

EVALUATION DE L'ANALYSEUR INFRA-ROUGE MPA™

Le MPA™ est un spectrophotomètre proche infra-rouge TF fabriqué par la société Bruker Optik (Allemagne, groupe Bruker Corporation) et commercialisé en France par la société Bruker Optics. Il permet la détermination des paramètres de composition du lait et des produits laitiers liquides (rétentat, sérum, crème, boissons lactées...) et solides (poudre, fromage, beurre, yaourts...).

Sur le plan technique, il permet d'analyser :

- des échantillons liquides dans un compartiment échantillon avec un détecteur InGaAs refroidi thermo-électriquement (gamme 12800 – 4000 cm⁻¹) et,
- des échantillons solides, soit par transmission avec un détecteur Si à température ambiante (gamme 15500 – 9000 cm⁻¹), soit par réflexion avec un détecteur PbS (gamme 12800-3600 cm⁻¹). Des sondes fibres optiques peuvent aussi être installées. Le cœur de l'instrument est l'interféromètre à alignement permanent Rocksolid® (Brevet Bruker), qui est équipé de miroirs dorés coin de cube.

L'appareil est piloté par un PC au moyen du logiciel Opus. Ce logiciel permet le traitement du signal et la réalisation de calibrages PLS.



Les essais :

Les essais d'évaluation ont été menés au laboratoire de physico-chimie d'Actilait-Cecalait (analyses de référence et analyses instrumentales) de juillet à octobre 2010. Après avoir effectué des essais préliminaires de stabilité qui se sont montrés satisfaisants pour les paramètres matière grasse (MG), matière sèche (MS) et matière azotée totale (MAT) sur une série de 3 échantillons de lait homogénéisé entier, demi-écrémé et écrémé, les critères suivants ont été évalués :

- répétabilité et justesse sur du lait homogénéisé pour les paramètres MG, MS et MAT ;
- répétabilité et justesse sur du lactosérum pour les paramètres MG et MAT ;
- répétabilité et justesse sur du fromage pour les paramètres MG et MS ;
- essais complémentaires de répétabilité et justesse sur du fromage pour le paramètre MAT.

Les calibrages utilisés ont été développés par le fournisseur au moyen du logiciel OPUS.

Les paramètres de calcul sont en rapport avec la norme NF ISO 21543/FIL 201

A- LAIT HOMOGENEISE

A.1.- Echantillons

Les essais ont été réalisés à partir de 30 échantillons de lait homogénéisé. Les échantillons ont été réalisés par mélanges de lait entier, lait demi-écrémé et écrémé en provenance de GMS. Les échantillons ont été additionnés de bronopol à 0,02% final.

A.2- Procédure

La répétabilité et la justesse de l'appareil ont été évaluées sur l'ensemble des échantillons pour les paramètres MG, MS et MAT. Les déterminations infra-rouge ont été effectuées en doublant consécutivement chaque échantillon en utilisant les modèles « lait écrémé » et « lait entier » développés par le constructeur, optimisés par intégration de 9 échantillons spécifiques.

Les méthodes de référence utilisées pour l'évaluation de la justesse ont été les suivantes :

- Matière grasse : méthode par extraction Röse-Gottlieb selon NF EN ISO 1211 et NF EN ISO 7208 (essais en simple) ;
- Matière sèche : méthode par étuvage selon NF EN ISO 6731 (essais en simple) ;
- Azote : méthode Kjeldahl selon NF EN ISO 8968 (essais en simple), conversion MAT = AT x 6,38.

A.3- Résultats

Les tableaux et figures suivant récapitulent les résultats obtenus :

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
MG (g/kg) lait écrémé	7	1,45	4,85	3,09	1,27	0,04	1,22	0,10
MG (g/kg) lait entier	14	9,90	34,00	23,11	9,10	0,03	0,14	0,09
MS (g/kg)	21	8,86	12,21	10,59	1,14	0,01	0,14	0,04
MAT (g/kg)	21	33,80	37,60	34,79	0,84	0,05	0,15	0,15

Tableau 1 : critères de répétabilité du MPA pour les paramètres MG, MS et MAT sur échantillons de lait homogénéisé

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.

	n	min	max	Y	Sy	d	Sd	Sy,x	Sy,x %	b	a
MG (g/kg) lait écrémé	7	1,97	5,16	3,51	1,21	-0,42	0,08	0,054	1,75	0,952	0,57
MG (g/kg) lait entier	13	13,98	32,97	23,82	8,25	0,31	0,40	0,175	0,73	0,958	0,70
MS (g/100g)	20	9,33	12,21	10,66	1,10	0,02	0,04	0,041	0,38	0,996	0,02
MAT (g/kg)	20	33,99	35,24	34,63	0,46	0,02	0,17	0,132	0,38	0,806	6,69

Tableau 2 : critères de justesse du MPA pour les paramètres MG, MS et MAT sur échantillons de lait homogénéisé

n, *min*, *max* : nombre de résultats, valeur minimum et maximum ; *Y* : 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.

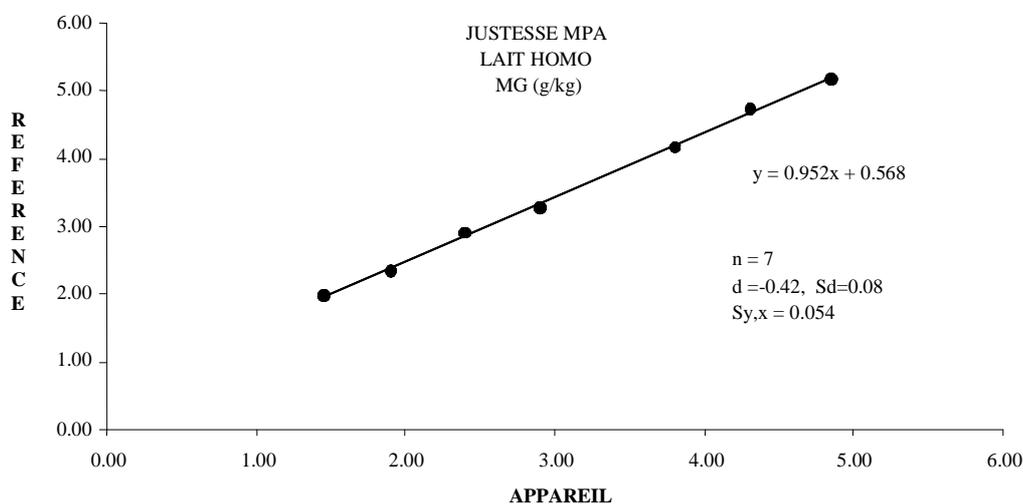


Figure 1 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MG sur échantillons de lait écrémé

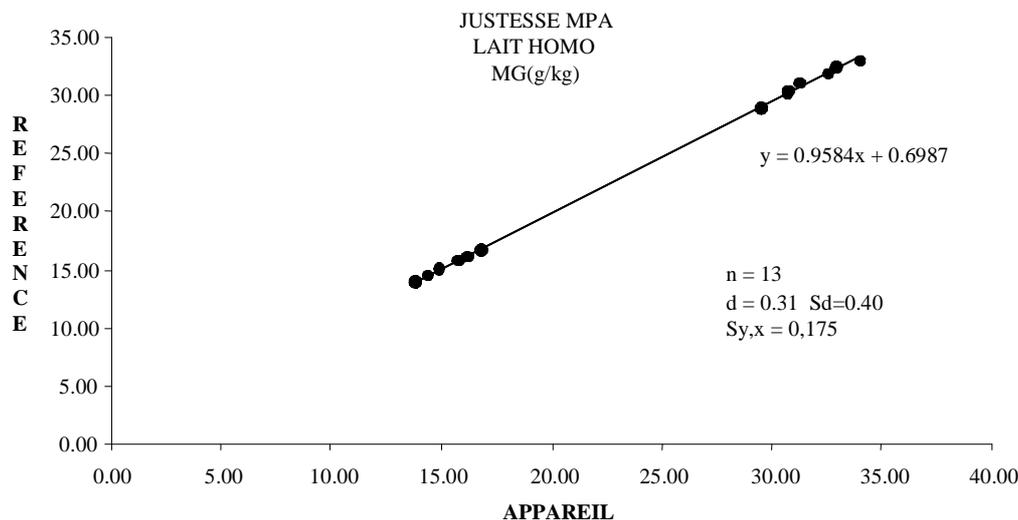


Figure 2 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MG sur échantillons de lait entier et demi-écrémé

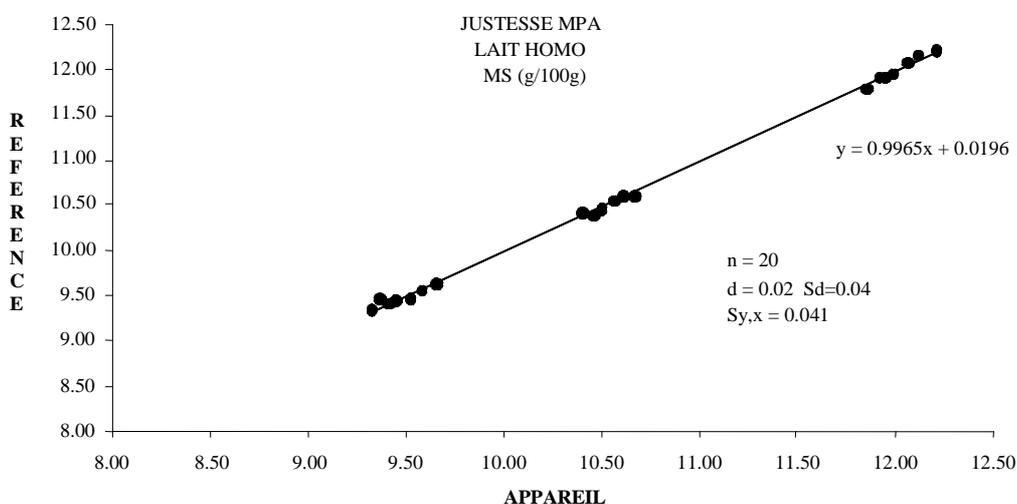


Figure 3 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MS sur échantillons de lait

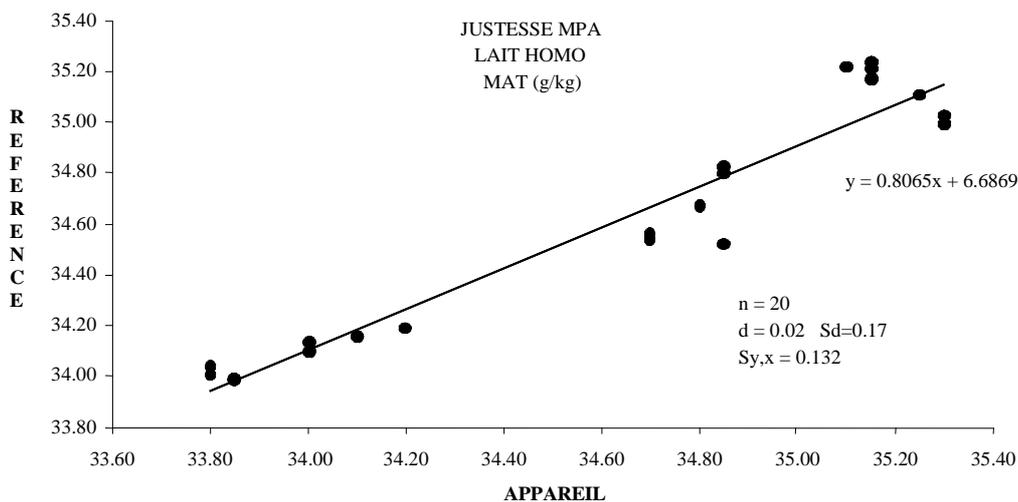


Figure 4 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MAT sur échantillons de lait

On peut remarquer que :

- pour le paramètre MG, les écarts-types résiduels relatifs varient entre 0,73% et 1,75% suivant le niveau de MG. La pente de régression est égale à 0,952 (significativement différente de 1,00, P = 5%) pour le lait écrémé et à 0,958 (significativement différente de 1,00, P = 1%) pour le lait semi-écrémé et entier.
- pour le paramètre MS, l'écart-type résiduel relatif est égal à 0,38 %. La pente de régression est égale à 0,996 (non significativement différente de 1,00, P = 5%).
- pour le paramètre MAT, l'écart-type résiduel relatif est égal à 0,38 %. La pente de régression est égale à 0,806 (significativement différente de 1,00, P = 1%).

A.4- Conclusion

En l'absence de critères normatifs, on peut remarquer que les écarts-types de répétabilité relatifs obtenus varient entre 0,14 et 1,22%. Les valeurs obtenues sont en accord avec la norme NF ISO 9622/FIL 141 relative aux performances des analyseurs en moyen infra-rouge qui fixe à 0,14 g/l la limite maximale de l'écart-type de répétabilité pour le lait entier non homogénéisé.

Les écarts types résiduels de régression observés permettent d'envisager des précisions d'estimation relatives ($\pm 2.Sy,x$ au risque 5%) égales à $\pm 3,5\%$ (lait écrémé) et $\pm 1,5\%$ (lait entier et demi-écrémé) pour la MG, $\pm 0,8\%$ pour la MS et la MAT.

B- LACTOSERUM

B.1- Echantillons

Les essais ont été réalisés à partir de 10 échantillons de lactosérum. Les échantillons ont été préparés à partir de mélanges de lactosérum d'égouttage filtrés de fromages à pâte molle et pressée en provenance d'un atelier de fabrication. Les échantillons ont été additionnés de bronopol à 0,02% final.

B.2- Procédure

La répétabilité et la justesse de l'appareil ont été évaluées sur l'ensemble des échantillons pour les paramètres MG et MAT. Les déterminations infra-rouge ont été effectués en doublant consécutivement chaque échantillon en utilisant le modèle « lactosérum » développé par le constructeur, optimisés par intégration de 3 échantillons spécifiques.

Les méthodes de référence utilisées pour l'évaluation de la justesse ont été les suivantes :

- Matière grasse : méthode par extraction de Röse-Gottlieb selon NF EN ISO 7208 (essais en simple) ;
- Azote : méthode Kjeldahl selon NF EN ISO 8968 (essais en simple), conversion MAT = AT x 6,38.

B.3- Résultats

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus :

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
MG (g/kg)	7	0,96	8,61	5,76	2,71	0,08	1,35	0,21
MAT (g/kg)	7	7,53	10,06	8,99	0,93	0,17	1,94	0,48

Tableau 3 : critères de répétabilité du MPA pour les paramètres MG et MAT sur échantillons de lactosérum
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.

	n	min	max	Y	Sy	d	Sd	Sy,x	Sy,x %	b	a
MG (g/kg)	7	0,69	9,32	5,90	3,05	-0,14	0,38	0,198	3,43	1,124	-0,57
MAT (g/kg)	7	7,52	10,08	8,95	0,92	0,04	0,08	0,086	0,96	0,989	0,06

Tableau 4 : critères de justesse du MPA pour les paramètres MG et MAT sur échantillons de lactosérum
n, *min*, *max* : nombre de résultats, valeur minimum et maximum ; *Y* : 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.

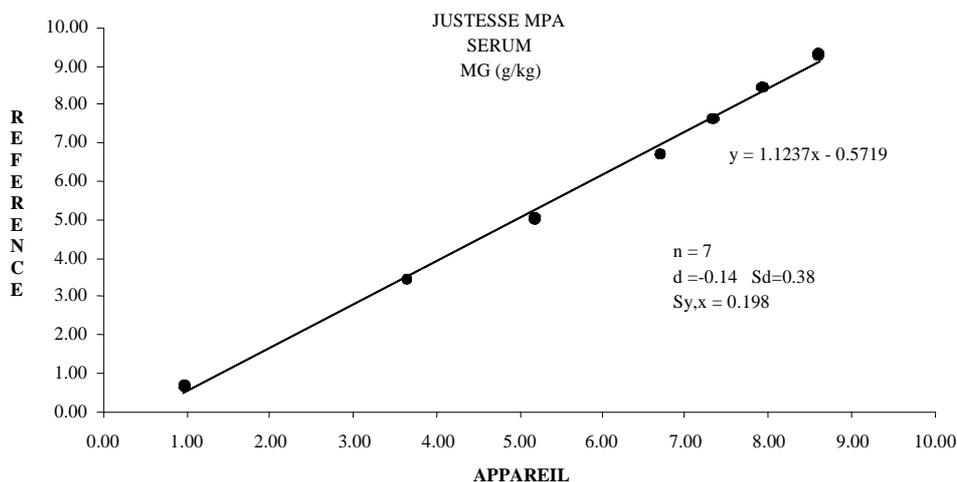


Figure 5 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MG sur échantillons de lactosérum

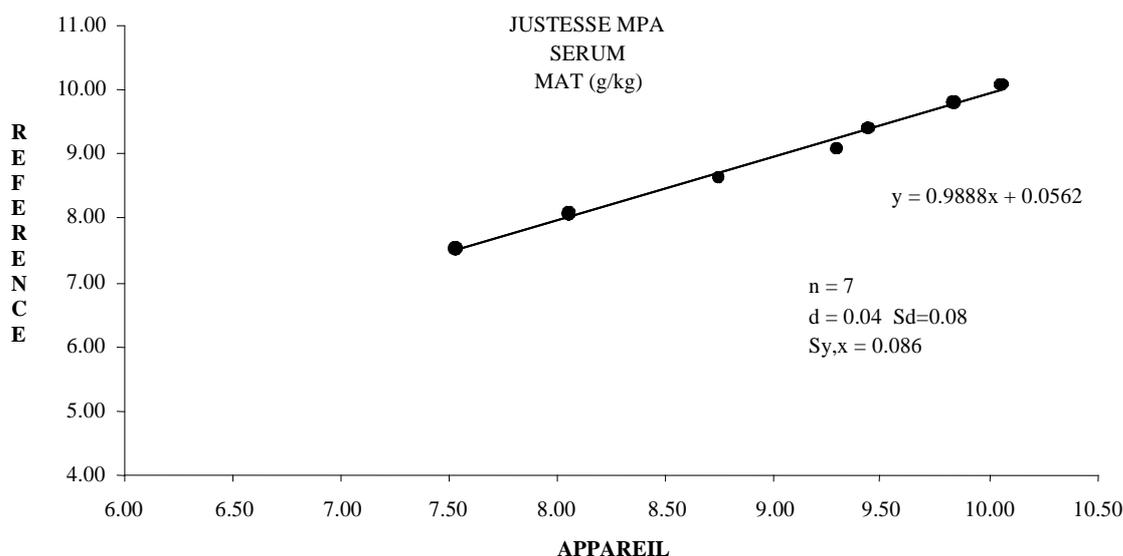


Figure 6 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MAT sur échantillons de lactosérum

On peut remarquer que pour le paramètre MG, l'écart-type résiduel relatif est égal à 3,43% et la pente de régression est égale à 1,124 (significativement différente de 1.00, P = 1%). En ce qui concerne le paramètre MAT, l'écart-type résiduel relatif est égal à 0,96 % et la pente est égale à 0,989, (non significativement différente de 1.00, P = 5%).

B.4- Conclusion

En l'absence de critères normatifs, on peut remarquer que les écarts-types de répétabilité relatifs obtenus sont égaux à 1,35% pour la MG et 1,94% pour la MAT.

Les écarts types résiduels de régression observés permettent d'envisager des précisions d'estimation relatives ($\pm 2.Sy,x$ au risque 5%) $\pm 6,9\%$ pour la MG, et $\pm 1,9\%$ pour la MAT.

C- FROMAGE

C.1- Echantillons

Les essais ont été réalisés à partir de 40 échantillons de fromages commercialisés en GMS, soit 20 fromages à pâte molle et 20 fromages à pâte pressée. Les échantillons ont été analysés après écrouissage et malaxage ou broyage selon le type de fromage.

C.2- Procédure

La répétabilité et la justesse de l'appareil ont été évaluées sur l'ensemble des échantillons pour les paramètres MS et MG. Les déterminations infra-rouge ont été effectuées en doublant consécutivement chaque échantillon en utilisant les modèles « fromage à pâte molle » et « fromage à pâte pressée » développés par le constructeur, optimisés par intégration de 12 échantillons spécifiques. Les mesures ont été réalisées en transmission au travers de boîtes de pétri en polystyrène.

Les méthodes de référence utilisées pour l'évaluation de la justesse ont été les suivantes :

- Matière sèche : méthode étuvage selon NF EN ISO 5534 (essais en simple) ;
- Matière grasse : méthode par extraction SBR selon NF EN ISO 1735 (essais en simple).

C.3- Résultats

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus :

	n	Min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
MS (g/100g) pâte molle	14	36,84	53,30	47,24	4,16	0,17	0,35	0,46
MS (g/100g) pâte pressée	14	52,73	69,63	61,61	5,16	0,13	0,21	0,36
MG (g/100g) pâte molle	14	11,37	30,29	25,68	4,67	0,07	0,28	0,20
MG (g/100g) pâte pressée	14	26,45	34,81	30,67	2,75	0,11	0,35	0,30

Tableau 5 : critères de répétabilité du MPA pour les paramètres MG et MS sur échantillons de fromage

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.

	n	min	max	Y	Sy	D	Sd	Sy,x	Sy,x %	RMSE	RMSEP %	b	a
MS (g/100g) Pâte molle	14	35,96	53,61	46,73	4,38	0,51	0,59	0,579	1,23	0,761	1,63	1,046	-2,69
MS (g/100g) Pâte pressée	14	52,57	69,52	61,05	5,30	0,56	0,42	0,414	0,67	0,692	1,13	1,024	-2,02
MG (g/100g) Pâte molle	13	11,05	29,51	25,05	4,78	0,58	0,28	0,282	1,10	0,644	2,57	0,983	-0,14
MG (g/100g) Pâte pressée	14	25,98	36,28	30,67	3,48	0,00	0,84	0,474	1,55	0,809	2,64	1,256	-7,86

Tableau 6 : critères de justesse du MPA pour les paramètres MS et MG sur échantillons de fromage

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 ; *RMSEP* et *RMSEP %* : erreur quadratique moyenne de prédiction absolue et relative

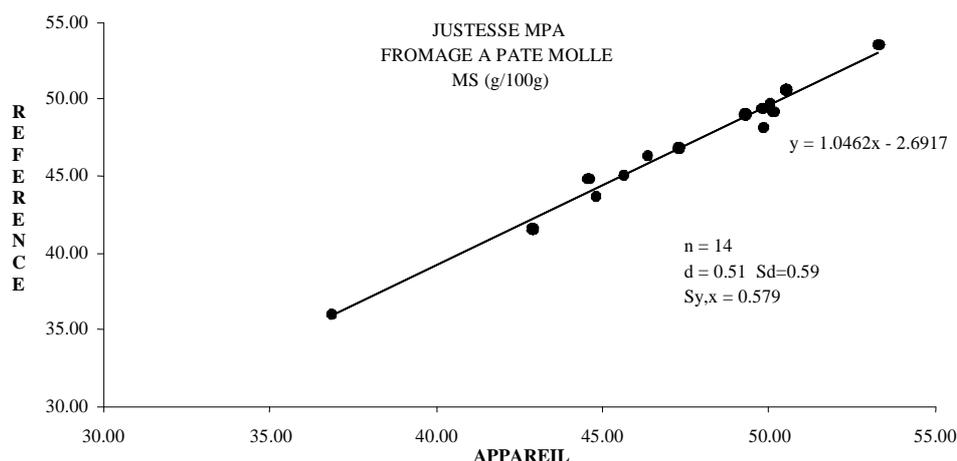


Figure 7 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MS sur fromage à pâte molle

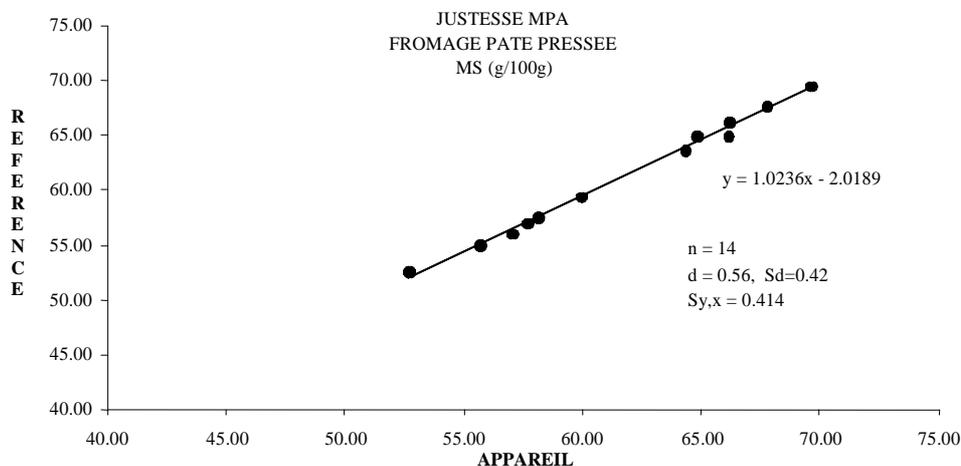


Figure 8 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MS sur fromage à pâte pressée

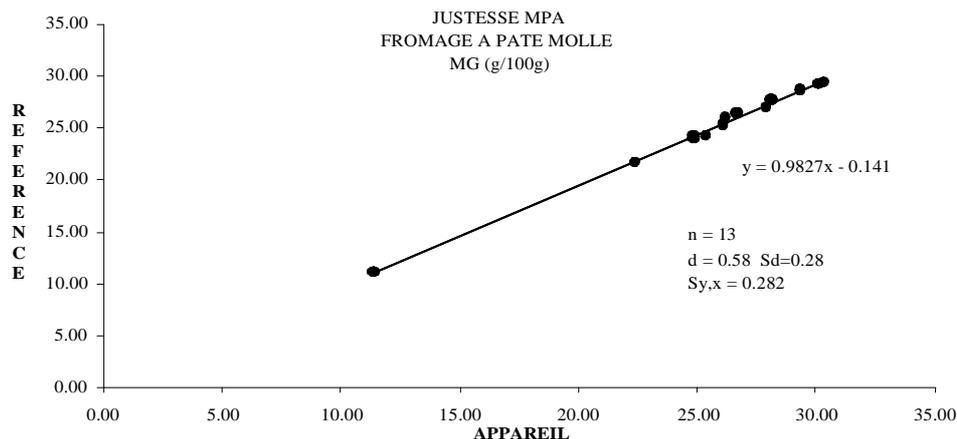


Figure 9 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MG sur fromage à pâte molle

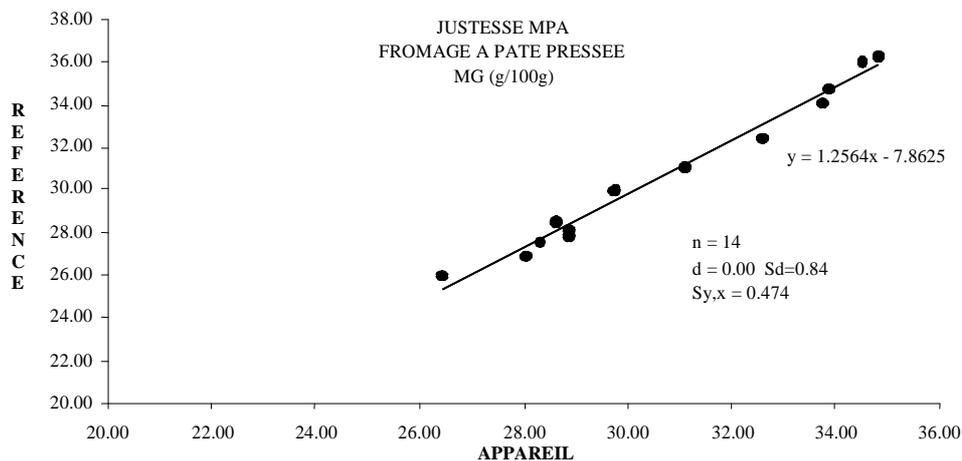


Figure 10: Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MG sur fromage à pâte pressée

On peut remarquer que :

- ◆ pour le paramètre MS,
 - fromages à pâte molle : - l'écart-type résiduel relatif est égal à 1,23% ;
 - la pente est égale à 1,046, non significativement différente de 1.00, P = 5% ;
 - les erreurs relatives de prédiction sont égales à 1,63%.
 - fromages à pâte pressée : - l'écart-type résiduel relatif est égal à 0,67% ;
 - la pente est égale à 1,024, non significativement différente de 1.00, P = 5% ;
 - les erreurs relatives de prédiction sont égales à 2,57%.
- ◆ pour le paramètre MG,
 - fromages à pâte molle : - l'écart-type résiduel relatif est égal à 1,10% ;
 - la pente est égale à 0,983, non significativement différente de 1.00, P = 5% ;
 - les erreurs relatives de prédiction sont égales à 1,63%.
 - fromages à pâte pressée : - l'écart-type résiduel relatif est égal à 1,55% ;
 - la pente est égale à 1,256, non significativement différente de 1.00, P = 5% ;
 - les erreurs relatives de prédiction sont égales à 2,64%.

C.4- Conclusion

En l'absence de critères normatifs, on peut remarquer que les écarts-types de répétabilité relatifs obtenus varient entre 0,28 et 0,35% pour les fromages à pâte molle et entre 0,21 et 0,35% pour les fromages à pâte pressée. Les valeurs observées permettent d'envisager des précisions d'estimation relatives ($\pm 2 \cdot \text{RMSEP} \%$ au risque 5%) de $\pm 2,7\%$ pour les fromages à pâte molle et $\pm 2,3\%$ pour les fromages à pâte pressée, concernant la MS, et de $\pm 3,1\%$ pour les fromages à pâte molle et $\pm 3,3\%$ pour les fromages à pâte pressée en ce qui concerne la MG.

C.5- Essais complémentaires

Des essais complémentaires ont été réalisés sur les échantillons précédents en vue de prédire la MAT. La répétabilité et la justesse de l'appareil ont été évaluées sur l'ensemble des échantillons. Les dosages infra-rouge ont été effectués en doublant consécutivement chaque échantillon. Les valeurs instrumentales sont issues des modèles constructeur « fromage à pâte molle » et « fromage à pâte pressée » construits par intégration de 12 échantillons spécifiques. Les mesures ont été réalisées en transmission au travers de boîtes de pétri en polystyrène. La méthode de référence utilisée était l'azote kjeldahl selon NF EN ISO 8968 (essai en simple) avec conversion par le calcul $\text{MAT} = \text{AT} \times 6,38$.

Les tableaux et figures suivants présentent les résultats obtenus :

	n	Min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
MAT (g/100g) pâte molle	14	14,09	23,07	19,31	2,37	0,15	0,76	0,41
MAT (g/100g) pâte pressée	14	20,35	30,26	25,76	2,87	0,29	1,13	0,80

Tableau 7 : critères de répétabilité du MPA pour les paramètre MAT sur échantillons de fromage

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.

	n	min	max	Y	Sy	D	Sd	Sy,x	Sy,x %	RMSE	RMSEP %	b	a
MAT (g/100g) Pâte molle	14	13,61	23,44	19,19	2,61	0,12	0,75	0,767	3,97	0,730	3,81	1,054	-1,16
MAT (g/100g) Pâte pressée	12	21,26	30,25	25,76	2,57	-0,07	0,73	0,622	2,42	0,707	2,74	0,853	3,86

Tableau 8 : critères de justesse du MPA pour le paramètre MAT sur échantillons de fromage

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 ; *RMSEP* et *RMSEP %* : erreur quadratique moyenne de prédiction absolue et relative.

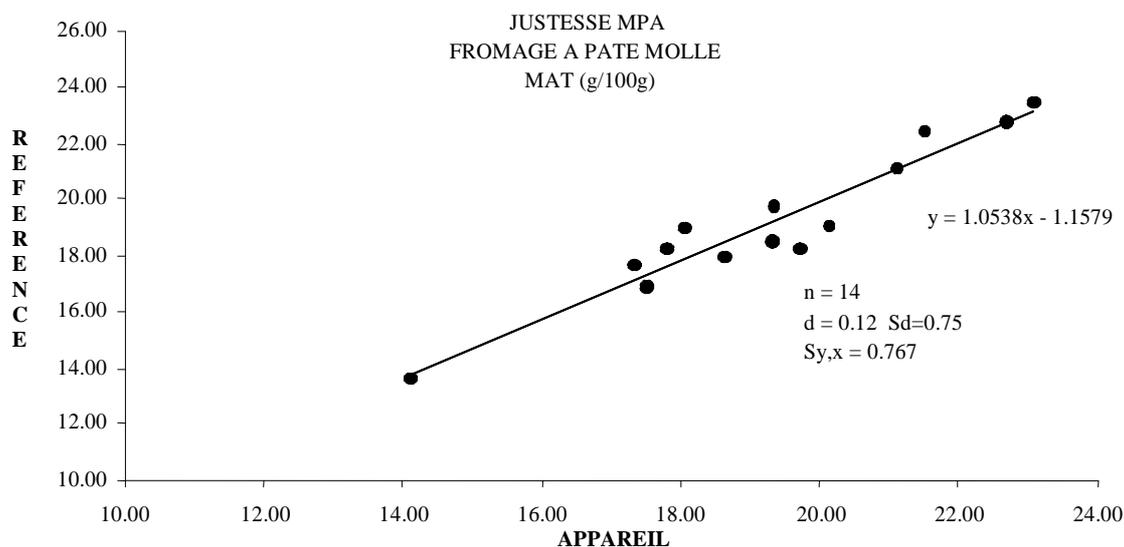


Figure 11 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MAT sur échantillons de fromage à pâte molle

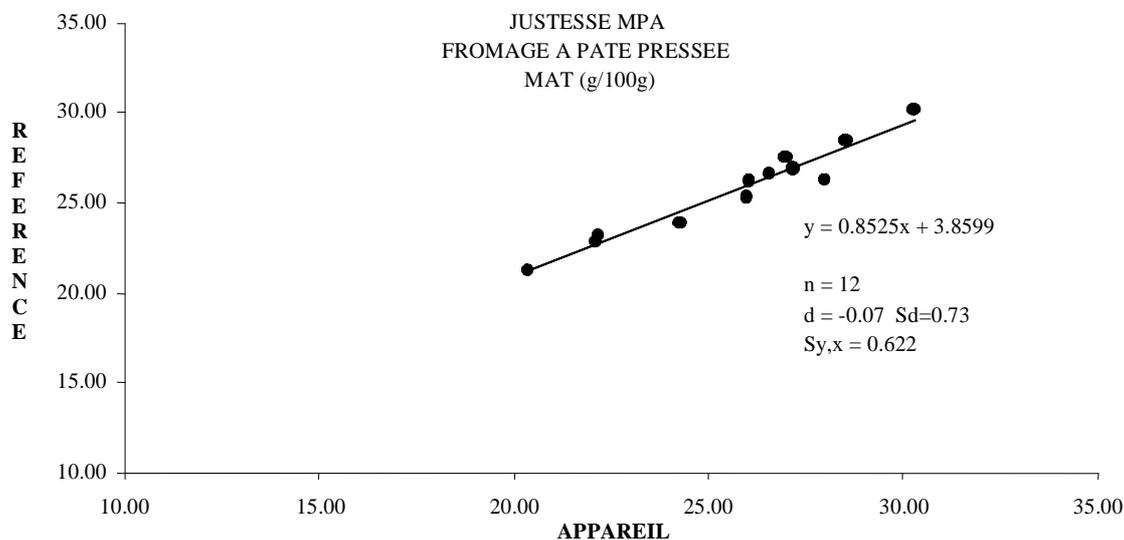


Figure 12 : Relation entre les résultats MPA et référence pour le paramètre MAT sur échantillons de fromage à pâte pressée

On peut remarquer que :

- ◆ pour les fromages à pâtes molles :
 - l'écart-type de répétabilité relatif obtenu est égal à 0,76% ;
 - l'écart-type résiduel relatif de régression est égal à 3,97% ;
 - la pente est égale à 1,053 ;
 - les erreurs relatives de prédiction sont égales à 3,81%.
- ◆ pour les fromages à pâtes pressées :
 - l'écart-type de répétabilité relatif obtenu est égal à 1,13% ;
 - l'écart-type résiduel relatif de régression est égal à 2,42% ;
 - la pente est égale à 0,852 ;
 - les erreurs relatives de prédiction sont égales à 2,74%.

Même en l'absence de critères normatifs, ces performances issues d'un modèle construit à partir de quelques échantillons, sont perfectibles. Elles permettent cependant d'augurer la mise en place future d'un calibrage constructeur satisfaisant.

CONCLUSION GENERALE

Les performances de répétabilité du MPA sur les produits liquides testés (lait homogénéisé et lactosérum) sont en accord avec les prescriptions de la norme ISO 9622 dédiée aux analyseurs moyen infra rouge (pour les paramètres matière grasse et matière azotée sur le lait cru). En ce qui concerne la justesse, les performances de l'instrument sont variables selon les matrices et les paramètres et il conviendra de les étudier au regard des objectifs analytiques souhaités.

De manière générale pour l'évaluation sur le fromage, les résultats ne peuvent pas être interprétés précisément en raison de l'absence de critères normatifs. Cependant, l'évaluation ayant été réalisée à partir de prédictions provenant de modèles généraux « constructeurs » sur des produits divers, on peut raisonnablement penser que les valeurs de répétabilité et de justesse observées constituent des maximas. Les performances sur des produits spécifiques à partir de modèles dédiés devraient être meilleures.

Remerciements à l'ENILBIO de Poligny(39) pour la fourniture de lactosérum

D'après le rapport d'évaluation de l'analyseur infra-rouge MPA - X. QUERVEL et Ph. TROSSAT – Mars 2011