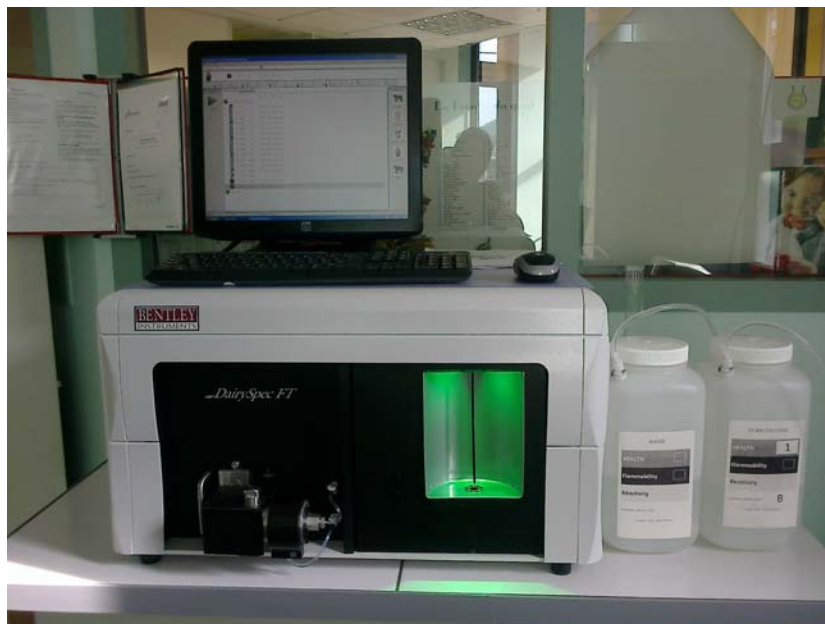


EVALUATION DE L'ANALYSEUR INFRA-ROUGE BENTLEY DAIRYSPEC FT®

Le DairySpec FT est un spectrophotomètre infrarouge (650 à 4000 cm^{-1}), fabriqué par la société Bentley Instruments (USA), distribué en France par la société Bentley Instruments SARL, pour la détermination des paramètres de composition des échantillons de lait et produits laitiers liquides (MG, MP, Lactose, MS, urée, FPD, profile en Acides Gras...).

Cet instrument utilise un système infrarouge mono-faisceau avec interféromètre industriel haute résolution basé sur la technique de la transformée de Fourier (IRTF). L'acquisition des spectres (résolution standard de 8 cm^{-1}) permet d'établir des étalonnages MLR ou PLS nécessaires à la quantification des composants majeurs ou mineurs.

L'appareil est couplé à un PC. Un logiciel dédié pilote l'instrument et assure le traitement du signal. La sauvegarde des spectres des échantillons analysés permet un re-traitement du signal a posteriori. L'appareil peut être équipé d'un passeur et combiné au compteur de cellules somatiques « Somacount » pour atteindre une cadence analytique de 300 échantillons/heure.



Les essais:

Les essais d'évaluation ont été réalisés au laboratoire de physico-chimie d'ACTALIA Cecalait (analyses de référence et analyses infrarouge) de juin à septembre 2014. Après avoir effectué des essais préliminaires de stabilité, linéarité et étalonnage sur les paramètres matière sèche (MS), matière grasse (MG) et matière protéique (MP), la répétabilité et la justesse sur le lait, la crème et le rétentat protéique ont été évaluées.

Les critères d'appréciation des paramètres estimés sont issus, soit des normes ISO 9622/FIL 141: 2013 "Guide pour l'utilisation des appareils de dosage par absorption dans le moyen infrarouge" ou ISO 8196-3/FIL 128-3 : 2009 "Lait - Définition et évaluation de la précision globale des méthodes alternatives d'analyse du lait - Partie 3", soit du manuel CNIEL/IE PROC IR v06 d'utilisation des appareils infrarouge dans le cadre du paiement du lait et du contrôle laitier en France. Un comparatif par rapport aux spécifications du constructeur est également réalisé.

L'appareil était paramétré pour une cadence de 60 échantillons / heure pour la crème et le rétentat, 120 échantillons / heure pour le lait, et une correction de contamination nulle.

A. ESSAIS PRELIMINAIRES

A.1 – Evaluation de la stabilité de l'appareil

L'évaluation de la stabilité de l'appareil a été réalisée par l'analyse en mode automatique de 3 échantillons de lait à 3 taux différents toutes les 15 minutes au cours d'une demi-journée de travail, représentant 20 cycles de mesure. Les critères de répétabilité et de reproductibilité ont été calculés pour chaque paramètre analytique et par niveau.

Résultats

Les tableaux 1 à 3 suivants récapitulent les résultats obtenus :

	M (g/l)	Sr (g/l)	Sr (%)	SR (g/l)	SR (%)	r (g/l)	R (g/l)
1	19,91	0,04	0,18%	0,04	0,18%	0,10	0,10
2	40,24	0,04	0,10%	0,04	0,10%	0,11	0,11
3	82,61	0,09	0,11%	0,09	0,11%	0,25	0,25

Tableau 1 : critères de stabilité du DairySpec FT pour le paramètre MG

	M (g/l)	Sr (g/l)	Sr (%)	SR (g/l)	SR (%)	r (g/l)	R (g/l)
1	20,06	0,03	0,13%	0,03	0,13%	0,07	0,07
2	30,24	0,03	0,10%	0,03	0,10%	0,08	0,08
3	58,38	0,06	0,10%	0,06	0,10%	0,17	0,17

Tableau 2 : critères de stabilité du DairySpec FT pour le paramètre MP

	M (g/l)	Sr (g/l)	Sr (%)	SR (g/l)	SR (%)	r (g/l)	R (g/l)
1	99,24	0,05	0,05%	0,05	0,05%	0,14	0,14
2	128,41	0,09	0,07%	0,09	0,07%	0,24	0,24
3	193,54	0,17	0,09%	0,17	0,09%	0,49	0,49

Tableau 3 : critères de stabilité du DairySpec FT pour le paramètre MS

M : moyenne ; *Sr* et *SR* (*Sr*% et *SR*%) : écart-type de répétabilité et reproductibilité absolu (et relatif); *r* et *R* : écart maximal de répétabilité et reproductibilité dans 95% des cas.

Pour les paramètres MG et MP, les valeurs moyennes journalières d'écart-type de reproductibilité SR observées sont inférieures aux limites préconisées dans la norme ISO 8196-3/FIL 128-3 ($SR \leq 0,29$ g/l pour la gamme médiane ou $SR \leq 0,58$ g/l pour la gamme haute).

Pour le paramètre MS, en l'absence de valeurs normalisées ou réglementaires, on peut remarquer que l'écart-type de reproductibilité SR obtenu est inférieur à la valeur normalisée de la méthode de référence ISO 6731/FIL 21 : 2010 ($R = 2,1$ g/l soit $SR = 0,74$ g/l).

A.2 – Evaluation de la linéarité

Des dilutions volume/volume ont été réalisées par pesées corrigées des masses volumiques. Ceci correspond au principe de dosage de la spectrophotométrie infrarouge et aux mesures de référence françaises également volumiques.

Pour le paramètre MG, une gamme de 12 laits régulièrement répartis de 0 à 100 g/l a été réalisée par mélange de crème et de lait écrémé. La gamme a été analysée en quintuple dans l'ordre décroissant des taux de matière grasse. Le calcul du rapport Ar/At (Ar et At : amplitude des résidus et amplitude des taux respectivement) est égal à 1,6 %, ce qui est en accord avec la limite de 2 % énoncée dans le document ISO 9622/FIL141.

Il est également possible d'identifier 3 plages de linéarité optimales (0-20g/l : $Ar/At = 0,36$ %), (20-70g/l : $Ar/At = 0,42$ %) et (70-100 g/l : $Ar/At = 1,56$ %). Les valeurs des rapports Ar/At des plages 0-20 et 20-70 g/l sont en accord avec les spécifications de la norme ISO 8196-3/FIL128-3 (limite 1 %).

Pour la paramètre matière protéique, une gamme de 12 laits régulièrement répartis de 0 à 130 g/l a été réalisée par mélange de rétentat protéique et filtrat obtenus par ultrafiltration tangentielle (seuil de coupure 10 KD). La gamme a été analysée en quintuple dans l'ordre décroissant des taux de matière grasse.

Le calcul du rapport Ar/At sur la plage de taux étudiée est égal à 1,3 % ce qui est conforme aux préconisations de 2 % maximum énoncées dans le document ISO 9622/FIL 141. Les valeurs des rapports Ar/At sont également en accord avec les spécifications de la norme ISO 8196-3/FIL 128-3 (limite 1 %) sur les plages 0-110 g/l ($Ar/At : 0,85$ %), 0-40 g/l ($Ar/At : 0,18$ %) et 40-110 g/l ($Ar/At : 0,64$ %).

Ainsi, pour les paramètres MG et MP, la linéarité de l'instrument est satisfaisante pour des taux respectifs de 0-100 g/l et 0-130 g/l.

A.3 – Evaluation de l'étalonnage

L'évaluation de l'étalonnage en matière grasse et matière protéique, initialement installé par le constructeur, a été réalisé au moyen des 13 échantillons à teneurs garanties (ETG) infrarouge "médian" et "haut" commercialisés par ACTALIA Cevalait en juillet et septembre 2014. Chaque échantillon a fait l'objet de deux répétitions.

Résultats

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

	N	Min-max	Sr	d	Sd	SI1	SI3
MG (g/l)-Médian	13	22,3 53,7	0,032	0,098	0,194	0,103	0,094
MP (g/l) -Médian	13	24,4 39,9	0,036	-0,045	0,196	0,048	0,029
MS (g/l) -Médian	13	104,9 150,8	0,087	-0,159	0,445	0,429	/
MG (g/l)-Haut	13	59,6 91,8	0,118	-0,292	0,257	0,262	0,261
MP (g/l) -Haut	13	45,2 66,6	0,035	1,575	0,250	0,039	0,037
MS (g/l) -Haut	13	162,7 212,9	0,086	0,293	0,510	0,531	/

Tableau 4 : Critères d'étalonnage du DairySpec FT pour les paramètres MG, MP et MS,

N : nombre d'étalons, *min et max* : valeurs minimum et maximum, *Sr* : écart-type de répétabilité, *d* et *Sd* : moyenne et écart-type des écarts (appareil – référence), *SI1* et *SI3* : écart-type résiduel de régression linéaire simple (référence vs appareil) ou multiple (référence vs MG, MP et lactose)

Conclusion

Les écarts-types résiduels de régression linéaire obtenus sont en accord :

- avec les prescriptions du manuel CNIEL/IE concernant les critères MG et MP médian (respectivement inférieurs à 0,25 et 0,15 g/l) correspondant aux teneurs du lait de vache ;
- avec les prescriptions du manuel CNIEL/IE concernant les critères MG et MP haut (respectivement inférieurs à 0,50 et 0,30 g/l) correspondant aux teneurs du lait de brebis .

B. EVALUATION DE LA REPETABILITE ET DE LA JUSTESSE

B.1 – Les échantillons

Les essais ont été réalisés à partir de :

- ◆ 40 échantillons de laits de citerne en provenance de la région Rhône-Alpes.
- ◆ 20 échantillons de crème pasteurisée non homogénéisée (obtenue par écrémage de lait de grand mélange) en provenance de la région Rhône-Alpes.
- ◆ 25 échantillons de rétentat protéique et perméat (obtenus par ultrafiltration de lait écrémé de grand mélange) en provenance de la région Bretagne. Quelques échantillons "artificiels" ont été réalisés par mélange de rétentat et perméat afin de générer une variabilité des taux protéiques.

Tous les échantillons ont été additionnés de bronopol à 0,02 % final.

B.2 – Procédure

La répétabilité et la justesse de l'appareil ont été évaluées pour les paramètres MG, MP et MS pour le lait (calibrages MLR), MG et MS pour la crème (calibrages PLS), et MP et MS pour le rétentat (calibrages MLR). Les dosages ont été effectués en doublant consécutivement chaque échantillon. Un lait témoin a été intercalé au début et à la fin de chaque série afin de vérifier la stabilité. L'évaluation a porté sur les valeurs obtenues après étalonnage et ajustage de l'instrument à l'aide des ETG commercialisés par ACTALIA Cecalait pour le lait, et après étalonnage et ajustage de l'instrument par le constructeur pour la crème et le rétentat.

Les méthodes de référence utilisées ont été les suivantes:

- MG: Méthode acido-butyrométrique de Gerber selon NF V 04-210 : 2000 pour le lait et NF V 04-263 : 1997 pour la crème (essais en simple puis confirmation en cas de résidus trop important).
- MP: Méthode au Noir Amido selon NF V 04-216 : 2011 (essai en double – dilution des échantillons volume/volume selon annexe A pour le rétentat).
- MS : Méthode par étuvage selon NF EN ISO 6731/FIL 21 : 2010 (essai en simple).

B.2 – Résultats

B.2.1 – Lait

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus :

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
MG (g/l)	40	38,0	41,8	39,650	0,860	0,022	0,06	0,061
MP (g/l)	40	31,4	33,3	32,277	0,573	0,023	0,07	0,064
MS (g/l)	40	127,0	130,7	128,958	1,006	0,057	0,04	0,159

Tableau 5 : Critères de répétabilité du DairySpec FT pour les critères MG, MP et MS sur lait de citerne

n: nombre de résultats ; *min* et *max* : valeur minimum et maximum ; *M* et *Sx*: moyenne et écart-type des résultats ; *Sr* et *Sr%* : écart-type de répétabilité absolu et relatif ; *r* : écart maximal de répétabilité dans 95% des cas.

Pour les composants MG et MP, le DairySpec FT présente un écart-type de répétabilité conforme aux prescriptions de la norme ISO 8196-3/FIL 129-3 et du manuel CNIEL/IE ($Sr \leq 0,14$ g/l et $r \leq 0,4$ g/l).

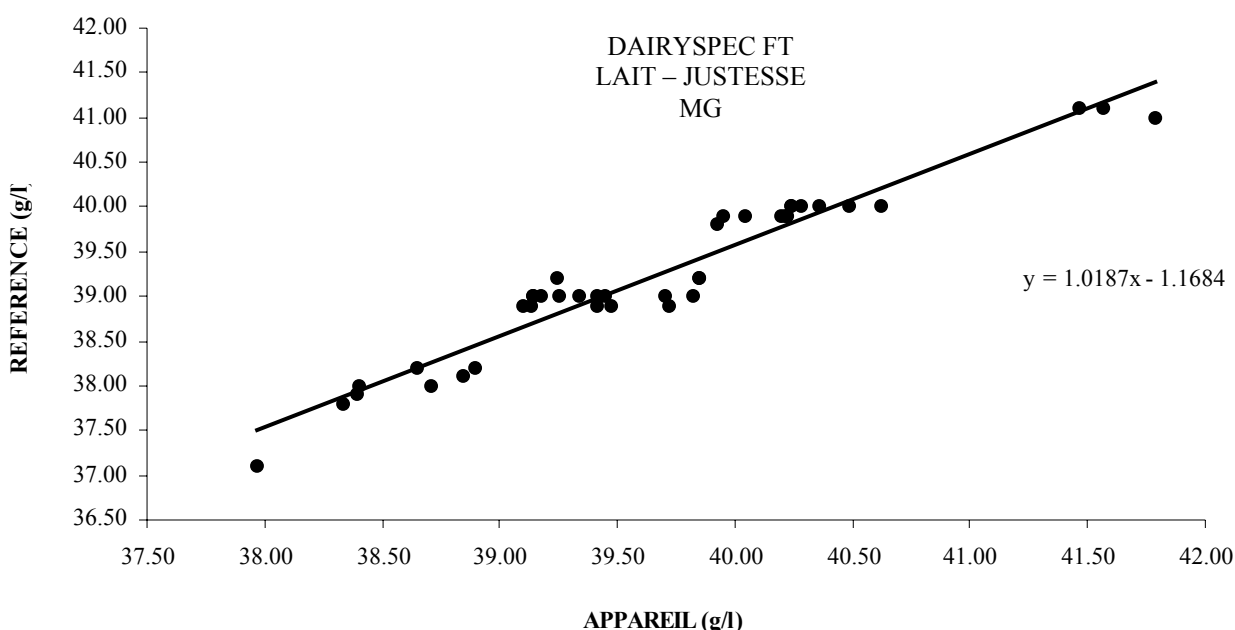
Pour le paramètre MS, en l'absence de valeurs normalisées ou présentes dans le manuel CNIEL/IE, on peut remarquer que l'écart-type de répétabilité obtenu est inférieur à la valeur normalisée de la méthode de référence ISO 6731/FIL 21 : 2010 ($r = 1$ g/l soit $Sr = 0,36$ g/l).

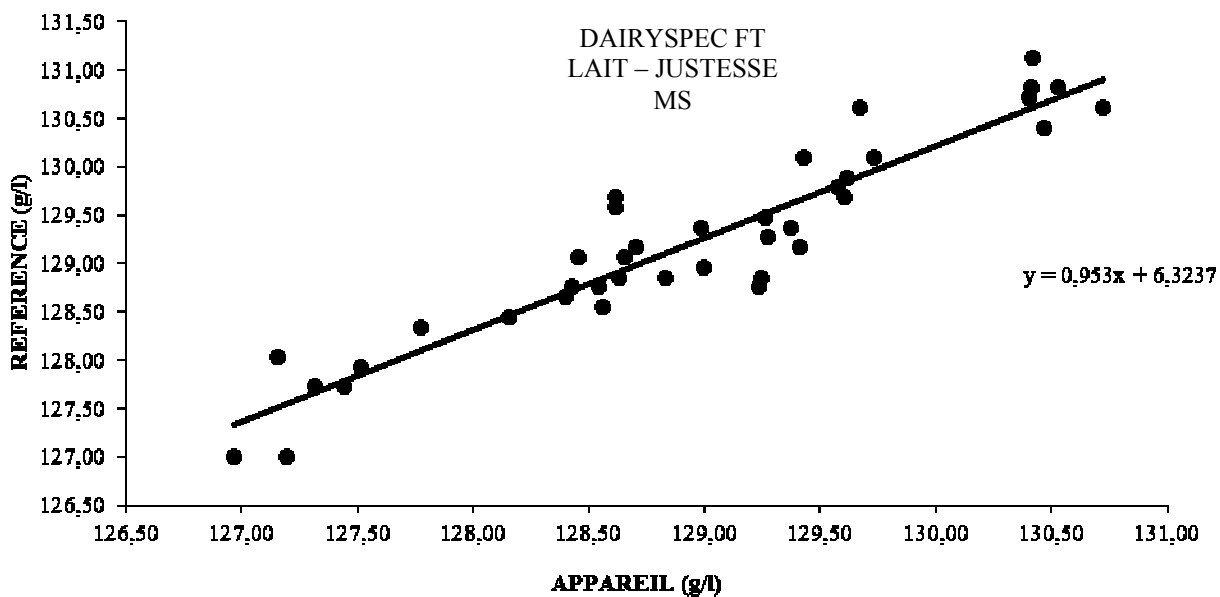
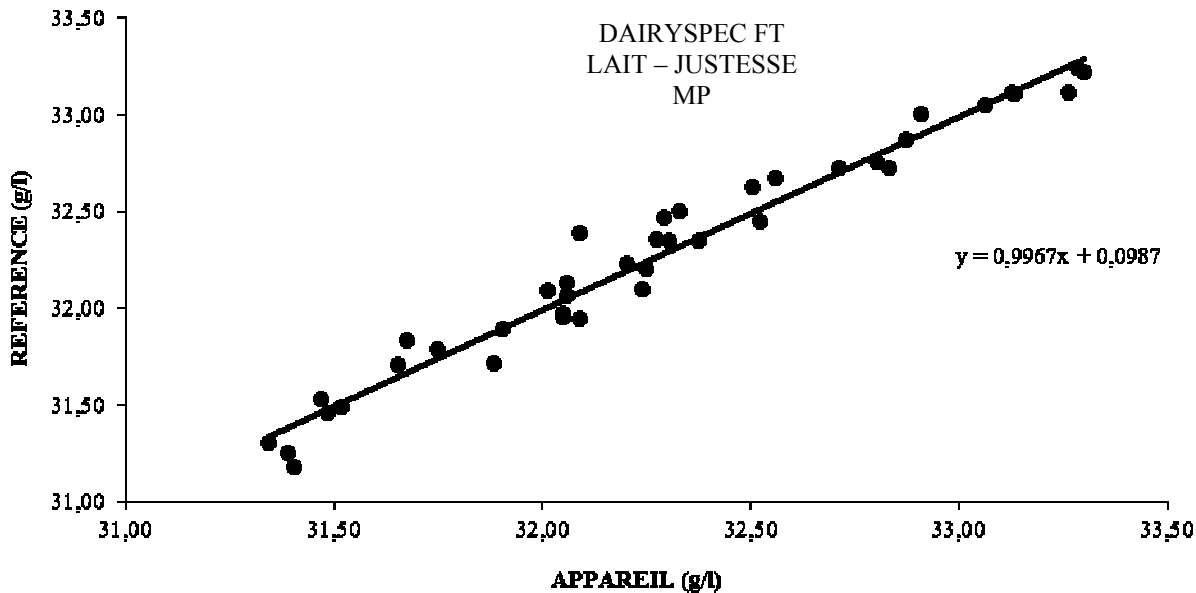
Les écarts-types de répétabilité relatifs obtenus sont également en accord avec les spécifications du constructeur fixant une limite à 0,5 % pour tous les paramètres.

	n	min (g/l)	max (g/l)	Y (g/l)	Sy (g/l)	d (g/l)	Sd (g/l)	Sy,x (g/l)	Sy,x (%)	b	a
MG	40	37,10	41,10	39,223	0,907	0,427	0,232	0,235	0,60	1,019	-1,17
MP	40	31,18	33,24	32,270	0,581	0,007	0,107	0,108	0,34	0,997	0,10
MS	40 (39)	127,00 (127,00)	131,33 (131,12)	129,255 (129,202)	1,065 (1,024)	-0,297 (-0,268)	0,398 (0,357)	0,403 (0,359)	0,31 (0,28)	0,982 (0,951)	2,67 (6,32)

Tableau 6 : Critères de justesse du DairySpec FT pour les paramètres MG, MP et MS sur lait de citerne. Les résultats références MG et MS obtenus dans les unités m/m ont été convertis en m/v par le coefficient 1,03 g/ml.

n, min, max : nombre de résultats, valeur minimum et maximum ; *Y, X* : moyenne des résultats par méthode de référence et instrumentale ; *Sy* : écart-type des résultats par méthode de référence ; *d, Sd* : moyenne et écart-type des écarts ; *Sy,x* : écart-type résiduel ; *b, a* : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire.





Figures 1, 2 et 3 : Relations entre le DairySpec FT et référence pour les paramètres MG, MP et MS sur lait de citerne.

On remarque que :

↳ pour le paramètre **MG** : la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à 0,43 et 0,23 g/l. La pente de régression obtenue (1,019) n'est pas significativement différente de 1,00 (P = 5%). L'écart-type résiduel de régression est égal à 0,24 g/l.

↳ pour le paramètre **MP** : la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à 0,01 et 0,11 g/l. La pente de régression obtenue (0,997) n'est pas significativement différente de 1,00 (P = 5%). L'écart-type résiduel de régression est égal à 0,11 g/l.

↳ pour le paramètre **MS** : la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à -0,27 et 0,36 g/l. La pente de régression obtenue (0,953) n'est pas significativement différente de 1,00 (P = 5%). L'écart-type résiduel de régression est égal à 0,36 g/l.

Pour les paramètres MG et MP, les écarts-types résiduels obtenus (0,24 et 0,11 g/l respectivement) sont en accord avec les prescriptions de la norme ISO 8196-3/FIL 129-3 (limite 0,7 g/l).

Pour le paramètre MS, en absence de prescriptions normatives ou réglementaires, l'écart-type résiduel obtenu (0,36 g/l) permet une précision d'estimation de +/- 0,72 g/l (risque 5%).

Les écarts-types résiduels relatifs obtenus sont également en accord avec les spécifications du constructeur fixant une limite à 1% pour tous les paramètres.

B.2.2 – Crème

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus :

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
MG (g/100 g)	20	26,4	44,8	40,182	5,242	0,038	0,09	0,104
MS (g/100 g)	20	33,5	51,0	46,529	4,971	0,042	0,09	0,117

Tableau 7 : Critères de répétabilité du DairySpec FT pour les critères MG, MP et MS sur crème

n: nombre de résultats ; *min* et *max* : valeur minimum et maximum ; *M* et *Sx*: moyenne et écart-type des résultats ; *Sr* et *Sr%* : écart-type de répétabilité absolu et relatif ; *r* : écart maximal de répétabilité dans 95% des cas.

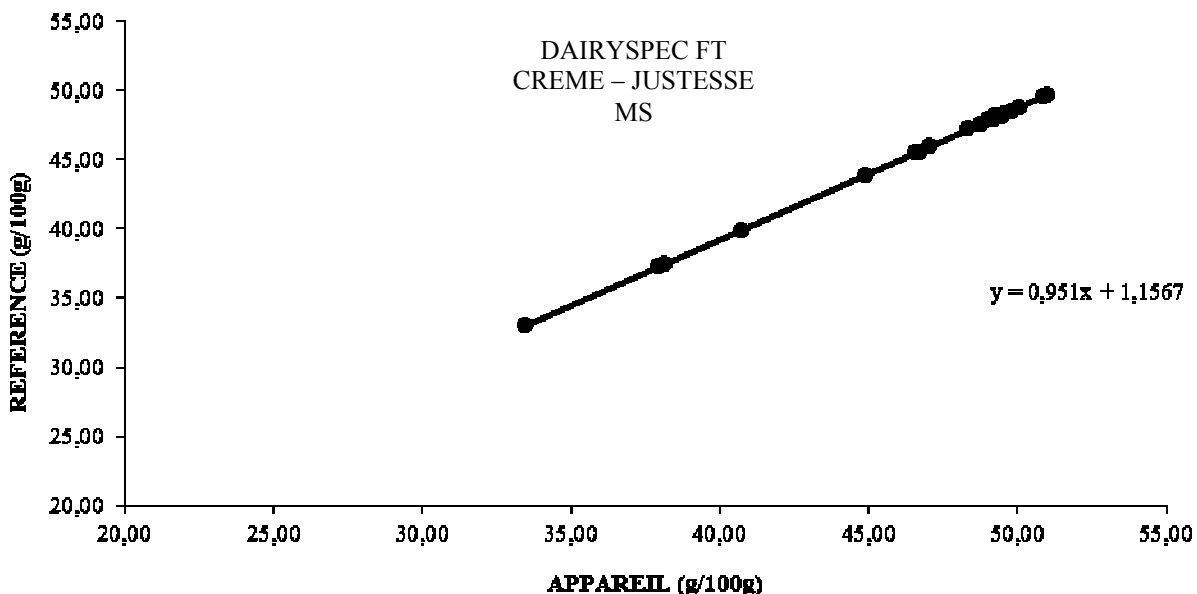
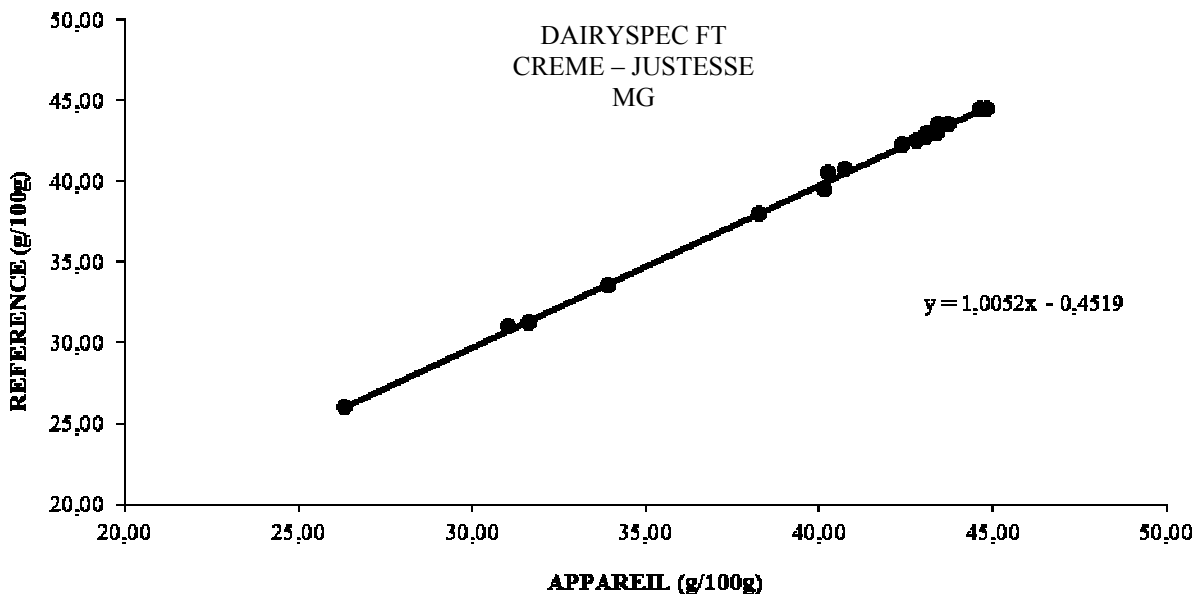
En l'absence de prescriptions normatives ou réglementaires pour les composants MG et MS, les écarts-types de répétabilité obtenus sont inférieurs aux limites normatives correspondant aux méthodes de référence NF V 04-263 : 1997 et ISO 6731/FIL 21 : 2010 (0,14 g/100 g et 0,07 g/100 g respectivement).

Les écarts-types de répétabilité relatifs obtenus sont également en accord avec les spécifications du constructeur fixant une limite à 0,5 % pour tous les paramètres.

	n	min (g/100g)	max (g/100g)	Y (g/100g)	Sy (g/100g)	d (g/100g)	Sd (g/100g)	Sy,x (g/100g)	Sy,x (%)	b	a
MG	20	26,0	44,5	39,938	5,273	0,245	0,197	0,201	0,50	1,005	-0,45
MS	20	33,0	49,7	45,404	4,728	1,125	0,256	0,079	0,17	0,951	1,16

Tableau 8 : Critères de justesse du DairySpec FT pour les paramètres MG et MS sur crème

n, *min*, *max* : nombre de résultats, valeur minimum et maximum ; *Y,X* : moyenne des résultats par méthode de référence et instrumentale ; *Sy* : écart-type des résultats par méthode de référence ; *d*, *Sd* : moyenne et écart-type des écarts ; *Sy,x* : écart-type résiduel ; *b*, *a* : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire.



Figures 4 et 5 : Relations entre le DairySpec FT et référence pour les paramètres MG et MS sur crème

On remarque que :

↳ pour le paramètre **MG** : la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à 0,25 et 0,20 g/100 g. La pente de régression obtenue (1,005) n'est pas significativement différente de 1,00 (P = 5 %). L'écart-type résiduel de régression est égal à 0,20 g/l.

↳ pour le paramètre **MS** : la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à 1,13 et 0,26 g/100 g. La pente de régression obtenue (0,951) est significativement différente de 1,00 (P = 1 %). L'écart-type résiduel de régression est égal à 0,08 g/100 g.

En l'absence de prescriptions normatives ou réglementaires pour les paramètres MG et MS, les écarts-types résiduels obtenus (0,20 et 0,08 g/100 g respectivement) permettent des précisions d'estimations égales à 0,40 et 0,16 g/100 g respectivement (risque 5 %).

Les écarts-types résiduels relatifs obtenus sont en accord avec les spécifications du constructeur fixant une limite à 1 % pour tous les paramètres.

B.2.3 – Rétenant

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus :

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
MP (g/l)	25	87,3	110,1	98,353	7,002	0,111	0,11	0,309
MS (g/l)	25	145,9	169,1	157,157	6,805	0,145	0,09	0,401

Tableau 9 : Critères de répétabilité du DairySpec FT pour les critères MP et MS sur échantillons de rétenant protéique

n : nombre de résultats ; *min* et *max* : valeur minimum et maximum ; *M* et *Sx* : moyenne et écart-type des résultats ; *Sr* et *Sr%* : écart-type de répétabilité absolu et relatif ; *r* : écart maximal de répétabilité dans 95% des cas.

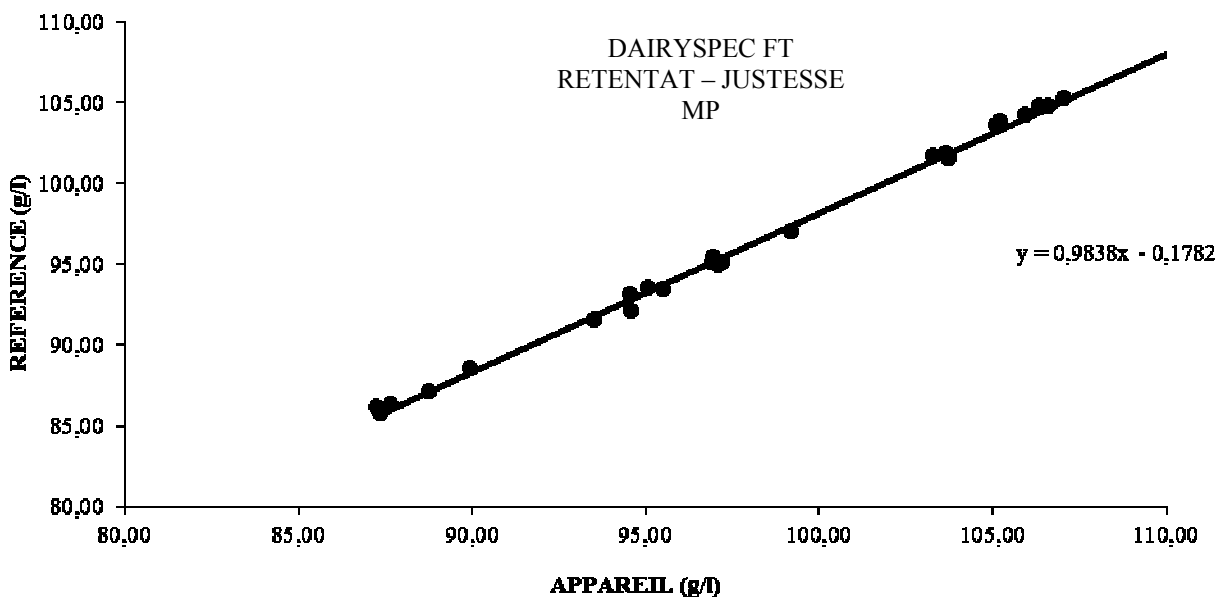
En l'absence de prescriptions normatives ou réglementaires pour les composants MP et MS, les écarts-types de répétabilité obtenus sont inférieurs ou proches des limites normatives correspondant aux méthodes de référence NF V 04-216 : 2011 et ISO 6731/FIL 21 : 2010 (0,37 g/l et 0,11 g/l respectivement).

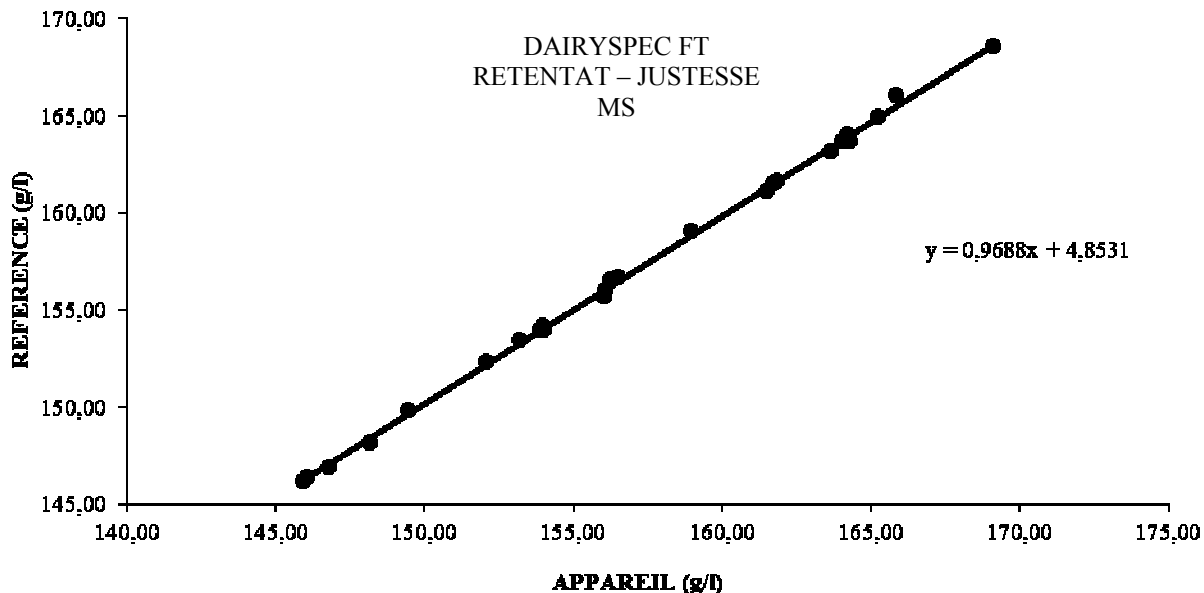
Les écarts-types de répétabilité relatifs obtenus sont également en accord avec les spécifications du constructeur fixant une limite à 0,5% pour tous les paramètres.

	n	min (g/l)	max (g/l)	Y (g/l)	Sy (g/l)	d (g/l)	Sd (g/l)	Sy,x (g/l)	Sy,x (%)	b	a
MP	25	85,79	107,56	96,581	6,897	1,772	0,356	0,345	0,36	0,984	-0,18
MS	25	146,2	168,6	157,099	6,595	0,058	0,295	0,209	0,13	0,969	4,85

Tableau 6 : Critères de justesse du DairySpec FT pour les paramètres MP et MS sur rétenant protéique

n, *min*, *max* : nombre de résultats, valeur minimum et maximum ; *Y, X* : moyenne des résultats par méthode de référence et instrumentale ; *Sy* : écart-type des résultats par méthode de référence ; *d*, *Sd* : moyenne et écart-type des écarts ; *Sy,x* : écart-type résiduel ; *b*, *a* : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire.





Figures 6 et 7 : Relations entre le DairySpec FT et référence pour les paramètres MP et MS sur échantillons de rétentat protéique.

On remarque que :

↳ pour le paramètre MP : la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à 1,77 et 0,36 g/l. La pente de régression obtenue (0,984) n'est pas significativement différente de 1,00 (P = 5%). L'écart-type résiduel de régression est égal à 0,35 g/l.

↳ pour le paramètre MS : la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement égaux à 0,06 et 0,30 g/l. La pente de régression obtenue (0,969) est significativement différente de 1,00 (P = 1%). L'écart-type résiduel de régression est égal à 0,21 g/l.

En l'absence de prescriptions normatives ou réglementaires pour les paramètres MP et MS, les écarts-types résiduels obtenus (0,36 et 0,21 g/l respectivement) permettent des précisions d'estimations égales à +/-0,72 et 0,42 g/l respectivement (risque 5 %).

Les écarts-types résiduels relatifs obtenus sont en accord avec les spécifications du constructeur fixant une limite à 1 % pour tous les paramètres.

CONCLUSION GENERALE

A l'issue de l'évaluation du Bentley DairySpec FT, les résultats obtenus concernant les paramètres MG et MP sur lait sont conformes aux prescriptions de la norme ISO 8196-3/FIL 129-3 et du manuel CNIEL/IE PROC IR v06 dans le cadre du paiement du lait et du contrôle laitier.

Pour les autres paramètres (MS lait, MG et MS crème, MP et MS rétentat), en l'absence de spécifications normatives ou réglementaires, les résultats obtenus sont conformes aux spécifications du constructeur.