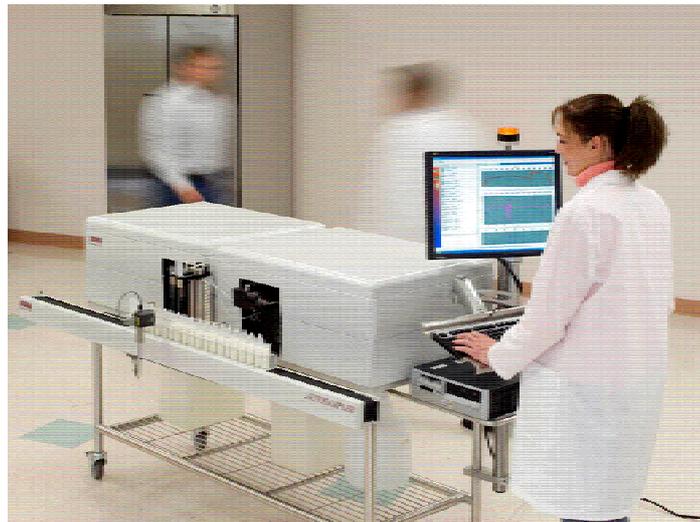


EVALUATION DE L'ANALYSEUR INFRA-ROUGE BENTLEY FTS™ SUR LAIT DE BREBIS ET CHEVRE

Le FTS, fabriqué par la société Bentley Instruments (USA) et distribué en Europe de l'Ouest par la société Bentley Instruments SARL, est un spectrophotomètre infra-rouge (Moyen infrarouge : 2-10 μm) pour la détermination des paramètres de composition des échantillons de lait.

Cet instrument utilise un spectromètre infra-rouge industriel haute résolution, basé sur la technique de la transformée de Fourier (IRTF). L'interféromètre est référencé par un laser et placé dans une enceinte hermétique, anti-vibration et régulée en température. Le spectre infra-rouge complet est collecté et enregistré pour chaque échantillon. A partir d'un calibrage MLR ou PLS, il détermine les paramètres habituels (matière grasse, matière protéique et lactose) et des paramètres tel qu'un équivalent point de congélation. D'autres paramètres sont en développement actuellement.

L'appareil est couplé à un PC qui pilote l'instrument et assure le traitement du signal.



Les essais :

Les essais d'évaluation ont été menés au laboratoire de physico-chimie d'Actilait-Cecalait (analyses de référence et analyses infra-rouge) en janvier et février 2010 sur des échantillons de laits de mélange de brebis et chèvre. Ils ont concerné les paramètres matière grasse (MG équivalent filtre B), matière protéique (MP) et équivalent point de congélation (FPD). Ils ont porté sur les points suivants :

- Evaluation de l'étalonnage (lait de brebis) ;
- Evaluation de la répétabilité ;
- Evaluation de la justesse.

Les critères d'appréciation des paramètres estimés sont issus, soit de la norme NF ISO 9622/FIL 141 C: 2000 "Guide pour l'utilisation des appareils de dosage par absorption dans le moyen infra-rouge", soit des manuels CNIEL/IE d'utilisation des appareils infra-rouge dans le cadre du paiement du lait et du contrôle laitier en France.

Le paramétrage de l'appareil était le suivant :

- Cadence de 500 échantillons/heure ;
- Correction de contamination nulle.

A- LAIT DE BREBIS

A1- Evaluation de l'étalonnage

A1.1- Procédure

L'évaluation de l'étalonnage en matière grasse et matière protéique, initialement installé par le constructeur, a été réalisé au moyen de 13 échantillons à teneur garantie (ETG) « haut » commercialisés par Actilait-Cecalait en janvier 2010. Chaque échantillon a fait l'objet de deux répétitions.

A1.2- Résultats

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

	N	Min-max	Sr	d	Sd	SI1	SI3
Matière grasse (g/l)	13	59-89	0,08	0,01	0,21	0,22	0,23
Matière protéique (g/l)	13	45-67	0,04	0,00	0,06	0,05	0,05

Tableau 1 : critères d'étalonnage du FTS pour les paramètres MG et MP « haut »

N : nombre d'étalons, *min* et *max* : valeurs minimum et maximum, *Sr* : écart type de répétabilité, *d* et *Sd* : moyenne et écart-type des écarts (appareil –référence), *SI1* et *SI3* : écart-type résiduel de régression linéaire simple(référence vs appareil) ou multiple (référence vs MG, MP et lactose).

On remarque que les écarts-types résiduels de régression linéaire sont faibles et équivalents aux écarts-types des écarts. Les interactions résiduelles ne sont pas significatives.

A1.3- Conclusion

Les écarts-types résiduels de régression linéaire obtenus sont en accord avec les prescriptions du manuel CNIEL/IE concernant les critères MG et MP (respectivement inférieurs à 0,30 et 0,20 g/l) correspondant aux teneurs du lait de brebis.

A2- Evaluation de la répétabilité et de la justesse

A2.1- Echantillons

Les essais ont été réalisés à partir de 100 échantillons environ de lait de producteur en provenance de la région de Roquefort (12). Les échantillons ont été additionnés de bronopol à 0,02% final.

A2.2- Répétabilité

A2.2.1- Procédure

La répétabilité de l'appareil a été évaluée sur l'ensemble des échantillons de lait pour les paramètres MG, MP et FPD. Les dosages ont été effectués en mode d'analyse automatique en doublant chaque série de 10 échantillons selon la séquence suivante : (Série 1 rép 1 - Série 1 rép 2 - Série 2 rép 1 - Série 2 rép 2 ... Série n rép 1 - Série n rép 2). Un lait témoin a été intercalé tous les 30 échantillons afin de vérifier la stabilité de l'analyseur.

A2.2.2- Résultats

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus.

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
Matière grasse (g/l)	106	55,64	85,36	66,66	5,75	0,13	0,20	0,37
Matière grasse (g/l) étendu	106	55,92	85,21	66,88	5,67	0,13	0,20	0,37
Matière protéique (g/l)	106	44,77	64,63	50,66	4,17	0,08	0,15	0,22
Matière protéique (g/l) étendu	106	44,77	64,63	50,66	4,17	0,08	0,15	0,22
Matière protéique (g/l) PLS	106	45,78	65,31	51,60	4,08	0,06	0,11	0,16
FPD (m°c x-1)	80	550	567	561	3,4	0,94	0,17	2,61

Tableau 2 : critères de répétabilité du FTS pour les paramètres MG, MP et FPD sur échantillons de lait de brebis

n : nombre de résultats ; *min* et *max* : valeur minimum et maximum ; *M* et *Sx* : moyenne et écart-type des résultats ; *Sr* et *Sr%* : écart-type de répétabilité absolu et relatif ; *r* : écart maximal de répétabilité dans 95% des cas.

Etendu : résultats obtenus après calibrage avec ETG « médian » et « haut ». *PLS* : résultats obtenus après calibrage PLS

A2.2.3- Conclusion

Pour les composants matière grasse et matière protéique, le FTS présente un écart-type de répétabilité relatif (*Sr%*) conforme aux prescriptions de la norme du manuel CNIEL/IE ($Sr \leq 0,45\%$). En ce qui concerne le paramètre équivalent point de congélation, en l'absence de limites établies, on remarque que l'écart-type de répétabilité (*Sr*) obtenu est conforme aux prescriptions du manuel CNIEL/IE ($Sr \leq 2 \text{ m}^\circ\text{c}$) correspondant au lait de vache.

A2.3- Evaluation de la justesse

A2.3.1- Procédure

La justesse de l'appareil a été évaluée sur 80 échantillons de lait de brebis pour les critères MG, MP et FPD. Les dosages ont été réalisés conformément à l'évaluation de la répétabilité (cf A2.2). Pour les paramètres matière grasse et matière protéique, l'évaluation a porté sur les valeurs obtenues après calibrage de l'instrument à l'aide des ETG commercialisés par Actilait-Cecalait (cf A1). Pour les paramètres FPD, les valeurs instrumentales sont issues d'un calibrage constructeur.

Les méthodes de référence utilisées étaient les suivantes :

- Matière grasse : Méthode acido-butyrométrique selon la norme NF V 04-155 (essai en simple) ;
- Matière protéique : Méthode au Noir Amido selon la norme NF V 04-216 (essai en double) ;
- Point de congélation : Méthode au cryoscope à thermistor selon la norme NF ISO 5764/FIL 108 (essai en simple).

A2.3.2- Résultats

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus.

	MG (g/l)	MG (g/l) (étendu)	MP (g/l)	MP (g/l) (étendu)	MP (g/l) (PLS)	FPD (m°C x -1)
n	80	80	80	80	80	80
Min	57,60	57,60	47,33	47,33	47,33	542
Max	86,40	86,40	68,71	68,71	68,71	572
Y	67,98	67,98	53,12	53,12	53,12	561
X	66,31	66,55	50,97	50,74	51,70	561
Sy	5,85	5,85	4,60	4,60	4,60	5,5
d	-1,67	-1,44	-2,16	-2,38	-1,42	-0,5
Sd	0,52	0,52	0,48	0,45	0,48	4,2
Sy,x	0,51	0,52	0,41	0,42	0,39	4,2
Sy,x %	0,74	0,76	0,8	0,78	0,79	0,75
b	0,977	0,993	1,057	1,040	1,066	1,068
a	3,23	1,92	-0,77	0,33	-1,97	-37,55

Tableau 3 : critères de justesse du FTS pour les paramètres MG, MP et FPD sur échantillons de lait de brebis
n, min, max : nombre de résultats, valeur minimum et maximum ; *Y,X* : moyenne des résultats par méthode de référence et instrumentale ;
Sy : écart-type des résultats par méthode de référence ; *d, Sd* : moyenne et écart-type des écarts ; *Sy,x* et *Sy,x%* : écart-type résiduel absolu et relatif ; *b, a* : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire.

Etendu : résultats obtenus après calibrage avec ETG « médian » et « haut » cumulés. *PLS* : résultats obtenus après calibrage PLS

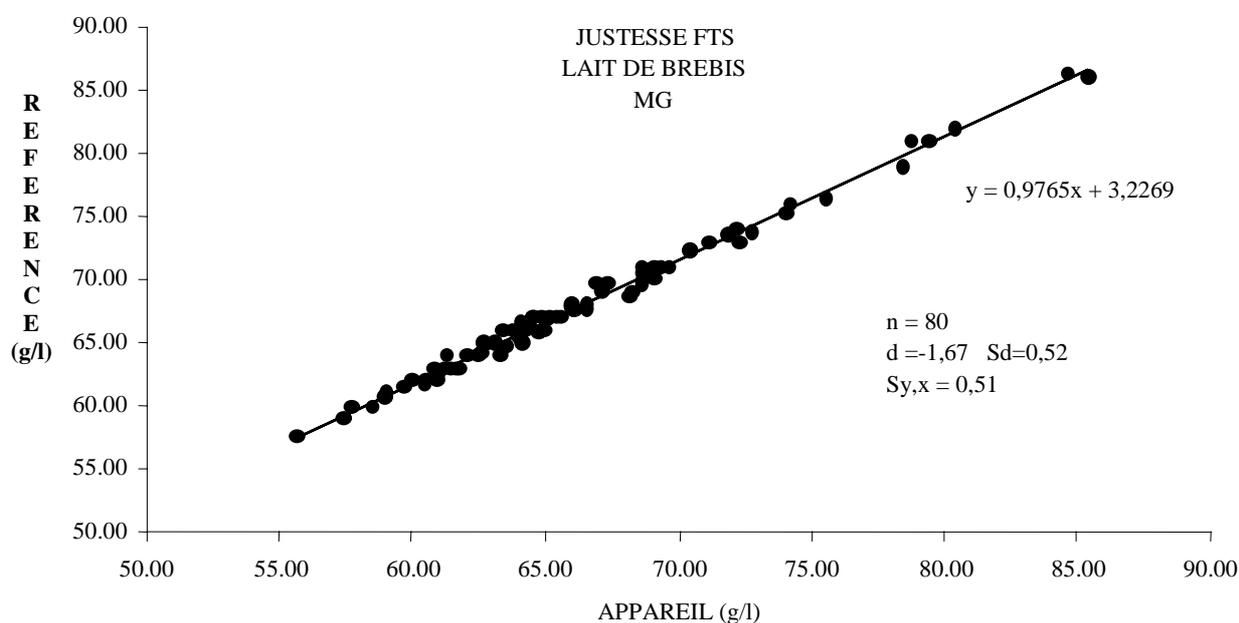


Figure 1 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le paramètre MG sur échantillons de lait de brebis

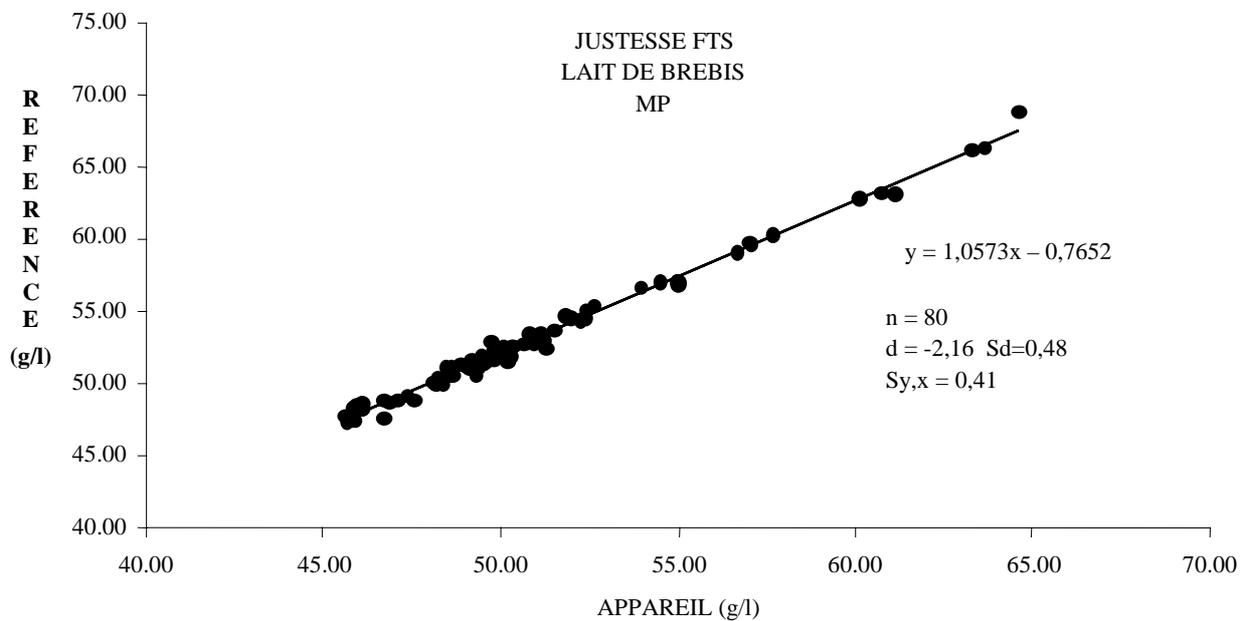


Figure 2 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le paramètre MP sur échantillons de lait de brebis

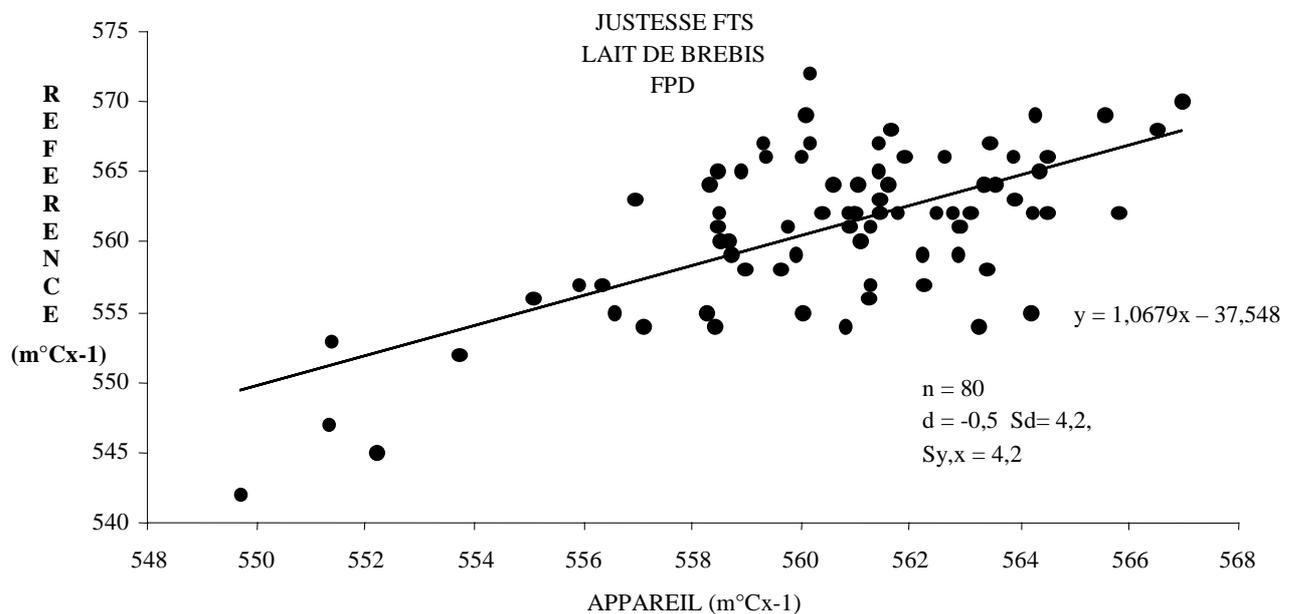


Figure 3 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le paramètre FPD sur échantillons de lait de brebis

On remarque :

- Pour le paramètre matière grasse, la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à $-1,67$ et $0,52$ g/l. La pente de régression obtenue est significativement différente de $1,00$ ($P = 5\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L'écart-type résiduel de régression est égal à $0,51$ g/l.
- Pour le paramètre matière protéique, la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à $-2,16$ et $0,48$ g/l. La pente de régression obtenue est significativement différente de $1,00$ ($P = 1\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L'écart-type résiduel de régression est égal à $0,41$ g/l.
- Pour le paramètre FPD, la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à $-0,5$ et $4,2$ ($m^{\circ}C \times -1$). La pente de régression obtenue est significativement différente de $1,00$ ($P = 1\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L'écart-type résiduel de régression est égal à $4,2$ ($m^{\circ}C \times -1$).

On note également que les résultats obtenus à partir des calibrages étendus donnent des écarts types résiduels équivalents avec des valeurs de pente et biais respectivement plus proches de 1 et 0.

A2.3.3- Conclusion

En l'absence de limites réglementaires ou normatives établies pour ce type de lait, on peut remarquer que les écarts-types obtenus sont inférieurs à la limite de justesse de la norme ISO 9622 / FIL 141 pour les laits de troupeaux de vache, soit $0,7$ g/L, et ce pour les deux critères de composition. Néanmoins, on peut également remarquer que les valeurs de pente sont statistiquement différentes de $1,00$ pour la matière grasse et la matière protéique sur ce type de lait. La composition fine du lait de brebis est vraisemblablement à mettre en rapport avec cette observation, il conviendra alors de procéder à un ajustement de pente spécifique si ceci est nécessaire.

B- LAIT DE CHEVRE

B1- Echantillons

Les essais ont été réalisés à partir de 100 échantillons de laits de producteurs en provenance de la région Poitou-Charentes.

B2- Evaluation de la répétabilité

B2.1- Procédure

La répétabilité de l'appareil a été évaluée sur l'ensemble des échantillons de lait pour les paramètres MG, MP et FPD. Les dosages ont été effectués en mode d'analyse automatique en doublant chaque série de 10 échantillons selon la séquence suivante: (Série 1 rép 1 - Série 1 rép 2 - Série 2 rép 1 - Série 2 rép 2 ... Série n rép 1 - Série n rép 2). Un lait témoin a été intercalé tous les 30 échantillons afin de vérifier la stabilité de l'analyseur.

B2.2- Résultats

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus :

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
Matière grasse (g/l)	100	32,81	56,47	42,66	5,05	0,08	0,19	0,23
Matière grasse (g/l) étendu	100	32,62	55,91	42,49	5,01	0,09	0,20	0,24
Matière protéique (g/l)	100	29,76	47,32	35,18	3,18	0,10	0,29	0,28
Matière protéique (g/l) étendu	100	30,50	48,44	35,82	3,33	0,07	0,19	0,19
Matière protéique (g/l) PLS	100	30,67	47,10	35,49	3,19	0,05	0,15	0,14
FPD (m°C x-1)	100	536	565	552	5,5	0,89	0,16	2,47

Tableau 4 : critères de répétabilité du FTS pour les paramètres MG, MP et FPD sur échantillons de lait de chèvre
n: nombre de résultats ; *min* et *max* : valeur minimum et maximum, *M* et *Sx*: moyenne et écart-type des résultats ; *Sr* et *Sr%* : écart-type de répétabilité absolu et relatif ; *r* : écart maximal de répétabilité dans 95% des cas.

Etendu : résultats obtenus après calibrage avec ETG « médian » et « haut » cumulés. *PLS* : résultats obtenus après calibrage PLS

B2.3- Conclusion

Pour les composants matière grasse et matière protéique, le FTS présente un écart type de répétabilité (*Sr*) conforme aux prescriptions de la norme du manuel CNIEL/IE ($Sr \leq 0,14$ g/l).

En ce qui concerne le paramètre équivalent point de congélation, en l'absence de limites établies, on remarque que l'écart-type de répétabilité (*Sr*) obtenu est conforme aux prescriptions du manuel CNIEL/IE ($Sr \leq 2$ m°C) correspondant au lait de vache.

B3- Evaluation de la justesse

B3.1- Procédure

La justesse de l'appareil a été évaluée sur environ 80 échantillons de lait de chèvre (74 pour la matière grasse après élimination de résultats aberrants et 67 pour la matière protéique après élimination des résultats supérieurs à 39 g/l) pour les paramètres MG, MP et FPD. Les dosages ont été réalisés conformément à l'évaluation de la répétabilité (cf B2.1). Pour les paramètres matière grasse et protéique, l'évaluation a porté sur les valeurs obtenues après calibrage de l'instrument à l'aide des ETG commercialisés par Actilait-Cecalait. Pour le paramètre FPD, les valeurs instrumentales sont issues d'un calibrage constructeur.

Les méthodes de référence utilisées étaient les suivantes :

- Matière grasse : Méthode acido-butyrométrique selon NF V 04-210 (essai en simple) ;
- Matière protéique : Méthode au Noir Amido selon NF V 04-216 (essai en double) ;
- Point de congélation : Méthode au cryoscope à thermistor selon NF ISO 5764/FIL 108 (essai en simple).

B3.2- Résultats

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus :

	MG (g/l)	MG (g/l) (étendu)	MP (g/l)	MP (g/l) (étendu)	MP (g/l) (PLS)	FPD (m°C x -1)
n	74	74	67	67	67	79
Min	33,80	33,80	30,82	30,82	30,82	535
Max	56,00	56,00	38,74	38,74	38,74	560
Y	42,94	42,94	35,15	35,15	35,15	551
X	42,55	42,38	34,34	34,92	34,64	554
Sy	4,78	4,78	2,09	2,09	2,09	5,0
d	-0,39	-0,56	-0,81	-0,23	-0,51	2,6
Sd	0,40	0,42	0,39	0,33	0,33	4,0
Sy,x	0,38	0,41	0,27	0,32	0,29	3,6
Sy,x %	0,88	0,94	0,78	0,91	0,83	0,66
b	0,972	0,978	1,006	0,937	1,015	0,665
a	1,59	1,49	0,61	2,41	0,01	183

Tableau 5 : critères de justesse du FTS pour les paramètres MG, MP et FPD sur échantillons de lait de chèvre
n, min, max : nombre de résultats, valeur minimum et maximum ; *Y,X* : moyenne des résultats par méthode de référence et instrumentale ;
Sy : écart-type des résultats par méthode de référence ; *d, Sd* : moyenne et écart-type des écarts; *Sy,x* et *Sy,x%* : écart-type résiduel absolu et relatif ; *b, a* : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire.

Etendu : résultats obtenus après calibrage avec ETG « médian » et « haut » cumulés. *PLS* : résultats obtenus après calibrage PLS

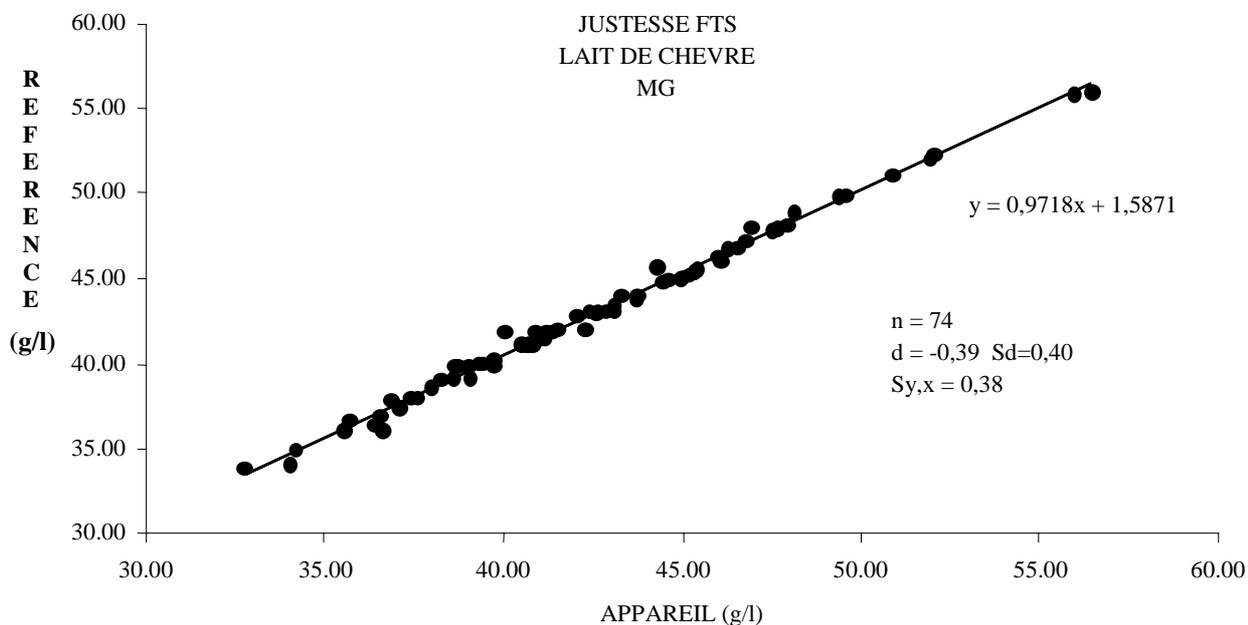


Figure 5 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le paramètre MG sur échantillons de lait de chèvre

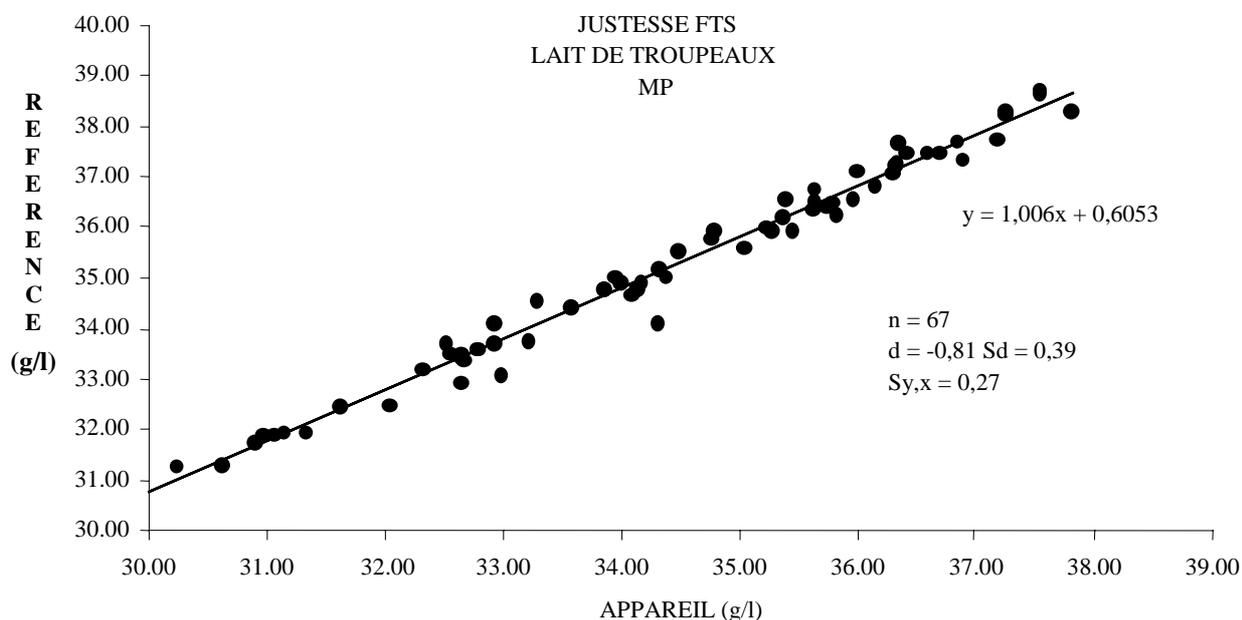


Figure 6 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le paramètre MP sur échantillons de lait de chèvre

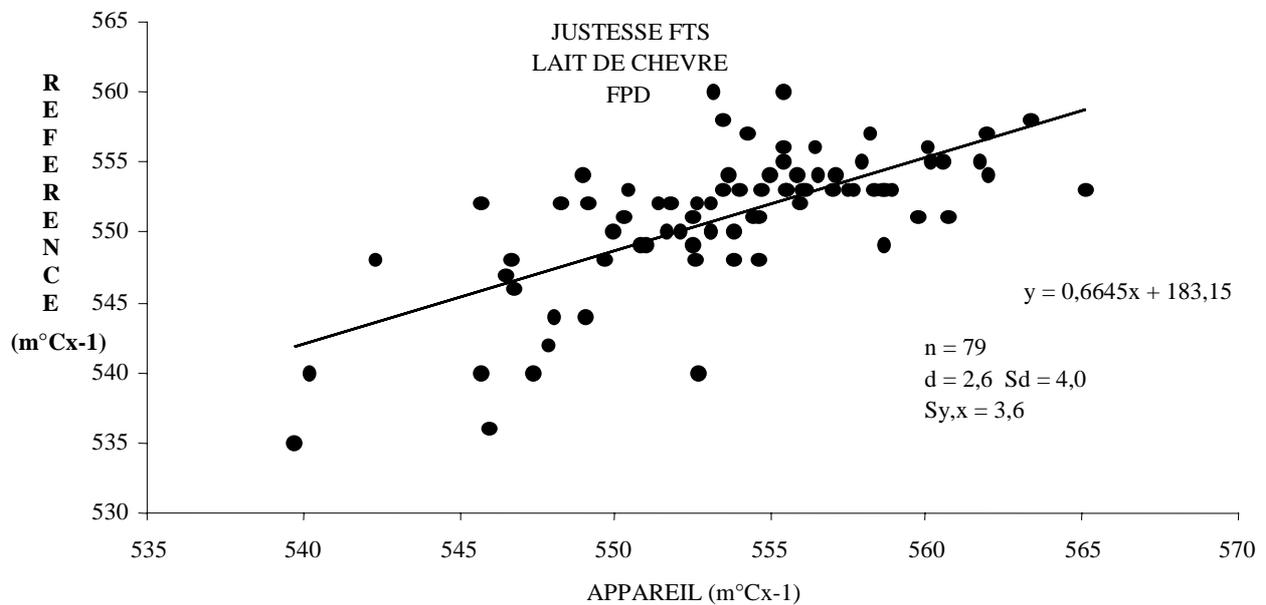


Figure 7 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le paramètre FPD sur échantillons de lait de chèvre

On remarque :

- Pour le paramètre matière grasse, la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à $-0,39$ et $0,40$ g/l. La pente de régression obtenue est significativement différente de 1 ($P = 1\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L'écart-type résiduel de régression est égal à $0,38$ g/l.
- Pour le paramètre matière protéique, la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à $-0,81$ et $0,39$ g/l. La pente de régression obtenue n'est pas significativement différente de 1 ($P = 5\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 5\%$). L'écart-type résiduel de régression est égal à $0,27$ g/l.
- Pour le paramètre FPD, la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à $2,6$ et $4,0$ ($m^{\circ}C \times -1$). La pente de régression obtenue est significativement différente de 1 ($P = 1\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L'écart-type résiduel de régression est égal à $3,6$ ($m^{\circ}C \times -1$).

On note également que les résultats MG et MP obtenus à partir des calibrages étendu ou PLS n'améliorent pas les écarts-types résiduels et les pentes.

B3.3.3- Conclusion

En l'absence de limites réglementaires ou normatives établies pour ce type de lait, on peut remarquer que les écarts-types obtenus sont inférieurs à la limite de justesse de la norme ISO 9622 / FIL 141 pour les laits de troupeaux de vache, soit $0,7$ g/L, et ce pour les deux critères de composition. Néanmoins, on peut également remarquer que la valeur de pente est statistiquement différente de 1,00 pour la matière grasse sur ce type de lait. La composition fine du lait de chèvre est vraisemblablement à mettre en rapport avec cette observation., il conviendra alors de procéder à un ajustement de pente spécifique si ceci est nécessaire.

Pour la détermination du FPD, même si l'écart de pente par rapport à 1,00 est important, l'ajustement ne permet pas d'améliorer nettement la prédiction des résultats ($S_{y,x}$ proche de S_d). Il sera néanmoins nécessaire de procéder à des ajustements de pente et d'ordonnée à l'origine sur des échantillons de lait spécifiques.

D'après le rapport d'évaluation de l'analyseur infra-rouge Bentley FTS™ lait de brebis et chèvre - X. QUERVEL et Ph. TROSSAT – Actilait / Cecalait – Mars 2010

Remerciements

Au LIAL MC d'Aurillac (15) pour la fourniture d'échantillons de lait de brebis

Au LILCO de Surgères (17) pour la fourniture d'échantillons de lait de chèvre