

La spectrométrie proche infrarouge pour évaluer la qualité

La qualité du gras utilisé en charcuterie est primordiale pour obtenir un bon produit fini. La spectrométrie proche infra-rouge permet de caractériser

le gras de bardière. En effet, elle donne rapidement accès aux teneurs en eau, acides gras saturés, mono insaturés et polyinsaturés.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Choix des échantillons utilisés

Pour réaliser une calibration infrarouge, il est nécessaire d'avoir des échantillons de gras les plus divers possibles, ceci afin d'avoir un vaste domaine de calibration. Pour ce faire, nous avons choisi de travailler avec des animaux issus d'un projet de l'ITP.

260 animaux présentant des caractéristiques différentes (sexe, lignée génétique, régimes alimentaires) ont été élevés à la station de l'ITP.

Les facteurs d'élevage étaient les suivants :

lignée génétique : LW*(LW*LR)
P76*(LW*LR)

Sexe : mâle et femelle

Régime alimentaire : régime supplémenté en C18 : 2

0,9 % ; 1,2 % ; 1,5 %

Pour le régime supplémenté à 1,2 %, il a été ajouté 2 taux d'acide linoléique

Par ailleurs les 260 gras n'ont pas été tous analysés, le choix de 150 gras s'est fait sur l'épaisseur de gras.

Préparation des échantillons

Les gras de bardière ont été congelés à l'ITP puis expédiés congelés au CTSCCV.

La veille de l'analyse, les gras sont décongelés (16 heures à 2 °C). La couenne est enlevée et 1 tranche de 2 mm est prélevée sous cette dernière (à l'aide d'une trancheuse à jambon). Après avoir été tranchés, les gras sont disposés dans des sacs en polypropylène, mis sous vide et scellés puis sont conservés à 2 °C.

Les différentes mesures infrarouges réalisées (réflexion, Transmission, ATR) sont faites directement sur les échantillons dans leur sachet à une température d'environ 4 °C.

Pour ce qui concerne les gras fondus, les gras sont broyés et mis dans des tubes à essais puis placés 3 heures à 70 °C. La phase liquide est ensuite récupérée et placée dans les tubes pour être mesurée en transmission.

Méthodes de référence

Dosage de l'humidité : Dosage de l'humidité par chauffage d'une prise d'essai à 103 ± 2 °C jusqu'à l'élimination complète de l'eau et des matières volatiles, et détermination de la perte de masse (Norme NF T 60-201)

Profil d'acides gras : Les acides gras ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire de 30 m x 0,32 mm.

Méthodes d'acquisition des spectres

L'appareil utilisé est un spectromètre BOMEM MB100, présentant les caractéristiques suivantes :

- * Appareil à transformée de Fourier
- * Interféromètre symétrique à deux entrées et deux sorties
- * Interféromètre situé sous la cellule de mesure.

Différentes techniques de mesures ont été appliquées aux échantillons (tableau 1)

Méthode de calibration

La calibration est effectuée à l'aide d'un logiciel : PLS Plus BOMEM GRAMS/32. PLS Plus permet d'effectuer des calibrations statistiques à partir de spectres (IR dans notre cas) et de résultats obtenus avec d'autres types d'analyses (dosage de l'humidité, profil d'acides gras par exemple).

Les spectres, avant d'être exploités, peuvent subir différentes transformations :

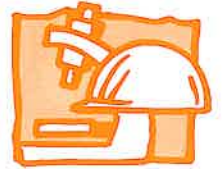
- dans tous les cas, ils sont centrés,
- ils peuvent subir une correction de leur ligne de base (baseline correction)
- ils peuvent être normés (scatter correction)

2 méthodes de calibration sont disponibles : ACP (Analyse en Composantes Principales) et PLS (Partial Least Square)

La validation croisée est utilisée lors de chaque calibration : tous les échantillons servent à la calibration, l'ensemble des n échantillons est divisé en 2 sous ensembles ; un premier sous ensemble de n-1 échantillons sur lequel une calibration sera effectuée et un second contenant un échantillon qui permettra de calculer l'erreur de prédiction. Ce procédé est répété n fois. L'erreur de prédiction calculée est alors la moyenne des n erreurs calculées successivement

$$SECV (SEP) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{ki} - \hat{y}_{pi})^2}{n-1}} = \text{Erreur standard de calibration}$$

y_{ki} = valeur des analyses chimiques
 \hat{y}_{pi} = valeur prédite par le modèle



Le profil de composition en acides gras des lipides des tissus adipeux est l'une des composantes majeures qui gouvernent à la fois la texture des gras et leurs propriétés mécaniques du point de vue technologique et sensoriel d'une part, leur susceptibilité à l'oxydation d'autre part.

La composition en acides gras des tissus adipeux de porc largement contrôlée par le régime alimentaire et l'adiposité des carcasses a des conséquences technologiques

immédiates notamment pour la qualité des saucissons secs et des poitrines.

De nombreux travaux documentent depuis plusieurs années la composition en acides gras des lipides des gras de dépôt ou plus récemment des lipides neutres et polaires des gras intramusculaires. Depuis une quinzaine d'années, les caractéristiques des lipides des gras de porc sont accessibles à l'aide de méthodes de référence et analyse des acides gras sous forme

de leurs dérivés méthylesters analysés en Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). Des résultats objectifs sont donc théoriquement accessibles. En fait ils ne sont pas disponibles au niveau du terrain en raison du coût et de l'inadaptation en terme de délai de la CPG.

L'absence de méthodes de terrain réellement praticables fait que les progrès enregistrés sur la connaissance des lipides ne sont pas directement transposables pour une vérification à différents stades de la filière, et pour faciliter l'établissement de corrélations entre le comportement technologique des gras et leurs caractéristiques de composition.

La spectrométrie infrarouge IRTF de par sa rapidité et sa précision apparaît comme une technique d'analyse bien adaptée au contrôle qualité en ligne.

L'objectif de cette étude (programme Ofival) est de qualifier les profils d'acides gras des tissus adipeux de porc (poitrine et bardière) à l'aide d'une méthode de spectrométrie infrarouge.

CARACTÉRISTIQUES DE LA POPULATION DE CALIBRATION

Les caractéristiques de la population de calibration sont données dans le tableau 2

UNE TENEUR EN EAU EN 5 SECONDES

Le tableau 3 présente les résultats de calibration obtenus avec les différentes méthodes d'acquisition des spectres en comparant les méthodes d'analyse mathématiques. Les résultats pour l'ATR n'ont pas été présentés car les différences de pression du gras de bardière sur le cristal ont entraîné un biais qui n'a pas permis d'aboutir à de bons résultats de calibration.

Le tableau 3 montre que les résultats les plus précis sont obtenus en réflexion diffuse ($R^2 = 0,93-0,94$), la méthode de calibration (ACP, PLS, correction de la ligne de base ou normage) a très peu d'influence sur les résultats. En transmission directement sur le gras en sachet, la méthode PLS avec normage des spectres aboutit à un bon coefficient de corrélation $R^2 = 0,91$.



Tableau 1 :
DIFFÉRENTES MESURES POUR ACQUÉRIR LES SPECTRES

Détecteur	Zone spectrale	Sensibilité	Temps de mesure
Réflexion diffuse (DiffusIR)	InAs 11000 à 3700 cm^{-1} (1000 à 2500 nm)	8 cm^{-1}	4s
Transmission (BagSAMPLIR)	DTGS 11000 à 3700 cm^{-1} (1000 à 2500 nm)	32 cm^{-1}	3,2s
Transmission (gras fondu)	DTGS 11000 à 3700 cm^{-1} (1000 à 2500 nm)	16 cm^{-1}	15s
ATR	DTGS 6000 à 700 cm^{-1}	4 cm^{-1}	14s

Caractéristiques des différentes mesures infrarouges réalisées

Tableau 2 :
TOUS LES ÉCHANTILLONS SERVENT À LA CALIBRATION

	Moyenne	Écart type	Minimum	Maximum
Humidité (%)	10,15	2,39	5,12	17,09
AG saturé (%)	40,72	2,66	33,24	48,46
AG monoinsaturé (%)	48,53	2,23	42,21	53,71
AG polyinsaturé (%)	10,75	2,66	5,92	16,51

Caractéristiques de la population de calibration

Tableau 3
LA RÉFLEXION DIFFUSE DONNE LES MEILLEURS RÉSULTATS POUR LA TENEUR EN EAU

	Réflexion diffuse	Transmission	Gras Fondu
ACP			
Correction ligne de base			
R^2	0,93	0,66	0,79
SECV	0,43	1,08	0,79
Normage			
R^2	0,93	0,88	0,81
SECV	0,44	0,55	0,72
PLS			
Correction ligne de base			
R^2	0,94	0,72	0,79
SECV	0,42	0,75	0,75
Normage			
R^2	0,93	0,91	0,82
SECV	0,44	0,55	0,72

Résultats de calibration obtenus pour le dosage de l'humidité



La figure 1 nous montre que l'on a un bon ajustement entre les valeurs en eau prédites par le modèle et celles mesurées chimiquement.

La teneur en eau d'une bardière peut donc être estimée de façon assez précise par réflexion diffuse. Ce paramètre permet d'avoir une idée de la qualité des gras ainsi une teneur en eau élevée est associée à un manque de fermeté et un faible degré de cohésion des tissus adipeux avec le muscle. Cette estimation est rapide puisqu'elle est réalisée en moins de 5s.

LA MÉTHODE PLS POUR LES PROFILS EN ACIDES GRAS

À partir des profils d'acides gras, nous avons évalué les teneurs en acides gras saturés (C14 : 0, C16 : 0, C18 : 0, C20 : 0), monoinsaturés (C16 : 1, C17 : 1, C18 : 1, C20 : 1) et polyinsaturés (C18 : 2, C18 : 3). En effet, le degré d'insaturation des acides gras reflète la qualité du tissu adipeux. Ainsi un degré d'insaturation élevé entraîne un manque de fermeté et une forte sensibilité à l'oxydation (rancissement).

Réflexion diffuse :

Le tableau 4 présente les résultats obtenus en réflexion diffuse. Les résultats ci-dessous ont été obtenus en sélectionnant les zones spectrales : 1147-1263 nm ; 1396-2028 nm ; 2231-2271 nm ; 2507-2605 nm.

Les résultats montrent que la méthode PLS permet d'obtenir les meilleurs résultats, les acides gras les mieux estimés étant les AG saturés et polyinsaturés.

Transmission :

En transmission, les AG monoinsaturés sont difficilement dosables, seul les AG saturés et polyinsaturés répondent de façon correcte. Le normage des spectres est indispensable pour obtenir une bonne corrélation entre mesure chimique (CPG) et mesure infrarouge ($R^2 = 0,82$). Le choix de la zone spectrale est là aussi primordial et celle-ci s'avère différente de celles utilisées en réflexion.

Gras fondus :

Le dosage des différents acides gras en transmission sur des gras fondus ne permet pas d'obtenir de bons résultats. La méthode de fonte des gras peut entraîner des proportions

variables d'acides gras saturés ou insaturés en effet certains fondent plus facilement que d'autres.

Pour améliorer les résultats il faudrait revoir la méthode de fonte.

DE BONS RÉSULTATS POUR LE PROCHE INFRAROUGE

Ces premières calibrations ont montré que la caractérisation de la qualité des tissus adipeux de porc par spectrométrie proche infrarouge est envisageable. La réflexion diffuse après normage et centrage des spectres et l'utilisation de la PLS

permet d'obtenir des calibrations de bonnes qualités ($R^2 = 0,82 - 0,93$). On peut ainsi avoir accès assez rapidement aux teneurs en eau, acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés.

Il reste aujourd'hui à valider ces calibrations sur d'autres gras de bardière, et à mettre en place une calibration sur poitrine. L'utilisation d'une sonde proche infrarouge pourrait permettre de réaliser un contrôle en ligne de la qualité des gras de bardière et ainsi de les trier en fonction de leurs caractéristiques.

Tableau 4 :
LA MÉTHODE PLS : BIEN ADAPTÉE POUR LES TENEURS EN GRAS

		AG saturé	AG monoinsaturé	AG polyinsaturé
PLS	R^2	0,80	0,76	0,85
	SECV	0,92	0,81	0,81
ACP	R^2	0,77	0,29	0,83
	SECV	1,004	1,44	0,89

Résultats de calibration obtenus en réflexion sur le profil d'acide gras

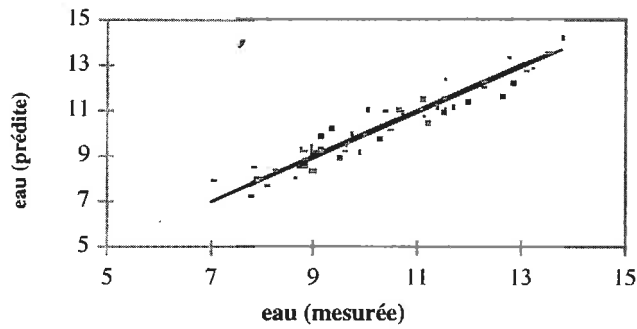
Tableau 5 :
LES AG MONOINSATURÉS DIFFICILEMENT DOSABLES EN TRANSMISSION

		correction ligne de base		normé	
Domaine		AGsat [1240 - 1396] [1696 - 2023]	AGpoly	AGsat [1373 - 1753] [2301 - 2491]	AGpoly
PLS	R^2	0,75	0,75	0,82	0,82
	SECV	1,02	1,10	0,87	0,95
ACP	R^2	0,69	0,77	0,81	0,82
	SECV	1,12	1,05	0,90	0,96

Résultats de calibration obtenus en transmission sur le profil d'acides gras

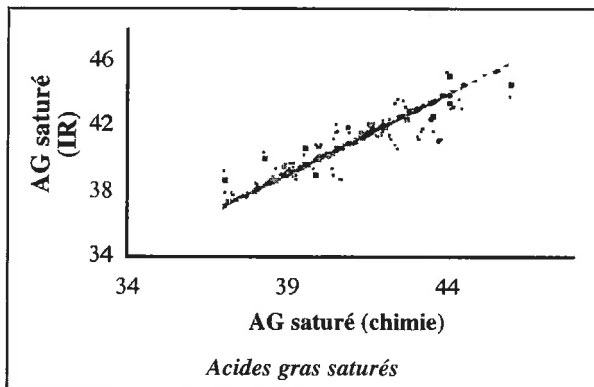


Figure 1 :
TENEURS EN EAU :
BON AJUSTEMENT ENTRE PRÉDICTION ET MESURE CHIMIQUE

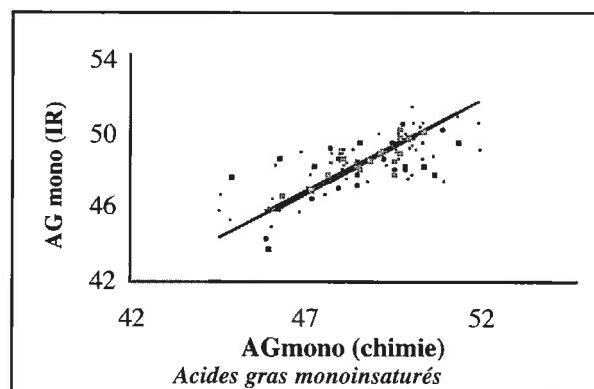


Comparaison eau mesurée et eau prédite en IR par réflexion diffuse

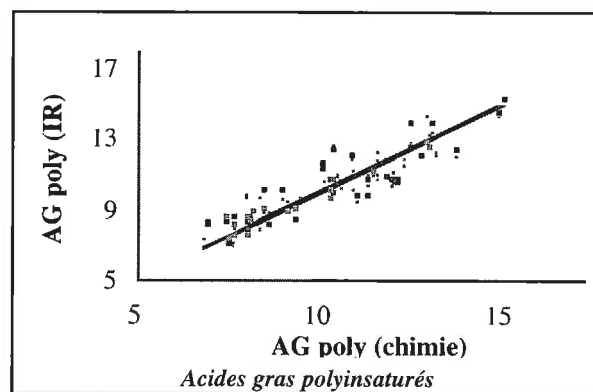
Figure 2 :
PROFILS DES ACIDES GRAS :
DE BONS RÉSULTATS AUSSI



Acides gras saturés



Acides gras monoinsaturés



Acides gras polyinsaturés

Comparaison AG mesurée et prédite en IR par réflexion diffuse