de stabilisation des électrodes : seuil acceptable de lecture
Les flèches indiquent le moment de la stabilisation des électrodes

DEIBNER (1956) et RIBÉREAU-GAYON (1939) proposent comme indice de stabilité le rapport ΔE_H(mV)/T(mn); lorsque ce dernier est $\leq 0,2$ la lecture du potentiel peut alors se pratiquer. Cependant, ce paramètre est très contraignant, parce qu'il est atteint en 2 ou 3 heures, avec les électrodes classiques utilisées par les auteurs. Ainsi la réalisation d'un profil potentiométrique dans un récipient demande plus d'une journée avec des périodes fréquentes de lavage, de régénération et d'étalonnage.

L'électrode modifiée permet d'atteindre la valeur limite de 0,2 en 9 mn, sans stabilisation préalable (tableau II); après 15 mn de stabilisation, dans ce cas, la mesure peut être réalisée en 3 mn.

Une série d'études effectuées au laboratoire sur des vins rouges et des vins blancs, montre que la valeur du potentiel est stable au-delà de 3,5 mn. (figure 4). Dans les vins blancs, le potentiel se stabilise plus rapidement. Les polyphénols semblent donc jouer un rôle important dans la durée de mesure. Le traitement des échantillons au noir animal (8 g/l) permet une lecture plus rapide du E_H (2 mn); on peut d'ailleurs envisager une augmentation de quelques minutes du temps de stabilisation, en fonction du taux de phénols (figure 4).

TABLEAU II

Evolution du potentiel d'oxydoréduction au cours du temps. Influence d'une stabilisation préalable de l'électrode

Temps (mn)	Sans stabilisation		Stabilisation 15 mn	
	E_H (mv)	$\Delta E_H/T$	E_H	$\Delta E_H/T$
0,00	386,0	-	416,3	-
0,15	375,8	68,0	415,0	9,0
0,30	368,7	23,0	418,2	10,4
1,10	333,3	27,0	425,4	6,5
2,00	325,9	84,0	427,4	1,0
3,00	316,5	43,0	428,1	0,2
4,00	310,4	1,5	428,6	0,1
5,00	306,0	0,8		(M = 408)
6,00	302,0	0,6		
7,00	299,2	0,4		
8,00	296,6	0,3		
9,00	294,1	0,2		
10,00	292,0	0,2		
13,00	290,0	0,1		
		(M = 406,6)		

M = solution de Michaelis; seuil de mesure : $\Delta E_H/ \leq 0,2$

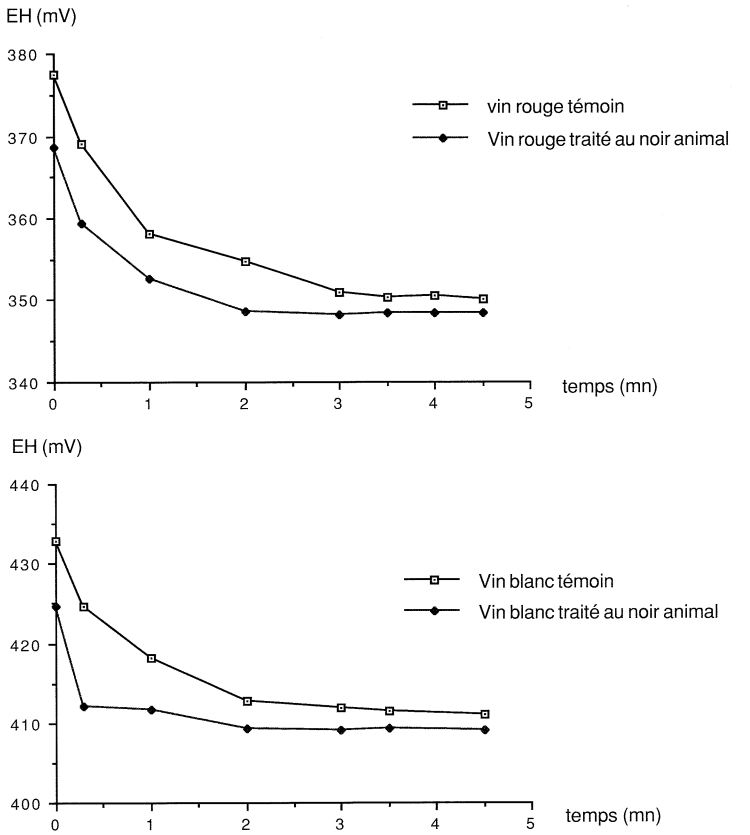


Fig. 4 — Mesure du potentiel d'oxydoréduction dans deux vins : Influence des composés phénoliques

II — INTERPRÉTATION DE LA MESURE DU POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION DANS LES VINS

1) Etude de l'influence de certains facteurs

L'équation (2) montre que le pH a un effet significatif sur le potentiel d'oxydoréduction. Le E_H diminue lorsque le pH augmente. Néanmoins dans l'intervalle de pH du vin, les variations dues au pH restent modestes et sans grande importance.

D'autre part, lorsque la température augmente, le potentiel diminue. Le vin peut subir au cours de l'année une amplitude thermique de 20°C dans les caves les moins bien isolées, le plus souvent de 5 à 10°C dans les autres caves; ces écarts représentent sur 12 mois une différence de potentiel de $40 \leq E_H(\Delta t) \leq 10$ mV. Enfin, l'oxygène a un effet très important sur le E_H (figure 1). Les écarts de potentiel enregistrés pour un taux d'oxygène de 1 à 6 mg/l atteignent 150 à 250 mV. Le niveau d'aération du milieu reste donc le facteur ayant l'impact le plus significatif sur le potentiel d'oxydoréduction (tableau III).

TABLEAU III

Incidence du taux d'oxygène sur le potentiel d'oxydoréduction des vins rouges

O2 (mg/l)	E_H (mv)	ΔE_H
0,1	263,1	
0,8	280,2	17,0
2,5	339,7	59,5
4,8	424,3	84,6
5,0	433,6	9,3
ΔE_H/mg O2		28,5 mv

Ces quelques observations nous permettent d'interpréter par voie expérimentale la relation éventuelle qui existe entre la loi de Nernst qui s'applique à l'eau distillée et celle en solution modèle. La comparaison de l'effet du pH sur le E_H, en fonction d'une faible teneur en oxygène (1µM) et d'une teneur proche de la saturation (235 µM), donne deux droites présentant un bon ajustement linéaire (r = 0,999). Ces droites ont pour équation :

- $[O_2]$ = 1 µM $\quad E_H = 358,5 - 57,83 \log pH$
- $[O_2]$ = 235 µM $\quad E_H = 716,67 - 61,933 \log pH$

En comparant ces équations à celles obtenues lors de l'approche théorique (équation 2) on obtient une valeur du cœfficient de dépendance au pH (59,15) très proche de celle obtenue expérimentalement (59,88). Le développement complet de ces équations expérimentales permet de comparer les facteurs (Eo, A et B) de la relation $E_H = Eo + ApH + B\log[O2]$

Résultat théorique :
$E_H = 1.177 - 59,15\ pH + 14,79 \log [O2]$

Résultat expérimental donné par l'éléctrode classique :
$E_H = 1.263 - 59,72\ pH + 128,36 \log [O2]$; $\Delta Eo = + 7\ \%$, $\Delta A = + 1,0\ \%$

Résultat expérimental donné par l'éléctrode modifiée :
$E_H = 1.264 - 59,88\ pH + 150,87 \log [O2]$; $\Delta Eo = + 7\ \%$, $\Delta A = + 1,2\ \%$

Les deux types d'électrodes suivent convenablement la loi de Nernst; seul le coefficient B s'en écarte sensiblement. ZAMORA (1989) interprète cela comme l'illustration d'une somme de réactions d'oxydation en solution modèle, absentes dans l'eau distillée. Cette question est actuellement à l'étude.

2) Application à la mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les vins

Afin de vérifier la capacité de l'électrode modifiée à réaliser *in situ* des mesures du potentiel d'oxydoréduction du vin, différents millieux ont été testés (tableau IV) :

- un vin blanc liquoreux dont la teneur en SO_2 a été ajustée afin de tester l'influence de cet antiseptique sur le potentiel d'oxydoréduction (les mesures sont réalisées trois heures après l'addition du SO_2);

- deux types de lies sont également étudiées, d'une part des lies « totales » renfermant la biomasse levurienne, d'autre part des lies issues de vins collés;

- un vin rouge de presse et le vin de goutte correspondant, afin de mesurer l'impact des polyphénols sur le potentiel d'oxydoréduction;

- enfin, un moût de Sauvignon supplémenté en glutathion permet de mesurer l'influence d'un réducteur sur la variation instantanée du potentiel d'oxydoréduction.

On peut observer, d'une part, que le temps de stabilisation de cette électrode n'excède pas 5 minutes et ce pour des milieux particulièrement agressifs comme un vin liquoreux supplémenté en anhydride sulfureux, d'autre part, que l'étalonnage de l'appareil, vérifié après chaque mesure, ne présente pas de variations significatives

TABLEAU IV

Mesure du potentiel d'oxydoréduction dans différents milieux

Milieu	Temps de stabilisation (s)	E_H	EH Michaelis (= 406 ± 5 mv)
Liquoreux témoin	120	337	406
Liquoreux + 750 mg /l SO_2	320	356	408
Lies totales	210	329	407
Lies de colle	180	282	409
Vin rouge de goutte	180	245	406
Vin rouge de presse	230	246	407
Moût de Sauvignon	130	360	406
Moût de Sauvignon + glutathion	150	320	406

CONCLUSION

Les essais de mesure du potentiel d'oxydoréduction, effectués au moyen du nouvel appareillage que nous avons mis au point, montrent une bonne concordance entre ses capacités et les contraintes du milieu. La création d'une couche transitoire, garnie d'un milieu modèle, préserve l'électrode des pollutions et assure une stabilisation rapide de la valeur du potentiel très proche des valeurs théoriques.

Les multiples tests de vérification effectués ont montré que dans les plus mauvaises conditions de lecture, les électrodes restent fiables et continuent de répondre aux solutions étalons de potentiel connues; ce qui constitue une amélioration considérable par rapport aux techniques passées.

Ceci a été obtenu grâce à des modifications originales des électrodes : l'augmentation de la surface d'échange des électrons, comme l'augmentation de la diffussion dans le milieu ont permis d'améliorer considérablement la stabilisation et de diminuer la pollution, ce qui permet au système de rester étalonné.

Rermerciement :

Nous remercions la societé METLER pour son appui logistique.

Manuscrit reçu le 3 juillet 1992; accepté pour publication le 20 octobre 1992

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALMEDA H., 1952. Contribuiçao para o estudo dos fenomenos de oxidoçâo-reduçâo no vinho do porto. *Anaïs. do Inst.*,Vinho de Porto.

BAYLET H., 1938. Contribution à l'étude des essais physiques des vins. *Thèse Pharm.*, Montpellier.

DIEBNER L., 1956. Recherche sur les techniques de mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les jus de raisin et les vins. *Ann. Technol. Agri.*, **22**, n°2, 77-90.

DRBOGLANU U., 1940. Variation de l'oxygène dissous et du potentiel d'oxydoréduction au cours de la champagnisation des vins, suivant le procédé de Chaussepied. *Vinodelie i Vinogradirstivo.*, **2**, 3.

GALLIC K., PALIC A., CIKOVIC N. and MARIC V., 1988. Influence of wort composition and yeast generations on redox potential change of green beers. *Monatss. für Brauwi.*, **41**, 209-292.

GELOSO J., 1931. Relation entre le vieillissement des vins et leur potentiel d'oxydoréduction. *Ann. Brasser. Dist.*, **29**, 177-193.

JOSLYN M., 1949. California wines. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 587.

KUSTER F., 1947. *Logarithmishe rechentafeln für chemiker. Guyterverlag*, ed. Berlin.

MAZZOLENI V., 1979. Potenziale di ossido-riduzione e ossigneno nei mosti e nei vini. *Ind. delle Belvande*, **89**, 101.

MICHAELIS L., 1953. *Oxydation and reduction potentials*. Berlin.

MOURGUE J. JOURET C. et MOUTOUNET M., 1973. Détermination du taux d'oxygène dissous et du potentiel d'oxydoréduction des eaux-de-vie d'Armagnac au cours de leur maturation. *Ann. Technol. Agri.*, **22**, n°2, 75-90.

MULLER-SPATH H., 1987. Le SO_2, l'oxygène et l'état d'oxydoréduction du vin. *Rev. Œnol.*, 7-14.

PONTALLIER P., 1981. Recherches sur les conditions d'élevage des vins rouges. Rôle des phénomènes oxydatifs. *Thèse Doct-ingé.*, Université Bordeaux II.

RENTSCHLER H. and TANNER H., 1952. Uber die redox-potentiale von getzanken. *Mitt. Lenbens. Hyg.*,. **43**, n°4, 294.

RIBÉREAU-GAYON J., 1933. Oxydation et réduction dans les vins. *Thèse Docteur es sciences physiques*, Université Bordeaux.

RIBÉREAU-GAYON J., 1939. Détermination du potentiel d'oxydoréduction des vins (rH). *Ann. Fals. Fraudes*, **32**, 385.

VAN STRIEN J., 1987. Direct measurement of oxydation-reduction condition of wort and beer. *ASBC Journal.*, **45**, n°2, 77-79.

VIVAS N., GLORIES Y. et FRACOIS J., 1991. Mise au point sur l'élevage des vins rouges en fûts de chêne. *Rev. Œnol.*, **17**, n°62, 17-21.

WURMSER R. et GELOSO J., 1929. *J. Chim. Phys.*, **26**, 447.

WURMSER R., 1930. *Oxydation et réduction.*. Presse Universitaire, Paris.