

Table des matières

Avant-propos III

Première partie Les méthodes d'analyse rapide dans les industries agroalimentaires

Chapitre 1

Les méthodes d'analyse rapide dans les industries agroalimentaires (D. Bertrand) 3

- 1. Introduction 3
 - 1.1. Les méthodes d'analyse rapide 5
 - 1.2. Les méthodes spectroscopiques 7
 - 1.2.1. Régions spectrales d'intérêt analytique 8
 - 1.2.2. Place de la spectroscopie infrarouge parmi les méthodes d'analyse rapide des aliments 11
- 2. Histoire du développement analytique de la spectroscopie infrarouge 14
 - 2.1. Les premières théories de la lumière 14
 - 2.2. Théorie moderne de la lumière 17
 - 2.3. Établissement des bases théoriques de la spectroscopie 19
 - 2.3.1. Étude des raies des spectres atomiques 19
 - 2.3.2. Mécanique quantique 20
 - 2.4. Développement des techniques spectroscopiques 21
 - 2.5. Développement des applications analytiques 23
 - 2.6. Développement de la chimiométrie 25
- 3. Plan de l'ouvrage 26
- Références bibliographiques 27

Deuxième partie

Introduction à la spectroscopie infrarouge

Chapitre 2

Introduction à la spectroscopie infrarouge (G. Lachenal)	31
1. Nature et propriétés des radiations infrarouges	31
1.1. Propriétés des ondes électromagnétiques	32
1.2. Constantes optiques	34
1.3. Notions d'optique appliquées à la propagation d'une onde	34
1.4. Nature quantique de la lumière	36
2. Mécanique quantique	36
2.1. Fonction d'onde	37
2.2. Notion d'opérateur	37
2.3. Établissement de l'équation de Schrödinger	38
2.4. Équation de Schrödinger indépendante du temps	41
2.5. Approximation de Born-Oppenheimer	42
2.6. Théorie des perturbations	42
2.7. Distribution de Boltzmann	43
3. Spectroscopie vibrationnelle	43
3.1. Développement des modèles vibrationnels	43
3.1.1. Oscillateur harmonique	44
3.1.2. Oscillateur harmonique quantifié	46
3.1.3. Applications du modèle harmonique	48
3.1.4. Oscillateur anharmonique	49
3.1.5. Oscillateur anharmonique quantifié	51
3.1.6. Applications du modèle anharmonique	52
3.2. Vibration – Rotation	54
3.3. Interprétation générale des bandes d'absorption	56
3.4. Molécule polyatomique	56
3.4.1. Degrés de liberté	56
3.4.2. Symétrie et table de caractères	57
3.4.3. Calcul des niveaux d'énergie	64
3.4.4. Conséquence de l'anharmonicité	65
3.4.5. Modes normaux et résonance	67
3.5. Résonances	68
3.5.1. Résonance de Fermi	68
3.5.2. Résonance de Darling-Dennison	69
3.5.3. Interaction de Coriolis	70
3.6. Limites de la modélisation par les modes normaux	70
3.7. Modes locaux	71
3.8. Limites des modes locaux	73
Références bibliographiques	74

Troisième partie

Spectres des constituants majeurs des aliments

Chapitre 3

Règles générales d'attribution des bandes spectrales (P. Robert, E. Dufour)	79
1. Chaînes hydrocarbonées	80
2. Fonction hydroxyle	84
3. Fonction carbonyle	86
4. Fonction azotée	90
Références bibliographiques	92

Chapitre 4

Spectroscopie de l'eau (D. Bertrand)	93
1. La molécule d'eau	94
1.1. Aspect quantique	94
1.1.1. Rappel théorique	94
1.1.2. Modèle quantique et orbitales de l'eau	96
2. Spectroscopie vibrationnelle de l'eau	98
2.1. Aspect théorique : spectre de la vapeur d'eau	98
2.2. Spectres de l'eau à l'état liquide	100
3. Effet de l'environnement sur le spectre de l'eau	102
3.1. Température	102
3.2. Présence de soluté et hydratation de substrats complexes	103
Références bibliographiques	104

Chapitre 5

Protéines (E. Dufour, P. Robert)	107
1. Généralités sur la structure des protéines	107
1.1. De la séquence en acides aminés à la conformation	108
1.2. Caractéristiques et classification	109
2. Structure secondaire des protéines	111
2.1. Liaison peptidique	111
2.2. « Briques » de la structure secondaire	113
2.2.1. Hélices	113
2.2.2. Feuilletés	114
2.2.3. Autres structures	114
2.3. Motifs et domaines	114
3. Signaux des protéines dans l'infrarouge	115
3.1. Absorption de la liaison peptidique dans le moyen infrarouge	116
3.2. Absorption de la liaison peptidique dans le proche infrarouge	117
3.3. Absorption des chaînes latérales dans le moyen infrarouge	119
3.4. Absorption des chaînes latérales dans le proche infrarouge	121

4. Vibrations et structure secondaire des peptides et des protéines	121
4.1. Dans le moyen infrarouge	121
4.1.1. Hélices	122
4.1.2. Feuilletés	123
4.1.3. Autres structures	123
4.2. Dans le proche infrarouge	125
5. Problèmes liés à l'acquisition des spectres de protéines dans le moyen infrarouge	126
5.1. Vapeur d'eau	126
5.2. Méthodes de soustraction du signal de l'eau liquide	127
5.3. Cellules porte échantillon de type « réflexion totale atténuée »	129
6. Prédiction de la structure secondaire des protéines	130
6.1. Méthode de prédiction utilisant la déconvolution par transformée de Fourier	130
6.2. Méthode de prédiction utilisant la dérivée seconde	131
6.3. Méthodes de prédiction basées sur l'analyse factorielle des spectres	132
7. Étude de la structure tertiaire et de la dynamique des protéines	133
Références bibliographiques	133

Chapitre 6

Lipides (A. Riaublanc, D. Bertrand, E. Dufour)	139
1. Caractéristiques biochimiques et physiques des lipides	140
1.1. Rappel sur la biochimie des lipides	140
1.1.1. Les acides gras	140
1.1.2. Les lipides complexes	143
1.2. Propriétés physiques des lipides	144
1.2.1. Les triglycérides	144
1.2.2. Les phospholipides	144
2. Étude spectrale	147
2.1. Moyen infrarouge	147
2.1.1. Attributions des principaux groupements chimiques des lipides	147
2.1.2. Modifications du spectre induites par l'état physique	152
2.2. Étude spectrale dans le proche infrarouge	156
3. Applications	158
3.1. Dosage des lipides	158
3.2. Indice d'iode et insaturation	159
3.3. Isomérisation <i>cis-trans</i>	160
3.4. Oxydation	160
3.5. Taux de solide	162
3.6. Authentification	163
Références bibliographiques	166

Chapitre 7

Glucides (<i>F. Cadet, M. Safar, E. Dufour</i>)	171
1. Structure chimique des monosaccharides, oligosaccharides et polysaccharides	171
x 2. Obtention des spectres infrarouge	175
x 3. Attribution spectrale des glucides dans le proche et le moyen infrarouge	175
3.1. Spectres dans le proche infrarouge	175
3.2. Spectres dans le moyen infrarouge	179
x 4. Extraction de bandes caractéristiques des glucides	189
4.1. Profils spectraux associés aux collections de spectres PIR	189
4.2. Profils spectraux associés aux collections de spectres MIR	189
5. Suivi des changements structuraux des polysaccharides par spectroscopie infrarouge	189
6. Conclusion	192
Références bibliographiques	193

Quatrième partie

Obtention des spectres
et instrumentation

Chapitre 8

Acquisition et traitement du signal spectrophotométrique (<i>M. Meurens</i>)	199
1. Mesure de la transmission	199
1.1. Relation linéaire simple	201
1.2. Relation linéaire multiple	203
2. Diffusion de la lumière	203
3. Mesure de la réflexion	205
4. Réflexion diffuse	206
4.1. Théorie de Kubelka-Munk	206
4.2. Raccourcissement du chemin optique	207
5. Réflexion totale atténuée	208
6. Amplification spectrale	210
Références bibliographiques	211

Chapitre 9

Instrumentation (<i>D. Bertrand</i>)	213
1. Éléments constitutifs d'un système	214
1.1. Sources lumineuses	214
1.1.1. Sources thermiques	214
1.1.2. Diodes émettrices de lumière	216
1.1.3. Lasers et diodes à laser	217

1.2. Détecteurs photosensibles	218
1.2.1. Détecteurs thermiques	218
1.2.2. Détecteur à semi-conducteurs	219
1.2.3. Photoacoustique et détecteurs sonores	220
2. Principes des appareils	221
2.1. Instruments séquentiels	221
2.1.1. Systèmes à filtres optiques interférentiels	221
2.1.2. Systèmes à monochromateurs	228
2.2. Appareils multiplexés	231
2.2.1. Spectromètres multiplexés non dispersifs	232
2.2.2. Spectromètres multiplexés dispersifs	237
2.2.3. Spectromètres mettant en jeu plusieurs sources lumineuses	241
2.3. Systèmes multicanaux	243
2.3.1. Spectromètres multicanaux	244
2.3.2. Vision artificielle multispectrale	245
3. Accessoires et dispositifs spéciaux	248
3.1. Cellules de mesure	249
3.2. Fibres optiques	250
3.2.1. Définition des caractéristiques optiques	250
3.2.2. Matériaux constitutifs	251
3.2.3. Mise en œuvre	252
3.3. Cellules de réflexion totale atténuée	254
3.3.1. Généralités	254
3.3.2. Dispositifs utilisant la réflexion totale atténuée	255
Références bibliographiques	257

Cinquième partie

Chimométrie appliquée à la spectroscopie infrarouge

Chapitre 10

Introduction à la Chimométrie (<i>D. Bertrand, El M. Qannari</i>)	261
1. Méthodes chimométriques	261
2. Notations et généralités sur les données spectrales	264

Chapitre 11

Méthodes exploratoires (<i>D. Bertrand, P. Courcoux, El M. Qannari</i>)	267
1. Observation directe des spectres et statistiques élémentaires	267
2. Analyse en composantes principales	269
2.1. Présentation géométrique de l'ACP	270
2.2. L'ACP vue comme une rotation d'un repère orthonormé	271
2.2.1. Démarche générale	271
2.2.2. Centrage des données et rotation dans l'espace	273

2.2.3.	Contraintes imposées par l'ACP	274
2.2.4.	Individus supplémentaires	275
2.2.5.	Partitionnement de la somme des carrés de X	276
2.2.6.	Mise en œuvre de l'ACP	276
2.3.	Critère de maximisation de l'inertie	277
2.4.	Intérêt de l'analyse en composantes principales en spectroscopie	278
2.4.1.	Signification spectrale des vecteurs propres	278
2.4.2.	Examen des cartes factorielles	281
2.4.3.	Condensation de l'information	283
3.	Méthodes de classification non supervisée	283
3.1.	Méthodes de classification hiérarchique	284
3.1.1.	Indice de dissimilarité entre individus	284
3.1.2.	Règle d'agrégation entre classes	285
3.1.3.	Algorithme	286
3.2.	Exemples d'application de la classification hiérarchique	287
3.2.1.	Étude de produits de mouture du blé dur	287
3.2.2.	Étude de la variabilité génétique de la luzerne par SPIR	289
3.3.	Partitionnement par la méthode d'agrégation autour des centres mobiles	291
3.3.1.	Principe de la méthode	291
3.3.2.	Illustration de la méthode	292
3.3.3.	Variantes de la méthode	293

Chapitre 12

Méthodes prédictives (<i>E. Vigneau, El M. Qannari, M.-F. Devaux</i>)	295
1. Régression linéaire	295
1.1. Régression linéaire simple	295
1.2. Régression linéaire multiple	300
1.3. Sélection de variables	302
1.4. Interprétation géométrique du modèle de régression	305
1.5. Alternatives à la régression linéaire multiple	307
1.5.1. <i>Ridge regression</i>	308
1.5.2. Régression en composantes principales	310
1.5.3. Méthode PLS	313
1.5.4. Régression par analyse des valeurs latentes	315
2. Discrimination	318
2.1. Notations de base	318
2.2. Analyse factorielle discriminante	319
2.3. Affectation paramétrique	322
2.3.1. Analyse discriminante quadratique (ADQ)	322
2.3.2. Analyse discriminante linéaire (ADL)	322
2.3.3. Adaptations de l'ADQ au cas des données spectrales	322
2.4. Affectation non paramétrique	323
3. Analyse de tableaux multiples	324
3.1. Analyse par corrélogramme	325

3.2. Analyse conjointe de deux tableaux	326
3.2.1. Analyse canonique	326
3.2.2. Analyse procrustéenne	327
3.2.3. Exemple d'application	329
3.3. Analyse conjointe d'un ensemble de tableaux	329

Chapitre 13

Méthodes du domaine de l'intelligence artificielle (D. Bertrand)	333
1. Algorithmes génétiques	333
1.1. Présentation générale des algorithmes génétiques appliqués à la sélection de variables	334
1.1.1. Définition des paramètres de l'algorithme	334
1.1.2. Création d'une population initiale de chromosomes	335
1.1.3. Évaluation de l'adaptation de chaque chromosome	335
1.1.4. Sélection de deux organismes dans la population	335
1.1.5. Reproduction	335
1.1.6. Mutation	336
1.1.7. Réactualisation de la population	336
1.2. Exemples d'application	336
2. Réseaux neuronaux	338
2.1. Réseau neuronal multicouche	338
2.1.1. Neurone élémentaire	338
2.1.2. Système à trois couches	340
2.1.3. Développements et exemples d'application	343
2.2. Apprentissage non supervisé par les réseaux de neurones de Kohonen	347
2.2.1. Algorithme d'apprentissage	347
2.2.2. Exemples d'application	348
2.2.3. Reconnaissance de l'origine et de la modification des amidons	349

Chapitre 14

Prétraitement des données spectrales (D. Bertrand)	351
1. Amélioration du signal	352
1.1. Normalisation et réduction des variations d'intensité des spectres	352
1.2. Lissage et convolution	354
1.3. Correction de la ligne de base et soustraction spectrale	355
1.3.1. Ligne de base	355
1.3.2. Soustraction spectrale	357
1.4. Dérivation	358
1.5. <i>Multiplicative scatter correction</i>	360
1.6. Conclusion	361
2. Condensation des données et élimination de la redondance	363
2.1. Sélection <i>a priori</i> de variables ou de spectres	363
2.1.1. Sélection de spectres	363
2.1.2. Sélection <i>a priori</i> de longueurs d'onde	365

2.2. Réduction des données par changement de variables	365
2.2.1. Maximisation de l'entropie	365
2.2.2. Transformation de Fourier	367

Chapitre 15

Transferts d'équation d'étalonnage et mise en réseau d'instruments

(P. Dardenne) _____ 371

1. Différences entre instruments	372
2. Réajustement des appareils et transfert d'équations d'étalonnage	376
2.1. Correction de la pente et du biais	376
2.2. Correction des spectres	377
2.2.1. Standardisation par régression sur les absorbances	378
2.2.2. Algorithme proposé par Shenk et Westerhaus	379

Chapitre 16

Une démarche générale pour l'établissement d'applications

analytiques (D. Bertrand) _____ 381

1. Mesures de référence	381
2. Choix des échantillons d'étalonnage et préparation	383
3. Mesure spectrale	385
4. Étalonnage	386
5. Analyse en série et réajustement des modèles prédictifs	388

Références bibliographiques 389

Sixième partie

x Applications

Chapitre 17

Discrimination et authentification des aliments et des ingrédients alimentaires par spectroscopie dans l'infrarouge proche et moyen

(G. Downey) _____ 397

1. Introduction	397
1.1. Fondements analytiques de l'authentification	398
1.2. Procédures chimiométriques	399
1.2.1. Techniques discriminantes supervisées	399
1.2.2. Techniques de régression	402
1.3. Organisation du chapitre	402
2. Applications dans le domaine du proche infrarouge	402
2.1. Discrimination et authentification	402

	2.1.1. Applications mettant en jeu des données spectrales discrètes	402
	2.1.2. Applications mettant en jeu les composantes principales	404
	2.1.3. Applications mettant en jeu des procédures de discrimination	406
	2.2. Quantification des adultérations ou des contaminations	415
x 3.	Applications dans le moyen infrarouge	415
	3.1. Discrimination et authentification	416
	3.1.1. Applications utilisant les coordonnées factorielles d'une ACP	416
	3.1.2. Applications mettant en jeu une procédure de discrimination	419
	3.2. Quantification de l'adultération ou de la contamination	419
4.	Conclusion	420
	Références bibliographiques	420

Chapitre 18

Utilisation de la spectroscopie proche infrarouge dans les industries céréalières (B. Osborne) 423

1.	Application en sélection des plantes	423
	1.1. Blé	423
	1.2. Orge	425
2.	Conduite des cultures et commercialisation	427
	2.1. Analyse des tissus végétaux	427
	2.2. Applications au niveau de l'exploitation agricole	427
	2.3. Test à la réception des grains et séparation des lots	428
3.	Contrôle de procédés	432
	3.1. Capteur en ligne	432
	3.2. Applications dans le domaine de la meunerie	432
	3.2.1. Analyse en ligne du blé par spectroscopie infrarouge	433
	3.2.2. Analyse en ligne de la farine	434
	3.3. Applications en boulangerie et dans les industries de cuisson	438
	3.3.1. Additifs	438
	3.3.2. Pâte	438
	3.3.3. Cuisson-extrusion	439
	3.3.4. Produits finis	440
	3.4. Applications en brasserie	441
	3.5. Authentification	441
4.	Résumé	442
	Références bibliographiques	443

Chapitre 19

Dosage multicomposants de jus bruts de canne à sucre à partir de spectres moyen infrarouge (F. Cadet) 449

1.	Matériels et méthodes	451
	1.1. Jus de cannes bruts et clarifiés	451

1.2. Valeurs de référence, familles d'étalonnage et de vérification	452
1.2.1. Saccharose, glucose, fructose, sucres réducteurs et sucres totaux	452
1.2.2. Protéines	452
1.2.3. Ions K ⁺	452
1.2.4. Spectres moyen infrarouge	453
1.2.5. Traitements mathématiques	453
2. Résultats et discussion	454
2.1. Détermination des concentrations en sucres : saccharose, glucose, fructose, sucres réducteurs, sucres totaux	454
2.2. Validation de la méthode de dosage du saccharose lors d'une campagne sucrière	460
2.3. Détermination de la concentration en protéines	461
2.4. Quantification de l'ion potassium	463
2.5. Amélioration de la précision des analyses	464
2.5.1. Correction de la ligne de base	464
2.5.2. Correction suivant la décomposition polynomiale de Legendre	465
2.5.3. Classification des spectres avant quantification.	466
Références bibliographiques	468

Chapitre 20

La spectroscopie proche infrarouge : une technologie d'appui pour un « service intégral » en alimentation animale

(A. Garrido-Varo) _____ 473

1. Introduction	473
2. Nécessité d'un contrôle de la qualité des aliments des animaux	474
3. Principales caractéristiques d'un système opérationnel de contrôle de la qualité	474
3.1. Vitesse de réponse	475
3.2. Coût réduit	476
3.3. Haute répétabilité et reproductibilité	476
3.4. Technologie SPIR pour la prévision simultanée de paramètres utiles en alimentation et production animale	477
3.4.1. Prédiction par SPIR de paramètres chimiques traditionnels	478
3.4.2. Prédiction de la réponse animale : SPIR comparée aux méthodes de laboratoire	482
3.4.3. Prédiction de différents paramètres utiles dans le domaine de l'alimentation et de la production animale.	486
4. La spectroscopie proche infrarouge : une méthode d'emploi général dans le domaine de l'alimentation animale	488
4.1. Exemples de services d'analyse utilisant la SPIR	488
4.2. Pour un « service intégral » en alimentation animale	491
Références bibliographiques	493

Chapitre 21

y Analyse du lait et des produits laitiers

(R. Grappin, D. Lefier, G. Mazerolles)

	497
1. Introduction	497
1.1. Objectif des contrôles	497
1.2. Composition et caractéristiques physiques du lait et des produits laitiers	498
1.3. Méthodes de référence de dosage des principaux composants du lait et des produits laitiers :	499
1.3.1. Matière grasse	500
1.3.2. Protéines	500
1.3.3. Lactose	501
1.3.4. Extrait sec	501
1.4. Principales caractéristiques analytiques d'une méthode de dosage	501
1.4.1. Exactitude	501
1.4.2. Fidélité	501
1.4.3. Justesse	502
2. Analyse du lait en moyen infrarouge	504
2.1. Dosage des composants principaux : matière grasse, protéines et lactose	504
2.1.1. Analyse du spectre infrarouge du lait	504
2.1.2. Instrumentation	508
2.1.3. Caractéristiques analytiques	513
2.1.4. Origine des différences entre mesures infrarouge et méthodes de référence	515
2.1.5. Influence de facteurs biologiques et environnementaux :	517
2.2. Dosage de composants particuliers : caséines et urée	519
2.2.1. Caséines et matière azotée soluble	519
2.2.2. Urée	521
3. Analyse du lait et des produits laitiers en proche infrarouge	522
3.1. Analyse de spectres PIR	523
3.2. Instrumentation	525
3.2.1. Caractéristiques techniques	525
3.2.2. Préparation des échantillons	527
3.2.3. Principe du calibrage des appareils	527
3.3. Caractéristiques analytiques	528
3.3.1. Répétabilité	529
3.3.2. Justesse	529
3.4. Utilisation de la fibre optique	532
3.4.1. Suivi de la coagulation du lait	532
3.4.2. Contrôle en ligne des procédés de fabrication	534
Références bibliographiques	537

Chapitre 22

x	Analyse de la viande par spectroscopie proche infrarouge (C. Borggaard)	541
1.	Mesure spectrale et appareillage	542
1.1.	Transmission dans le proche infrarouge pour l'analyse de la viande	542
1.2.	Réflexion dans le proche infrarouge pour l'analyse des viandes	545
2.	Exemples d'applications	547
2.1.	Qualité et fraîcheur de la viande	547
2.2.	Traitements thermiques	547
2.3.	Pigments et hémoprotéines	548
3.	Méthodes instrumentales alternatives	548
	Références bibliographiques	549
	Index	551

Les méthodes d'analyse
rapide dans les laboratoires
agrobiologiques