

# INTERET DE LA NOTION DE rH2

## potentiel d'oxydo-réduction corrigé des effets de pH

André FOUGEROUSSE

3 Novembre 2013

Louis-Claude VINCENT a très vite observé qu'il n'était pas possible de comparer des potentiels E mesurés avec les électrodes combinées courantes, exprimés en millivolts, dans des phases aqueuses présentant des pH différents.

Dans tout travail de recherche, l'indication d'un potentiel E mesuré est systématiquement accompagnée de l'indication de la valeur du pH du milieu. En effet, la valeur de E intègre systématiquement la quantité de protons présents.

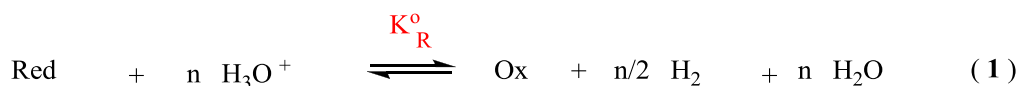
Pour comparer les niveaux d'oxydation des eaux potables, dont les pH sont variables, VINCENT devait trouver une unité indépendante du pH. Il décida de faire appel au rH2 inventé par CLARK en 1920, paramètre utilisé et justifié par Fred VLES en 1944, biologiste à l'Université de Strasbourg.

A partir de 1990, Joseph ORSZAGH, professeur d'Electrochimie à l'Université de MONS (Belgique), a démontré avec rigueur et justifié thermodynamiquement la notion de rH2, et son intérêt pratique pour définir de façon non ambiguë, par exemple les capacités oxydantes ou réductrices d'espèces chimiques en solution ou d'extraits végétaux.

La démonstration développée ci-dessous est, malgré son apparente aridité, indispensable pour **asseoir la validité** de cette unité.

### 1. L'état de référence des réactions redox

La force oxydante ou réductrice d'un couple redox, placé en solution dans l'eau, est traduite par la valeur de la constante  $K_R^o$  de l'équilibre :



avec

$$K_R^o = \frac{(\text{Ox}) (\text{H}_2)^{n/2}}{(\text{Red}) (\text{H}_3\text{O}^+)^n} \quad (2)$$

*(Red) symbolise la concentration de l'espèce réduite du couple, et (Ox) celle de l'espèce oxydée.*

L'écriture  $H_3O^+$  représente aussi le proton  $H^+$  en exprimant qu'il n'est jamais libre, mais capté par les molécules d'eau, dans des édifices en constant renouvellement.

Dans la pratique, cette constante  $K^{\circ}_R$  est calculée à partir de mesures de potentiels E, grâce à la loi de NERNST :

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303 R \cdot T}{n F} \log \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (3)$$

relation dans laquelle :

$$E^{\circ} = - \frac{2,303 R \cdot T}{n F} \log K^{\circ}_R \quad (4)$$

Lorsque l'on reporte la valeur de  $E^{\circ}$  de la relation (4) et la valeur de  $K^{\circ}_R$  de la relation (2) dans l'équation de NERNST (3), on obtient :

$$E = \frac{2,303 R \cdot T}{2 F} \log \frac{(H_3O^+)^2}{(H_2)} \quad (5)$$

Cette relation montre que le potentiel d'une électrode inerte plongée dans une solution aqueuse contenant un ou des couples redox **ne dépend que** de l'activité (ou de la concentration) des ions hydronium  $H_3O^+$  (c'est-à-dire des protons) et de celle du dihydrogène moléculaire  $H_2$ .

**L'identité des couples redox disparaît des équations. Ils induisent un état de l'eau, qui est caractérisé par la quantité de protons disponibles et d'hydrogène formé.**

Ainsi l'état global de l'eau, mesuré par l'électrode, reflète, traduit les propriétés du couple Red / Ox. L'eau sert de médiateur entre les électrolytes et les protons et électrons (l'hydrogène est un transporteur d'électrons – sera vu dans un prochain article).

En décomposant la relation (5) on obtient une nouvelle relation (6) :

$$E = \underbrace{\frac{2,303 R \cdot T}{2 F} \log \frac{1}{(H_2)}}_{\text{échanges d'électrons}} + \underbrace{\frac{2,303 R \cdot T}{F} \log (H_3O^+)}_{\text{échanges de protons}} \quad (6)$$

on observe que le premier terme caractérise les échanges électroniques, et que le second terme caractérise les échanges de protons.

**Par conséquent, pour appréhender la seule part des échanges d'électrons, il faut évaluer le terme  $\log 1 / (H_2)$ .**

## 2. Le rH2 : potentiel en dihydrogène

Comme le propose J. ORSZAGH ( 2, 3, 4 ), (  $H_2$  ) représente l'activité thermodynamique ( ou la concentration molaire théorique ) de l'hydrogène moléculaire que l'on pourrait former suite aux échanges électroniques qui ont lieu entre un couple redox et l'eau, suivant la réaction ( 1 ) choisie comme réaction de référence.

$$\text{En posant } rH2 = \log \frac{1}{(H_2)} \quad (7)$$

la relation ( 6 ) devient, sachant que  $pH = -\log (H_3O^+)$  [ ou  $-\log (H^+)$  ] :

$$E = \frac{2,303 R \cdot T}{2 F} \left[ rH2 - 2 pH \right] \quad (8)$$

dans laquelle : **R** est la constante des gaz parfaits (  $8,314 \text{ J.K}^{-1}$  ), **F** la constante de Faraday (  $96500 \text{ C.mol}^{-1}$  ), **T** la température en degrés Kelvin (  $25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$  ).

Ce qui donne :

$$\text{arrondi à : } E \text{ (volts)} = 0,02956 \left[ rH2 - 2 pH \right]$$

$$E \text{ (millivolts)} = 29,6 \left[ rH2 - 2 pH \right]$$

De la relation ( 8 ) on tire :

$$rH2 = \frac{2 F}{2,303 R \cdot T} \cdot E + 2 pH$$

ce qui donne, à  $25^\circ\text{C}$  (  $T = 298^\circ\text{K}$  ,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}$  ,  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  ) :

$$rH2_{25^\circ\text{C}} = 33,8 E_{\text{(volt)}} + 2 pH \quad (9)$$

$$\text{ce qui n'est autre que } rH2 = 33,8 E_{\text{(V)}} - 2 \log (H_3O^+)$$

qui montre bien que l'on soustrait du potentiel E la quantité de protons qui y est intégrée.

**Ainsi, à partir de la mesure expérimentale du potentiel redox E et du pH, à l'aide des électrodes conventionnelles, on peut calculer la valeur du rH2, grandeur thermodynamique qui rend compte de façon non ambiguë du pouvoir oxydant ou réducteur d'espèces présentes dans une phase aqueuse.**

L'appareil de marque CONSORT, que j'ai utilisé au laboratoire, calcule et affiche la valeur du  $rH_2$  à partir des mesures du potentiel E et du pH à l'aide des électrodes habituelles.

L'un des intérêts du  $rH_2$  est qu'il permet aussi de résoudre les problèmes nés de l'observation de l'existence de potentiels dans les cas où la loi de NERNST est inapplicable, par exemple :

- une électrode plongée dans de l'**eau pure** affiche un potentiel de + 0,400 volt (à 25°C) ;
- un réducteur (ou un oxydant) **seul** en solution dans l'eau (système redox incomplet) induit l'existence d'un potentiel mesurable, révélateur de sa capacité réductrice (ou oxydante) (abordé au § 4, ci-dessous)

selon les travaux du Pr ORSZAGH (Réf 2,3,4,7).

### 3. Intérêts pratiques du $rH_2$

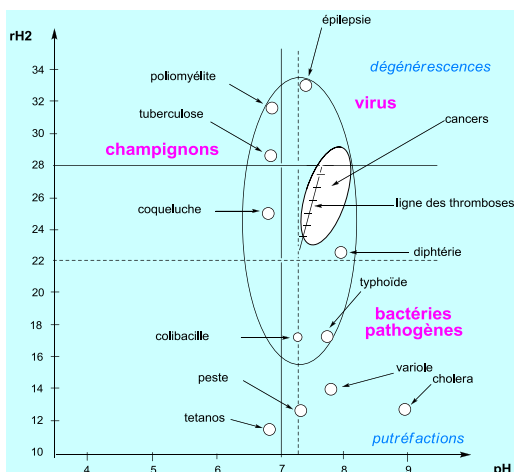
Le  $rH_2$  rendant compte du pouvoir oxydant ou réducteur, **sans se préoccuper du pH**, les comparaisons entre mesures effectuées dans des phases aqueuses variées vont être commodes et très instructives.

C'est ainsi que L.C. VINCENT a pu comparer des états d'oxydation du sang de malades, indépendamment de leurs pH.

Dans une étape suivante il a comparé les  $rH_2$  du sang, de la salive et de l'urine, ce qui permet d'établir des bilans d'oxydo-réduction au niveau de l'organisme, tout aussi instructifs que les bilans acido-basiques.

Et VINCENT a eu une judicieuse intuition en calculant des **énergies stockées** dans les différents compartiments, en mêlant selon les lois classiques de l'électricité : potentiel corrigé  $rH_2$ , pH et résistivité (voir l'article présentant la bioélectronique).

➤ Le **diagramme potentiel / pH** de VINCENT (voir l'article présentant la bioélectronique) **corrigé**



Cette représentation lui a permis de définir les paramètres caractéristiques de chaque type de maladie, ainsi que les domaines de développement des bactéries, des mycéliums, des virus.

Il a ainsi jeté les bases d'une définition objective des "terrains" favorables à tel ou tel trouble.

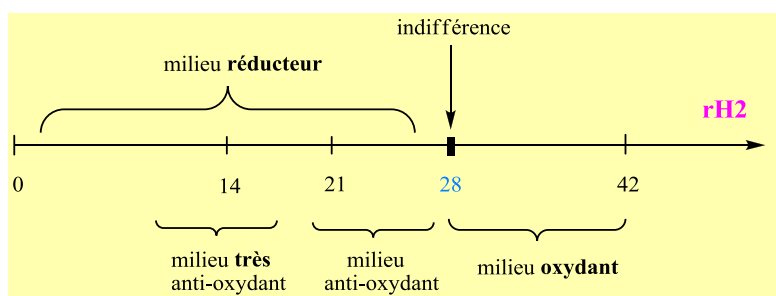
Avec l'aide de L.C. VINCENT j'ai pu relever en 1977 les paramètres  $rH_2$ -pH-résistivité sur le sang, la salive et l'urine d'une trentaine de malades du Service des cancers du sein du Prof. C.M. GROS, du CHU de Strasbourg.

Ce travail a confirmé que le terrain cancéreux se traduisait par une alcalinisation et une oxydation significatives du sang.

➤ « La bioélectronique appliquée à l'analyse chimique » : c'est l'article de E.P. STEIMETZ, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Nancy, publié dans la Revue de Pathologie Générale et de Physiologie Clinique en juillet 1960.

L'auteur étudie à l'aide du bioélectronimètre Vincent, les trois mesures : pH, rH2, résistivité sur 320 sels, minéraux et organiques, en solution à 1‰ dans l'eau distillée. On trouvera quelques extraits sur la figure 4, page 15. On repère facilement les sels réducteurs ou oxydants.

➤ Le rH2 : un indice global qui mesure le caractère antioxydant d'une boisson

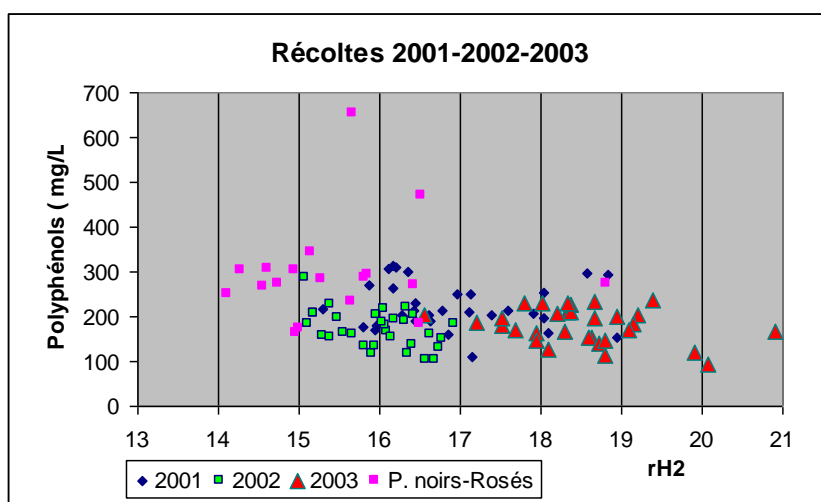


L'échelle des rH2 s'étend de 0 à 42, avec indifférence à 28.

De 0 à 28 le milieu est riche en électrons ; on dit qu'il est **réducteur** (ou réduit). Il est de plus en plus riche en allant vers 0. De 28 à 42 le milieu est appauvri en électrons, de plus en plus appauvri en allant vers 42 ; on dit qu'il est **oxydé** (ou oxydant).

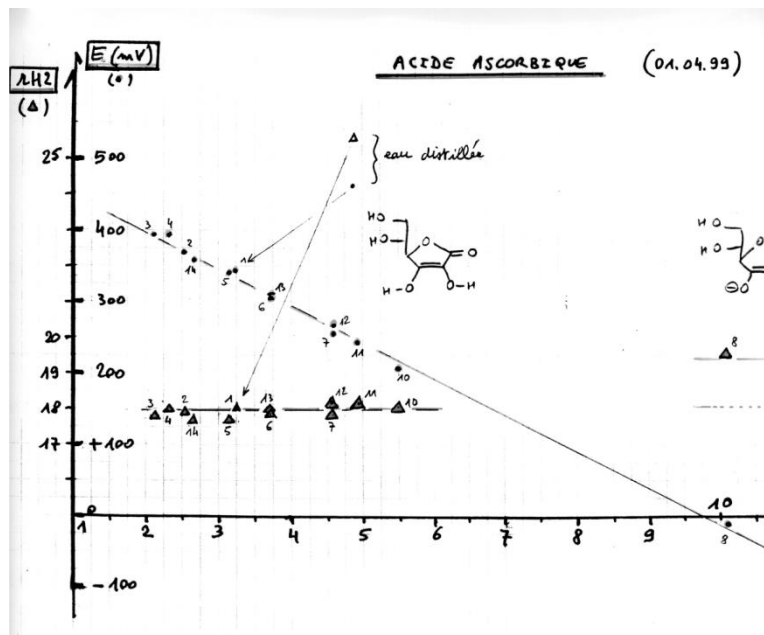
Nous avons eu l'occasion, au laboratoire, de faire une étude comparée sur des vins luxembourgeois : [http://www.ivv.public.lu/projekte/weinundgesundheit/studie\\_wein\\_gesundheit.pdf](http://www.ivv.public.lu/projekte/weinundgesundheit/studie_wein_gesundheit.pdf) (Réf 8)

Les productions annuelles de trente-cinq fournisseurs sur les années 2001 à 2004 ont été instructives :



- les vins blancs de 2002 ont présenté le meilleur caractère antioxydant ; les rH2 étaient compris entre 15 et 17.

- les vins blancs de 2003 ont clairement subi les effets oxydants de la canicule : leurs rH2 étaient compris entre 17 et 19,5 (avec des exceptions à 20 et 21). Les dégustations leur trouvaient un caractère de ‘vins du Sud’.
  - les pinots noirs et rosés ont généralement les meilleurs rH2, parce que les flavonoïdes responsables de la couleur ont des caractères antioxydants intrinsèques, qui apportent un plus.
- **Une expérience simple** qui montre les effets du pH sur le potentiel classique E, effets qui, lorsqu’ils sont méconnus, conduisent à des conclusions hasardeuses :



En plaçant une pincée d’acide ascorbique (vitamine C) dans de l’eau distillée, on observe un pH de 3,3 et un potentiel E de 320 millivolts. En acidifiant davantage avec de l’acide chlorhydrique, le potentiel monte jusqu’à 400 mV.

En ajoutant progressivement de la soude, le potentiel diminue jusqu’à 0 mV, et remonte lorsque l’on rajoute à nouveau de l’acide chlorhydrique, et que le pH diminue.

En calculant les rH2, on observe qu’ils sont pratiquement constants et de l’ordre de 18. Le rH2 témoigne du fait que les capacités antioxydantes ne varient pas en fonction du pH (jusqu’à pH = pKa), ce que font croire les variations des potentiels E.

- **Une allégation mensongère** d’un marchand d’eau : « notre eau alcaline est sept fois plus antioxydante que la vitamine C », affirmation révélatrice d’une affligeante incompetence.

L’eau à pH 9,7 présente un potentiel E de + **36 mV**

La solution d’acide ascorbique de pH 3,3 présente un potentiel E de + **320 mV**

La comparaison des potentiels semble indiquer que l’eau ayant le potentiel de + **36 mV**, bien plus faible que celui de la vitamine C, devrait avoir de bien meilleures capacités antioxydantes.

C’est oublier que les pH sont très différents, et que les équations développées plus haut nous démontrent que cette comparaison n’a pas de sens !

En calculant les rH2 au moyen de la relation ( 9 ) page 3, on trouve 20,6 pour l'eau alcaline et 17,4 pour la vitamine C. Contrairement à ce qu'indiquent les potentiels, c'est la vitamine C qui est la meilleure !

Et ceci est d'ailleurs confirmé par le diagramme ci-dessus, qui indique bien que la vitamine C présente un potentiel de 0 mV à pH 9,7, donc plus bas que + 36 mV, donc plus performant...

➤ Le rH2, révélateur du **stress oxydant dans le diabète.**

La bioélectronique de VINCENT a été proposée au Centre Européen d'Etude du Diabète de Strasbourg, pour établir que le rH2 pouvait être une unité judicieuse pour mettre en évidence le rôle du stress oxydant dans ce trouble métabolique.

Les mesures réalisées sur des rats puis sur des malades ont confirmé l'intérêt de la bioélectronique, et ont donné lieu à des publications (Réf 9) (Figure 3).

➤ Le rH2, révélateur des **méfais des oxydants**

Le rH2 est un excellent indice qui permet de dépister les substances oxydantes, qui sont des agresseurs pour nos organismes. Lorsque le rH2 de la substance mesurée dépasse 28, il y a lieu d'être très prudent (le rH2 du sang en bonne santé n'est qu'à 22).

**Exemples d'oxydants forts :**

les halogènes : dichlore  $\text{Cl}_2$ , dibrome  $\text{Br}_2$ , diiode  $\text{I}_2$

l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , l'ozone  $\text{O}_3$

l'oxygène  $\text{O}_2$

les espèces oxygénées activées (EOA)

l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$

l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  ( eau de Javel )

l'ion chlorite  $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2\text{H}$  acide chloreux

le chlorate de sodium  $\text{ClO}_3^- \text{Na}^+$

( perchlorate  $\text{ClO}_4^- \text{Na}^+$  )

Ce tableau résume les oxydants auxquels nous sommes le plus couramment confrontés.

Nous décrirons quelques-unes de leurs propriétés et de leurs utilisations dans l'article consacré aux méfaits du **stress oxydant**.

#### **4. Un réducteur **seul** en solution permet d'accéder à la définition d'un **potentiel standard**, grâce à l'unité rH2**

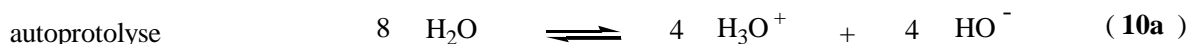
Le potentiel qu'affiche une solution aqueuse contenant un réducteur **seul** doit refléter la force de ce réducteur. La valeur absolue du potentiel corrigé rH2 indique déjà cette faculté, mais en le mesurant pour différentes concentrations de réducteur, on peut accéder au calcul d'un **potentiel standard**.

Le potentiel standard est une **constante caractéristique** de chaque molécule.

Elle permet de classer les réducteurs en fonction de la force de leur pouvoir réducteur, et ainsi de les comparer entre-eux.

A partir des éléments apportés par le Pr J. ORSZAGH, la démonstration peut se faire comme suit.

Tout échange de particules chargées dans l'eau, protons et électrons, perturbe le cycle thermodynamique représenté par les quatre équilibres suivants :

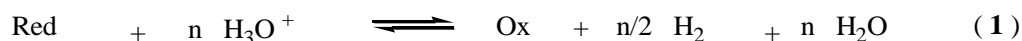


Tout couple oxydo-réducteur est caractérisé par l'équilibre :



En posant  $C_R$  et  $C_O$  les concentrations analytiques de la forme réduite et de la forme oxydée du couple redox on peut déterminer les concentrations en réducteur ( Red ) et en oxydant ( Ox ) au moyen des réactions suivantes, obtenues en combinant :

( 10b ) et ( 11 ) qui donnent l'équilibre de référence ( 1 ) :



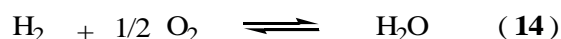
( 10c ) et ( 11 ) qui donnent :



Au temps t les concentrations en réducteur et en oxydant sont par conséquent :

$$\begin{aligned} (\text{Red}) &= C_R - x C_R + y C_O \\ (\text{Ox}) &= C_O - y C_O + x C_R \end{aligned} \quad (13)$$

Si la diminution de l'activité en dihydrogène est z, la relation d'auto électrolyse ( 10d ) permet d'écrire :





$$(1) \text{ et } (14) \text{ permettent d'écrire : } (H_2) = n/2 \times C_R - z \quad (15)$$

$$(12) \text{ et } (14) \text{ permettent d'écrire : } (O_2) = n/4 y C_O - 1/2 z$$

Des deux relations (15) ci-dessus on tire :

$$\begin{aligned} x C_R &= 2/n (H_2) + 2/n z \\ y C_O &= 4/n (O_2) + 2/n z \end{aligned} \quad (16)$$

et en reportant ces valeurs dans les relations (13) on obtient :

$$\begin{aligned} (Red) &= C_R - 2/n (H_2) + 4/n (O_2) && \text{et} \\ (Ox) &= C_O - 4/n (O_2) + 2/n (H_2) && \text{expressions qui, reportées dans} \end{aligned}$$

la relation (2), conduisent à la **relation générale (18)** :

$$\boxed{(H_2)^{n/2} = K_R^o \cdot \frac{C_R - 2/n (H_2) + 4/n (O_2)}{C_O - 4/n (O_2) + 2/n (H_2)} \cdot (H_3O^+)^n} \quad (18)$$

En procédant à des approximations justifiées, nous pouvons examiner le cas soit d'un oxydant seul, soit d'un réducteur seul.

Si un **réducteur est seul** en solution, on peut faire les approximations suivantes : on peut poser que  $(H_2) \gg (O_2)$ , que  $C_R \gg (H_2)$  et  $C_O = 0$ .

La relation (18) devient alors :

$$(H_2)^{n/2} = K_R^o \cdot \frac{n C_R}{2 (H_2)} \cdot (H_3O^+)^n$$

d'où l'on tire, d'après la définition (7) :

$$r_{H2} = \frac{2}{2+n} \left[ \log \frac{2}{n C_R} + pK_R^o + n \text{ pH} \right] \quad (19)$$

et comme les molécules organiques échangent généralement **2 électrons** dans les réactions d'oxydo-réduction, cette relation devient, avec  $n = 2$  :

$$r_{H2} = \frac{1}{2} \left[ \log \frac{1}{C_R} + pK_R^o + 2 \text{ pH} \right] \quad (20)$$

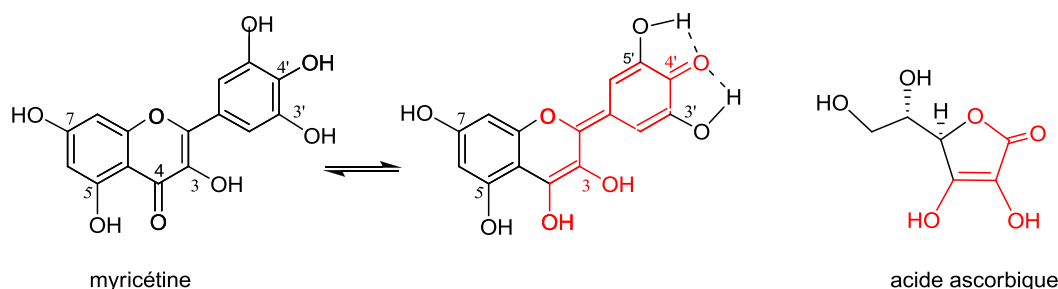
Cette valeur du  $rH_2$  étant mesurée expérimentalement, lorsqu'un réducteur se trouve seul en solution aqueuse, on peut, au moyen de la relation ( 4 ), calculer un **potentiel standard de réduction  $E^{\circ}$**  :

$$E^{\circ}_{\text{Red}} = 0,059 \left[ rH_2 - pH + \frac{1}{2} \log C_{\text{Red}} \right] \quad (21)$$

En faisant plusieurs mesures, à différentes concentrations en réducteur, l'extrapolation de la droite pour  $C_{\text{Red}} = 1$  mole / litre, conduit à la valeur absolue de ce potentiel standard.

On trouvera page 12 le classement obtenu par Stephan CHASSAING, futur doctorant au laboratoire, dans le cadre des travaux de son mémoire de Maîtrise, soutenu en juin 2001. Les résultats sont remarquables (Figure 1).

Plus le potentiel standard de réduction est bas, plus la molécule est réductrice, c'est-à-dire antioxydante. On constate que la myricétine (de la famille des flavonoïdes, rassemblés dans la colonne de droite) est plus performante que l'acide ascorbique.



Lorsque l'on compare les structures de la myricétine et de l'acide ascorbique (Vitamine C), on est frappé par la similitude des parties soulignées en rouge, après énoylation du carbonyle en 4, fortement stabilisée par les hydroxyles en 3' et 5'. Le carbonyle qui apparaît en 4' est un carbonyle vinylogue de celui de l'acide ascorbique.

Au vu de cette étonnante similitude de structure, je me suis permis, en 1996, de transcrire une similitude de réactivité concernant tous les flavonols, sous-groupe de flavonoïdes dont fait partie la myricétine (Figure 2). En désactivant deux radicaux libres, la forme diénol est oxydée par voie radicalaire en diénone (comme l'acide ascorbique), forme qui a été isolée par les équipes de Jorgensen (en 1998) et Jungblut (en 2000). La forme diénone peut facilement régénérer la forme diénol (par réduction ionique, par ex. avec NADH/ NAD<sup>+</sup>), qui peut alors recommencer...

Voilà qui explique sans doute l'excellent classement de la myricétine, observé grâce à la notion de potentiel standard issue de la notion de  $rH_2$  !

Par rapport à l'acide ascorbique, essentiellement soluble dans l'eau, mais "encombré" par l'existence d'énantiomères (à cause de sa synthèse à partir du glucose), les flavonols me paraissaient être pleins d'avenir, en fonctionnalisant les fonctions phénol en 5 et/ou 7 afin de moduler leurs solubilités dans l'eau ou en phase lipidique.

C'est pour cette raison que j'en avais imaginé une synthèse nouvelle, que nous avons publiée dans le *Journal of Organic Chemistry* en 2000 (Référence 10).

## 5. Conclusions

**Le rH2 est une grandeur thermodynamique non ambiguë** qui permet d'identifier les seuls échanges d'électrons dans une phase aqueuse, contrairement au potentiel classique E, qui est pollué par les échanges de protons.

Le calcul conduit à la relation suivante :

$$rH2 = \log \frac{1}{(H_2)} = 33,8 E_{(V)} - 2 \log (H_3O^+)$$

$$\text{soit : } rH2 = 33,8 E_{(V)} + 2 \text{ pH}$$

L'échelle du rH2 s'étend de 0 à 42, avec l'indifférence redox à 27,6 arrondi à 28. De 0 à 28 le milieu est réducteur, d'autant plus réducteur que l'on s'approche de 0. De 28 à 42 le milieu est oxydant, d'autant plus oxydant que l'on s'approche de 42.

La simple observation de la valeur du rH2 d'une solution aqueuse diluée indique immédiatement les propriétés redox des électrolytes qui y sont dissous : ils sont réducteurs si le rH2 est inférieur à 28, oxydants s'il est supérieur à 28.

Il est très facile d'évaluer **l'impact du stress oxydant** sur un organisme, en mesurant directement le rH2 sur le sang, la salive et l'urine (sera développé dans un prochain article).

Lorsqu'une **espèce réductrice est seule** en solution, les mesures du pH et du rH2 à différentes concentrations, permettent d'identifier un **potentiel standard** de réduction  $E^{\circ}_{Red}$ , constante physique caractéristique de l'espèce. Ces potentiels standards permettent de classer différentes espèces réductrices par ordre de caractère réducteur croissant.

En faisant d'autres approximations sur la relation ( **18** ), il serait possible de faire un classement du même type sur des espèces oxydantes.

Les polyphénols étudiés au laboratoire étant tous des réducteurs, nous avons fait appel à ces notions pour dépister, puis quantifier leur **force anti-oxydante**.

**Figure 1**

## antioxidant activity via rH2 measures

*Stephan CHASSAING*


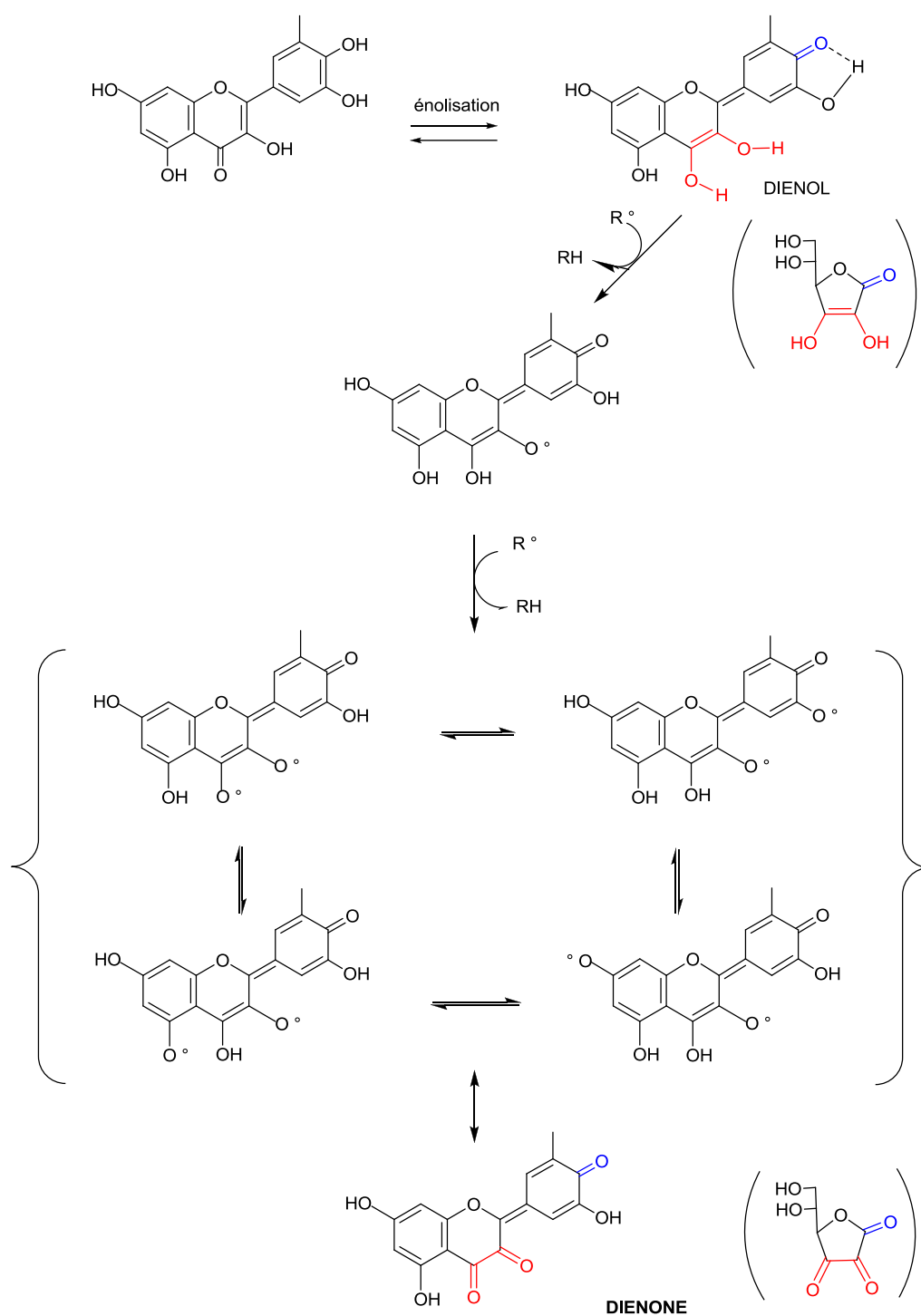
	<b>reduction potential E° ( V )</b>		<b>reduction potential E° ( V )</b>	
tartaric acid	1.214			
malic acid	1.187			
citric acid	1.168	naringenin	0.961	 <b>increasing antioxidant activity</b>
thiamin	1.104	catechin	0.957	
gallic acid	1.076	epicatechin	0.937	
sodium bisulfite	0.997	kaempferol	0.929	
caffeic acid	0.997	quercetin	0.872	
ascorbic acid	0.799	myricetin	0.712	

Figure 2

### REACTIVITE DES FLAVONOLS



- L.V. JORGENSEN et al *Free Rad. Res.* **1998**, 29, 339
- G. JUNGBLUT et al *J. Chem.Soc. Perkin Trans 2*, **2000**, 1946

**Figure 3****Soumission : ALFEDIAM - Congrès 2009****Numéro de Résumé :** 000952 (fr)**Titre :** Intérêt des données bioélectroniques, pH et rH2, dans l'évaluation du caractère oxydant du plasma de diabétiques de type 1 et 2 en fonction de leur HbA1c**Auteurs/Adresses :** C Deharvengt<sup>1</sup>, N Auberval<sup>2</sup>, S Sigrist<sup>2</sup>, A Fougrousse<sup>2</sup>, S Boullu-Sanchis<sup>3</sup>, F Moreau<sup>4</sup>, M Pinget<sup>5</sup>, N Jeandidier<sup>6</sup><sup>1</sup>Endocrinologie, Diabète, Maladies Métaboliques, Université Louis Pasteur/Hus Strasbourg, Strasbourg - <sup>2</sup>Ceed, Strasbourg - <sup>3</sup>Endocrinologie, Diabète, Maladies Métaboliques, Université Louis Pasteur, Strasbourg - <sup>4</sup>Endocrinologie, Diabète, Maladies Métaboliques, Université Louis Pasteur; Hopitaux Universitaires, Strasbourg - <sup>5</sup>Endocrinologie, Diabète, Maladies Métaboliques, Université Louis Pasteur, Hôpitaux Universitaires de Strasbourg, Strasbourg - <sup>6</sup>Endocrinologie, Diabète, Maladies Métaboliques, Hôpitaux Universitaires, Strasbourg.**Orateur :** F Moreau**Résumé :****Rationnel**

La bioélectronique permet de déterminer le caractère oxydant ou réducteur des milieux en fonction du rH2, paramètre lié au potentiel redox et au pH par la formule de Nernst ( $rH2 = -\log(H2)$ ). Les thromboses surviennent fréquemment dans des milieux de  $rH2 > 22$  (sujets sains  $< 21$ ). Une étude a montré un rH2 élevé chez les rats diabétiques, les valeurs sont corrélées au degré d'hyperglycémie. Le but de ce travail est de déterminer le pH et le rH2 de patients diabétiques de type 1 et 2 dont l'HbA1c était  $< 8\%$  ou  $> 8\%$ , et de les comparer à des sujets sains afin d'évaluer le caractère oxydant du plasma de patients atteints d'une pathologie dont le potentiel oxydant est important.

**Patients et Méthodes**

Vingt-deux sujets sains (GS, 31 ans, IMC : 23), 20 type 1 (G1, 49 ans, IMC : 26 HbA1c :  $7,5 \pm 0,3\%$ ) et 55 type 2 (G2, 62 ans, IMC : 30, HbA1c :  $7,1 \pm 0,2\%$ ), clairance MDRD  $> 60$  ml/min sont étudiés. Les valeurs de pH et de rH2 sont mesurées sur le sang conservé sur EDTA moins de 4h à 4°C et comparées par analyse de variance.

**Résultats**

	pH	rH2		pH	rH2
GS	$7,45 \pm 0,03$	$21,41 \pm 0,34$	GS vs G1+G2	$p < 0,01$	$p < 0,01$
G1	$7,50 \pm 0,02$	$23,19 \pm 0,29$	GS vs G1	$p < 0,05$	$p < 0,05$
G2	$7,54 \pm 0,01$	$22,87 \pm 0,17$	GS vs G2	$p < 0,05$	$p < 0,05$

Résultats : exprimés en Moyenne  $\pm$  Ecart-type

La différence significative persiste entre GS vs G1  $< 8\%$  et GS vs G2  $< 8\%$  pour le pH et rH2 :  $p < 0,01$ . Le rH2 n'est pas corrélée à l'augmentation de l'HbA1c.

**Conclusion**

Le rH2 est un indice biochimique global reflétant le caractère oxydant d'un liquide, il est élevé dans les thromboses et dans les diabètes de type 1 et 2 par rapport à une population saine de référence qui nous a permis de valider la technique. Contrairement aux résultats chez le rat diabétique, la valeur du rH2 n'est pas corrélée à celle de l'HbA1c, d'autres facteurs ; traitements, hyperlipémies peuvent modifier ce nouveau paramètre, qui mérite d'être exploré plus avant en clinique et corrélé à d'autres marqueurs du stress oxydant.

**Structure :** (ALFEDIAM) Cardiovasculaire**Présentation :** Communication Orale ou Poster**Thématiques :** Cardiovasculaire  
Etude clinique**Prix Jeunes Chercheurs :** NON**Engagement de cession de droits :** Oui

Figure 4

E.P. STEIMETZ

# LA BIO-ÉLECTRONIQUE APPLIQUÉE A L'ANALYSE CHIMIQUE

Extrait de la *Revue de Pathologie Générale et de Physiologie Clinique*

N° 720, juillet 1960, p. 1041 à 1067

— 16 —

— 12 —

Résistivité		pH	rH2	Produit déterminé
Vincent	Phillips			
728	752	6,5	21,2	» acétate pur
777	781	6,19	23,2	» tartrate neutre
805	800	6,03	34,1	» persulfate
1 430	1 491	6,1	27	» sélénite
Tableau 11b4				
375	388	5,93	27,1	NH <sub>4</sub> chlorure
518	530	6,1	10	» formiate
530	531	6,28	29	» oxalate
532	537	7,5	10	» sulfite
665	673	5,85	25,8	» bromure
700	711	6,28	32,3	» et Mg chlorure
995	997	5,18	20,2	» citrate bi-
1 330	1 386	6,28	17,5	» benzoate
1 430	1 491	6,1	27	» sélénite
2 780	2 772	7,85	24,2	» borate pur
Tableau 13a				
280	296	1,7	33	Na pyrosulfate
742	748	4,53	19,8	» métabisulfite
809	821	2,99	32,5	» fluoborate
832	826	3,62	16,9	» hydrosulfite
980	1 019	2,95	12,8	» oxalate acide
1 110	1 157	3,65	29	» alun
1 430	1 504	4,6	27,6	» phosphate mono
1 660	1 689	3,5	31,8	» tartrate acide
2 330	2 376	3,6	28,2	» citrate monosodique

Résistivité		pH	rH2	Produit déterminé
Vincent	Phillips			
2°	5 et 8			16b
3°	8 et 14			16c
Tableau 16a				
302	310	2,02	28,5	K sulfate acide
526	517	2,9	33,8	» bifluorure
863	862	4,4	17,9	» métabisulfite
892	874	2,93	30,9	» oxalate acide
1 210	1 230	3,69	31,4	» phosphate mono (Merck)
1 230	1 254	4,7	30,7	» phosphate mono (Prolabo)
1 355	1 426	3,68	32,2	» alun
1 410	1 491	3,35	32,9	» tartrate acide
1 430	1 504	4,39	29,2	» borotartrate
1 850	1 850	4	31	» phtalate acide
2 730	2 679	4,18	26	» antimoniotartrate (émétique)
Tableau 16b2				
733	727	6,35	22,2	K thiosulfate
1 160	1 198	6,16	18,1	» iodure
1 660	1 689	5,19	30,6	» arséniate
Tableau 16b3				
512	508	6,47	30,2	K fluorure
526	524	5,92	27,6	» chlorure
669	682	6,86	26,1	» sulfate
761	732	6,03	13,4	» thiocyanate
791	794	6,19	23,7	» bromure
980	998	6,7	26,9	» tartrate neutre
1 260	1 271	6,1	28,7	» bromate
1 850	1 850	6,18	29,3	» iodate

## BIBLIOGRAPHIE

1. J. PUISAIS « Contribution à l'étude des mesures bio-électroniques en œnologie »  
Actes du 1<sup>er</sup> congrès S.I.B.E.V. , KÖNIGSTEIN ( RFA ) , 1976, p. 333
2. J. ORSZAGH « Réactions d'oxydo-réduction et acido-basiques. Vers une approche théorique et expérimentale plus cohérente »  
Sciences du Vivant 1990, 1, 23-34 Ed ARYS
3. J. ORSZAGH « L'eau en tant que système redox »  
Sciences du Vivant 1991, 2, 81-97
4. J. ORSZAGH « Quelques aspects physico-chimiques des coordonnées bio-électroniques »  
Sciences du Vivant 1992, 4, 45-62
5. A. FOUGEROUSSE « La méthode bioélectronique de VINCENT »  
Journal de Bio-Electronique VINCENT 1986, 2, 40-51  
L'auteur y rend notamment compte de mesures qu'il a effectuées sur des cancéreux au C.H.U. de Strasbourg, en 1977-1978.
6. A. FOUGEROUSSE « L'approche bio-électronique de L.C. VINCENT »  
Sciences du Vivant 1992, 4, 63-79
7. A. FOUGEROUSSE « Le potentiel redox E et le rH<sub>2</sub> –Deux approches de l'évaluation de la force des oxydants et des réducteurs »  
Bulletin de l'Union des Physiciens 1996, 781, 319-331
8. Etude des vins luxembourgeois issus de l'Institut Viti-Vinicole de Rémich  
[http://www.ivv.public.lu/projekte/weinundgesundheit/studie\\_wein\\_gesundheit.pdf](http://www.ivv.public.lu/projekte/weinundgesundheit/studie_wein_gesundheit.pdf)
9. Etudes sur le diabète au Ceed (Centre européen d'étude du diabète) de Strasbourg  
- publication citée à la page 14 de l'article présentant la bioélectronique – 2009  
- figure 3 page 14 (2009)  
- thèse de Nathalie AUBERVAL soutenue le 24.09.2010  
[http://scd-theses.u-strasbg.fr/2097/01/AUBERVAL\\_Nathalie\\_2010.pdf](http://scd-theses.u-strasbg.fr/2097/01/AUBERVAL_Nathalie_2010.pdf)
10. FOUGEROUSSE, A.; GONZALEZ, E. ; BROUILLARD, R. « A convenient method for synthesizing 2-aryl-3-hydroxy-4-oxo-4*H*-1-benzopyrans or Flavonols »  
*J. Org. Chem.* **2000**, 65, 583 – 586