

EVALUATION : LE MILKOSCAN 4000

L'analyseur moyen Infra-rouge Milkoscan 4000 de la Société Foss Electric (Danemark) permet la détermination des teneurs en matière grasse, protéines, lactose, urée et acide citrique et d'un équivalent point de congélation dans le lait. Il propose en outre deux types de calculs de calibration, une régression multilinéaire classique pour la matière grasse, les protéines et le lactose, une régression des moindres carrés partiels (PLS) pour les autres critères, mais pouvant s'appliquer aussi aux trois premiers critères. Ses caractéristiques instrumentales et analytiques ont été évaluées par CECALAIT. Les caractéristiques instrumentales de base : stabilité et traçage apparaissent très satisfaisantes. Dans l'ensemble des résultats obtenus, nous ne nous intéresserons ici qu'à ceux qui concernent la détermination des taux de matière grasse et de protéines. La linéarité de l'appareil est correcte pour les plages de taux usuels et peut être ajustée si nécessaire. Les valeurs de répétabilité et de justesse sont conformes aux exigences réglementaires et normatives. De façon plus fine, la précision la meilleure pour la matière grasse s'observe avec le filtre B, puis avec un calibrage PLS de Foss Electric, ajusté aux laits régionaux. Les résultats obtenus avec le filtre A apparaissent sensiblement en retrait. Pour la teneur en protéines, les deux modes de calibrage, MLR et PLS, donnent un degré de précision quasi équivalent.

Le Milkoscan 4000 (MS 4000) est un appareil automatique d'analyse du lait par spectrométrie moyen infra-rouge (MIR), fabriqué et commercialisé par la société FOSS ELECTRIC. Il permet de mesurer les concentrations des principaux composants du lait et permet en outre le dosage de paramètres annexes tels que la teneur en urée, en acide citrique, un équivalent du point de congélation et un index d'homogénéisation. Il a été évalué par CECALAIT entre début juin et fin septembre 1995, à Poligny.

DESCRIPTION

L'appareil dispose d'un système infrarouge monofaisceau comprenant une roue filtre, composée de 11 filtres et un système de mesure de la conductivité du lait, utilisé pour la détermination de l'équivalent point de congélation.

L'appareil est entièrement piloté par logiciel sous environnement Windows et sa cadence analytique varie de 200 à 450 échantillons par heure suivant les modèles. Il dispose de deux types de calculs de calibrations pour déterminer les valeurs des paramètres recherchés, à partir du signal primaire :

- ♦ la régression linéaire multiple (MLR) pour la matière grasse, les protéines et le lactose,
- ♦ la régression des moindres carrés partiels (PLS) qui s'applique à l'urée, à l'acide citrique, à l'équivalent point de congélation et à l'index d'homogénéisation. Ce mode de calcul peut toutefois être utilisé également pour la matière grasse, les protéines et le lactose.

LES ESSAIS

Ils ont porté sur les points suivants :

- ♦ évaluation de la stabilité de l'appareil,
- ♦ évaluation de la contamination entre échantillons,
- ♦ évaluation de la linéarité,
- ♦ évaluation de la répétabilité,
- ♦ évaluation de la justesse.

Les critères d'appréciation de ces paramètres sont issus soit de la norme FIL 141A:1990 « guide pour l'utilisation des appareils de

dosage par absorption dans le moyen infrarouge », qui était alors en vigueur, soit de la « norme d'utilisation des appareils infrarouge dans le cadre du paiement du lait en France ».

Nous ne présenterons ici dans un premier temps que les résultats concernant les paramètres relevant du paiement du lait, à savoir la matière grasse et les protéines.

❶ EVALUATION DE LA STABILITE DE L'APPAREIL

Elle a été réalisée par analyse en mode automatique de 3 laits en double, toutes les 20mn, au cours d'une demi-journée de travail dans les conditions réelles d'un laboratoire interprofessionnel.

Les résultats montrent que les valeurs moyennes journalières d'écart-type de reproductibilité observées sont conformes à celles déduites de la norme FIL 141A:1990.

❷ EVALUATION DE LA CONTAMINATION ENTRE ECHANTILLONS

Ce paramètre a été évalué en mode d'analyse automatique, par le passage d'un même lait individuel de vache et d'eau distillée, selon la séquence « lait - lait - eau - eau », répétée 20 fois. La mesure a porté sur les critères habituels : matière grasse par filtre A et B, protéines et lactose. Le taux de contamination a été estimé par la formule :

$$T_c = [(S(\text{eau}1) - S(\text{eau}2)) / (S(\text{lait}2) - S(\text{eau}2))] \times 100$$

Dans ces conditions, le système MS 4000 laisse apparaître des contaminations entre échantillons de l'ordre de 0,4% à 0,7%. Ces valeurs restent très inférieures à la limite d'acceptabilité de 1% établie dans le cadre du paiement du lait et du contrôle laitier.

❸ EVALUATION DE LA LINEARITE

Ce paramètre a été testé pour chacun des canaux analytiques à l'aide de gammes de 10 laits aux teneurs variant de :

- ♦ 10 à 100 g/kg de matière grasse, obtenues par mélange proportionnel (poids/volume) à partir de crème et de lait écrémé;

- ♦ 5 à 50 g/kg de protéines, obtenues par mélange proportionnel (poids/volume) d'une solution de caséinate de sodium et d'eau.

Ces gammes ont été analysées sur le MS 4000 en mode manuel, sans agitateur et en données brutes, non corrigées des interactions entre composants. Les analyses ont été effectuées en double dans l'ordre croissant, puis décroissant des différents taux.

Les résultats montrent que l'ajustement de la linéarité proposé par le constructeur convient pour les laits de vache de teneurs classiques puisqu'on observe une plage linéaire de l'appareil entre 5 et 50 g/kg de protéines et entre 20 et 50g/kg de matière grasse, aussi bien sur le filtre A que le filtre B.

Cependant, pour l'analyse des laits à taux élevés : contrôle laitier, fin de lactation, laits de vaches jersiaises ou de brebis, qui se situent en dehors de cette plage, il peut apparaître souhaitable d'optimiser l'ajustement de la linéarité sur une plage plus étendue. Le logiciel de traitement du signal de l'appareil autorise cette modification (polynôme d'ordre 2).

	CALIBRAGE MLR 214 échantillons			CALIBRAGE PLS 214 échantillons	
	MATIERE GRASSE FILTRE A (g/kg)	MATIERE GRASSE FILTRE B (g/kg)	PROTEINES (g/kg)	MATIERE GRASSE (g/kg)	PROTEINES (g/kg)
\bar{X}	38,060	38,123	32,017	36,230	31,323
Sx	7,0545	7,0971	2,9091	6,5378	3,0220
Sr	0,0916	0,0926	0,0855	0,0738	0,0761
Sr %	0,24	0,24	0,27	0,20	0,24
r	0,254	0,257	0,237	0,204	0,211

TABLEAU 1

avec \bar{X} : moyenne
Sr % : Sr en pourcentage
Sx : écart-type de série
r : estimation de la répétabilité
Sr : écart-type de répétabilité

Ce tableau permet de conclure que, pour la matière grasse, comme pour les protéines, et quel que soit le calibrage utilisé, le Milkoscan 4000 offre des valeurs de répétabilité conforme aux prescriptions de la norme FIL 141A:1990 :

$$Sr = 0,14 \text{ g/kg et } r = 0,4 \text{ g/kg}$$

④ EVALUATION DE LA JUSTESSE

La justesse de l'appareil a été évaluée sur la base des valeurs des moyennes, \bar{d} , et des écarts-types des écarts à la référence, Sd :

- ♦ d'une part au moyen de 150 laits individuels de vache, provenant de 8 élevages du Jura et conservés avec du bronopol à 0,02%, pour l'étude de la conformité pour le contrôle laitier,

④ EVALUATION DE LA REPETABILITE

La répétabilité du MS 4000 a été testée en mode d'analyse automatique, à partir de 150 laits individuels et de 64 laits de troupeaux conservés avec du bronopol à 0,02%. Cet ensemble couvrait une plage de taux allant de 21 à 62 g/kg de matière grasse et de 26 à 44 g/kg de protéines.

L'analyse de chaque série d'environ 30 échantillons a été doublée, après contrôle de la stabilité de la réponse de l'appareil par analyse d'un lait témoin entre les répétitions de séries.

La répétabilité a été évaluée selon les différentes possibilités de calibration de l'appareil, donc en MLR (avec filtre A ou B pour la matière grasse) et en PLS.

Le tableau 1 regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

- ♦ d'autre part au moyen de 64 laits de troupeaux provenant de la Franche-Comté, également additionnés de bronopol, pour l'étude de la conformité pour le paiement du lait.

Les méthodes de référence utilisées sont les méthodes officielles de paiement du lait, donc :

- ♦ la méthode Gerber pour la matière grasse, avec analyses en simple, mais confirmation en cas de résidu trop important,
- ♦ la méthode au Noir Amido pour les protéines, avec analyses en double

➤ CALIBRAGE DE L'APPAREIL

L'évaluation de la justesse a porté sur les valeurs obtenues selon un calibrage MLR et selon un calibrage PLS.

Le calibrage MLR a été réalisé, au moyen d'une gamme de 13 échantillons de laits reconstitués en réseau orthogonal de TB TP selon la technique décrite par O. LERAY en 1989.

Pour le calibrage PLS, les équations de calibrage, avec des coefficients affectés aux 11 filtres suivant des combinaisons propres à la prédiction de chaque critère ont été établies par la société Foss Electric au Danemark. Les équations de calibrage

finales ont été ajustées par régression linéaire simple à l'aide d'une gamme de 13 laits reconstitués. On a ainsi obtenu des valeurs dites de **calibrage PLS ajusté** plus représentatives des laits de la région.

Les tableaux 2 et 3 permettent d'évaluer la justesse pour la matière grasse, puis pour les protéines.

Légendes des tableaux

\bar{X} : moyenne appareil

S_y : écart de série

$\bar{d} = \bar{X} - \bar{Y}$: moyenne des écarts appareil-référence

n : nombre d'échantillons

\bar{Y} : moyenne référence

Sd : écart-type des écarts

$S_{y,x}$: écart-type résiduel de régression

* : significatif au seuil de 5%

NS : non significatif

NB : Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus après élimination des données « anormales », au sens où elles contribuent individuellement de manière trop importante à l'erreur résiduelle.

TABLEAU 2 : justesse du MS 4000 pour la teneur en matière grasse

critères analytiques	LAITS INDIVIDUELS			LAITS DE TROUPEAUX		
	MG FILTRE A MLR	MG FILTRE B MLR	MG PLS ajusté	MG FILTRE A MLR	MG FILTRE B MLR	MG PLS ajusté
\bar{Y}	39,758 (39,584)	39,758 (39,607)	39,758	35,740	35,740	35,740
\bar{X}	39,350 (39,241)	39,339 (39,200)	39,179	35,100	35,339	35,212
S_y	8,01919 (8,0619)	8,01919 (7,9039)	8,0919	1,7014	1,7014	1,7014
$\bar{d} = \bar{X} - \bar{Y}$	- 0,409 (- 0,342)	- 0,420 (- 0,407)	- 0,380	- 0,641	- 0,401	- 0,528
Sd	0,9487 (0,8303)	0,4746 (0,4509)	0,6871	0,3842	0,2820	0,3382
$S_{y,x}$	0,9518 (0,8327)	0,4749 (0,4472)	0,6823	0,3752	0,2838	0,3409
n	150 (147)	150 (149)	150	64	64	64

Le tableau 2 montre que pour le critère matière grasse, les biais moyens sont proches, pour tous les calibrages et tous les types de laits : de - 0,38 à 0,64g/kg. Ces valeurs de biais sortent légèrement de la tolérance de $\pm 0,15$ g/kg pour le critère matière grasse. Toutefois, le décalage de près d'un mois entre la préparation de la gamme d'étalonnage et le prélèvement des laits de troupeaux est une explication plausible à ces écarts, lesquels restent dès lors dans des limites admissibles.

Du point de vue de la précision (écarts types des écarts), les meilleurs résultats sont obtenus avec le filtre B, puis avec la calibration PLS ajustée. Le filtre A est sensiblement moins précis, tout en restant conforme aux normes. Rappelons qu'il s'agit là d'une caractéristique de la méthode et non pas d'une constatation propre à l'appareil.

TABLEAU 3 : justesse du MS 4000 pour la teneur en protéines

critères analytiques	LAITS INDIVIDUELS		LAITS DE TROUPEAUX	
	PROTEINES MLR	PROTEINES PLS ajusté	PROTEINES MLR	PROTEINES PLS ajusté
\bar{Y}	32,267 (32,264)	32,267	31,352	31,532
\bar{X}	32,241 (32,238)	32,213	31,570	31,464
Sy	3,5421 (3,5510)	3,5421	1,4019	1,4019
$\bar{d} = \bar{X} - \bar{Y}$	- 0,027 (- 0,026)	- 0,054	+ 0,038	- 0,068
Sd	0,4203 (0,4013)	0,4470	0,1335	0,2313
Sy,x	0,3777 (0,3595)	0,4457	0,1320	0,1946
n	150 (148)	150	64	64

Le tableau 3 montre que pour les protéines, les biais moyens sont systématiquement voisins de 0 pour tous les types de laits et tous les types de calibrage.

Du point de vue de la précision, les deux calibrages sont quasi équivalents, avec d'excellents écarts-types des écarts, de l'ordre de 0,4 - 0,45 g/kg sur laits individuels et de 0,13 - 0,23 g/kg sur laits de troupeaux.

➤ **En conclusion**, l'appareil Milkoscan 4000 est conforme aux exigences de la norme FIL 141A:1990 qui fixe les valeurs d'écarts types résiduels de régression à 1,0 g/kg pour les laits individuels et à 0,7 g/kg pour les laits de troupeaux. Les biais moyens sont de même conformes pour les protéines et pour la matière grasse.

📍 CONCLUSION GENERALE

L'appareil MS 4000 présente des caractéristiques de précision de très bon niveau et en tous points conformes aux besoins des laboratoires d'analyse de laits en grande série. A la conformité aux exigences normatives et réglementaires s'ajoute une convivialité et une facilité d'utilisation -conduite et contrôle- qui sont autant d'atouts supplémentaires pour assurer à l'utilisateur de résultats une qualité analytique régulière.

(par O. Leray et Ph. Trossat)

