

Nguyen, H.N.<sup>(1)</sup>; Dardenne, P.<sup>(1)</sup>; Fernández Pierna, J.A.<sup>(1)</sup>; Niemöller, A.<sup>(2)</sup> et Dehareng, F.<sup>(1)</sup>

(1) Centre wallon de Recherches agronomiques (CRA-W), Département Valorisation des Productions, 24 Chaussée de Namur, 5030 Gembloux (Belgique)

(2) Bruker Optics GmbH, NIR & Process Technology, Rudolf-Plank-Str. 27, 76275 Ettlingen (Allemagne)



## 1. Objectif

Evaluation des performances de la spectroscopie proche infrarouge (NIR), associée à la chimiométrie, pour la prédiction de la composition en minéraux (Ca, Na, P, Mg et K) du lait de vache.

## 2. Matériel et méthodes

### Équipement infrarouge et échantillonnage

- Acquisition des spectres par un spectromètre NIR à transformée de Fourier (FT-NIR MPA™, 780-2500 nm; Bruker Optics), équipé d'une cellule à flux (Hellma® 170-QS, trajet optique 1 mm, mode transmission).
- 583 échantillons de lait cru de vaches individuelles ont été collectés entre Août 2008 et Juin 2009, dans des fermes choisies en fonction de la variabilité des rations et races utilisées.
- A l'aide d'une analyse en composantes principales (ACP : distance de Mahalanobis standardisée  $\geq 0,6$ ), 59 laits ont été sélectionnés sur l'ensemble des spectres.

### Valeurs de référence

Les 59 laits retenus ont ensuite été analysés par ICP-AES (Spectrométrie d'Emission Atomique-Source Plasma à Couplage Inductif) pour les sels minéraux majeurs du lait : Ca, Na, P, Mg et K (Murcia et al., 1999).

### Equations de calibration

- Recours à la méthode de régression PLS (Partial Least Squares) pour établir les équations de prédiction sur base des valeurs fournies par ICP-AES.
- Prétraitement des spectres : dérivée première (Savitsky-Golay) et normalisation (SNV). Une validation croisée (CV) a été appliquée pour vérifier la performance de l'équation construite.
- Le critère « rapport performance/déviations (RPD) » permet d'évaluer l'efficacité d'un calibrage. En spectrométrie infrarouge, une valeur de RPD supérieure à 2,4 indique la possibilité d'employer le modèle de prédiction en analyses de routine (Williams, 2007).

## 3. Résultats principaux

- La variabilité des mesures pour chaque minéral analysé par ICP-AES ainsi que les résultats statistiques des étalonnages sont présentés au Tableau 1.
- Les résultats statistiques affichent des coefficients de détermination de la « validation croisée » ( $R^2_{CV}$ ) de 0,74 pour le Ca (RPD=2,0); de 0,30 (RPD=1,2) pour le Na; de 0,12 (RPD=1,1) pour le P; de 0,28 (RPD=1,2) pour le Mg et de 0,37 (RPD=1,3) pour le K.

Tableau 1 : Résultats statistiques des étalonnages FT-NIR de la composition en minéraux du lait (mg/kg de lait).

| Composante | n  | Min-Max   | RMSE <sub>CV</sub> | R <sup>2</sup> <sub>CV</sub> | RPD |
|------------|----|-----------|--------------------|------------------------------|-----|
| Ca         | 56 | 872-1457  | 59                 | 0,74                         | 2,0 |
| Na         | 52 | 913-1484  | 95                 | 0,30                         | 1,2 |
| P          | 59 | 803-1222  | 91                 | 0,12                         | 1,1 |
| Mg         | 57 | 83-126    | 9                  | 0,28                         | 1,2 |
| K          | 57 | 1331-1985 | 137                | 0,37                         | 1,3 |

\* n : Echantillons de calibrage; RMSE<sub>CV</sub> : Moyenne quadratique des écarts à la moyenne de la « validation croisée »; R<sup>2</sup><sub>CV</sub> : Coefficient de détermination de la « validation croisée »; RPD : Rapport performance/déviations.

## 4. Conclusions

- Les premiers résultats montrent la possibilité de quantifier le Ca avec le proche infrarouge. Les faibles concentrations et variabilités des autres minéraux étudiés limitent les performances des équations de prédiction pour un dosage quantitatif.
- Néanmoins, d'autres techniques chimiométriques vont être appliquées afin de confirmer nos résultats.

- Le système actuel FT-NIR testé n'égale pas le niveau atteint avec le moyen infrarouge : R<sup>2</sup><sub>CV</sub> de 0,80 pour le Ca; de 0,70 pour le Na; de 0,79 pour le P; de 0,50 pour le Mg et de 0,23 pour le K (Soyeurt et al., 2009).

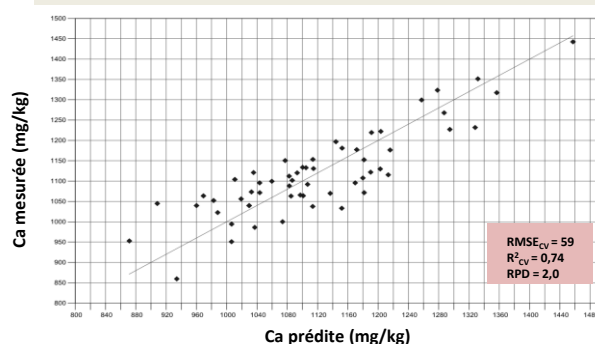


Figure 1 : Droite de régression linéaire entre teneur de Ca prédite et mesurée.

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet de recherche MilkNir subsidié par le Ministère la Région wallonne - DGARNE-DGO 3 (Belgique).

# Détermination de la composition en minéraux du lait au moyen d'un appareil proche infrarouge et de la chimiométrie

## Near-infrared Spectroscopy and chemometrics for the determination of the mineral content present in raw milk

NGUYEN H.N. (1), DARDENNE P. (1), FERNANDEZ PIERNA J.A. (1), NIEMÖLLER A. (2) et DEHARENG F. (1)

(1) Centre wallon de Recherches agronomiques, Département Valorisation des Productions, 24 Chaussée de Namur, 5030 Gembloux (Belgique)

(2) Bruker Optics GmbH (NIR & Process Technology), Rudolf-Plank-Str. 27, 76275 Ettlingen (Allemagne)

### INTRODUCTION

Le lait représente une source majeure en minéraux. Connaître la composition minérale du lait peut être utile pour diverses raisons : nutritionnelles (ostéoporose), technologiques (influence forte du Ca sur la fromageabilité des laits) ou comme marqueurs de la santé animale (fièvre de lait). Pour l'instant, la méthode de détermination des minéraux est l'ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy).

L'objectif de cette étude est d'évaluer la capacité de la spectroscopie proche infrarouge associée à la chimiométrie à prédire la composition en minéraux (Ca, Na, P, Mg et K) du lait de vache.

### 1. MATERIEL ET METHODES

L'utilisation d'un spectromètre de type proche infrarouge à transformée de Fourier (FT-NIR) est ici envisagée. Un FT-NIR MPA (780-2500 nm) de Bruker Optics a été utilisé pour enregistrer le spectre des échantillons. Le dispositif d'analyse comporte une cellule à flux (Hellma 170-QS, trajet optique 1mm) et fonctionne en mode de transmission. 583 échantillons de lait cru de vaches individuelles ont été récoltés entre août 2008 et juin 2009, dans des fermes choisies en fonction de la variabilité des rations et races utilisées. Tous les laits ont été mesurés à  $39^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Afin de procéder à une sélection des échantillons les plus différents les uns des autres, une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sur l'ensemble des spectres. La distance de Mahalanobis standardisée a permis de sélectionner les échantillons d'intérêt avec des distances entre les plus proches voisins égales ou supérieures à 0,6. Pour le calibrage, ces laits ont ensuite été analysés par ICP-AES pour les sels minéraux majeurs du lait : Ca, Na, P, Mg et K (Murcia *et al.*, 1999).

La méthode de régression PLS (Partial Least Squares) a été appliquée pour établir les équations de prédiction sur base des valeurs obtenues par ICP-AES. Les spectres ont été prétraités par dérivée première (Savitsky-Golay) et normalisation (SNV). Une validation croisée (CV) a été appliquée pour vérifier la performance de l'équation construite.

### 2. RESULTATS ET DISCUSSION

La variabilité des mesures pour chaque minéral analysé par ICP-AES ainsi que les résultats statistiques des étalonnages sont présentés au **Tableau 1**. Le critère « rapport performance/déviations (RPD) » permet d'évaluer l'efficacité d'un calibrage. Il est communément admis en spectrométrie infrarouge qu'une valeur de RPD supérieure à 2,4 indique la possibilité d'employer le modèle de prédiction en analyses de routine pour quantifier un constituant (Williams, 2007).

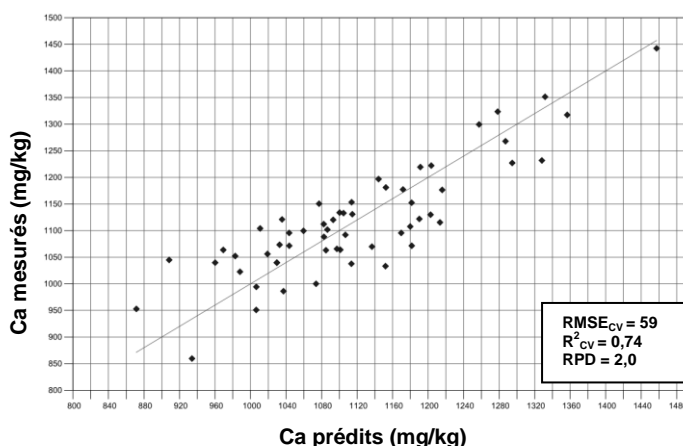
Les résultats statistiques affichent des coefficients de détermination de la « validation croisée » ( $R^2_{CV}$ ) de 0,74 pour le Ca (RPD=2,0), de 0,30 (RPD=1,2) pour le Na, de 0,12 (RPD=1,1) pour le P, de 0,28 (RPD=1,2) pour le Mg et de 0,37 (RPD=1,3) pour le K. Avec la procédure suivie ici, le système FT-NIR testé ne permet pas, pour l'instant, d'égaliser

le niveau atteint avec le moyen infrarouge :  $R^2_{CV}$  de 0,80 pour le Ca, de 0,70 pour le Na, de 0,79 pour le P, de 0,50 pour le Mg et de 0,23 pour le K (Soyeurt *et al.*, 2009).

**Tableau 1** Résultats statistiques des étalonnages FT-NIR de la composition en minéraux du lait (mg/kg de lait).

| Composante | n  | Min-Max   | RMSE <sub>CV</sub> | R <sup>2</sup> <sub>CV</sub> | RPD |
|------------|----|-----------|--------------------|------------------------------|-----|
| Ca         | 56 | 872-1457  | 59                 | 0,74                         | 2,0 |
| Na         | 52 | 913-1484  | 95                 | 0,30                         | 1,2 |
| P          | 59 | 803-1222  | 91                 | 0,12                         | 1,1 |
| Mg         | 57 | 83-126    | 9                  | 0,28                         | 1,2 |
| K          | 57 | 1331-1985 | 137                | 0,37                         | 1,3 |

n : Echantillons de calibrage ; RMSE<sub>CV</sub> : Moyenne quadratique des écarts à la moyenne de la « validation croisée » ; R<sup>2</sup><sub>CV</sub> : Coefficient de détermination de la « validation croisée » ; RPD : Rapport performance / déviation



**Figure 1** : Droite de régression linéaire entre teneurs de Ca prédits et mesurés

### CONCLUSION

Les premiers résultats de cette étude montrent la possibilité de quantifier le Ca avec le proche infrarouge. Les faibles concentrations et variabilités des autres minéraux étudiés limitent les performances des équations de prédiction pour un dosage quantitatif. Néanmoins, d'autres techniques chimiométriques vont être appliquées afin de confirmer nos résultats.

*Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet de recherche MilkNir subsidié par le Ministère la Région wallonne - DGARNE-DGO 3 (Belgique).*

Murcia M. A., Vera A., Martínez-Tome M., Munoz A., Hernández-Córdoba M. and Ortiz-González R., 1999. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie Volume 32, Issue 3, 175-179.

Soyeurt H., Bruwier D., Romnee J.-M., Gengler N., Bertozzi C., Veselko D. and Dardenne P., 2009. Journal of Dairy Science Volume 92, Issue 6, 2444-2454.

Williams P.C., 2007. Near-infrared technology - Getting the best out of light, Edition 5.1, PDK Projects, Inc., Nanaimo B.C., Canada.