

## Mesure du potentiel d'oxydoréduction en œnologie

N. VIVAS\* et Y. GLORIES\*\*

### RÉSUMÉ

*Nous proposons un dispositif simple et fiable de mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les vins. L'appareillage donne des résultats reproductibles pour des temps de stabilisation suffisamment courts.*

**Mots-clés :** potentiel d'oxydoréduction, électrodes, mesure, vin.

### Concerning a technique to the oxydoreduction measurement adapted in enology

### SUMMARY

*A modified equipment in order to measure oxidoreduction potential with reliability and accuracy was described. With regard to ancient equipment, improvements are important ; i.e. a good accuracy of the measurement, a rapid stabilization and a calibration of the electrodes which keeps a constant value through a number of trials. In consequence, satisfactory serial oxidoreduction determinations in wines can now be carried out.*

**Keys-words :** oxidoreduction potential, electrodes, measurements, wine.

### Introduction

Le potentiel d'oxydoréduction (EH) est une mesure de l'état d'oxydation ou de réduction d'un milieu. En œnologie, l'oxygène et le potentiel d'oxydoréduction sont deux éléments importants pour conduire à la fois le traitement préfermentaire de la vendange, la vinification, l'élevage et la conservation des vins (1, 2). Dès 1962, dans le cadre du X<sup>e</sup> congrès de l'OIV, la section œnologie choisit d'exprimer l'état d'oxydoréduction du vin par la valeur du EH. Cette notion devient donc un critère analytique officiel d'interprétation de l'état physico-chimique des vins. On constate, dans les différents travaux antérieurs à 1990 (3), que les démarches et les méthodes utilisées sont très variables : la matériel, le temps de stabilisation de l'électrode et le mode d'étalonnage et de nettoyage sont les principaux points de divergence. Ainsi, nous proposons un matériel de mesure du Potentiel d'oxydoréduction dans les vins et un mode opératoire permettant de réaliser des mesures dans des conditions standards (4).

### Principe

Le potentiel d'oxydoréduction 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 est une mesure relative à l'expression de l'état physicochimique instantané d'une solution. Seul un titrage potentiométrique des couples oxydoréducteurs totaux ainsi que l'estimation du rapport (Oxydants/Réducteurs) pourraient conduire à une mesure réellement quantitative. La mesure du potentiel d'oxydoréduction, soit dans le vin, soit dans d'autres milieux, est réalisée avec des électrodes combinées. Habituellement le système comprend une électrode de platine (l'électrode de mesure) et une électrode de référence (électrode d'argent ou au calomel).

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<sup>-</sup>, dans ce cas les anions Cl<sup>-</sup> s'échappent de l'électrode pour fermer le circuit ; soit les électrons récupérés par les oxydants vont provoquer la réduction de Ag et Cl<sup>-</sup> en AgCl, les électrons libérés sont transmis au vin par l'intermédiaire de l'électrode de platine. Dans ce cas, le Cl<sup>-</sup> doit pénétrer dans l'électrode.

### Matériel

Plusieurs types d'électrodes existent, il est cependant conseillé d'employer des électrodes adaptées à la mesure du EH dans les vins. Nous utilisons une électrode combinée, à double jaquette, couplée à une électrode de référence (figure 1c). Dans des milieux simples (eau, solution hydroalcoolique), une électrode classique (figure 1a) peut suffire.

Les électrodes sont fournies par Mettler-Toléro™. Il s'agit d'une électrode de mesure Orion™ 9678BN et d'une électrode de référence à double jaquette Orion™ 900200 ; elles sont couplées à un ionomètre Orion™ 290A. Pour la jaquette interne de l'électrode de référence (900002 Orion™), la composition de la solution de remplis-

\* Tonnellerie Demptos détaché à la Faculté d'Enologie, Université Victor Segalen Bordeaux II, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France). Auteur correspondant (Tél. : 05.56.84.64.87 - Fax : 05.56.84.64.58 ; E-mail: www.demptos.fr).

\*\* Laboratoire de chimie appliquée, Faculté d'Enologie.

sage est la suivante :  $\text{KNO}_3$ , 17,1 % ;  $\text{AgCl}$ , traces ; Triton X-100, traces ;  $\text{KCl}$ , 5 % ; eau désionisée, 77,9 % et pour l'électrode de mesure (900011 Orion<sup>TM</sup>), la composition est la suivante :  $\text{AgCl}$ , < 1 % ;  $\text{KCl}$ , 29,8 % ; eau désionisée, 70 %.

## Nettoyage et étalonnage des électrodes

L'étalonnage est réalisé à partir de solutions présentant un potentiel d'oxydoréduction connu et constant. Le mélange équimolaire (10 mM/l) de ferricyanure et de ferrocyanure de potassium a été retenu. Il a pour composition : 0,329 g de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ; 0,422 g de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ; 0,149 g de  $\text{KCl}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  qsp 1 000 ml. A 20 °C, le potentiel de cette solution est de 406 mV ( $\pm 5$  mV), mais il évolue dans le temps et la durée de conservation de la solution ne doit pas excéder 15 jours à l'obscurité. Le nettoyage du platine de l'électrode est assuré par trempage dans du peroxyde d'hydrogène à 30 % vol. pendant 1 heure, suivi d'un rinçage à l'eau. Le système 1a (figure) nécessite un nettoyage complet après chaque mesure, le système que nous préconisons (figure 1b) est en général nettoyé après une semaine d'utilisation.

## Mode opératoire

### REPLISSAGE DE LA JAQUETTE INTERNE

En fonction du milieu de mesure du EH, la composition de la double jaquette est variable (tableau I).

Tableau I - Composition de la solution de remplissage de la double jaquette de l'électrode en fonction du milieu de mesure.

Milieu de mesure	Composition de la solution de la jaquette
1 Vins secs	Éthanol 12 % vol., 5 g ac. tartrique, NaOH N qsp pH 3,5, eau distillée qsp 1 000 ml.
2 Vins doux	1 + 20 g/l de saccharose.
3 Vins liquoreux	2 + 100 mg/l de $\text{SO}_2$ .
4 Eaux-de-vie	Éthanol 50 % vol., ac. acétique qsp pH 5, eau distillée qsp 1 000 ml.

### ÉQUILIBRAGE DE L'ÉLECTRODE AVEC LE MILIEU DE MESURE

Avant les mesures, les électrodes doivent être étalonnées dans la solution de

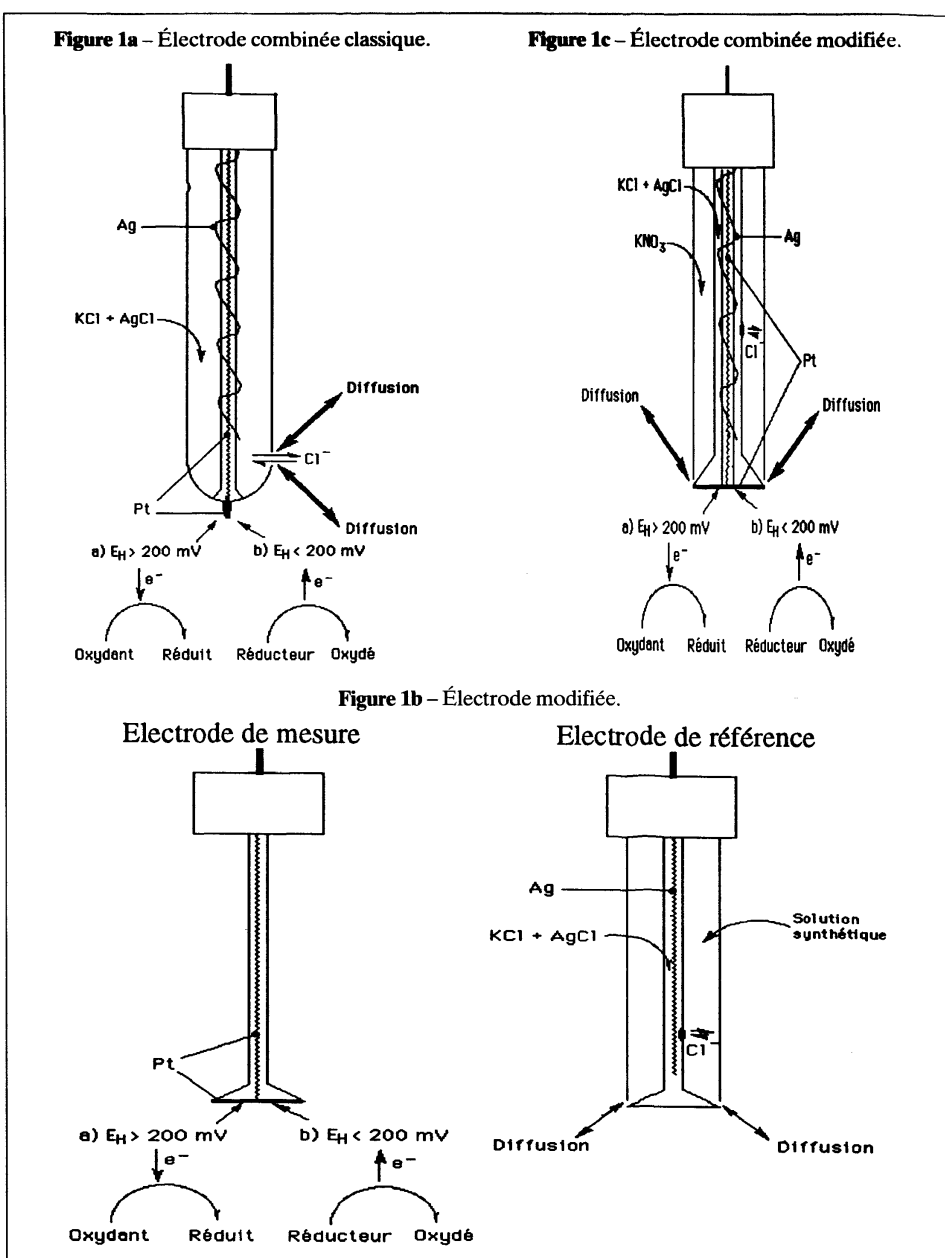


Figure 1 - Électrodes de mesure du potentiel d'oxydoréduction. (1a - Électrode classique ; 1b - Électrode utilisée dans ce travail ; 1c - Modèle combiné pour mesure dans des bouteilles).

ont été plongé dans le milieu. On utilise comme indice de stabilité, pour des mesures au laboratoire, le rapport  $\Delta\text{EH}$  (mV)/T (min.), lorsque ce dernier est  $\leq 0,2$  la lecture du potentiel peut alors se pratiquer.

### MESURES AU LABORATOIRE

Les mesures sont réalisées dans un récipient thermostaté, hermétique et pourvu d'entrées pour les électrodes de mesure du EH, du pH et de l'oxygène dissous. L'homogénéisation des liquides est assurée par un agitateur magnétique. Le récipient est relié à une arrivée d'azote pour réaliser des mesures en absence d'oxygène. Si l'on a besoin de

Michaelis (5), puis stabilisées 15 min. dans un vin, si les mesures sont à faire dans des vins. Ensuite, la lecture peut être réalisée, pour des mesures sur le terrain, 5 min. après que les électrodes

réaliser des courbes en fonction de la teneur en oxygène dissous, le récipient est alors relié à une arrivée d'air reconstitué (mélange azote-oxygène, 80/20, v:v). Après remplissage du récipient et avant toute mesure, l'oxygène est chassé durant 15 min. par un courant d'azote. Lors de la mesure, on aura soin de relever pour chaque valeur de EH, le pH et la teneur en O<sub>2</sub> dissous correspondante ; cette dernière est mesurée avec une électrode de Clark. Les mesures sont réalisées à 20 °C.

#### MESURES DANS LES CONDITIONS DE LA PRATIQUE

Lors des mesures dans les chais, en barriques ou en cuves, on prendra soin de noter la température, le pH et l'oxygène dissous en même temps que le EH ; ces valeurs pouvant servir ultérieurement à l'interprétation des résultats. Pour des mesures en bouteilles, on utilisera l'électrode de la figure 1b. La mesure est pratiquée sur le vin après 2 heures d'attente dans une pièce à 20 °C, immédiatement après l'ouverture, sous un flux constant d'azote.

#### EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont donnés en mV par rapport à l'électrode à hydrogène et rapportés aux conditions normales de température et de pression (CNTP) : 760 mm Hg, 25 °C.

#### Mesure du coefficient de variation et de l'écart à la valeur théorique

Le coefficient de variation des mesures est estimé sur des solutions hydroalcooliques standards de pH différents et contenant un mélange équimolaire de quinhydrone et d'hydroquinone (10 mM.l<sup>-1</sup>). En renouvelant quatre fois les mesures, nous obtenons des écarts acceptables inférieurs à 10 % (tableau II).

L'étude de l'écart à la valeur théorique est réalisée sur les mêmes solutions équimolaire de quinhydrone et d'hydroquinone. Connaissant le potentiel normal de ce couple oxydoréducteur (E<sub>0</sub> = 699,5 mV), on peut calculer la valeur théorique du EH en fonction de la valeur du pH des solutions. Les résultats montrent un écart de l'ordre de ± 5 % par rapport à la valeur théorique (tableau II).

**Tableau II** – Estimation du coefficient de variation et de l'écart à la valeur théorique de la mesure du potentiel d'oxydoréduction (mesures réalisées en milieu hydroalcoolique standard sur des solutions équimolaires de quinhydrone et d'hydroquinone).

pH	Valeurs du EH							Écarts (% [a/b])
	Théoriques (a)	Mesurées (b)						
		1	2	3	4	x	CV (%)	
2,07	577	586	549	578	556	<b>567</b>	3	1,7
2,9	527,9	528	488	532	512	<b>515</b>	4,5	2,4
3,41	497,7	486	459	478	477	<b>475</b>	1,7	4,5
5,3	386	349	313	340	335	<b>334</b>	3,2	13,4
6,74	300	295	275	278	286	<b>283,5</b>	0,6	5,5
8,6	190,8	166,5	157	158	171	<b>163</b>	3,4	14,5
9,1	161,2	150	148	147	147	<b>148</b>	0,7	8,1
10,04	105,3	109	133	112	124	<b>119,5</b>	7,5	13,4

#### Application de la méthode à la mesure du EH dans différents vins

L'appareillage retenu permet de réaliser des mesures dans différents vins sans perdre l'étalonnage au cours de la mesure (tableau III) ; ce dernier aspect était jusqu'à présent le principal problème posé par les électrodes classiques.

**Tableau III** – Exemples de mesures du potentiel d'oxydoréduction dans des vins et différents autres milieux.

Milieu	Temps de stabilisation (secondes)	Valeur du EH (mV)	Valeur du EH dans solution étalon (= 406 ± 5 mV)
1 Vin liquoreux	120	337	406
2 Vin liquoreux	320	356	408
3 Vin rouge	210	329	407
4 Vin rouge	230	246	409
5 Moût	130	360	406
6 Lies de colle	180	282	409

#### Références bibliographiques

- VIVAS N., ZAMORA F., GLORIES Y. Incidence de certains facteurs sur la consommation de l'oxygène et sur le potentiel d'oxydoréduction dans les vins. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 1993, **27**, 23-34.
- VIVAS N., GLORIES Y. Vinification et élevage des vins. Potentiel d'oxydoréduction en œnologie. *Rev. Œnol.*, 1995, **76**, 10-14.
- VIVAS N., ZAMORA F., GLORIES Y. Étude des phénomènes d'oxydoréduction dans les vins. Mise au point d'une méthode rapide de mesure du potentiel d'oxydoréduction. *J. Int. Sci. Vigne vin*, 1992, **26**, 271-285.
- VIVAS N., GLORIES Y., BERTRAND A., ZAMORA F. Principe et méthode de mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les vins. *Bull. OIV*, 1996, **69**, 617-633.
- MICHAELIS L. Oxydation and reduction potentials, Berlin (1953).