

Les industriels de la filière foie gras réalisent actuellement des contrôles a posteriori, pour déterminer la conformité de l'HPD (humidité du produit délipidé) des produits bloc de foie gras.
HPD = Humidité / (100 - Matières Grasses Libres) x 100

Afin de limiter la fréquence des lots non conformes, et d'exploiter au mieux les informations concernant la composition de la matière première avant fabrication de l'émulsion, les industriels souhaitent pouvoir disposer d'un système de mesure en ligne leur permettant de piloter plus efficacement le procédé de fabrication du bloc de foie gras en cutter.

Molette *et al.* (1) déterminent en 2001 des équations de prédiction de la composition chimique du foie gras d'oie entier par spectrométrie proche infrarouge (NIRS). La prédiction des lipides est réalisée avec une erreur-type de calibration (SEC) de 1,55 et un coefficient de détermination R² de 0,805.

Coulomb et Cordier (2) réalisent en 2002 une première étude de faisabilité concernant le bloc de foie gras de canard, sur un spectromètre proche infrarouge de laboratoire NIRSYSTEM 6500 (Foss Analytical, DK).

Les modèles mathématiques permettent d'envisager la prédiction du pourcentage d'humidité, du pourcentage lipides et par conséquent de l'HPD.

L'objectif de cette étude est de valider la faisabilité de la mise en place d'un capteur en ligne, sur une cutter industrielle, pour la prédiction du % HPD final du bloc de foie gras et de la composition analytique de la "masse" de foie gras pré-cutteré, au cours de la première phase de fabrication. Il s'agit donc de rechercher sur le marché, un matériel de spectrométrie proche infrarouge adapté à la mesure en ligne, de déterminer les conditions de fonctionnement optimal du matériel, d'étudier la faisabilité d'une adaptation pour une exploitation en condition industrielle, et enfin de mettre en place le modèle de prédiction pour la mesure du HPD en ligne.

L'étude a nécessité la réalisation des étapes suivantes :

- la sélection des équipements pilotes de spectrométrie infrarouge, permettant la mise en œuvre d'un capteur sur ligne,
- une série d'expérimentations sur cutter industrielle,
- les calibrations et les validations des modèles mathématiques de prédiction.

Fabrication du foie gras

Mise en place d'un contrôle en ligne pour améliorer la qualité

Pour être conformes à la législation, les blocs de foie gras doivent avoir une humidité sur produit délipidé (HPD) de 82 % maximum. Le CTCPA en partenariat avec l'ESA Purpan a mis au point un système – le SPIR – permettant de contrôler le produit en ligne et d'adapter le cutterage à la typologie analytique des foies.

Science et technique

BABÉRIAN R.¹ CORDIER G.¹
COULOMB S.², GABARROU J-F.²

CTCPA Technologie - 32000 AUCH
ESA Laboratoire d'Agro physiologie - 31000 PURPAN

**Tableau 1 : ANALYSES DE RÉFÉRENCE :
NORMES ET CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS**

Paramètre	Méthode de référence	N	Amplitude	Moy.	E.T.
Humidité %	NF V 04 401	242	29,6 - 44,1	36,43	4,21
MGL %	NF V 04 404	242	41,9 - 61,4	54,13	3,99
HPD %	Calcul	242	73,3 - 85,6	79,25	3,07
N Total %	NF V 04 407	242	0,84 - 1,47	1,00	0,09
Protides (N x 6,25)	Calcul	242	5,25 - 9,19	6,31	0,58
Lipides / Protides	Calcul	242	4,60 - 10,65	8,62	0,72

Moy. : moyenne ; E.T. : Écart Type
MGL : Matière Grasse Libre ; HPD : Humidité sur Produit Délipidé

LE SPECTROMÈTRE RETENU, LES ÉQUIPEMENTS ANNEXES

- Spectromètre proche infrarouge (SEN-CDINIR 1.7/256) à barrette de diodes à 256 éléments, refroidi par effet Peltier, domaine spectral 908 - 1684 nm, résolution spectrale 3,125 nm.
- Source lumineuse halogène tungstène (5 500 °K) (Sentrolight-HAL-S).
- Sonde réflexion à fenêtre en saphir à 45° (FCR-14-NIR- 400-245-IND-REF). Connexion de la sonde par fibres optiques (diamètre 400 µm) : 6 fibres émettrices et 1 fibre collectrice. Étalon blanc (référence) Spectralon intégré à la sonde.
- Commutateur à fibres optiques (diamètre 400 µm) mode multiple 1x2 voies (F-SM12).
- Logiciel d'acquisition spectral (SPEC 32).

L'ensemble de ce matériel a été acquis auprès de la société GETS-PEC SENTRONIC (Dresden, D).

Ce matériel permet l'enregistrement de l'absorbance tous les 3 nm aux longueurs d'ondes comprises dans la gamme spectrale de 908 nm à 1684 nm.

L'acquisition des spectres se fait en réflexion diffuse à l'aide d'une sonde équipée d'une fenêtre en saphir incliné à 45° permettant de s'affranchir des perturbations spectrales liées aux phénomènes de réflexion spéculaire.

LA COLLECTE DES DONNÉES EST RÉALISÉE SUR SITE DE PRODUCTION INDUSTRIEL

La collecte est réalisée sur 90 cutters, certaines mesures étant réalisées en double. L'appareil est régulièrement réétalonné au cours des journées de prélèvements. Un échantillon de 100 g est prélevé systématiquement dans la zone de mesure spectrale, avant et après ajout d'eau, pour analyse biochimique.

Les échantillons prélevés sont congelés sur place, transportés en emballages internes pour analyse chimique au laboratoire CTCPA Avignon (humidité, lipides, protéines).

Deux cent quarante-deux données spectrales sont mises en relation avec les analyses de référence.

CALIBRATIONS ET VALIDATIONS

L'ensemble des spectres collectés a été importé et traité à l'aide du logiciel Winisi II (Foss Analytical, DK).

Les spectres des trois séries d'échantillons ont été rassemblés au sein d'un même fichier soit 242 spectres. Trente-six spectres ont été sélectionnés au hasard pour créer un fichier de validation. Les 206 spectres restants constituent le fichier de calibration.

Processus de calibration

Préalablement à la calibration plusieurs prétraitements mathématiques sont appliqués aux données spectrales :

- normalisation et déconvolution spectrale (SNV & Detrend), permettant de corriger la ligne de base des spectres et de limiter la dispersion spectrale,
- traitement en dérivé premier avec une fonction de lissage (1, 20, 20, 1), permettant de réduire le bruit de fond spectral et d'améliorer la définition des pics d'absorption. Les calibrations sont développées

**Tableau 2 : RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS DES CALIBRATIONS NIR
SUR LES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES**

Paramètres	N	Gamme	Moy.	ET	SEC	R ² C	SECV	R ² CV	SEV	R ² V
Humidité %	189	29,6 - 42,8	36,47	4,15	0,45	0,99	0,56	0,98	0,46	0,99
Matière Grasse %	190	48,2 - 61,4	54,19	3,77	0,73	0,96	0,81	0,95	0,82	0,95
HPD %	184	73,9 - 85,6	79,37	3,00	0,81	0,93	0,84	0,92	1,04	0,92
HPD calculé %	197	73,9 - 85,6	79,29	3,04	1,32	0,82			1,23	0,85
Protéines %	191	5,44 - 7,13	6,24	0,44	0,22	0,75	0,24	0,72	0,17	0,88
L/P	196	7,6 - 10,0	8,67	0,56	0,28	0,75	0,35	0,61	0,35	0,61
L/P calculé	200	7,6 - 10,0	8,65	0,58	0,39	0,56			0,29	0,69

N : nombre d'échantillons utilisés dans la calibration
Moy : Moyenne des valeurs de référence ; ET : écart type des valeurs de référence
SEC : erreur type de calibration (standard error of calibration) ;
R²C : coefficient de détermination de calibration
SECV : erreur type de validation croisée ; R²CV : coefficient de détermination de validation croisée
SEV : erreur type de validation ; R²v : coefficient de détermination de validation
HPD calculé : HPD calculé à partir des paramètres Humidité et Matières grasses prédits par NIR
L/P calculé : L/P calculé à partir des paramètres Protéines et Matières grasses prédits par NIR



par la méthode PLS (Partial Least Square ou régression sur les moindres carrés partiels) avec validation interne croisée.

L'équation de prédiction obtenue lors de la calibration finale est ensuite appliquée aux 36 spectres sélectionnés pour validation.

Les paramètres calculés

Pour une valeur de référence mesurée en laboratoire X et une valeur prédite par le modèle NIR Y, les paramètres sont calculés de la manière suivante :

L'erreur type (SE : standard error) correspond à l'écart type des valeurs résiduelles. Selon la loi normale, 95 % des échantillons ont une erreur de prédiction maximale (ou intervalle de confiance : IC) comprise entre ± 2 SE.

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{n - k - 1}}$$

Avec n : le nombre d'échantillons et k le nombre de degrés de liberté (nombre de variables explicatives introduites dans le modèle)

Le coefficient de détermination R^2 correspond à la part de la variance de X expliquée par le modèle (1 - Variance Résiduelle) ou à la part de variance de Y imputable à la variance de X.

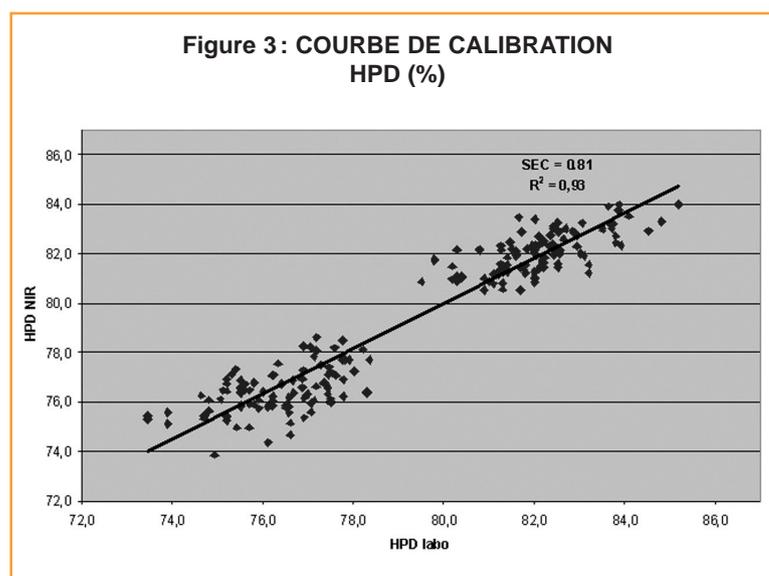
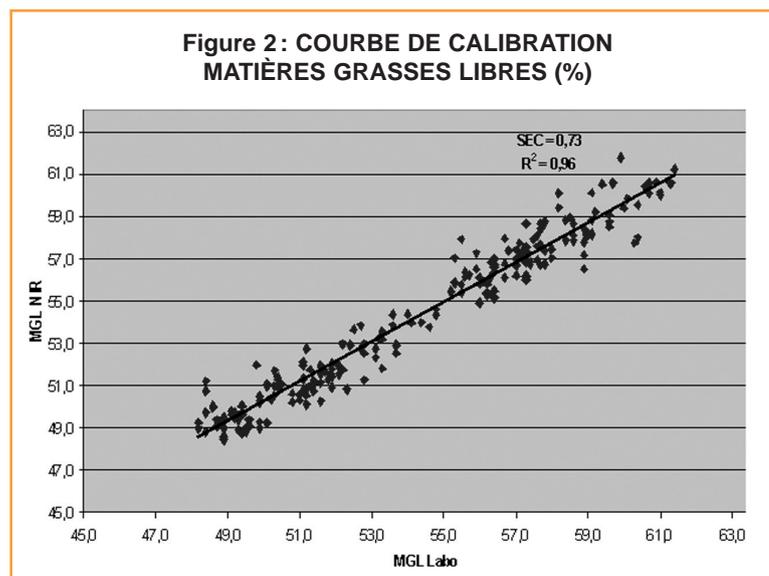
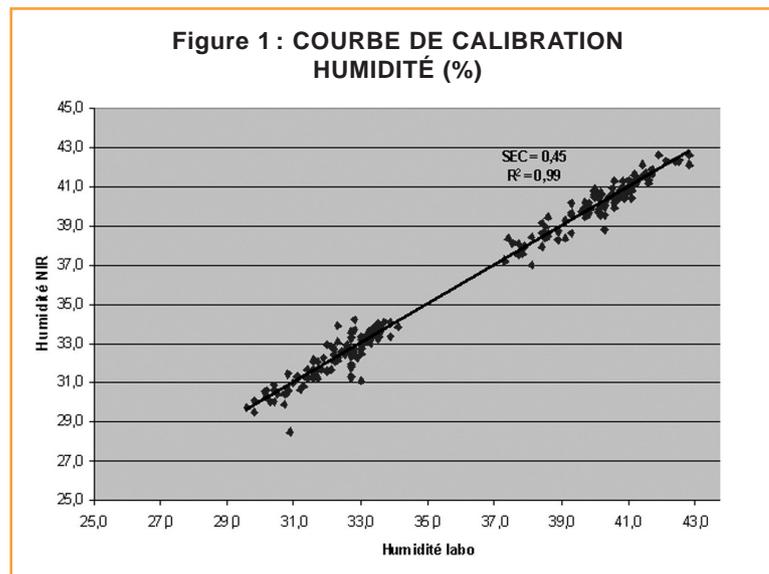
$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

Chaque paramètre est calculé pour la validation croisée (CV), pour la calibration finale (C) et pour la validation externe (V).

SPIR : DES PRÉDICTIONS FIABLES, UNE TECHNOLOGIE ROBUSTE

La prédiction de l'humidité est particulièrement fiable par proche infra rouge ($R^2 = 0,99$) et pourra se faire dans un intervalle de confiance (IC) de $\pm 0,9$ % puisque la SEV est de 0,46.

La prédiction du taux de matières grasses libres (SEV = 0,76 et



$R^2 = 0,95$) est réalisable avec un intervalle de confiance de $\pm 1,5$ %.

La prédiction du HPD est réaliste avec un IC de ± 2 % (SEV = 1,04 et

$R^2 = 0,92$). Afin de ne jamais dépasser le maximum imposé dans le cadre réglementaire (HPD < 84 %), il suffit de ne jamais dépasser 82 % pour un HPD prédit.

La prédiction du taux de protéines est fiable (SEV = 0,17 et $R^2 = 0,88$) à $\pm 0,4$ %.

Cette précision est comparable à celle de la méthode de référence.

Le rapport L/P pourra être encadré dans un IC de $\pm 0,7$ (SEV = 0,35 et $R^2 = 0,61$). Pour garantir un taux L/P supérieur à 6, il suffit que le taux L/P prédit soit supérieur à 6,7.

CONCLUSION

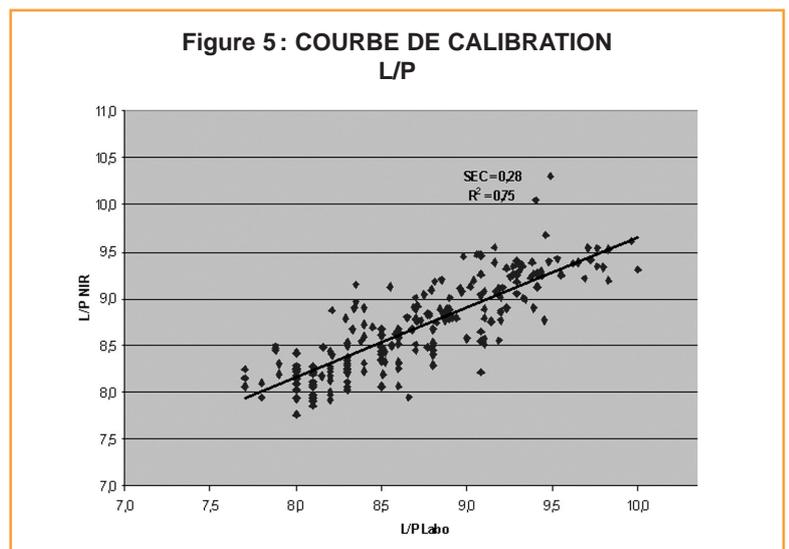
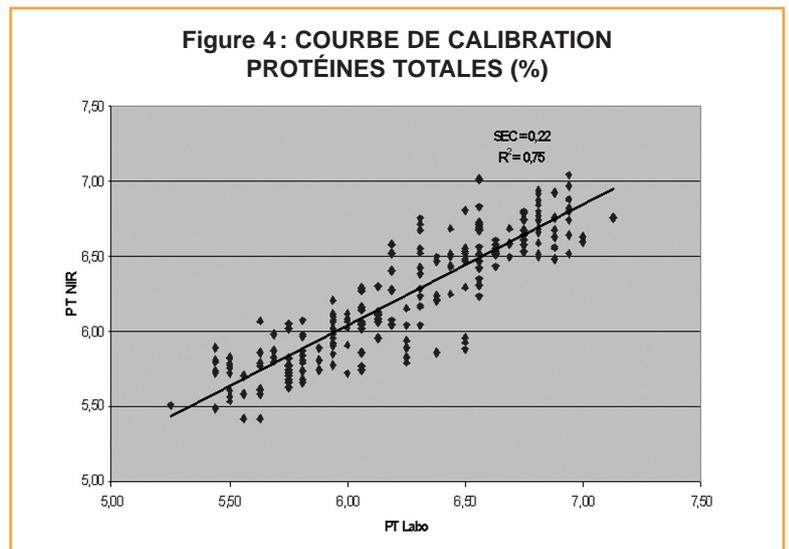
Il est important de confirmer la cohérence de la mesure SPIR pour l'évaluation de la composition chimique du foie gras dans sa globalité. L'adéquation entre les prédictions du HPD et du HPD calculé (Tableau 2: $R^2 = 0,93$; IC = 1,44 %) et celle entre les prédictions du rapport L/P et L/P calculé (Tableau 2: $R^2 = 0,96$; IC = 0,20) montrent que la SPIR mesure bien une même composition chimique.

Ceci nous permet d'être optimistes quant à la robustesse de cette technologie pour son développement industriel.

Cette étude confirme donc l'intérêt de cette technologie. De plus elle montre que l'utilisation d'un spectromètre portable simplifié permet des prédictions de qualité y compris en conditions industrielles.

En revanche, l'installation de ce type de spectromètre en routine dans les ateliers de production nécessitera une étape supplémentaire d'intégration de ces matériels sur les cutters. En effet, le nombre de boîtiers plus l'ordinateur, reliés entre eux par des câbles et nécessitant chacun une alimentation individuelle impose une connectique incompatible avec les normes d'hygiène et de sécurité d'un atelier de production. De plus, le pilotage de l'appareil reste complexe, notamment son étalonnage, et la collecte des données spectrales nécessite une maintenance incompatible avec les coûts de production.

Une dernière étape reste alors à franchir, à savoir l'intégration de cette technolo-



gie dans une cutter pilote ainsi que l'automatisation de l'étalonnage du spectromètre, de la collecte spectrale et du calcul des valeurs prédites.

L'utilisation de spectromètre proche infrarouge en condition de mesure industrielle en ligne, répond aux besoins des industriels pour améliorer la maîtrise de fabrication du bloc de foie gras. L'utilisation d'un spectromètre portable, simplifié, permet des prédictions de qualité en condition industrielle. La mise en place d'un concept définitif nécessitera la mise en œuvre d'une

étape d'adaptation et d'intégration de l'équipement, à l'environnement du critère, à l'ergonomie et aux besoins de l'opérateur.

Les résultats sont satisfaisants et confirment le bon comportement du spectromètre en condition industrielle. Les modèles sont fonctionnels malgré la dispersion des lots observés, ils devront cependant être confrontés à une variabilité plus importante (origine, qualité, assaisonnement) lors du transfert à l'échelle industrielle.

B I B L I O G R A P H I E

CHEN H., MARKS B. P. (1998). Visible/near-infrared spectroscopy for physical characteristics of cooked chicken patties. *Journal of Food Science* 63(2): 279-282.

COULOMB et CORDIER (2002). Evaluation d'une méthode rapide par mesure du % HPD dans les blocs de foie gras, CTCPA, Auch.

COZZOLINO D., MURRAY I. (2002). Effect of sample presentation and animal muscle species on the analysis of meat by near infrared reflectance spectroscopy. *Journ. of Near Infrared Spectroscopy* 10(1): 37-44.

DING H. B., XU R. J., CHAN D. K. O. (1999). Identification of broiler chicken meat using a visible/near-infrared spectroscopic technique. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79(11): 1382-1388.

KANG J. O., PARK J. Y., CHOY Y. H. (2001). Effect of grinding on color and chemical composition of pork sausages by near infrared

spectrophotometric analyses. *Asian Australasian Journal of Animal Sciences* 14(6): 858-861.

MOLETTE C., BERZAGHI P., ZOTTE A.D., REMIGNON H., BABILE R. (2001). The use of near-infrared reflectance spectroscopy in the prediction of the chemical composition of goose fatty liver. *Poultry Science* 80(11): 1625-1629.

PARK B., CHEN Y. R., HRUSCHKA W. R., SHACKELFORD S. D., KOOHMARAIE M. (2001). Principal component regression of near-infrared reflectance spectra for beef tenderness prediction. *Transactions of the ASAE* 44(3): 609-615.

TOGERSEN G., ISAKSSON T., NILSEN B. N., BAKKER E. A., HILDRUM K. I. (1999). On-line NIR analysis of fat, water and protein in industrial scale ground meat batches. *Meat Science* 51(1): 97-102.