



Gembloux Agro-Bio Tech  
Université de Liège



**CALIBRATION D'UN SPECTROMÈTRE PIR (NIR4FARM) POUR L'ANALYSE  
DES ALIMENTS À DESTINATION ANIMALE**

Vilsaint PHILOGENE

**TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
MASTER COMPLEMENTAIRE EN SCIENCES ET TECHNOLOGIE DES ALIMENTS**

**ANNÉE ACADÉMIQUE 2015-2016**

**PROMOTEUR : Vincent BAETEN**

## REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier le **grand DIEU** de l'univers pour la réussite du master, *Spécialisation en Sciences et Technologie des Aliments*, aux Universités de Liège (ULg) et Catholique de Louvain (UCL). Mes remerciements s'adressent à:

- Monsieur Pierre DARDENNE, Chef du Département de Valorisation des productions du Centre de Recherche Agronomique Wallon (CRA-W) qui m'a permis de réaliser mon travail de fin d'Etudes (TFE) dans l'Unité 15 (Qualité des produits) ;
- Monsieur BAETEN Vincent, Mon promoteur et coordonnateur de l'Unité 15 du CRA-W ;
- Monsieur MINET Olivier, pour sa patience et sa disponibilité pour la réussite de cette étude ;
- LECLER Bernard, pour son aide quant à l'utilisation des appareils et les logiciels de traitement de données ;
- BRICHARD Stéphane, pour son support inconditionnel du début à la fin de mon stage au CRA-W ;
- ZIO Drissa ; pour ses conseils qui m'ont permis d'améliorer la qualité de mon travail de fin d'études (TFE).

Je témoigne aussi de ma reconnaissance envers mes amis de la Belgique et d'Haïti pour leurs supports: TIAPPI Florian, Harry LOUISSAINT, Frantzy CARRIERE, Réginald VIGILE, Frantzy ORELIEN, Jean Ribert FRANÇOIS et Wed Sanley CHARLESTON.

Enfin, mes remerciements vont à ma Mère (Marie PHILOGENE) et ma chère épouse (Amonique PIERRE PHILOGENE) et tous mes proches pour leur support moral.

## RÉSUMÉ

La spectrométrie proche infrarouge est une technique qui permet après étalonnage de déterminer la composition chimique des produits agricoles sur base de leur spectre proche infrarouge. L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité d'utiliser le spectromètre NIR4FARM qui est un mini spectromètre portable de terrain, dans l'analyse des aliments composés à destination animale. Pour atteindre cet objectif l'évaluation des performances de cet appareil sur plusieurs échantillons d'aliments a été effectuée.

Ce travail a été divisé en deux (2) parties. La première a consisté à comparer les performances du NIR4FARM à celle du Foss XDS qui est l'appareil de référence du CRA-W mais à gamme de longueurs d'onde équivalente, à savoir 910-1670 nm. A cette fin, 95 échantillons d'aliments pour animaux qui avaient été analysés préalablement par méthode de référence ont été scannés sur les deux (2) instruments. Des équations de calibrations ont été générées et validées pour les principaux paramètres (humidité, protéines, matière grasse, fibres et cendres). Les résultats sont plutôt positifs car on n'observe pas de différences significatives entre les deux (2) instruments. Ceci nous a amené à la première conclusion, que le système optique du NIR4FARM et que la présentation de l'échantillon sont de très bonne qualité.

Le CRA-W possède une base de données « aliments pour animaux » comptant pas moins de 25000 échantillons analysés par méthode de référence. Les spectres de ces échantillons ont été acquis au cours des 30 dernières années et proviennent au départ d'un Foss 5000 (gamme de longueur d'ondes 1100-2500 nm). La seconde partie de ce travail a consisté à essayer de transférer (ou standardiser) cette base de données sur le NIR4FARM ou en d'autres mots de la rendre simulée mesurée sur le NIR4FARM. Un algorithme de standardisation a été généré au moyen de standards optiques et la base transférée. Après plusieurs tentatives, il semblerait que c'est l'utilisation de la base de données en mode local qui donne les meilleurs résultats de performances.

Certes le fait d'utiliser le NIR4FARM avec que la gamme spectrale 1100-1670 nm (gamme commune entre le NIR4FARM et la base de données) n'offre pas les mêmes performances que lorsque la base est utilisée avec le XDS dans sa gamme complète (1100-2500 nm) mais on obtient des niveaux de performances intéressants, à mettre en balance un coût d'achat largement inférieur pour le NIR4FARM par rapport au XDS, et une mesure directe sur le terrain donnant des résultats immédiats.

## TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS .....	i
RÉSUMÉ .....	ii
LISTE DES TABLEAUX .....	vi
LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES ABREVIATIONS .....	viii
INTRODUCTION.....	1

### PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : ALIMENTATION ANIMALE .....	2
1.1. Types d'aliments de bétail .....	2
1.1.1. Fourrages .....	2
1.1.2. Aliments composés .....	3
1.2. Complexe minéral-vitaminique .....	4
1.3. Production d'aliments pour animaux en Belgique .....	4
1.3.1. Industries belges de production d'aliments pour animaux .....	4
1.3.2. Evolution de production d'aliments pour animaux en Belgique .....	5
CHAPITRE 2 : ANALYSE DES ALIMENTS .....	6
2.1. Méthodes physico-chimique et enzymatique .....	6
2.2. Méthodes Spectroscopiques .....	7
CHAPITRE 3: SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE .....	8
3.1. Principe de la spectroscopie dans le proche infrarouge .....	8
3.2. Applications analytiques de la spectroscopie infrarouge .....	9
3.3. Principaux modes de mesure spectrale en infrarouge .....	10
3.3.1.Mode Transmission.....	10
3.3.2.Mode Transflexion.....	10
3.3.3.Mode Réflexion .....	11
CHAPITRE 4 : TRAITEMENT DES DONNEES.....	12
4.1. Prétraitements mathématiques des spectres .....	12

4.1.1. Déviation Normale Standardisée (SNV).....	12
4.1.2. Lissage spectral .....	12
4.1.3. Dérivées .....	12
<b>4.2. Traitements statistiques des données</b>	<b>13</b>
4.2.1. Transfert de base de données entre instruments .....	13
4.2.2. Analyse en composantes principales.....	14
4.2.3. Modèle de calibration PLS.....	15
4.2.4. Calibration et validation.....	15

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>CHAPITRE 5: ÉTUDE DE LA POSSIBILITÉ D'ANALYSE DES ALIMENTS À L'AIDE DU NIR4FARM .....</b>	<b>17</b>
<b>5.1. Matériels et méthode</b>	<b>17</b>
<b>5.1.1. Echantillon.....</b>	<b>17</b>
<b>5.1.2. Instrumentation.....</b>	<b>17</b>
5.1.2.1. Spectromètre NIR4FARM D7–EQ1017	17
5.1.2.2. Spectromètre FOSS XDS	19
5.1.2.3. Boite de standardisation (G6)	20
<b>5.1.3. Méthodologie .....</b>	<b>20</b>
a) Evaluation des performances du FOSS XDS et du NIR4FARM	20
b) Transfert de la base de données du système FOSS 5000 vers le NIR4FARM	21
<b>5.1.4. Traitement des données.....</b>	<b>23</b>
<b>5.2. RESULTATS.....</b>	<b>24</b>
<b>5.2.1. Performances du FOSS XDS et du NIR4FARM</b>	<b>24</b>
5.2.1.1. Analyse en composantes principales.....	24
5.2.1.2. Calibration du FOSS XDS et du NIR4FARM.....	25
5.2.1.3. Validation des équations de calibration du FOSS XDS et du NIR4FARM .....	26
<b>5.2.2. Transfert de la base de données FOSS 5000 vers le NIR4FARM</b>	<b>28</b>
<b>5.2.2.1. Analyse d'une farine blanche et de la boite de standardisation .....</b>	<b>28</b>
<b>5.2.2.2. Correction des effets de cellules.....</b>	<b>28</b>
<b>5.2.2.3. Validation de la standardisation NIR4FARM .....</b>	<b>28</b>
<b>5.2.2.4. Calibration du NIR4FARM avec la base de données FOSS 5000 .....</b>	<b>29</b>
5.2.2.4.1. Analyse en composantes principales	29
5.2.2.4.2. Calibration du NIR4FARM par la méthode locale	29

5.2.2.4.3. Validation par la méthode locale	30
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>31</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET WEBOGRAPHIQUES .....</b>	<b>32</b>
<b>ANNEXE 1: Liste des aliments DQ160204 .....</b>	<b>34</b>
<b>ANNEXE 2: Liste des aliments DQ140678 .....</b>	<b>34</b>
<b>ANNEXE 3: Liste des produits agricoles contenus dans les cellules de la boîte de Standardisation.....</b>	<b>35</b>
<b>ANNEXE 4: Tableau des résultats de prédiction sur l'évaluation de performances du XDS et du NIR4FARM .....</b>	<b>36</b>
<b>ANNEXE 5: Tableau des résultats de validation de l'équation de calibration du NIR4FARM faite à l'aide de la base de données du système FOSS 5000 .....</b>	<b>38</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1:</b> Production totale d'aliments composés pour animaux (en T) de 2005 à 2011.....	5
<b>Tableau 2:</b> Méthodes physico-chimique de références d'analyse d'aliments.....	6
<b>Tableau 3:</b> Autres applications de la SPIR .....	9
<b>Tableau 4:</b> Liste des échantillons utilisés pour la calibration du NIR4FARM D7–EQ1017..	17
<b>Tableau 5:</b> Caractéristiques de spectromètre NIR4FARM .....	18
<b>Tableau 6:</b> Caractéristiques du FOSS XDS .....	19
<b>Tableau 7:</b> Performances de l'équation de calibrage pour chaque constituant.....	25
<b>Tableau 8:</b> Résultats de prédiction par les équations de calibrage du FOSS XDS et du NIR4FARM.....	26
<b>Tableau 9:</b> Résultats de prédiction par les équations de calibrage du NIR4FARM en utilisant la base de données FOSS 5000 .....	30

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1:</b> Origine des matières premières dans l'industrie belge des aliments composés pour animaux en 2011.	3
<b>Figure 2:</b> Différents types de présentation d'aliments pour animaux	4
<b>Figure 3 :</b> Chiffre d'affaire des fabricants belges d'aliments composés de 2000 à 2009	5
<b>Figure 4:</b> Spectres d'échantillons d'aliments avec des teneurs extrêmes	7
<b>Figure 5:</b> Spectre SPIR avec en X les longueurs d'onde et en Y les absorbances, résultant de l'interaction entre rayonnement SPIR et échantillon	8
<b>Figure 6 :</b> Mesure en mode transmission en spectroscopie à travers un échantillon donné	10
<b>Figure 7:</b> Mesure en mode transflexion en spectroscopie à travers un échantillon donné	11
<b>Figure 8 :</b> Mesure en mode réflexion en spectroscopie à travers un échantillon donné	11
<b>Figure 9:</b> Dérivée première du spectre d'un échantillon donné	13
<b>Figure 10:</b> Dérivée seconde du spectre d'un échantillon donné	13
<b>Figure 11 :</b> Analyse en composantes principales de la boîte de standardisation G6 avec 30 des 40 standards optiques sur le NIR4FARM1 et NIR4FARM2 (score 1 et 2)	15
<b>Figure 12:</b> Schéma de technique de calibration et de validation	16
<b>Figure 13:</b> Spectromètre NIR4FARM	18
<b>Figure 14:</b> Spectromètre FOSS XDS	19
<b>Figure 15:</b> Boîte de standardisation (G6)	20
<b>Figure 16:</b> Schéma simplifié de technique d'évaluation du FOSS XDS et du NIR4FARM	21
<b>Figure 17:</b> Schéma simplifié de technique de calibration du NIR4FARM avec la base de données FOSS 5000	22
<b>Figure 18:</b> Projection des jeux de calibration et de validation, du FOSS XDS, dans un espace bidimensionnel en composantes principales	24
<b>Figure 19:</b> Projection des jeux de calibration et de validation, du NIR4FARM, dans un espace bidimensionnel en composantes principales	24
<b>Figure 20:</b> Analyse de SECV entre FOSS XDS et NIR4FARM	25
<b>Figure 21:</b> Analyse de RPD calibration entre FOSS XDS et NIR4FARM	26
<b>Figure 22:</b> Analyse de SEP entre FOSS XDS et NIR4FARM	27
<b>Figure 23:</b> Analyse de RPD validation entre FOSS XDS et NIR4FARM	27
<b>Figure 24:</b> Projection des vrais spectres NIR4FARM et ceux simulés mesurés NIR4FARM en composantes principales	29
<b>Figure 25:</b> Technique de calibration par la méthode locale à l'aide de WinISI	29

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>ACP</b>	Analyse en Composantes Principales
<b>AFSCA</b>	Agence Fédérale pour la Sécurité de la Chaîne Alimentaire
<b>APFACA</b>	Association Professionnelle des Fabricants des Aliments Composés pour Animaux
<b>CRA-W</b>	Centre de Recherche Agronomique Wallon
<b>FAO</b>	Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture
<b>ICN</b>	Institut des Comptes Nationaux
<b>NIR</b>	Near-Infrared/ Proche Infrarouge
<b>PIR</b>	Proche Infrarouge
<b>PLS</b>	Moindre Carré Partiel
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de détermination
<b>RPD</b>	Déviatiion Résiduelle Prédicative
<b>SD</b>	Ecart-type
<b>SEC</b>	Erreur Standard de Calibration
<b>SECV</b>	Erreur Standard de Crosse Validation
<b>SEP</b>	Erreur Standard de Prédiction
<b>SNV</b>	Déviatiion Normale Standardisée
<b>SPIR</b>	Spectroscopie Proche Infrarouge

## INTRODUCTION

L'apport des éléments nutritifs indispensables à la croissance et au développement des animaux est très important pour les nutritionnistes. Ces spécialistes établissent des menus équilibrés pour chaque race. Selon la FAO (2013), les aliments pour animaux jouent un rôle déterminant dans l'industrie alimentaire mondiale. Désignés sous le terme d'aliments composés, ces aliments sont utilisés pour nourrir et couvrir les besoins nutritionnels des animaux en énergie, protéines, vitamines, minéraux et fibres. Dans ce cas, chaque animal reçoit une alimentation adaptée à chaque phase de sa vie (Bemefa-Apfaca, 2013). Nourrir les animaux par ces types d'aliments permet de réduire le coût de production, de maintenir et d'optimiser la santé et le bien-être des animaux (FAO, 2013). En outre, ces aliments doivent garantir la sécurité sanitaire des animaux et permettre d'éviter des crises dans le bétail (Fink-Gemmes, 2012). Par exemple, l'émergence de pathogènes dans les bétails tels que les prions (causant l'encéphalite transmissible bovine) (Sakudo et al. 2011) cité par Fink-Gemmes (2012). D'où l'intérêt d'avoir des méthodes analytiques rapides et fiables pour analyser les propriétés et la sécurité des aliments pour animaux. Face à cette situation, les analyses spectroscopiques en infrarouge deviennent incontournables (CRA-W, 2007).

La spectroscopie proche infrarouge (SPIR) est devenue, de nos jours, un outil d'aide à la décision très important pour le contrôle de qualité des aliments. Un indicateur du succès de la technologie de SPIR est le nombre sans cesse croissant de sociétés proposant des solutions de SPIR (Vincent B. et al. 2016). Sur le marché, apparaissent de plus en plus des spectromètres SPIR miniaturisés et bons marchés, dont le NIR4FARM, qui pourraient être utilisés pour analyser les aliments. Ils sont portables et ont l'avantage de pouvoir être directement utilisés sur le terrain (dans un tonneau, un silo ou un sac) pour le contrôle de qualité des aliments.

Ces instruments peuvent être complémentaires à ceux de paillasse en matière d'analyse d'aliments. Dans cette optique, on va étudier la possibilité d'utiliser le spectromètre NIR4FARM, initialement prévu pour l'analyse des fourrages, à l'analyse des aliments composés.

## CHAPITRE 1 : ALIMENTATION ANIMALE

### **1.1.Types d'aliments de bétail**

Selon Traoré A. (2009), un aliment correspond à toute substance naturelle ou artificielle, non toxique ayant des propriétés nutritives et nécessaires au développement de l'organisme. L'essentiel de la ration des animaux d'élevage est constitué d'herbe et d'autres plantes fourragères. Ces derniers représentent 70% de la matière sèche disponible. Les autres aliments sont constitués d'éléments plus concentrés comme les grains et leurs sous-produits. Ils sont utilisés tels quels ou sous forme d'aliments composés élaborés par l'industrie. Dans ce cas, les aliments du bétail sont repartis en trois grands groupes principaux ; fourrages, les concentrés et le complexe minéral-vitaminique.

#### **1.1.1. Fourrages**

Les fourrages sont à la base de l'alimentation des ruminants (Archimède H. et al. 2009). La part des céréales dans l'alimentation animale est en effet deux fois plus réduite dans les pays en voie de développement qu'en zone tempérée : 23 % de la production mondiale de céréales sont utilisées dans les pays en voie de développement (pour 70 % des effectifs mondiaux de ruminants), contre 56 % en zone tempérée selon World Research Institute (2005) cité par Archimède H. et al. (2009). Selon le mode de conservation et la teneur en matière sèche, les fourrages sont classés en trois catégories : les fourrages verts, les ensilages et les fourrages secs.

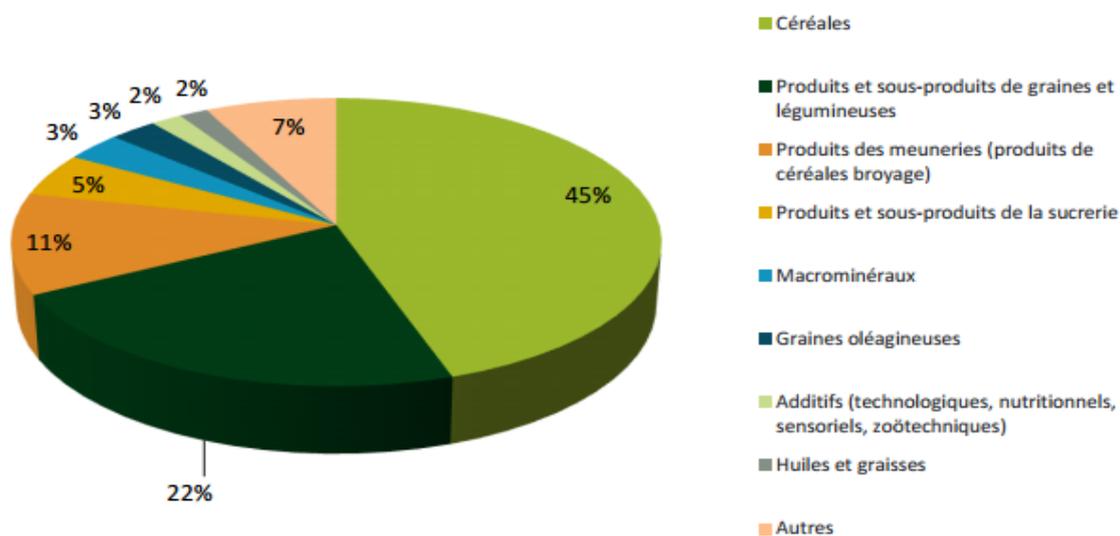
*Les fourrages verts* sont constitués d'herbes de haute valeur nutritionnelle. La qualité de l'herbe dépend du stade de végétation, de la composition botanique de la prairie, de la saison (cycle de végétation), du sol, du climat et de la fertilisation (Cuvelier C. et Dufrasne D., 2015). En général, la flore botanique de la prairie est constituée d'un mélange de graminées, de légumineuses et de plantes diverses. Les légumineuses sont plus riches en protéines et minéraux que les graminées. La composition idéale de la prairie doit être de 10 à 20 % de légumineuses et 75 % de graminées.

*L'Ensilage*, est une technique de conservation anaérobique des fourrages. Les bactéries transforment les sucres solubles en acide lactique et acétique. Les principaux fourrages ensilables sont l'herbe, le maïs, les dérivées de betterave et les céréales immatures. Le maïs permet d'obtenir un ensilage énergétique. L'énergie est d'une part apportée par les épis et d'autre part par la cellulose et l'hémicellulose (Cuvelier C. et Dufrasne D., 2015). Ce type d'ensilage par contre est pauvre en tous les autres nutriments.

*Les fourrages secs* sont constitués de foin et de paille. Le foin résulte de la déshydratation des tiges et des feuilles des graminées dont la teneur en matière sèche est de 85 à 90%. Cette teneur en matière sèche varie selon l'espèce végétale et les conditions de récolte. Les foins des légumineuses sont plus riches en matière sèche que ceux des graminées (Cuvelier C. et Dufrasne D., 2015). Par contre, la paille est composée de tiges et de rafles des épis égrainés des céréales. Elle est surtout utilisée pour sa teneur élevée en fibre dans les rations animales. Chez les animaux performants elle est utilisée à raison de 1 à 2 kg / jour dans une ration mélangée (Cuvelier C. et Dufrasne D., 2015).

### 1.1.2. Aliments composés

Les teneurs en matières sèches et en protéine sont les caractéristiques principales des aliments concentrés. Les aliments concentrés sont divisés en deux catégories ; les aliments concentrés simples et concentrés composé (Cuvelier C. et Dufrasne D., 2015). Les aliments concentrés simples sont constitués de graines céréales, de graines protéagineux, de graine d'oléagineux, les tourteaux et les pulpes séchés. Les aliments concentrés composés sont un mélange de matières premières comprenant ou non des additifs, qui sont destinés à l'alimentation animale par voie orale sous forme d'aliments complets ou d'aliments complémentaire (Bemefa-Apfaca, 2009-2010). Les aliments composés sont de type pellet, extrudé, floconnés et sont aussi sous forme de poudre (cf. figure2).



**Figure 1: Origine des matières premières dans l'industrie belge des aliments composés pour animaux en 2011.**

Source: Bemefa-Apfaca (2013)



**Figure 2: Différents types de présentation d'aliments pour animaux**

**Source : CRA-W**

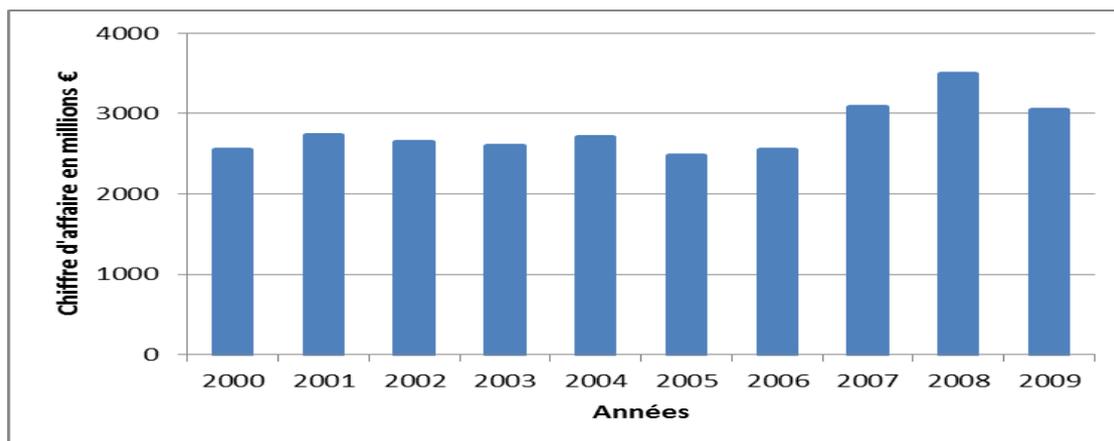
## **1.2. Complexe minéral-vitaminique**

Les mélanges minéraux vitaminés se caractérisent en général par leur teneur en calcium et en phosphore élevée. On parle ainsi d'un « 16/8 » ou d'un « 12/8 », pour désigner un mélange avec 160g de calcium/kg et 80g de phosphore/kg ou 120 g de calcium/kg et 80g de phosphore/kg (Cuvelier C. et Dufrasne D., 2015). L'apport en calcium et de phosphore doit se faire quotidiennement aux animaux. La couverture des besoins des animaux en oligo-éléments et en vitamines nécessite un apport quotidien aussi, étant donné que la plupart de ces éléments ne se stockent pas dans l'organisme (Cuvelier C. et Dufrasne D., 2015).

## **1.3. Production d'aliments pour animaux en Belgique**

### **1.3.1. Industries belges de production d'aliments pour animaux**

La fabrication d'aliments à destination animale, occupe une place importante dans l'industrie alimentaire en Belgique. Selon Bemefa-Apfaca (2013), l'industrie de l'alimentation composée a une production annuelle de 6 millions de tonnes et un chiffre d'affaire de 4,5 milliards d'euro en Belgique. Elle ajoute que, ce secteur est l'une des principales branches de l'industrie agricole et représente pas moins de 12% du chiffre d'affaire totale de l'industrie alimentaire. De ce volume de production annuelle, seulement 5% sont exportés. La demande d'aliments composés est influencée par la disponibilité, la qualité, les développements technologiques et l'évolution des exigences des consommateurs. Selon ICN (2013), la valeur de production de ce maillon s'élevait en 2011 à quelque 2 975,6 millions d'euro, soit 0,4 % de la valeur de production totale de l'économie belge. Comparativement à 2005, la production d'aliments pour animaux en général et pour bovins en particulier a augmenté en 2011 respectivement de 10,1 à 19,9 %.



**Figure 3 : Chiffre d'affaire des fabricants belges d'aliments composés de 2000 à 2009**

Source : Bemefa–Apfaca (2009–2010)

### 1.3.2. Evolution de production d'aliments pour animaux en Belgique

Selon l'agence fédérale pour la sécurité de la chaîne alimentaire (AFSCA), le secteur de l'alimentation animale produit annuellement 8,5 millions de tonnes de plantes fourragères ; 2,3 millions de tonnes de fourrages verts et 6,3 millions de tonnes d'aliments composés. En 2011, le secteur a produit 35 de ce type d'aliments pour animaux, dont 3,7 millions de tonnes pour les porcins (57 %) et 1,1 million de tonnes pour les bovins (18 %) (ICN, 2013). Le tableau ci-après donne le volume d'aliments produit de 2005 à 2011 dans les entreprises belges.

**Tableau 1 : Production totale d'aliments composés pour animaux (en T) de 2005 à 2011.**

Aliments	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
<b>Porcins</b>	3.380.869	3.412.077	3.563.527	3.638.020	3.611.601	3.699.055	3.687.884
<b>Volailles</b>	1.266.736	1.264.163	1.286.405	1.284.581	1.326.341	1.407.537	1.364.307
<b>Bovins</b>	949.474	1.005.660	1.087.751	1.045.911	1.028.115	1.090.281	1.142.402
<b>Veaux</b>	167.680	146.644	169.998	172.900	154.924	134.138	141.064
<b>Chevalins</b>	102.500	103.306	110.185	112.071	113.116	108.446	110.758
<b>Autres</b>	25.425	26.138	29.377	34.821	37.224	39.721	48.396
<b>Total</b>	5.895.811	5.957.988	6.247.243	6.288.304	6.271.321	6.479.178	6.494.811

Source : ICN (2013)

## CHAPITRE 2 : ANALYSE DES ALIMENTS

### 2.1. Méthodes physico-chimique et enzymatique

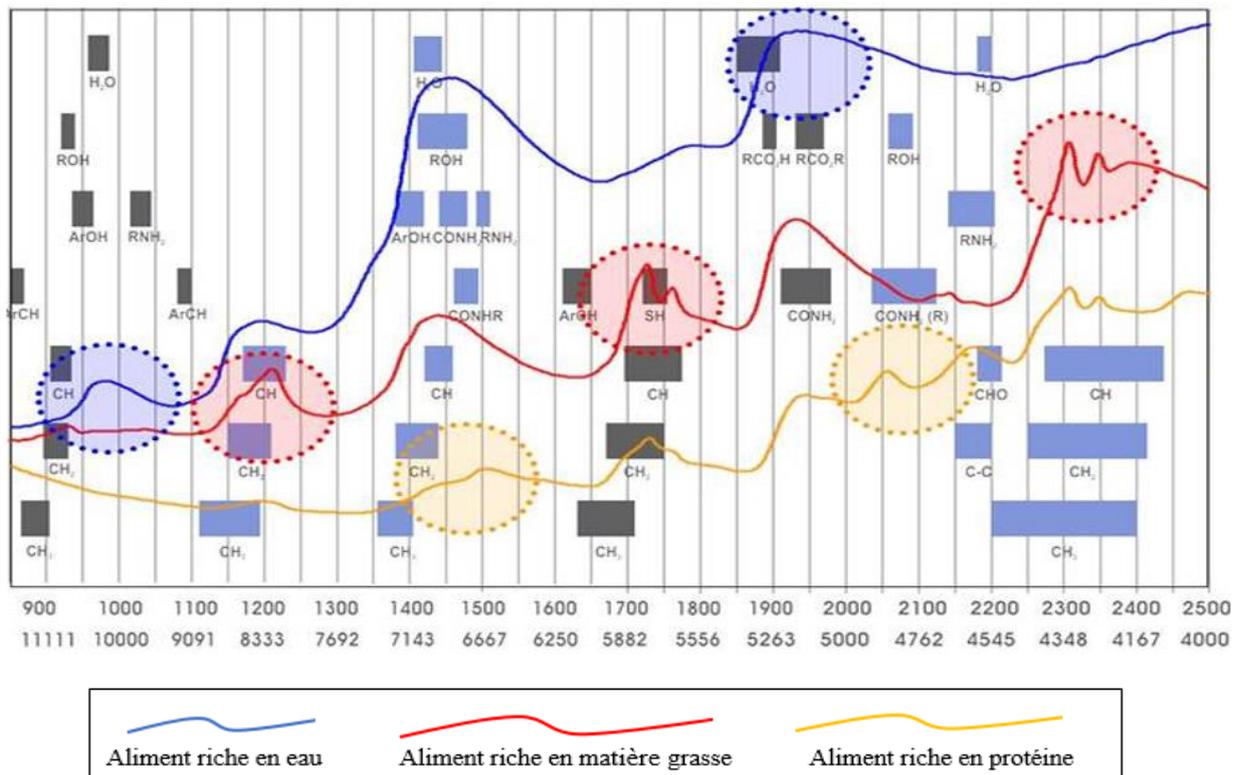
Les principaux composants des aliments peuvent être analysés par plusieurs méthodes chimiques différentes. Néanmoins, pour la standardisation des résultats au laboratoire, la nomenclature du codex établit des méthodes chimiques de référence reprises dans les normes ISO. Ces méthodes sont présentées succinctement dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2: Méthodes physico-chimique de références d'analyse d'aliments**

Constituants	Méthode de référence	Description
Matière grasse	Méthode de Soxhlet	L'aliment est malaxé dans du $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'échantillon est extrait par éther éthylique qui dissout graduellement la matière grasse. À la fin de l'extraction l'éther est évaporé et la matière grasse est pesée.
Protéines	Kjeldahl	L'azote est dosé après la minéralisation de l'azote organique en sel d'ammonium à l'aide d'un acide fort et d'un catalyseur approprié ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) (NF V 18-100, ISO 5983-2005) citée par Mouteau et al. (2009)
	Dumas	Méthode de détermination de la teneur en azote par combustion pour le calcul de la teneur en protéine (ISO/FDIS 16634-1, 2005) citée par Mouteau et al. (2009)
Glucide	Spectrophotométrie	Il s'agit du dosage de glucose en UV. Le NADPH, $\text{H}^+$ aux différentes longueurs suivantes : 334, 340 et 365nm (Vincent B., 2016)
Eau	Thermogravimétrie	La thermogravimétrie se fait à température élevée et à pression atmosphérique (ISO 6496-1999) citée par Mouteau et al. (2009)
Cendre	Méthode gravimétrique	Elle est basée sur l'incinération des échantillons à $550^\circ\text{C}$ pendant trois (3) heures. (NF V 18-101, ISO 5984-2005) citée par Mouteau et al. (2009)

## 2.2. Méthodes Spectroscopiques

La spectroscopie proche infrarouge est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique des aliments et matières premières beaucoup plus rapidement que le dosage biochimiques classiques (Bertrand D., 2002). Elle est une méthode analytique rapide et fiable permettant d'identifier et de quantifier les constituants principaux de la matière organique. Il faut noter que la plus grande partie des applications de la spectroscopie proche infrarouge se porte sur l'analyse des constituants majeurs : eau, protéines, lipides ou sucre.



**Figure 4: Spectres d'échantillons d'aliments avec des teneurs extrêmes**

**Source :** Bruker

Les bandes d'absorption de l'eau sont 970, 1190, 1440 et 1490 nm. La position et la forme des bandes de l'eau sont affectées par la température, la concentration en soluté et la granulométrie de l'échantillon. Le spectre des protéines est complexe et difficile à interpréter. Leurs bandes d'absorption caractéristiques sont à 1523, 600, 2050 et 2180 nm. Enfin, les lipides ont des spectres simples caractéristiques de chaîne hydrocarbonée des acides gras. Les bandes d'absorption principales apparaissent à 1734, 1765, 2304 et à 2348. Pour les glucides, elles se situent entre 2070 et 2110 nm (Bertrand D., 2002).

## CHAPITRE 3 : SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE

### 3.1. Principe de la spectroscopie dans le proche infrarouge

La spectroscopie peut être définie comme l'étude de l'interaction de la lumière avec la matière. La région du proche infrarouge couvre la plage des longueurs d'onde comprise entre 800 et 2500 nm (Bertrand D., 2002).

Le principe de cette technique repose sur les propriétés vibrationnelles des molécules organiques, notamment des constituants majeurs, et leurs interactions avec la lumière. L'échantillon à analyser est soumis à un rayonnement proche infrarouge qui en absorbe une partie et réfléchit l'autre. L'absorption de l'énergie lumineuse a lieu quand la fréquence de la radiation qui vient frapper la liaison chimique des molécules organiques (constituées d'atome de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote reliés entre eux par des liaisons covalentes) est égale à la fréquence de vibration. La quantité d'énergie lumineuse (photons) absorbée suit la loi de Beer-Lambert : *absorbance est proportionnelle à la concentration du constituant*. Elle ne dose pas directement un constituant, mais quantifie le nombre de liaisons chimiques spécifiques du constituant : H-O (pour l'eau), N-H (pour les protéines) et C-H (pour les matières grasses) (<http://uved-matorg.cirad.fr>).

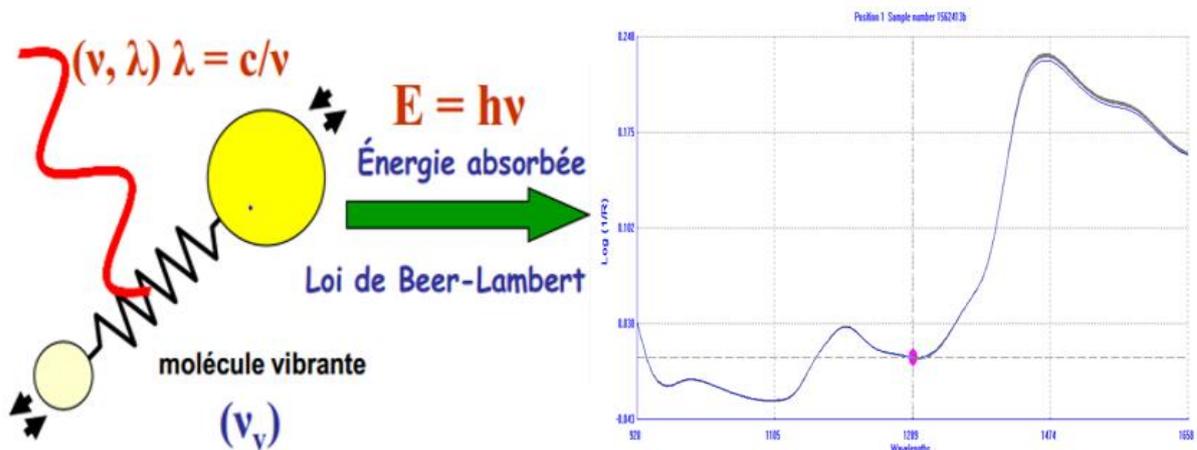


Figure 5: Spectre SPIR avec en X les longueurs d'onde et en Y les absorbances, résultant de l'interaction entre rayonnement SPIR et échantillon

### 3.2. Applications analytiques de la spectroscopie infrarouge

L'utilisation des méthodes spectroscopiques proche infrarouge recouvre largement un grand nombre d'industries donnant lieu à des applications analytiques très diverses : industries pharmaceutique, pétrolière, textile, agroalimentaire et les domaines de matériaux (El Hajji A. et Zaydoun S., 2015). Elle est utilisée en contrôle de la qualité dans l'agroalimentaire. En outre, cette méthode assure l'analyse de grand nombre d'échantillons dans la recherche (Van Belleghem R., 2003).

**Tableau 3: Autres applications de la SPIR**

Domaines et produits	Constituants	
<b>Agroalimentaire</b>	: Fromage	Graisse, humidité, protéine
	: Bières	Alcool
	: Jus de fruit	Sucre, humidité
	: Sucrierie	Sucres, protéines,
	: Tabac	Humidité, Nicotine
<b>Industrie</b>	: Pesticides	Liant, mouillant, taille des particules
	: Papeterie	Lignine, humidité, texture, épaisseur
	: Adhésifs et plastiques	Résidus en solvant, recouvrement, épaisseur, humidité Humidité
	: Textiles et fibre	Identification, détermination des mélanges, humidité
	: Détergents	Phosphate, humidité
<b>Médecine</b>	Taux de graisse, oxygénation du sang	

**Source :** Dardenne P. (1990) citée par Van Belleghem R. (2003).

### 3.3. Principaux modes de mesure spectrale en infrarouge

Les radiations lumineuses réagissant avec la matière peuvent être soit absorbées, soit transmises ou réfléchies. L'intensité des radiations incidentes doit être égale à la somme des intensités des radiations absorbées plus celles transmises et réfléchies (Bertrand D. et Erick D., 2006). Ce principe de conservation d'énergie permet de quantifier la proportion de lumière absorbée par les molécules organiques.

#### 3.3.1. Mode Transmission

La mesure en transmission est historiquement le premier mode de mesure à avoir été utilisé. L'intensité de la lumière ayant traversé l'échantillon est mesurée et le rapport de l'énergie transmise sur l'énergie de référence permet de calculer l'absorbance (Fontange C. et Chauchard F., 2009). L'absorbance  $A$  est définie comme étant le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance  $T$ , selon les équations suivantes :

$$A = \log \frac{1}{T} \quad \text{ou} \quad A = \log(I_0/I_t)$$

Sachant que :  $T = I_t/I_0$

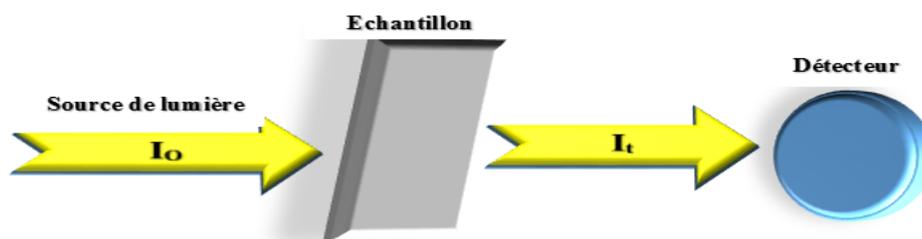
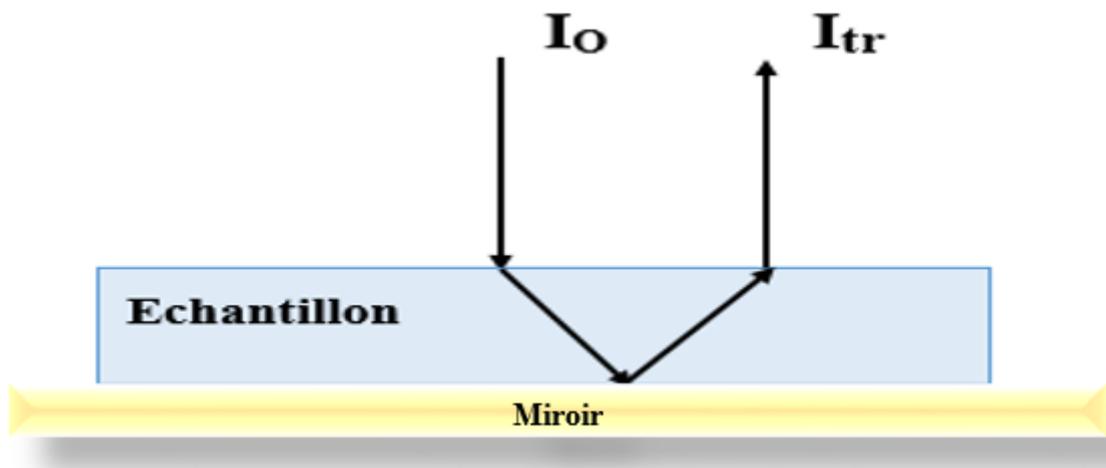


Figure 6 : Mesure en mode transmission en spectroscopie à travers un échantillon donné

#### 3.3.2. Mode Transflexion

La transflexion met en jeu à la fois la transmission et la réflexion. La mesure de l'intensité de la lumière traversant l'échantillon est réalisée du même côté que l'introduction de la source lumineuse. Pour ce faire, un miroir est placé derrière l'échantillon afin de réfléchir le signal. Ce montage permet de doubler le trajet optique dans l'échantillon ce qui peut contribuer à accroître la précision pour des niveaux d'absorption chimique faibles (Fontange C. et Chauchard F., 2009).



$I_0$  : source lumineuse

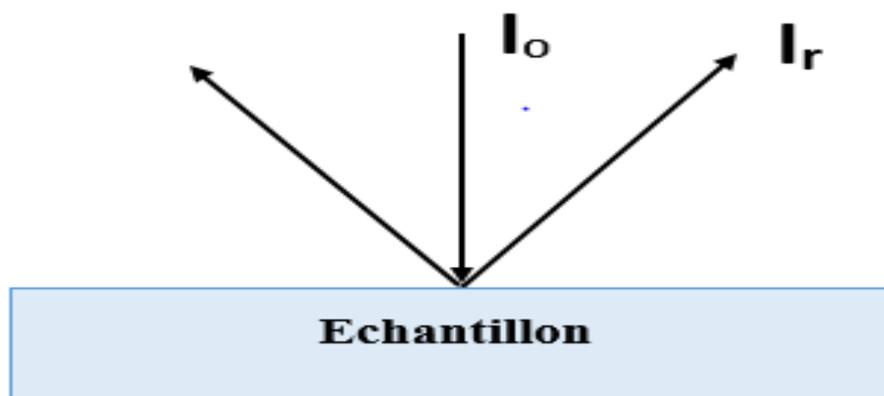
$I_{tr}$  : lumière transfléctive

Figure 7: Mesure en mode transflexion en spectroscopie à travers un échantillon donné

### 3.3.3. Mode Réflexion

A L'instar de la transmittance, la réflectance est calculée par  $R = \frac{I_r}{I_0} \times 100$ . Ce rapport correspond au pourcentage de réflexion désigné par %R (Bertrand D. et Erick D., 2006). L'absorbance mesurée en réflexion est définie par l'équation suivante :

$$A = \log \frac{1}{R} \quad \text{ou} \quad A = \log(I_0/I_r)$$



$I_0$  : source lumineuse

$I_r$  : lumière réfléchie

Figure 8 : Mesure en mode réflexion en spectroscopie à travers un échantillon donné

## CHAPITRE 4 : TRAITEMENT DES DONNEES

### 4.1. Prétraitements mathématiques des spectres

Le prétraitement est réalisé pour éliminer (atténuer) les biais dus aux perturbations des spectres et préparer les autres étapes du traitement des données. Les perturbations peuvent être de nature chimique, physique des échantillons et aussi induites par la mesure elle-même et la fluctuation du spectromètre. Les résultats des perturbations sont généralement ainsi ; non-linéarité, chevauchement des bandes d'absorption, diffusion de la lumière, et bruit aléatoire (Vincent B., 2016).

#### 4.1.1. Déviation Normale Standardisée (SNV)

Dans beaucoup de situations, les spectres présentent des variations incontrôlées d'intensité générale (Bertrand D. et Erick D., 2006). La SNV permet de corriger les effets des interférences multiplicatives de dispersion et la taille des particules. Elle standardise chaque spectre individuel en utilisant uniquement les données de ce spectre. Cette transformation est appliquée à chaque spectre en soustrayant la moyenne du spectre et mise à l'échelle avec le spectre écart-type.

$$x_{ij,SNV} = \frac{(x_{ij} - \bar{x}_i)}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{p-1}}}$$

$x_{ij}$  : Absorbance d'un spectre à une longueur d'onde précise

$\bar{x}_i$  : Absorbance moyenne des spectres

$P$  : Nombre de longueurs d'onde

#### 4.1.2. Lissage spectral

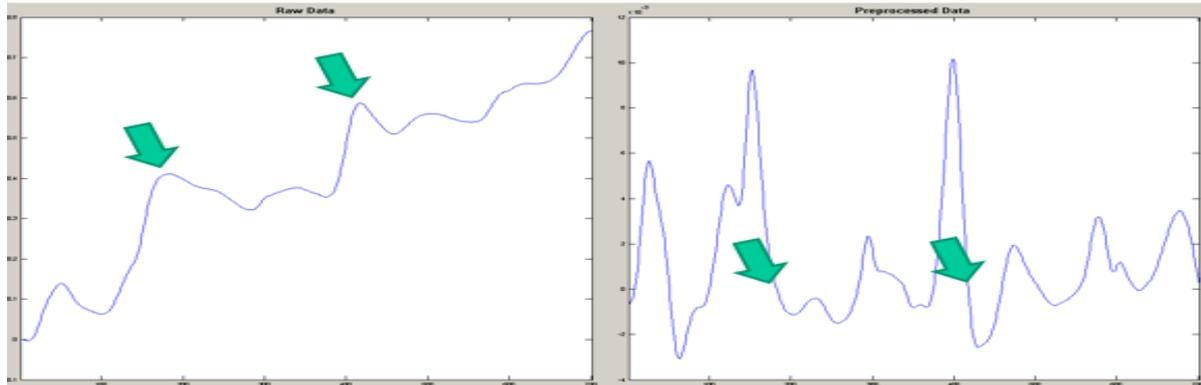
Développé par Savitzky et Golay, le lissage est une méthode couramment utilisée pour réduire le bruit aléatoire. La technique la plus simple pour lisser les spectres est celle de la moyenne mobile. Le principe consiste à remplacer le point central du segment d'un spectre par la moyenne des éléments du spectre (Bertrand D. et Erick D., 2006).

#### 4.1.3. Dérivées

Lorsqu'on mesure des échantillons en SPIR, il y a très souvent de petites différences entre les spectres parce que les bandes se chevauchent. Ces différences ne sont pas, dans la majorité des

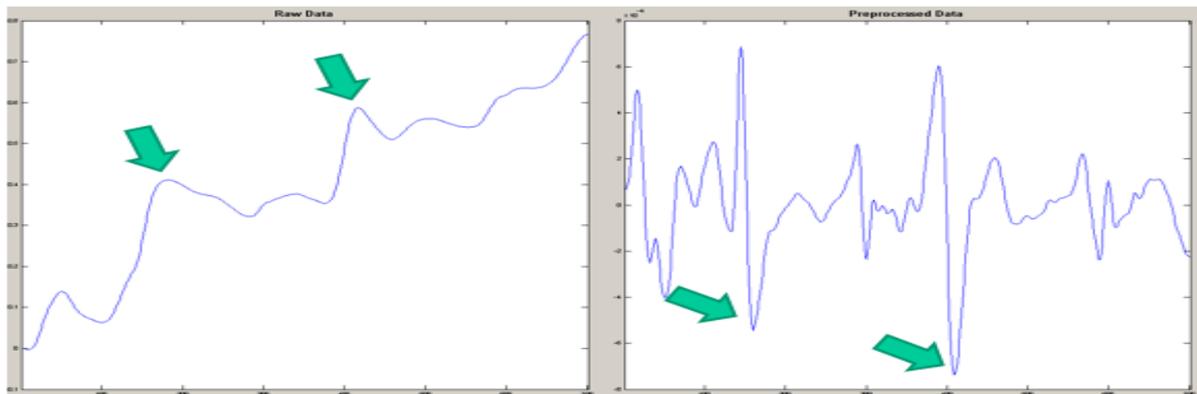
cas, faciles à observer et ont aussi des répercussions sur les lignes de base. Dans ce cas, le calcul des dérivées (dérivées première et seconde) permet de séparer les bandes qui se chevauchent pour réduire les différences spectrales et d'améliorer les effets de ligne de base.

La première dérivée d'un spectre est simplement une mesure de la pente de la courbe à chaque point.



**Figure 9: Dérivée première du spectre d'un échantillon donné**

La dérivée seconde est une mesure du changement dans la pente de la courbe. Elle est aussi très efficace et permet d'enlever les variations au niveau de la pente de chaque courbe. Les spectres de dérivée seconde sont plus faciles à interpréter, car un minimum (négatif) dans le spectre de dérivée correspond à un maximum (positif) dans le spectre de base (Vincent B., 2016).



**Figure 10: Dérivée seconde du spectre d'un échantillon donné**

## 4.2. Traitements statistiques des données

### 4.2.1. Transfert de base de données entre instruments

En spectroscopie proche infrarouge, il existe deux méthodes pour utiliser les bases de données d'un instrument pour un autre. Ces bases de données consistent en une librairie spectrale composée de spectres PIR d'échantillons qui ont été analysés par méthode de référence. Grâce

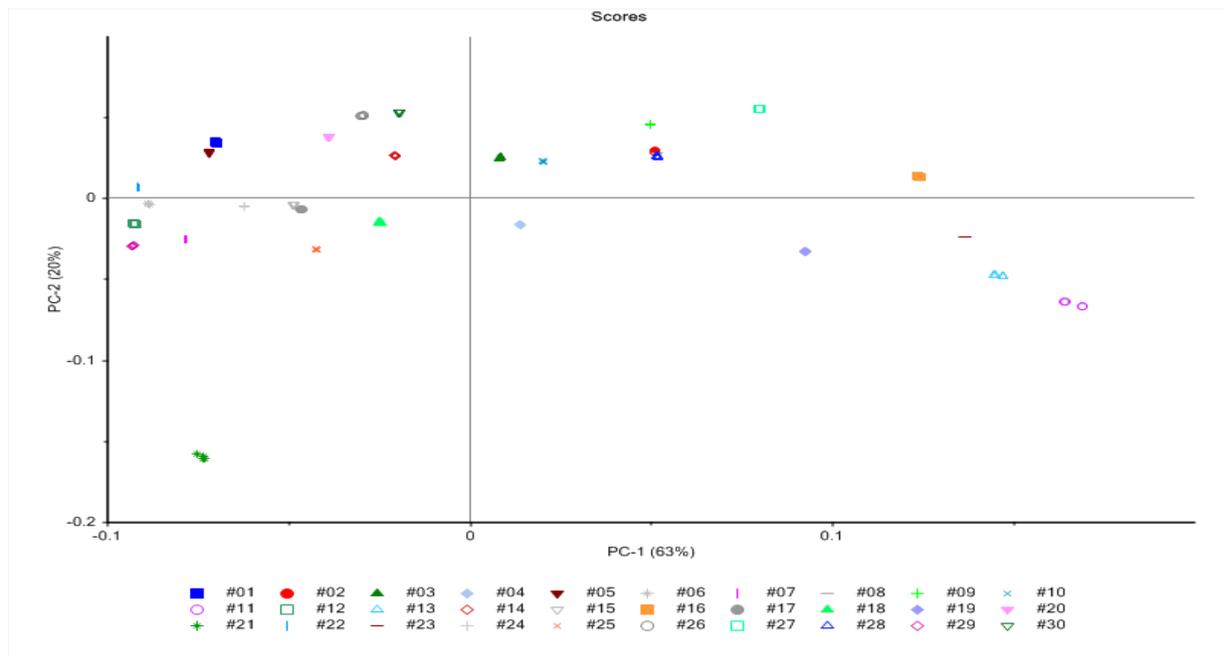
aux outils chimiométriques il est possible de créer des étalonnages (modèles mathématiques) qui permettent d'analyser par la suite les échantillons uniquement sur base des données optiques. La première de ces techniques consiste à transférer la base de données de l'instrument maître vers l'instrument esclave en utilisant des standards optiques (boîte de standardisation) qui sont mesurés sur les deux (2) instruments. Le développement d'un algorithme permet de calculer les différences entre instruments et de l'appliquer sur la base de données. La base de données est donc simulée mesurée sur l'instrument esclave. Il convient ensuite de ré-étalonner chaque paramètre. La deuxième technique consiste à transformer les spectres de l'instrument esclave comme si ils avaient été mesurés sur l'instrument maître. L'avantage de cette technique est qu'il ne faut pas refaire les étalonnages. Cependant seul le logiciel ISIScan de Foss permet de transformer les spectres au fur et à mesure de leur acquisition. Dans le cadre de ce travail de recherche, la technique de transfert de la base de données du XDS vers les MicroNIR (NIR4FARM et JDSU) sera utilisée et détaillée dans la partie expérimentale.

#### **4.2.2. Analyse en composantes principales**

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est l'analyse de la variabilité (ou la recherche de la vérité) dans un ensemble particulier de données. Elle est connue comme le cheval de bataille des méthodes multivariées et fournit certains des outils les plus puissants graphiquement parlant pour comprendre les relations entre les échantillons et les variables (Brad S. et Camo S., 2012). L'ACP est la méthode de classification la plus courante. Elle est non supervisée et permet d'observer si les échantillons forment des groupes distincts et de juger si un échantillon peut être considéré comme aberrant en s'éloignant des groupes (EL Haddad J., 2014). Elle donne une représentation synthétique et visuelle et permet d'obtenir des cartes factorielles ou cartes de ressemblance dans lesquelles chaque spectre est représenté par un point graphique. Elle permet aussi de remplacer les variables d'origine (absorbances), fortement redondantes, par des variables synthétiques, les composantes principales, qui contiennent la quasi-totalité de l'information (Bertrand D. et Erick D., 2000).

L'APC est entièrement basée sur le calcul de la matrice des covariances qui s'écrit simplement comme produit de la matrice X des variables d'entrée par sa matrice transposée  $X^T$  (EL Haddad J., 2014). Elle permet le calcul des valeurs propres, regroupées dans une matrice V, comprenant p lignes et q colonnes (Bertrand D. et Erick D., 2000). Dans ce cas, elle mène à ces graphiques : coordonnées factorielles (scores) et vecteurs propres (loadings). Le graphique des scores montre

la corrélation existant entre les données spectrales alors que celui de loading indique les variables qui contribuent à chacune des composantes principales (Vincent B., 2016).



**Figure 11 : Analyse en composantes principales de la boîte de standardisation G6 avec 30 des 40 standards optiques sur le NIR4FARM1 et NIR4FARM2 (score 1 et 2)**

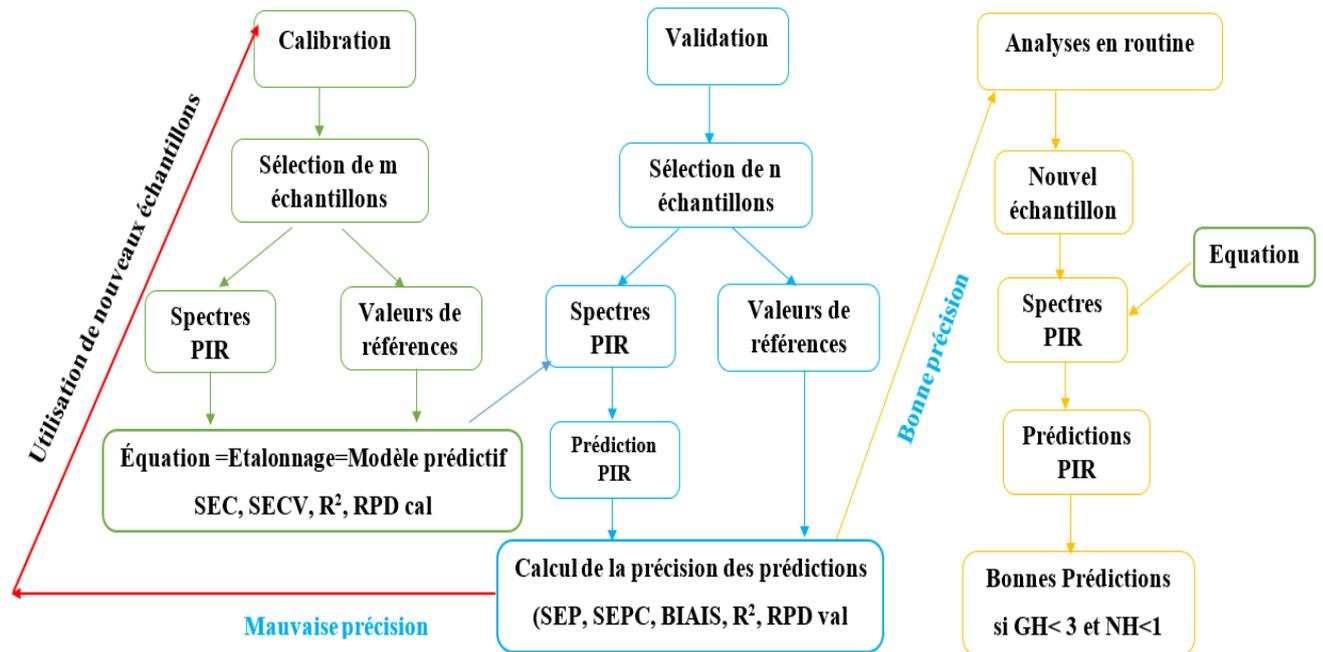
#### 4.2.3. Modèle de calibration PLS

La régression PLS est actuellement la méthode la plus connue et la plus utilisée dans de nombreux domaines de la spectroscopie infrarouge. Par cette méthode, l'analyse en composantes principales se fait pour chaque groupe de variables X (spectre NIR) et Y (valeurs de référence). Les composantes X doivent être fortement corrélées aux composantes Y. La méthode PLS fonctionne de manière itérative et détermine, à chaque étape, une variable latente  $t$  qui est fortement liée à Y (Vincent B., 2016). Autrement dit, la PLS consiste en une régression de la variable à prédire  $y$  sur des variables  $t_1, t_2, \dots$  (Bertrand D. et Erick D., 2006).

#### 4.2.4. Calibration et validation

La calibration est un modèle prédictif dont les coefficients mathématiques ont été calculés à partir d'une librairie de spectres PIR d'échantillons dont les constituants ont été analysés par méthode de référence. Elle permet de relier la réponse instrumentale à la concentration chimique. Il existe différents types de calibration multivariées; les calibrations multivariées linéaires et non-linéaires (Vincent B., 2016). Toute calibration est toujours suivie de validation (figure 12). Elle est réalisée à l'aide d'un jeu d'échantillon indépendant qui a été analysé

également par méthode de référence. Les performances des prédictions SPIR pour ce jeu doivent être similaires aux performances de la calibration.



**Figure 12: Schéma de technique de calibration et de validation**



**PARTIE EXPERIMENTALE**

## **CHAPITRE 5: ÉTUDE DE LA POSSIBILITÉ D'ANALYSE DES ALIMENTS À L'AIDE DU NIR4FARM**

### **5.1. Matériels et méthode**

#### **5.1.1. Echantillon**

Pour la réalisation de ce travail, nous avons à notre disposition :

- Une base de données de 25013 spectres d'échantillons d'aliments munis de valeurs de référence mesurés sur des spectromètres de type Foss 5000 (gamme spectrale 1100-2500 nm) ;
- 95 échantillons d'aliments (DQ140678) provenant de la société AUNIR (Angleterre) et analysés par méthode de référence par le laboratoire Sciantec (UK);
- 8 échantillons d'aliments (DQ160204) provenant du BIPEA et dont les valeurs de référence ont été assignées par le BIPEA.

La mesure spectrale a été faite par la réflectance en mode statique dans un bol en inox, en mettant le spectromètre directement en contact de l'échantillon. Chaque échantillon a été scanné en double (2X) et le spectre moyen a été utilisé après contrôle des RMS. Les échantillons (DQ140678 et DQ160204) ont été broyés à 1mm afin d'obtenir une poudre homogène.

**Tableau 4: Liste des échantillons utilisés pour la calibration du NIR4FARM D7–EQ1017**

<b>Catégorie</b>	<b>Code d'identification</b>	<b>Origine</b>	<b>Effectif</b>
<b>1</b>	DQ140678	CRA-W	95
<b>2</b>	DQ160204	Bipéa	8
<b>3</b>	Diverse	Base de données CRA-W	25000

#### **5.1.2. Instrumentation**

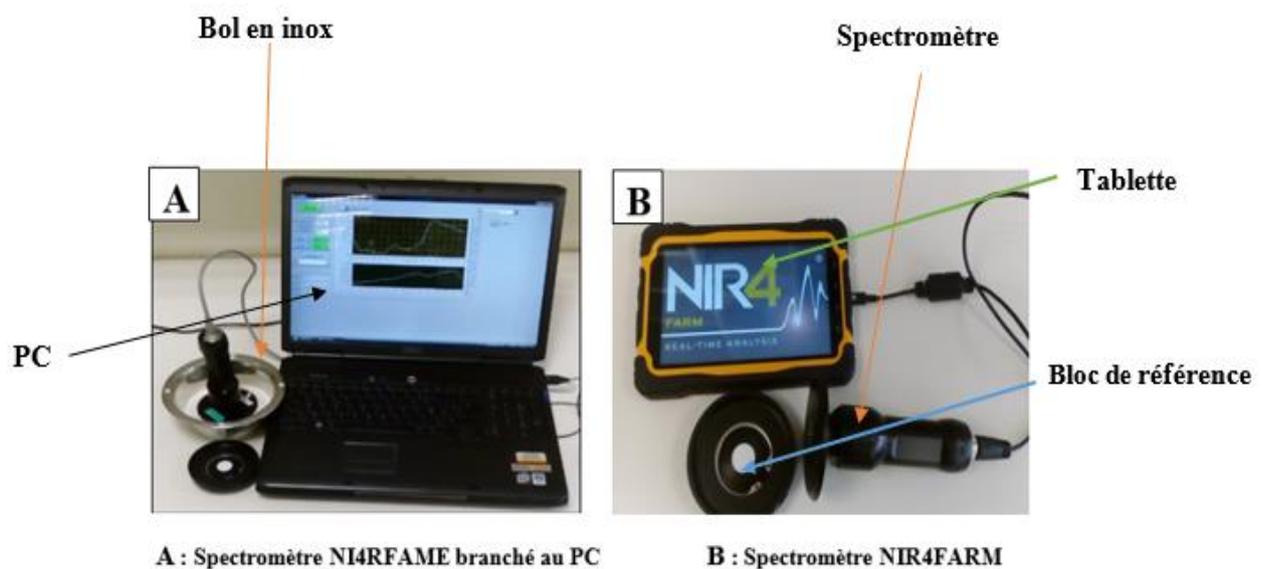
##### **5.1.2.1. Spectromètre NIR4FARM D7–EQ1017**

Le NIR4FARM est un petit spectromètre portable développé et commercialisé par la société AUNIR en Angleterre et dédié initialement à l'analyse en temps réel de fourrage en frais. Les avantages clés de ce micro spectromètre sont l'évaluation en temps réel, l'application sur le terrain, l'utilisation facile et les essais non destructifs d'échantillons. Il est généralement utilisé avec une tablette pour les mesures sur le terrain. Cependant pour plus de facilité, les

mesures dans le cadre de ce travail ont été réalisées à l'aide d'un ordinateur. Les caractéristiques du Spectromètre (version Mars 2015) sont décrites dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 5: Caractéristiques de spectromètre NIR4FARM**

Paramètres	Valeurs
Longueur d'ondes	910–1672 nm (sur le PC)
Vie de la lampe	>18, 000 heures
La taille des pixels / pitch	30 * 250 $\mu\text{m}$ /50 $\mu\text{m}$
Pixel à intervalle de pixels	6.2 NM
Puissance requise	USB alimenté (<350Ma @ 5 V)
Poids	190 g
Dimensions	45 * 145 mm
Environnement d'exploitation	-20 à 40° C sans condensation
environnement de stockage	-40 à 70° C, sans condensation
Chocs et vibrations	MIL-PRF-28800F Classe 2
Température et humidité	MIL-PRF-28800F Classe 3
Résistance poussière	IP65
immersion résistance	IP65



**Figure 13: Spectromètre NIR4FARM**

### 5.1.2.2. Spectromètre FOSS XDS

Le spectromètre dispersif FOSS XDS (figure 14) est constitué d'un réseau monochromateur de type XM-1100. Il mesure la réflexion diffuse dans la zone spectrale visible et proche infrarouge allant de 400 à 2500 nm de longueur d'onde.

**Tableau 6: Caractéristiques du FOSS XDS**

Paramètres	Valeurs
Type de détecteur	Silicium (400-1100nm)- PbS (1100nm- 2500nm)
Vitesse d'acquisition	2 scan /seconde à 8cm <sup>-1</sup> de résolution
Condition de température d'utilisation	4.5 - 35°C
Précision	< 0.05 nm
Référence	Céramique
Dimension de l'instrument	457*387*572 mm
Poids	31.25 Kg
Cellule de mesure	Quarter cup (10*6.1*1.4 mm) avec quartz
	Small ring cup (5*1.2 mm) avec quartz
	Rectangular cup (21.4*5.6*4.4 mm) avec quartz
	Large cup (16.5*5*5.3 mm) avec quartz



**Figure 14: Spectromètre FOSS XDS**

### 5.1.2.3. Boite de standardisation (G6)

La boîte de standardisation est constituée de 40 cellules scellées contenant des échantillons de produits agricoles broyés (café, blé, soja.....). Les spectres générés couvrent une large partie des produits agricoles. L'algorithme de standardisation crée un fichier de correction sur base des différences des spectres acquis par la machine « maitre » et ceux acquis par la machine « esclave ». C'est ce qui permet de rendre semblable les deux instruments en une seule opération. 30 cellules servent à créer le fichier de standardisation tandis que les 10 dernières servent à le valider.



**Figure 15: Boite de standardisation (G6)**

**Source :** CRA-W

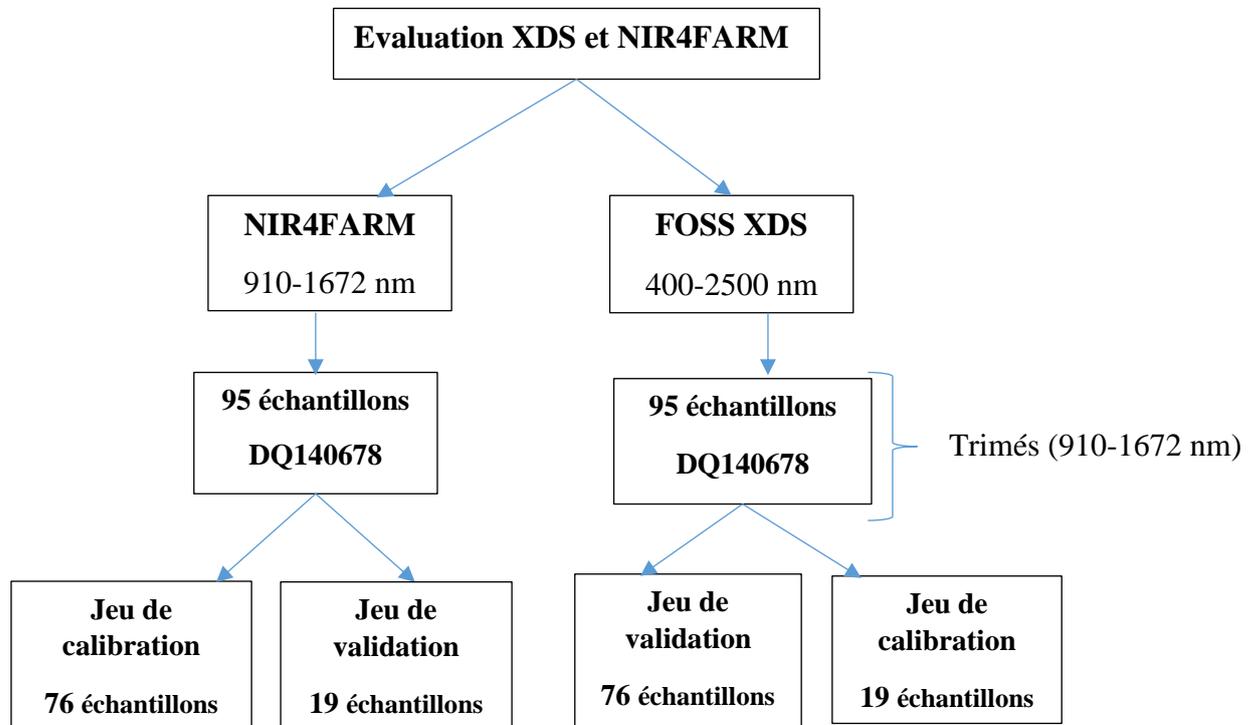
### 5.1.3. Méthodologie

Afin de voir si l'on pouvait utiliser le NIR4FARM dans l'analyse des aliments composés pour animaux, la méthodologie de l'expérimentation a été portée sur les deux (2) points suivants :

#### **a) Evaluation des performances du FOSS XDS et du NIR4FARM**

Le but de ce premier point était de voir si à gamme de longueurs d'onde équivalente, le NIR4FARM pouvait prétendre être aux mêmes performances de prédictions que le FOSS XDS. Pour ce faire, le lot des 95 échantillons (DQ140678) analysés préalablement par méthode de référence a été scanné sur le NIR4FARM et le XDS. La gamme commune aux deux (2) instruments et retenue pour ce point est 910-1672 nm. Parmi les 95 échantillons, 19 ont été mis de côté pour créer un jeu de validation totalement indépendant. Les 76 échantillons restants,

formant le jeu de calibration, ont permis de générer les équations de calibration pour les deux (2) instruments. La méthode de calibration classique a été utilisée pour le calibrage des appareils. Le traitement mathématique 1, 5, 5, 1 a été appliqué sur la moyenne (mesure en double en mode statique) des spectres.



**Figure 16: Schéma simplifié de technique d'évaluation du FOSS XDS et du NIR4FARM**

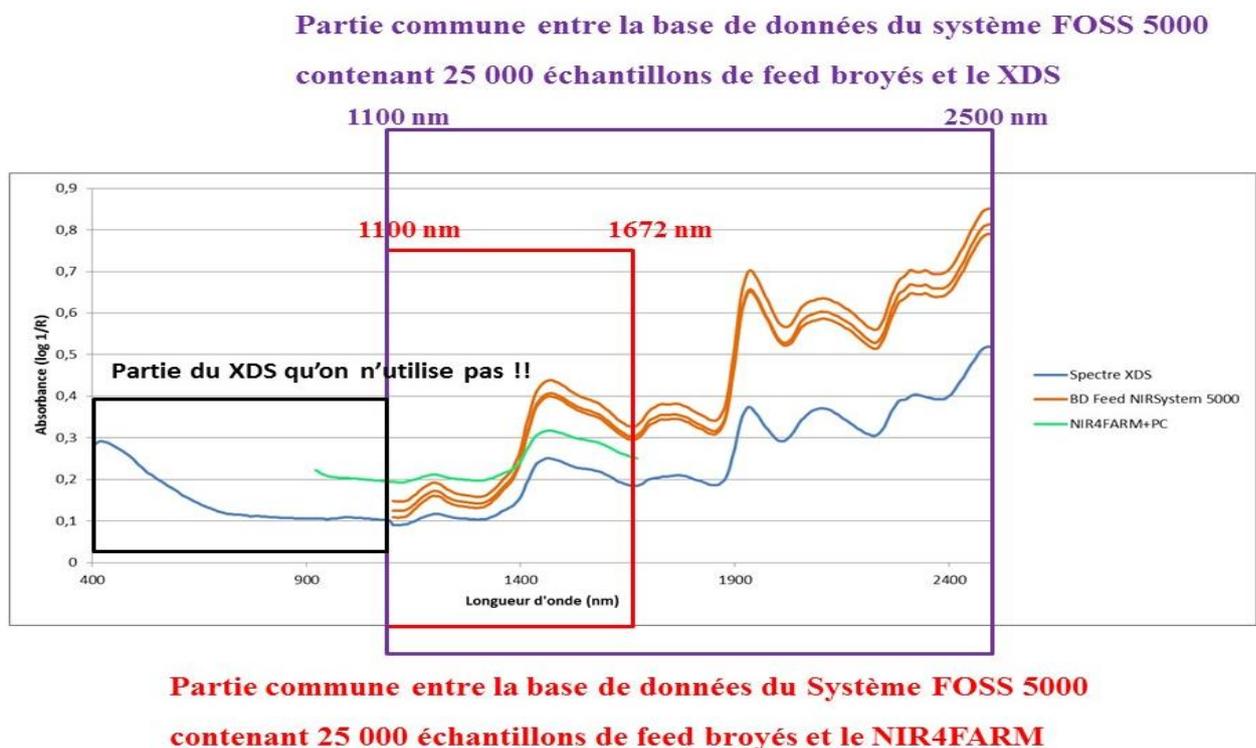
#### **b) Transfert de la base de données du système FOSS 5000 vers le NIR4FARM**

Le Centre de Recherche Agronomique Wallon (CRA-W) a scanné au cours des 30 dernières années pas moins de 25 000 échantillons d'aliments pour animaux, qui ont été analysés également par méthode de référence. Les spectres de ces 25 000 échantillons ont été acquis au départ sur un Foss 5000 puis sur un Foss 6500 et enfin sur un Foss XDS. Tous ces instruments ont été standardisés les uns par rapport aux autres. La gamme spectrale commune à ces 3 instruments est 1100-2500. Vu sa grande diversité d'échantillons, cette précieuse base de données a été utilisée pour calibrer le NIR4FARM. Transférer la base de données du système FOSS 5000 vers le NIR4FARM consistait à la rendre utilisable dans le format spectral du micro spectromètre. Pour ce faire, il a fallu standardiser toute la base de données en NIR4FARM. C'est-à-dire que les spectres de la base de données ont été standardisés NIR4FARM.

La base de données d'aliments Foss a été transférée vers le NIR4FARM (simulée mesurée sur le NIR4FARM) par un algorithme généré grâce aux mesures de la boîte de standardisation G6.

Un transfert n'étant jamais parfait, les 76 échantillons du DQ140678 ont été ajoutés à la base de données afin que les nouveaux modèles se basent aussi sur de vrais spectres NIR4FARM. La gamme commune aux deux (2) instruments étant 1100-1672 nm, la zone 910-1100 nm du NIR4FARM n'est pas utilisée (figure 17).

Dans un premier temps, seuls 1 000 spectres parmi les 25 000 avaient été sélectionnés sur base de l'ACP. 76 vrais spectres sur 1 000 donneraient plus de poids aux vrais spectres NIR4FARM que 76 parmi 25 000. Cependant, ce procédé a tendance à augmenter les erreurs de calibration. C'est pourquoi finalement, les 25 000 échantillons ont été utilisés. Le mode de régression PLS en mode local qui consiste à recalculer l'équation de calibration à chaque analyse en sélectionnant parmi la base de données les 250 spectres les plus similaires a donné les meilleurs résultats. Les huit (8) échantillons référencés DQ160204 et les 19 échantillons restants du DQ140678 ont constitué le jeu de validation.



**Figure 17: Schéma simplifié de technique de calibration du NIR4FARM avec la base de données FOSS 5000**

#### **5.1.4. Traitement des données**

Pour obtenir les résultats de chacun de ces points (évaluation des performances des appareils et transfert de la base de données FOSS 5000 vers le NIR4FARM), les logiciels statistiques suivants ont été utilisés pour traiter les données :

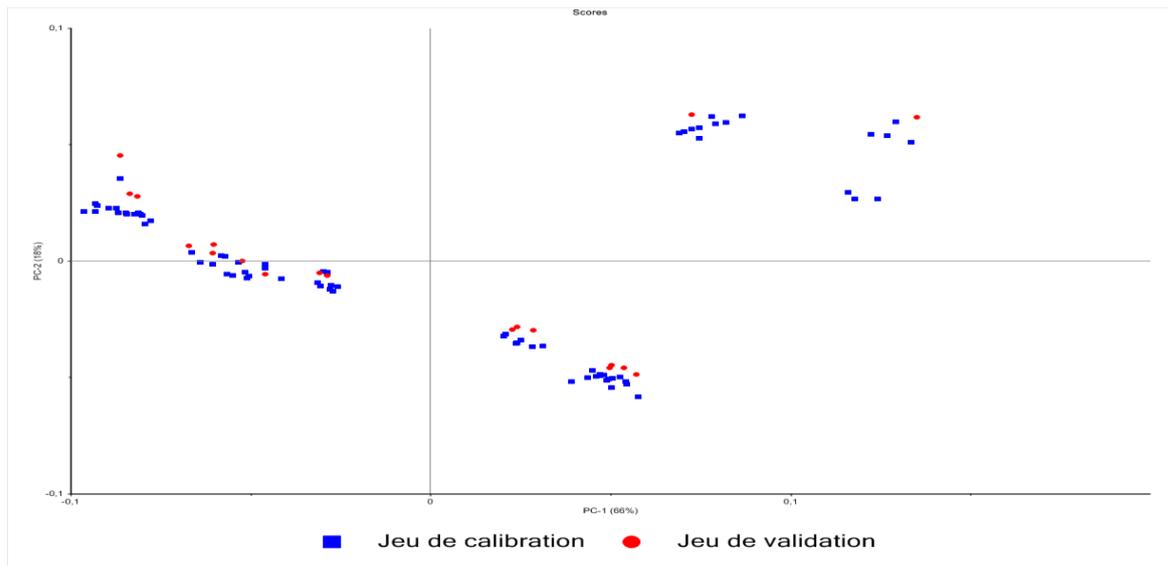
- a) le logiciel UNSCRAMBLER version 10.4. Il digitalise l'ensemble des spectres en fichier .jdx ;
- b) le logiciel WinISI (FOSS, Infracsoft-International). Il permet d'observer les profils spectraux obtenus, de manipuler des fichiers et de réaliser les analyses statistiques prévues et de générer les équations de calibration.

## 5.2. RESULTATS

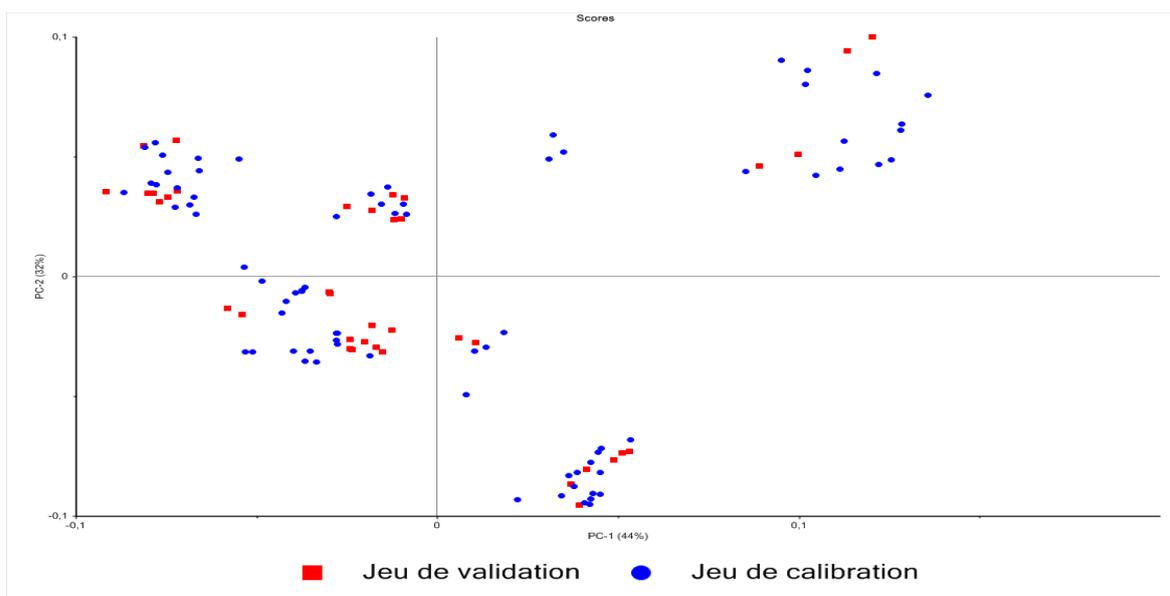
### 5.2.1. Performances du FOSS XDS et du NIR4FARM

#### 5.2.1.1. Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) réalisée sur les spectres des échantillons mesurés successivement sur les deux dispositifs expérimentaux (FOSS XDS et NI4FARM), a permis d'observer les différents modes de répartition des mesures spectrales dans un espace bidimensionnel (figures 18 et 19).



**Figure 18: Projection des jeux de calibration et de validation, du FOSS XDS, dans un espace bidimensionnel en composantes principales**



**Figure 19: Projection des jeux de calibration et de validation, du NIR4FARM, dans un espace bidimensionnel en composantes principales**

### 5.2.1.2. Calibration du FOSS XDS et du NIR4FARM

Les performances des équations de calibrations générées à partir des 76 échantillons du DQ140678 du FOSS XDS et du NIR4FARM sont présentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 7: Performances de l'équation de calibrage pour chaque constituant**

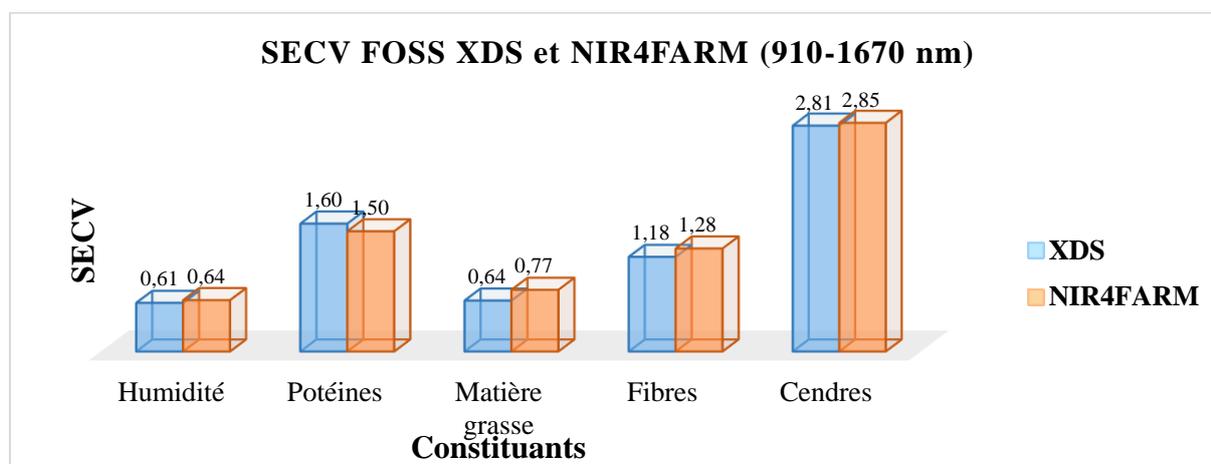
Constituant	FOSS XDS trimé 910-1670 nm						NIR4FARM 910-1670 nm					
	N	n	SEC	SECV	SD	RPD	N	N	SEC	SECV	SD	RPD
Humidité	76	6	0,61	0,61	1,26	2,08	75	6	0,54	0,64	1,26	1,97
Protéines	75	4	1,59	1,60	10,78	6,76	76	5	1,36	1,50	10,85	7,24
M. grasse	71	5	0,64	0,64	1,42	2,24	74	5	0,73	0,77	1,46	1,89
Fibres	74	6	1,18	1,18	4,01	3,40	76	6	1,10	1,28	4,02	3,13
Cendres	76	5	2,71	2,81	6,62	2,35	74	5	2,55	2,85	6,52	2,29

**M. grasse** : Matière grasse

**n** : nombre de facteurs ; **N** : nombre d'échantillon ; **SD** : Ecart-type **RPD** : Déviation Résiduelle Prédictive **SECV** : Erreur Standard Validation croisée ; **SEC**: Erreur Standard de Calibration

#### ➤ Erreur Standard de Validation Croisée (SECV)

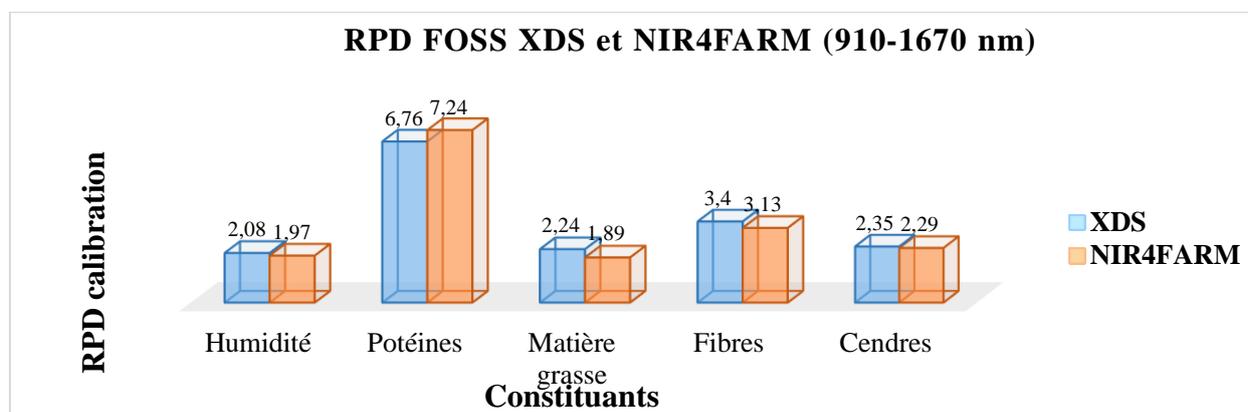
L'erreur standard de validation croisée est un paramètre qui renseigne sur la précision d'une équation de calibration. Plus elle est petite, plus les résultats de prédictions seront précis. La technique de la validation croisée permet de choisir correctement le nombre de facteurs PLS. La figure 20 montre que la différence de SECV entre le FOSS XDS et le NIR4FARM pour la même gamme spectrale (910-1672) est relativement faible pour tous les constituants (humidité, protéines, matière grasse, fibres et cendres). Donc, sur la base de l'appréciation de ce paramètre l'équation de calibration du NIR4FARM est aussi sensiblement précise que celle du XDS.



**Figure 20: Analyse de SECV entre FOSS XDS et NIR4FARM**

➤ **Déviation Résiduelle Prédicte (RPD)**

Le RPD de la calibration permet d'améliorer la qualité de la prédiction des équations. Il est dans ce cas le rapport entre le SECV et SD. Etant donné que nous avons à notre disposition une taille d'échantillons faible (76 environs), il est constaté que le RPD de calibration est relativement le même pour les deux instruments (figure 21).



**Figure 21: Analyse de RPD calibration entre FOSS XDS et NIR4FARM**

**5.2.1.3. Validation des équations de calibration du FOSS XDS et du NIR4FARM**

Les résultats de la prédiction du jeu de calibration du FOSS XDS et du NIR4FARM sont présentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 8: Résultats de prédiction par les équations de calibrage du FOSS XDS et du NIR4FARM**

Constituants	FOSS XDS trimé 910-1670 nm						NIR4FARM 910-1670 nm				
	N	R <sup>2</sup>	BIAIS	SEP	SD	RPD	R <sup>2</sup>	BIAIS	SEP	SD	RPD
<b>Humidité</b>	38	0,87	0,07	0,47	0,94	2,00	0,91	0,04	0,59	0,94	1,59
<b>Protéine</b>	38	0,98	0,84	1,69	10,86	6,43	0,97	0,61	1,77	10,86	6,14
<b>M. grasse</b>	38	1,03	-0,03	0,48	1,47	3,06	1,01	-0,18	0,68	1,47	2,16
<b>Fibre</b>	38	1,03	0,64	1,10	4,54	4,13	0,99	0,67	1,26	4,54	3,60
<b>Cendre</b>	38	0,86	0,86	2,87	5,41	1,89	0,84	-0,45	3,09	5,41	1,75

**M. grasse** : Matière grasse

**N** : Nombre d'échantillons    **R<sup>2</sup>** : Coefficient de détermination    **SEP** : Erreur Standard de Prédiction    **SD** : Ecart-type    **RPD** : Déviation Résiduelle Prédicte

➤ **Erreur Standard de Prédiction (SEP)**

Le SEP permet de mesurer la déviation entre les valeurs de référence et les prédictions en proche infrarouge. Il est constaté qu'à la même longueur d'onde les équations du NIR4FARM donnent de meilleures prédictions que celles du XDS. Toutefois, il faut noter que la différence entre les prédictions des constituants n'est pas trop élevée dans les deux cas.

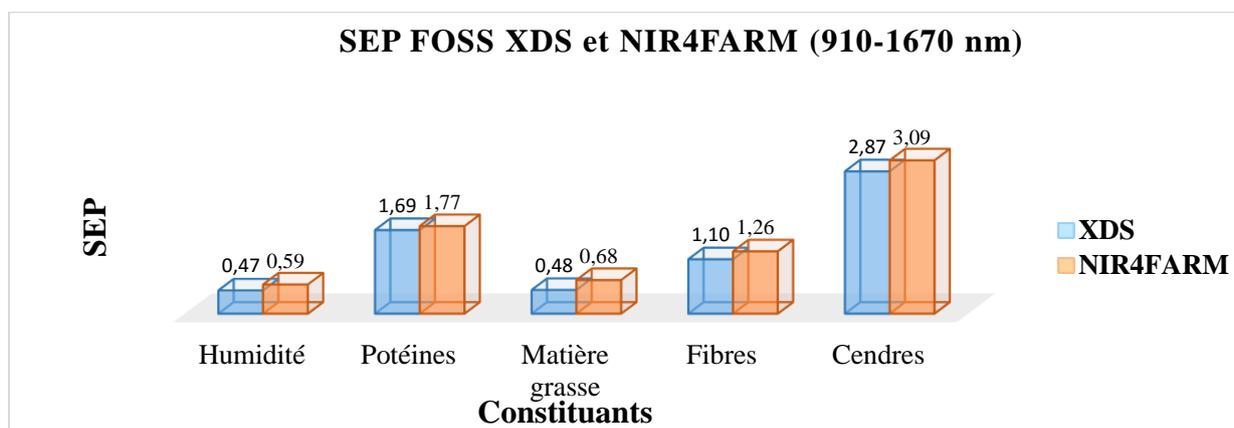


Figure 22: Analyse de SEP entre FOSS XDS et NIR4FARM

➤ **Déviatiion Résiduelle Prédicative (RPD)**

Le RPD validation est le rapport entre le SEP et le SD. Il nous renseigne sur la qualité de prédiction des échantillons. Au seuil de trois (3) ou plus, la prédiction est bonne. Le RPD validation, selon la figure ci-dessous n'est pas idéal pour tous les constituants dans chaque équation. En outre, la différence des valeurs de RPD n'est pas non plus trop grande entre les équations. A noter cependant qu'avec seulement 38 échantillons, la variabilité chimique est relativement restreinte ce qui peut expliquer des valeurs de RPD légèrement inférieures à 3.

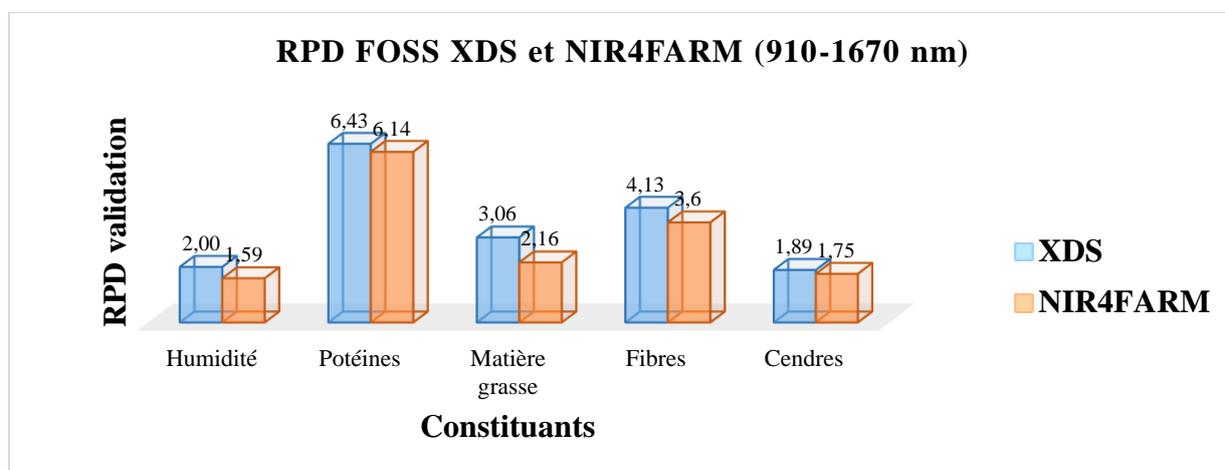


Figure 23: Analyse de RPD validation entre FOSS XDS et NIR4FARM

## **5.2.2. Transfert de la base de données FOSS 5000 vers le NIR4FARM**

### **5.2.2.1. Analyse d'une farine blanche et de la boîte de standardisation**

Les mesures sur le XDS se réalisent dans des ring cups où il y a un verre en quartz entre l'échantillon et le détecteur (y compris pour la boîte de standardisation G6). Pour le NIR4FARM, le spectromètre est mis directement en contact avec l'échantillon. En plus des différences spectrales entre les deux (2) instruments, il est nécessaire de corriger de l'effet du verre. C'est pourquoi une farine blanche a été mesurée 20 fois successivement, à l'aide du spectromètre NIR4FARM, dans un bol en inox et dans les cellules en verre. L'algorithme de standardisation qui est générée à l'aide du logiciel winISI va tenir compte à la fois des différences spectrales et de l'effet du verre.

### **5.2.2.2. Correction des effets de cellules**

La correction des effets de cellule consiste à éliminer les écarts entre les mesures spectrales de la farine blanche effectuées dans le bol en inox et dans les cellules en verre par le NIR4FARM. Le résultat de cet artifice doit aboutir à des spectres superposés. Deux corrections ont été faites pour éliminer les effets de cellules.

La première correction consistait à créer une standardisation ayant pour but d'enlever l'absorption du verre des cellules. Pour atteindre cet objectif, une mesure sans le verre des cellules a été simulée. Elle est ensuite appliquée sur la mesure de la boîte de standardisation G6. Cette application a permis la simulation de la mesure des cellules de cette boîte de standardisation sur le NIR4FARM. Cela revient à dire que la boîte de standardisation a été alors considérée mesurée dans les conditions normales du MicroNIR (dans le bol et sans le verre).

La deuxième correction visait à transférer la base de données du système proche infrarouge FOSS 5000 vers le NIR4FARM. Ce transfert a été possible suite à l'application d'un logarithme de standardisation, entre ces deux appareils, simulé mesuré dans le bol (sans verre) sur la base de données. Le résultat de l'application de l'algorithme sur la base de données du système FOSS 5000 doit permettre l'obtention de spectres simulés mesurés NIR4FARM. Il est important de savoir que, le logarithme de standardisation simulé sans verre, a été obtenu à l'aide de mesure de la boîte G6 standardisée XDS et simulée sans verre sur le NIR4FARM.

### **5.2.2.3. Validation de la standardisation NIR4FARM**

La boîte de standardisation G6 comporte 40 cellules, dont 30 ont été utilisées à la création d'un algorithme de standardisation et les 10 autres pour la validation.

## 5.2.2.4. Calibration du NIR4FARM avec la base de données FOSS 5000

### 5.2.2.4.1. Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) donne la représentation qualitative des spectres des échantillons de la base de données simulés mesurés sur le NI4FARM et les vrais spectres des échantillons mesurés sur ce même dispositif.

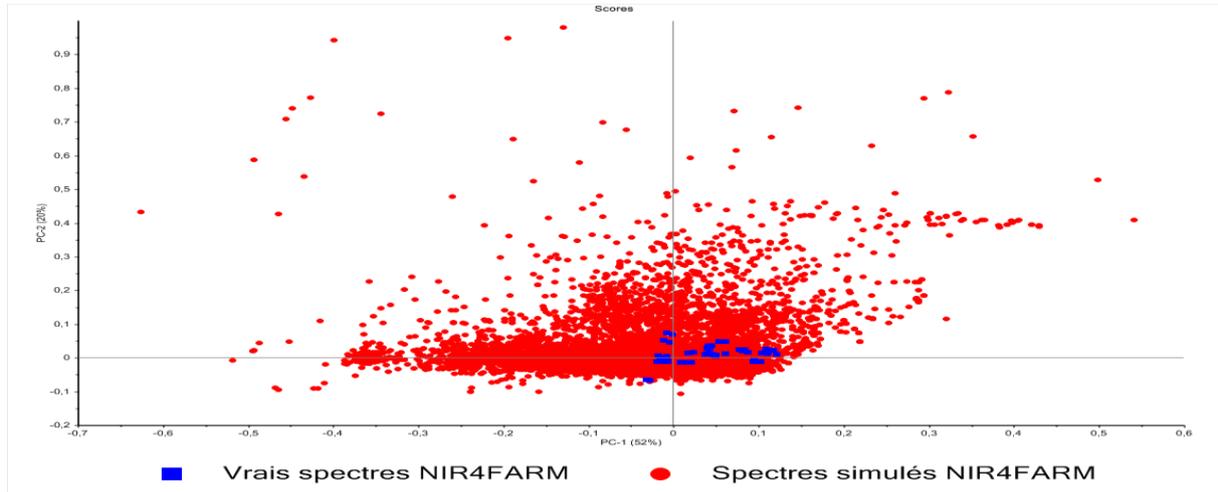


Figure 24: Projection des vrais spectres NIR4FARM et ceux simulés mesurés NIR4FARM en composantes principales

### 5.2.2.4.2. Calibration du NIR4FARM par la méthode locale

Ce type de calibration consiste à ordonner au logiciel de traitement de données, WinISI, à sélectionner un ensemble de spectres similaires ayant un minimum et un maximum. En outre, il doit aussi sélectionner un ensemble de facteur sur un intervalle défini (figure 25). Ces spectres sont pris dans le jeu de calibration et ensuite appliqués sur le jeu de validation pour la prédiction des constituants (humidité, protéines, matière grasse, fibres et cendres).

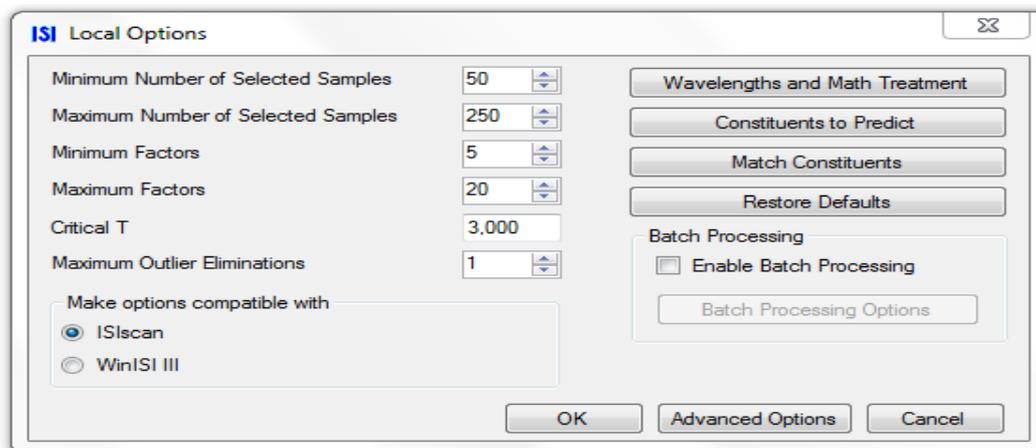


Figure 25: Technique de calibration par la méthode locale à l'aide de WinISI

### 5.2.2.4.3. Validation par la méthode locale

Le jeu de validation comptait 27 échantillons, dont 19 codées DQ140678 sont en majorité des aliments de chevaux et 8 référencés DQ160204 qui sont, en plus grande partie, destinés à l'alimentation de volaille. L'ensemble de ces échantillons ont été mesurés en double sur le NIR4FARM et la prédiction a été faite sur les spectres non moyennés. Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour la prédiction des constituants des échantillons de validation.

**Tableau 9: Résultats de prédiction par les équations de calibrage du NIR4FARM en utilisant la base de données FOSS 5000**

Constituants	N	R <sup>2</sup>	BIAIS	SEP	SD	RPD
Humidité	54	0,67	-1,05	0,64	1,04	1,63
Protéines	54	0,93	-0,86	2,60	9,14	3,52
Matière grasse	54	0,84	0,04	1,01	1,65	1,63
Fibres	54	0,82	-0,10	1,84	4,45	2,42
Cendres	54	0,68	1,22	3,57	5,98	1,68

**N** : Nombre d'échantillons    **R<sup>2</sup>** : Coefficient de détermination    **SEP** : Erreur Standard de Prédiction    **SD** : Ecart-type    **RPD** : Déviation Résiduelle Prédicative

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

La spectroscopie proche infrarouge est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique des produits agricoles de manière rapide, avec un minimum de préparation de l'échantillon, sans utiliser de produits chimiques et permet un dosage simultané des différents constituants. Elle est donc du plus grand intérêt pour les professionnels travaillant dans le secteur de l'alimentation animale.

Ce travail a montré que le NIR4FARM est un spectromètre de bonne qualité. En effet, à gamme de longueur d'onde équivalente au Foss XDS, les performances de calibrations sont plus ou moins aux mêmes niveaux. La base de données du CRAW contenant 25 000 spectres a pu être transférée sur le NIR4FARM. Avec la gamme commune (1100 à 1658 nm) entre XDS et NIR4FARM, nous avons obtenu de bons résultats lors de nos validations.

Certes, on n'obtient pas les mêmes performances que celles du XDS, mais le NIR4FARM présente des avantages que le XDS n'a pas comme la portabilité ou un coût d'achat bien inférieur.

Afin d'améliorer encore les équations de calibrations, il faudrait mesurer plus d'échantillons directement sur le NIR4FARM. En effet, un échantillon simulé ne vaudra jamais un vrai spectre.

Une étude qui pourrait être envisagée dans le futur est d'utiliser les équations d'un NIR4FARM sur un autre NIR4FARM afin de voir si les instruments peuvent être considérés comme similaires entre eux

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET WEBOGRAPHIQUES

1. Archimède H., Sauvant D., Assoumaya C., Fanchone A., Boval M. INRA-UR143, 2009. Recherches zootechniques, prise d'eau, petit-bourg, f-97170 Guadeloupe, France. INRA-AGRO PARIS TECH, physiologie de la nutrition et alimentation, 16 rue Claude Bernard, 75231 paris
2. Bemefa-Apfaca, 2009. Annuaire statistique
3. Bemefa-APfaca, 2013. Le secteur de l'alimentation composée
4. Bertrand D., 2002. La spectroscopie proche infrarouge et ses applications dans les industries de l'alimentation animale. INRA Prod. Anim., 15, 209-219
5. Bertrand D. et Éric D., 2000. La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. 1<sup>ère</sup> édition.
6. Bertrand D. et Éric D., 2006. La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. 2<sup>ème</sup> édition.
7. BRAD S. et CAMO S., 2012. Multivariate Data Analysis For Dummies. Special edition published by John Wiley & Sons, Ltd.
8. CRA-W, 2007. FEED SAFETY. International Conference 2007, Methods and Challenges
9. Cuvelier C. et Dufrasne D., 2015. L'alimentation de la vache laitière. Aliments, calculs de ration, indicateurs d'évaluation des déséquilibres de la ration et pathologies d'origine nutritionnelle.
10. El Haddad J., 2014. Chimométrie appliquée à la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) et à la spectroscopie terahertz. Thèse de doctrat. Université de Sciences et Technologie-Bordeaux I.
11. El Hajji A., Zaydoun S., 2015. La spectroscopie infrarouge
12. FAO, 2013. Bonnes pratiques pour l'industrie de l'alimentation animale
13. Fink-Gremmels, 2012. Animal feed contamination. Effects on livestock and food safety
14. Fontange C. et Chauchard F., 2009. Introduction à l'apport des techniques proche infrarouge pour le contrôle des procédés de l'industrie pharmaceutique et démarche PAT
15. [http://uved-matorg.cirad.fr/html/cours5/cours5-2/cours5-2-1/docs/5.2.1-support-cours\\_LT.pdf](http://uved-matorg.cirad.fr/html/cours5/cours5-2/cours5-2-1/docs/5.2.1-support-cours_LT.pdf)
16. ICN, 2013. Mise à jour de l'étude sur la filière bovine
17. Mouteau A., Dardenne P., Vincent B., 2009. Determination of moisture, protein, fat, crude fibre, starch and ash in feed by near infrared spectroscopy (PA-IR-NIRFEED-rev02).

Walloon Agricultural Research Centre Quality Department. 17-08-2009 validation report ver 03.

18. Traoré Amadou. O., 2009. Manuel d'alimentation animale.
19. Van Belleghem R., 2003. Application de la spectroscopie dans le proche infrarouge pour le tri de textiles. Travail de fin d'études. ISI Huy, 94 tabl, 53 fig.
20. Vincent B., 2016. Document de cours.
21. Vinent B., Juan A. F. P., Bernard L., Ouissam A., Damien V., Olivier M., Philippe V. and Dardenne P., 2016. Near infrared spectroscopy for food and feed : a mature technique.
22. [www.jdsu.com/go/micronir](http://www.jdsu.com/go/micronir)

**ANNEXE 1: Liste des aliments DQ160204**

#	Identification	Commentaires
1	DQ160204-004	Aliment poudeuse
2	DQ160204-007	Aliment poulet
3	DQ160204-009	Aliment lapin
4	DQ160204-012	Aliment dindon
5	DQ160204-013	Aliment porc charcutier
6	DQ160204-014	Aliment porcelet
7	DQ160204-017	Aliment poudeuse
8	DQ160204-018	Aliment poulet

**ANNEXE 2: Liste des aliments DQ140678**

#	Identification	Commentaires	#	Identification	Commentaires
1	DQ140678-001	Cattle feed A	51	DQ140678-051	Chicken pellet
2	DQ140678-002	Cattle feed A	52	DQ140678-052	Chicken pellet
3	DQ140678-003	Cattle feed A	53	DQ140678-053	Chicken pellet
4	DQ140678-004	Cattle feed A	54	DQ140678-054	Chicken pellet
5	DQ140678-005	Cattle feed A	55	DQ140678-055	Chicken pellet
6	DQ140678-006	Cattle feed A	56	DQ140678-056	Chicken pellet
7	DQ140678-007	Cattle feed A	57	DQ140678-057	Chicken pellet
8	DQ140678-008	Cattle feed A	58	DQ140678-058	Chicken pellet
9	DQ140678-090	Cattle feed A	59	DQ140678-050	Chicken pellet
10	DQ140678-010	Cattle feed A	60	DQ140678-060	Chicken pellet
11	DQ140678-011	Cattle feed B	61	DQ140678-061	Chicken Crumbles
12	DQ140678-012	Cattle feed B	62	DQ140678-062	Chicken Crumbles
13	DQ140678-013	Cattle feed B	63	DQ140678-063	Chicken Crumbles
14	DQ140678-014	Cattle feed B	64	DQ140678-064	Chicken Crumbles
15	DQ140678-015	Cattle feed B	65	DQ140678-065	Chicken Crumbles
16	DQ140678-016	Cattle feed B	66	DQ140678-066	Chicken Crumbles
17	DQ140678-017	Cattle feed B	67	DQ140678-067	Chicken Crumbles
18	DQ140678-018	Cattle feed B	68	DQ140678-068	Chicken Crumbles
19	DQ140678-019	Cattle feed B	69	DQ140678-069	Chicken Crumbles
20	DQ140678-020	Cattle feed B	70	DQ140678-070	Chicken Crumbles
21	DQ140678-021	Cattle feed C	71	DQ140678-071	Horse feed A
22	DQ140678-022	Cattle feed C	72	DQ140678-072	Horse feed A
23	DQ140678-023	Cattle feed C	73	DQ140678-073	Horse feed A
24	DQ140678-024	Cattle feed C	74	DQ140678-074	Horse feed A
25	DQ140678-025	Cattle feed C	75	DQ140678-075	Horse feed A
26	DQ140678-026	Cattle feed C	76	DQ140678-076	Horse feed A
27	DQ140678-027	Cattle feed C	77	DQ140678-077	Horse feed A
28	DQ140678-028	Cattle feed C	78	DQ140678-078	Horse feed A
29	DQ140678-029	Cattle feed C	79	DQ140678-079	Horse feed A
30	DQ140678-030	Cattle feed C	80	DQ140678-080	Horse feed A
31	DQ140678-031	Cattle feed C	81	DQ140678-081	Horse feed B
32	DQ140678-032	Cattle feed D	82	DQ140678-082	Horse feed B
33	DQ140678-033	Cattle feed D	83	DQ140678-083	Horse feed B
34	DQ140678-034	Cattle feed D	84	DQ140678-084	Horse feed B
35	DQ140678-035	Cattle feed D	85	DQ140678-085	Horse feed B
36	DQ140678-036	Cattle feed D	86	DQ140678-086	Horse feed B

37	DQ140678-037	Cattle feed D	87	DQ140678-087	Horse feed B
38	DQ140678-038	Cattle feed D	88	DQ140678-088	Horse feed B
39	DQ140678-039	Cattle feed D	89	DQ140678-089	Horse feed B
40	DQ140678-040	Cattle feed D	90	DQ140678-090	Horse feed B
41	DQ140678-041	Cattle Calf feed	91	DQ140678-091	Rabbit feed
42	DQ140678-042	Cattle Calf feed	92	DQ140678-092	Rabbit feed
43	DQ140678-043	Cattle Calf feed	93	DQ140678-093	Rabbit feed
44	DQ140678-044	Cattle Calf feed	94	DQ140678-094	Rabbit feed
45	DQ140678-045	Cattle Calf feed	95	DQ140678-095	Rabbit feed
46	DQ140678-046	Cattle Calf feed	96	DQ140678-096	Rabbit feed
47	DQ140678-047	Cattle Calf feed	97	DQ140678-097	Rabbit feed
48	DQ140678-048	Cattle Calf feed	98	DQ140678-098	Rabbit feed
49	DQ140678-049	Cattle Calf feed	99	DQ140678-099	Rabbit feed
50	DQ140678-050	Cattle Calf feed	100	DQ140678-010	Rabbit feed

### ANNEXE 3: Liste des produits agricoles contenus dans les cellules de la boîte de Standardisation

#	Nom des aliments	#	Nom des aliments
1	Barley	16	gluten meal
2	Soya hulls	17	legume hay
3	Brewers grain	18	grass haylage
4	concentrate	19	meat bone
5	corn grain	20	wheat midds
6	corn silage	21	NPN feed
7	hay	22	oats
8	soymeal	23	poultry meal
9	cotton meal	24	coffee
10	distillers grain	25	small grain silage
11	feather meal	26	sorghum grain
12	mixed feed	27	whole ground soybean
13	fish meal	28	soymeal grain
14	fresh forage	29	total mixed
15	gluten feed	30	wheat

**ANNEXE 4: Tableau des résultats de prédiction sur l'évaluation de performances du XDS et du NIR4FARM**

IDENTIFICATION	XDS					NIR4FARM				
	Humidité	Protéine	Matière grasse	Fibre	Cendre	Humidité	Protéine	Matière grasse	Fibre	Cendre
DQ140678-006	9,47	42,05	3,54	4,18	18,37	9,36	43,00	3,58	2,96	19,75
DQ140678-006	9,38	41,20	3,23	4,59	17,55	9,69	42,19	3,09	4,23	17,93
DQ140678-014	10,40	39,12	1,90	2,63	21,39	10,02	39,71	2,01	2,47	22,44
DQ140678-014	10,25	38,55	1,65	2,99	21,31	10,29	39,29	2,44	2,61	22,10
DQ140678-016	10,42	38,89	2,21	2,63	21,14	9,42	39,40	1,91	2,31	23,93
DQ140678-016	10,23	38,26	2,05	2,80	21,37	10,44	38,83	2,52	3,01	21,35
DQ140678-020	10,05	38,27	2,34	2,63	22,95	10,23	38,34	2,72	2,87	21,42
DQ140678-020	9,88	37,92	1,96	2,58	22,52	10,60	38,85	3,03	2,99	20,95
DQ140678-029	7,90	30,07	2,45	12,45	19,78	8,50	29,70	3,06	12,54	18,78
DQ140678-029	7,99	30,33	2,96	12,24	20,44	8,19	29,90	2,80	12,42	19,42
DQ140678-032	6,89	43,81	2,06	10,41	25,55	8,20	43,12	2,34	11,01	23,60
DQ140678-032	7,05	44,26	2,20	10,21	25,09	7,61	44,01	2,25	10,26	25,41
DQ140678-041	10,58	20,20	4,24	7,16	10,14	10,76	19,43	4,33	7,83	11,03
DQ140678-041	10,64	20,33	4,50	7,24	10,72	10,58	19,59	4,71	7,02	11,50
DQ140678-042	10,60	21,41	3,07	8,68	9,64	9,41	19,87	2,30	7,11	13,40
DQ140678-042	10,33	21,23	2,82	8,47	9,85	10,08	19,33	2,68	8,08	11,75
DQ140678-051	9,95	16,86	4,91	3,98	14,68	10,10	17,45	5,31	3,50	14,82
DQ140678-051	10,11	17,16	5,17	3,90	14,70	10,61	16,95	5,53	4,34	13,66
DQ140678-054	10,17	14,71	4,81	4,42	13,69	10,13	14,55	5,29	4,72	14,59
DQ140678-054	10,36	15,14	5,18	4,28	13,73	10,34	14,96	5,20	4,70	13,95
DQ140678-058	9,68	12,80	4,62	4,92	14,91	10,42	12,57	5,41	4,63	13,50
DQ140678-058	9,70	13,17	4,77	4,95	15,65	10,32	13,54	5,28	4,41	13,69
DQ140678-059	9,61	11,75	4,76	4,59	15,77	10,13	12,67	5,26	3,82	14,47
DQ140678-059	9,79	12,50	5,13	4,34	15,97	10,29	12,94	5,39	3,81	13,94

<b>DQ140678-065</b>	10,51	15,18	4,25	4,99	12,36	10,44	14,97	4,25	4,36	13,90
<b>DQ140678-065</b>	10,34	14,54	3,99	5,03	12,30	10,44	15,25	4,18	4,27	13,74
<b>DQ140678-074</b>	9,66	29,73	5,22	4,02	21,53	9,43	29,64	4,82	4,65	19,54
<b>DQ140678-074</b>	9,40	29,52	4,92	3,88	21,61	9,22	29,30	4,81	4,55	19,89
<b>DQ140678-078</b>	9,66	30,82	5,52	4,29	22,03	9,05	30,56	4,88	4,80	20,22
<b>DQ140678-078</b>	9,35	30,28	5,20	4,46	22,11	9,17	31,55	4,97	4,21	20,14
<b>DQ140678-079</b>	9,09	29,44	4,52	4,62	21,34	8,63	31,11	4,27	4,86	20,44
<b>DQ140678-079</b>	9,48	30,20	4,70	4,61	21,02	9,14	31,73	4,37	4,63	19,90
<b>DQ140678-088</b>	11,12	14,42	6,55	12,08	10,90	10,18	14,54	6,65	12,74	8,75
<b>DQ140678-088</b>	11,13	14,32	6,63	12,16	10,64	10,82	14,55	6,76	13,00	7,45
<b>DQ140678-093</b>	9,55	14,89	3,33	16,07	8,41	9,07	17,18	3,61	16,21	7,69
<b>DQ140678-093</b>	9,38	14,61	3,16	16,18	8,06	9,95	15,79	3,77	16,80	5,56
<b>DQ140678-097</b>	9,77	15,38	3,19	15,70	7,69	9,51	16,34	3,63	15,55	8,55
<b>DQ140678-097</b>	9,99	15,89	3,51	15,83	7,84	10,22	15,30	3,59	15,95	6,71

**ANNEXE 5: Tableau des résultats de validation de l'équation de calibration du NIR4FARM faite à l'aide de la base de données du système FOSS 5000**

<b>IDENTIFICATION</b>	<b>Humidité</b>	<b>Protéine</b>	<b>Matière grasse</b>	<b>Fibre</b>	<b>Cendre</b>
DQ160204-004	10,12	19,02	4,90	8,46	3,61
DQ160204-004	10,91	20,05	4,75	8,04	3,29
DQ160204-004	10,17	17,94	4,91	9,09	4,68
DQ160204-004	10,44	17,73	4,62	9,23	4,64
DQ160204-007	10,77	18,17	4,32	9,25	3,85
DQ160204-007	11,22	18,92	4,60	9,45	3,09
DQ160204-007	10,81	18,47	4,17	10,11	4,08
DQ160204-007	10,59	20,71	4,58	9,36	3,98
DQ160204-009	10,98	19,95	5,01	12,89	4,27
DQ160204-009	11,14	22,44	5,08	12,95	2,48
DQ160204-009	11,08	20,82	4,46	12,54	2,95
DQ160204-009	11,06	21,48	4,23	12,89	2,42
DQ160204-012	13,16	21,63	7,19	3,47	5,86
DQ160204-012	12,78	22,22	7,48	3,77	6,14
DQ160204-012	13,41	19,29	7,29	4,03	5,84
DQ160204-012	13,53	18,91	7,32	3,84	5,83
DQ160204-013	11,07	17,72	2,48	7,86	6,83
DQ160204-013	11,27	17,89	2,52	6,14	6,72
DQ160204-013	11,05	17,53	2,91	7,13	7,03
DQ160204-013	10,98	16,91	2,47	7,95	6,81
DQ160204-014	9,86	19,45	5,96	4,54	7,91
DQ160204-014	9,95	18,02	5,96	4,36	7,94
DQ160204-014	9,79	18,24	5,73	4,60	7,76
DQ160204-014	9,94	18,70	5,98	4,26	8,60
DQ160204-017	10,79	19,20	4,31	4,51	10,66
DQ160204-017	11,03	18,51	4,25	4,41	10,55
DQ160204-017	10,68	18,63	3,99	4,84	10,62
DQ160204-017	10,82	18,39	4,55	4,49	10,70
DQ160204-018	11,65	21,69	2,29	4,84	6,17
DQ160204-018	11,10	22,28	2,10	5,52	7,81
DQ160204-018	11,40	21,05	1,94	5,37	7,52
DQ160204-018	11,34	21,27	2,34	5,24	6,77
DQ140678-006	9,43	42,80	3,91	4,04	20,40
DQ140678-006	9,68	41,88	3,29	4,74	19,63
DQ140678-014	10,70	39,98	1,98	3,59	19,87
DQ140678-014	10,73	40,46	2,06	3,59	18,95
DQ140678-016	10,42	36,38	2,40	3,95	20,77
DQ140678-016	10,90	40,66	2,36	3,73	18,15
DQ140678-020	10,66	38,74	2,63	3,69	17,07
DQ140678-020	10,81	40,91	2,86	3,66	17,54

<b>DQ140678-029</b>	8,02	29,51	2,97	10,04	19,84
<b>DQ140678-029</b>	7,93	30,11	2,86	10,01	19,55
<b>DQ140678-032</b>	7,82	40,92	2,45	8,95	23,55
<b>DQ140678-032</b>	7,85	41,40	2,63	8,30	23,42
<b>DQ140678-041</b>	10,59	21,67	4,31	7,61	10,51
<b>DQ140678-041</b>	10,47	21,40	4,68	7,43	10,84
<b>DQ140678-042</b>	10,45	20,12	2,77	7,22	14,15
<b>DQ140678-042</b>	10,50	18,60	2,63	7,69	11,63
<b>DQ140678-051</b>	9,80	18,05	5,15	5,57	10,65
<b>DQ140678-051</b>	9,89	18,19	5,32	5,97	9,28
<b>DQ140678-054</b>	9,90	14,94	4,87	5,91	11,60
<b>DQ140678-054</b>	9,95	15,64	5,08	5,92	11,08
<b>DQ140678-058</b>	9,33	15,85	4,99	5,46	11,12
<b>DQ140678-058</b>	9,56	15,75	4,90	5,15	11,15
<b>DQ140678-059</b>	9,99	15,77	4,69	6,25	10,88
<b>DQ140678-059</b>	9,92	15,84	4,76	5,74	10,46
<b>DQ140678-065</b>	10,41	14,90	3,49	5,74	10,88
<b>DQ140678-065</b>	10,42	14,67	3,33	5,65	10,70
<b>DQ140678-074</b>	9,98	32,93	4,50	5,06	15,47
<b>DQ140678-074</b>	9,93	32,97	4,58	4,86	16,06
<b>DQ140678-078</b>	9,73	31,96	4,72	5,09	16,77
<b>DQ140678-078</b>	9,51	33,36	4,65	5,03	16,81
<b>DQ140678-079</b>	9,35	30,92	4,47	4,96	17,16
<b>DQ140678-079</b>	9,30	31,91	4,36	5,13	16,85
<b>DQ140678-088</b>	11,91	15,95	3,28	12,28	8,31
<b>DQ140678-088</b>	12,59	18,58	2,71	11,42	9,30
<b>DQ140678-093</b>	9,90	17,26	4,07	16,79	5,69
<b>DQ140678-093</b>	9,88	16,81	3,47	15,87	8,49
<b>DQ140678-097</b>	9,57	14,10	3,58	16,96	8,63
<b>DQ140678-097</b>	9,64	14,98	3,09	16,13	9,52