

Analyse objective de la qualité des vendanges par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et réseaux de neurones

M. DUBERNET, M. DUBERNET, V. DUBERNET, S. COULOMB, M. LERCH & Isabelle TRINEAU

Laboratoire DUBERNET - 9, quai d'Alsace - 11100 Narbonne

Objet : Utilisation d'un interféromètre à transformée de Fourier pour un examen des vendanges permettant de disposer d'une information analytique détaillée et de l'évaluation de différents indices sanitaires à l'aide de réseaux de neurones.

L'application de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier pour le dosage des composés organiques dans les vins a fait récemment l'objet de plusieurs publications (1, 2, 3). Cette technique s'est révélée facilement applicable dans les moûts pour lesquels les résultats sont de très bonne qualité car la composition de base de ces derniers est beaucoup plus homogène que celle des vins dont les matrices sont très variables. Nous avons ainsi réalisé une calibration pour le dosage de deux familles de composés présents dans les moûts :

- composés ou indices naturels des moûts.
- composés issus du métabolisme de microorganismes susceptibles de se développer sur le raisin ou issus de phénomènes enzymatiques intracellulaires.

L'ensemble des données ainsi obtenues décrit un contexte biochimique qui s'avère très complexe. Par l'utilisation d'un outil puissant d'analyse de données, les réseaux de neurones, il est possible d'établir des relations entre ces métabolites et l'état sanitaire de la vendange.

1 Analyse IRTF



La mise au point du procédé a été réalisée avec un interféromètre utilisant la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier : le Winescan FT 120 de Foss. Il permet de scanner la

totalité du spectre infrarouge du moût analysé dans une bande spectrale de 2000 à 10000 nm recouvrant une partie du proche et du moyen infrarouge. Après calibrage de l'appareil pour les différents composés organiques recherchés, l'analyse d'un spectre permet le dosage simultané de tous ceux-ci dans le moût analysé. Le but étant d'utiliser la méthode sur les sites de vinification afin d'évaluer la qualité des raisins, la préparation des moûts a été simplifiée au maximum. Une filtration rapide sur support lâche (coton, papier-filtre) s'est avérée suffisante. Celle-ci peut être automatisée. Les calibrations de l'appareil ont été réalisées en utilisant 200 moûts contenant des quantités variables et connues des paramètres recherchés. Les paramètres suivants ont fait l'objet d'un calibrage (tableau 1).

Tableau 1- Paramètres ayant fait l'objet du calibrage

Eléments naturels	Métabolites
Glucose + Fructose	Acide acétique
Acidité totale	Acide gluconique
Acide tartrique	Glycérol
Acide malique	Ethanol
pH	Acide lactique
	Acétate d'éthyle
	Mannitol
	Méthyl-3-butanol-1
	Butanediol
	Arabitol
	Sorbitol
	Mésoinositol

Les paramètres indiqués en gras ont été validés avec raccordement à la méthode de référence O.I.V. Les autres paramètres ne l'ont pas été, soit que la méthode ne soit pas décrite, soit que sa précision dans les moûts ne soit pas satisfaisante. Les résultats obtenus ont alors une valeur indiciaire plus qu'une valeur absolue, ce qui ne constitue pas un handicap pour une utilisation dans un modèle statistique comparatif (tableau 2).

2 Méthode expérimentale

Les expérimentations ont été menées dans quatre sites choisis pour leurs complémentarités afin d'élargir au maximum le champ d'observation. Deux sites sont situés dans la partie sud de la France, un dans la Barossa Valley en Australie, le dernier dans la région de Mendoza en Argentine. Au total, 3190 voyages de raisins issus de plus de 40 cépages différents ont été testés. Pour

Tableau 2- Caractéristiques des différents paramètres

Paramètre	Mannitol	Arabitol	Acide gluconique	Glycérol	Butanediol	Sorbitol	Acide acétique	Méthyl 3 butanol 1	Acétate d'éthyle	Méso inositol
Gamme	0-100 mg/l	0-350 mg/l	0-15 g/l	0-6 g/l	0-2000 mg/l	0-300 mg/l	0-1,5 g/l	0-400 mg/l	0-500 mg/l	0-1000 mg/l
Nbre éch.	189	173	258	238	181	56	157	180	180	162
% explication variance	98,44	93,86	98,27	97,78	98,14	99,40	98,79	98,34	94,90	95,59
Écart type de l'écart / référence	4,3066	24,4485	0,3598	0,1953	76,5067	5,2222	0,0210	16,2967	30,1217	63,2952

tous, des informations précises sur l'état de la vendange (Présence de *Botrytis cinerea* ou de pourriture acide, activité fermentaire etc...) ont été collectées. De même des analyses ont été réalisées sur les échantillonnages par les méthodes usuelles classiques pour les paramètres courants. Une base de données très complète a ainsi été obtenue.



3 Analyse de la base de données

Les résultats obtenus pour les données analytiques basiques des moûts sont très fiables. Ils ont été comparés aux valeurs obtenues par les méthodes classiques de laboratoire et sont, statistiquement identiques. Ces observations ont confirmé, pour les moûts, le bon niveau de performance de l'IRTF déjà décrit par ailleurs (1, 2, 3).

Afin d'établir si des corrélations existent entre les valeurs analytiques obtenues pour les métabolites testés et les interventions de microorganismes observées sur les raisins, nous avons créé des valeurs indiciaires qui ont été appliquées à chaque voyage de raisins observé (tableau 3).

Tableau 3- Valeurs indiciaires des voyages de raisins

	Pourcentage de baies atteintes par <i>Botrytis cinerea</i>	Niveau d'activité fermentaire	Niveau de pourriture acide	Niveau d'activité lactique
Indice 1	0 %	Nul	Nul	Nul
Indice 2	0 à 10 %	Faible	Faible	Faible
Indice 3	10 à 30 %	Important	Important	Important
Indice 4	30 à 50 %			
Indice 5	Plus de 50 %			

Nous avons recherché, à l'aide de moyens d'analyses statistiques linéaires classiques l'existence de corrélations entre ces indices et les analyses des métabolites concernés. Bien que certaines corrélations aient pu être mises en évidence, les analyses linéaires de données se sont vite avérées insuffisamment discriminantes pour décrire les phénomènes biologiques complexes en présence desquels nous nous trouvons. Cette complexité a au moins 3 origines :

- Il y a souvent présence simultanée de plusieurs types d'altérations sur les vendanges, la présence de l'une créant souvent un terrain favorable pour le développement de l'autre.
- Les altérations du raisin ne sont rarement le fait que d'un seul microorganisme, mais souvent sont le fait d'un ensemble de microorganismes différents.

Tableau 4- Caractéristiques des réseaux

Réseaux de neurones ⁽¹⁾	Nombre d'indices	Neurone de couche d'entrée ⁽²⁾	Neurone de couche cachée	Neurone de couche de sortie ⁽³⁾	Population d'apprentissage	% bon classement sur la pop. d'apprentissage	Erreur minimale
Pourriture grise	5	10	4	1	506	98,02 %	0,018062
Pourriture acide	3	11	3	1	700	99,00 %	0,004944
Fermentations	3	10	3	1	402	99,75 %	0,001264
Activités lactiques	3	2	2	1	883	100,00 %	0,00000

- Les métabolites utilisés pour la description des altérations, ne sont rarement produits que par un seul type de microorganisme, mais concomitamment, par plusieurs d'entre eux.

Le modèle biologique issu de ces phénomènes, fort complexe s'est avéré ne pas répondre à des lois linéaires. Nous avons dû faire appel à un outil plus performant d'analyse non linéaire permettant de raccorder les indices définis aux observations analytiques : les réseaux de neurones.

4 Les réseaux de neurones

Les réseaux de neurones autorisent l'exploitation d'informations fournies par une base de données sans connaître à priori les règles corrélatives qui les unissent. Il est alors possible d'utiliser les paramètres analytiques obtenus par I.R.T.F., définis plus haut, ainsi que les observations faites sur la qualité des raisins indiquées en indices et de rechercher les corrélations cachées existantes entre eux. Le réseau de neurones exploite ainsi une large information décrivant un contexte biologique complexe qu'il a appris à reconnaître au cours d'une phase d'apprentissage. Il peut même alors développer de très bonnes capacités d'extrapolation.

Nous avons ainsi créé 4 réseaux de neurones correspondant aux 4 indices définis plus haut. Nous avons sélectionné, pour chacun d'eux une série d'échantillons d'apprentissage pour lesquels nous disposons des informations les plus sûres, mais aussi, issus d'une gamme de produits d'origines très variées, présentant des matrices différentes et des échelles très ouvertes de situations biologiques. Les caractéristiques de base de ces réseaux, ainsi que les résultats obtenus après leur apprentissage sont données dans le tableau 4.

Les réseaux de neurones mis en œuvre sont des réseaux multicouches classiques à 3 couches. En entrée, à chaque neurone est attribuée la valeur normalisée d'un paramètre analysé. Un neurone supplémentaire correspond à un biais, il reçoit la valeur 1. La fonction d'activation des réseaux de neurones a été choisie afin que les neurones donnent des valeurs directement comprises entre 1 et la valeur maximale de l'indice, la lecture en couche de sortie est ainsi directe.

Compte tenu de l'architecture relativement simple des réseaux de neurones utilisés, les performances obtenues après apprentissage apparaissent excellentes. Elles traduisent l'existence de règles corrélatives très fortes entre les valeurs des métabolites analysés et les réalités biologiques. Les réseaux de neurones sont ainsi capables de décrypter, à partir des valeurs analysées un contexte biologique fort complexe, inaccessible par d'autres approches.

5 Résultats

5.1- Prédications sur la base de donnée mise en place lors des expérimentations

Après leur apprentissage, les 4 réseaux de neurones ont été testés sur l'ensemble de la base de données et se sont montrés très pertinents. Les observations réalisées montrent que les évolutions des métabolites analysés sont peu dépendantes de la qualité des moûts, du cépage, du terroir ou des conditions de culture de la

Tableau 5- Répartition des qualités de vendanges observées pendant les essais 1999 (France) et 2000 (Argentine et Australie)

	Nombre d'indices	Nombre d'observations	Indice 1	Indice 2	Indice 3	Indice 4	Indice 5
Pourriture Grise	5	3190	27,55 %	43,76 %	15,71 %	10,13 %	2,85 %
Pourriture acide	3	3190	56,74 %	34,23 %	9,03 %		
Activités fermentaires	3	3190	46,49 %	41,07 %	12,45 %		
Activités lactiques	3	3190	64,42 %	23,73 %	11,85 %		

vigne. Cette observation est fondamentale pour assurer la validité de la méthode.

Les résultats globaux obtenus sont indiqués dans le tableau 5.

5.2- Validité de la méthode

La comparaison de ces résultats avec les observations humaines directes sur la vendange, montre un bonne adéquation générale ; il reste que les approches visuelles effectuées à la vigne peuvent connaître des limites. Ainsi, il existe un certain nombre d'individus pour lesquels l'évaluation faite par la méthode donne une présence manifeste de *Botrytis cinerea* alors que les raisins ont été jugés indemnes par les observateurs. Quelques exemples sont donnés par le tableau 6.

Tableau 6- Exemples d'incohérence entre la perception visuelle et la méthode

Échantillon	Cépage	Observation visuelle de l'état des baies	Evaluation de la méthode
1	Chardonnay	Très sain	3/5
2	Cabernet Sauvignon	Très sain	3/5
3	Merlot	Très sain	3/5
4	Cabernet sauvignon	Très sain	3/5

L'étude, en laboratoire, de baies issues de ces vendanges a permis de montrer la présence de quantités importantes de mycélium et de conidies de *Botrytis cinerea* à l'intérieur des tissus de la baie de raisin sans manifestation extérieure.

Ceci met en évidence une forme interne de développement de *Botrytis* déjà décrite par Pucheu-Plante et Doneche (4, 5). Celle-ci reste parfaitement invisible à l'observateur, mais est tout à fait dommageable pour la qualité de la vendange. En effet, les moûts obtenus à partir des raisins ainsi infectés, ont montré la présence de mauvais goûts et de phénomènes de casse oxydative. Il est à noter que cette forme de développement de *Botrytis* se rencontre plus souvent dans les cépages à peau dure, en particulier le Cabernet Sauvignon. La méthode proposée apporte, dans ces cas, une approche beaucoup plus pertinente que l'observation directe.

Un autre cas a montré la puissance d'analyse du système décrit. Il s'agit d'observations faites à la fois en Australie et en Argentine sur des raisins soumis un temps court (quelques heures au maximum) à des températures très élevées (40 à 50°C) au cours de leur transport. Nous avons ainsi pu comparer la composition de moûts issus de ces raisins par rapport à celui de raisins ramassés en même temps mais maintenus à des températures plus basses. Le tableau 7 montre un exemple des résultats observés.

À côté d'une consommation nette d'acide malique, sans contrepartie d'acide lactique, on observe une biosynthèse importante de glycérol et une augmentation sensible du mannitol, du méthyl-3 butanol-1, du butanediol, de l'arabitol et du mésoinositol sans production significative d'éthanol. Ces éléments indiquent la manifestation, dans les raisins soumis à de fortes températures, d'un rapide métabolisme fermentaire anaérobie, ainsi qu'une probable remétabolisation de l'éthanol. Ces observations sont à rapprocher de celles décrites par Romieu et al. en 1995 (6).

Tableau 7- Comparaison de la composition de raisins maintenus à basse température

Paramètre	Raisin témoin	Raisin chauffé
Acidité totale (g/l)	4,17	3,92
Acide malique (g/l)	2,06	0,35
Acide lactique (g/l)	0,5	0,3
pH	3,39	3,56
Glycérol (g/l)	1,4	4,1
Ethanol (%/vol.)	0	0
Mannitol (mg/l)	43	68
Méthyl-3 butanol-1 (mg/l)	128	301
Butanediol (mg/l)	761	1427
Arabitol (mg/l)	442	660
Mésoinositol (mg/l)	617	2349

6

Applications pratiques



L'ensemble des données décrites ci-dessus permet d'envisager la mise en place à l'entrée des structures de vinification d'un nouvel outil de contrôle de la vendange présentant les caractéristiques suivantes :

- Matériel robuste et simple d'utilisation pouvant être intégralement automatisé. Il est composé d'une unité de filtration en ligne, d'un bloc optique IRTF et d'un module de traitement informatique.

- Les résultats sont donnés dans un temps très bref, largement inférieur à la minute. Cela permet un traitement en temps réel.

- Les données suivantes sont disponibles :

Sucres (g/l)	Intensité colorante *
Titre alcoométrique probable du vin (%/vol.)	Polyphénols totaux *
Acidité totale (g/l H ₂ SO ₄ ou acide tartrique)	Indice <i>Botrytis cinerea</i> (5 niveaux)
pH	Indice d'activités fermentaires (3 niveaux)
Acide tartrique (g/l)	Indice de pourriture acide (3 niveaux)
Acide malique (g/l)	Indice d'activité lactique (3 niveaux)
Acide acétique (g/l H ₂ SO ₄ ou acide acétique)	* Ces paramètres supposent un broyage des raisins

Elles autorisent une évaluation très complète, inaccessible à ce jour par d'autres voies, de la qualité objective des vendanges, permettant, en particulier, des choix technologiques pouvant intervenir en amont des chaînes de transformation et un travail de sélection objectif et rationnel.

Ces travaux ont fait l'objet d'une reconnaissance de brevet sous le n° 9910627000.

CONCLUSION

L'utilisation conjointe d'un analyseur infrarouge à transformée de Fourier et de réseaux de neurones, technique non linéaire d'analyse de données permettant une approche pertinente des phénomènes biologiques, a permis de concevoir un outil capable d'apporter en ligne et de manière instantanée, un grand nombre d'informations sur la composition et la qualité sanitaire des vendanges à l'entrée au chai. Celui-ci devrait permettre une meilleure efficacité dans l'appréciation de la valeur marchande et des qualités technologiques des vendanges.

Remerciements :

Les auteurs souhaitent exprimer leur gratitude aux organismes suivants pour l'aide qu'ils leur ont accordée au cours de la réalisation des travaux décrits :

ANVAR Languedoc Roussillon

Foss Electric (Danemark) et Foss France

Vignobles Chandon (Argentine)

Southcorp Company (Australie)

Vignobles Listel et Cave coopérative de Cuxac (Groupe Val d'Orbieu)

Catedra de Fitopatologia, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza (Argentine)

Université Paul Sabatier - Toulouse

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) DUBERNET M., DUBERNET M. et GRASSET F., 1999. Nouvelles applications de l'analyse infrarouge dans les vins et les moûts, Feuillelet vert O.I.V. N° 1089.

(2) DUBERNET M. et DUBERNET M., 2000. Utilisation de l'analyse infrarouge à Transformée de Fourier pour l'analyse œnologique de routine, Revue Française d'Œnologie, 181, 10-13.

(3) PATZ C.-D., DAVID A., THENTE K., KÜRBEL P., DIETRICH H., 1999. Wine analysis with FTIR spectrometry, Wein - Wissenschaft, 54, 80-87.

(4) DONECHE B. et PUCHEU-PLANTE B., 1986. Influence de divers effecteurs sur le développement de *Botrytis cinerea* - Définition d'un cycle conidien, Vitis, 25, 21-30.

(5) PUCHEU-PLANTE B., MERCIER M., 1983. Etude ultrastructurale de l'interaction hôte-parasite entre le raisin et le champignon *Botrytis cinerea* : exemple de la pourriture noble en Sauternais, Canadian journal of botany, 61, 6, 1785-1797.

(6) TERRIER N., SAUVAGE F.X. et ROMIEU C., 1995. Absence de crise respiratoire, induction de l'activité alcool déshydrogénase et diminution de l'acidité vacuolaire lors de la maturation du raisin, Œnologie 95, Lavoisier Ed, Paris.

FLANZY (C.), 1998. Œnologie : fondements scientifiques et technologiques, Lavoisier Ed. Paris.

RIBEREAU-GAYON (P.) et al., 1998. Traité d'œnologie, Dunod Ed., Paris.

EN RÉSUMÉ ...

*Les auteurs ont développé un système permettant une évaluation objective et rapide de la qualité de la vendange. Le principe repose sur la détermination d'une vingtaine de paramètres analytiques sur le jus préalablement extrait du raisin, par I.R.T.F. (InfraRouge à Transformée de Fourier). Une partie de ces paramètres correspond aux analyses classiques des moûts, les autres sont des métabolites produits par les différents microorganismes responsables de l'altération des raisins (*Botrytis cinerea*, levures, bactéries acétiques ou bactéries lactiques). Compte tenu de la complexité des phénomènes biologiques concernés, la technique des réseaux neuronaux a été mise en œuvre afin d'établir différents indices qualitatifs. La durée totale des mesures et du traitement des données est de l'ordre de 30 secondes. Une appréciation qualitative fiable de la vendange à l'entrée en chai de vinification devient donc possible, permettant un choix raisonné du circuit technologique à mettre en œuvre et, éventuellement, une évaluation objective de sa valeur marchande.*

Mots clés : *Analyseurs infrarouges, Transformée de Fourier, réseaux de neurones, Botrytis cinerea, pourriture acide, indices sanitaires, qualité de la vendange.*

A B S T R A C T :

The authors developed an instantaneous and objective system to evaluate the grape quality at harvest. The principle stands on the determination of about twenty analytical parameters on a must sample directly extracted from the grapes by FTIR (Fourier Transformed InfraRed). One part of the parameters analysed is classical as the other part looks into metabolites produced by different micro-organisms responsible for grape diseases (*Botrytis cinerea*, yeast, acetic bacteria, lactic bacteria). Because of the heavy complexity of the biological processes in presence, obtained results are ran with neural network in order to set up quality indexes. The whole time required for analysis and data treatment is about 30 seconds. A reliable qualitative valuation of the harvest is that way possible at the winery grape reception, which makes possible a rational choice for the vinification, and gives eventually an objective value for trade.