

UTILISATION DE LA SPECTROMETRIE DE REFLEXION DANS LE
PROCHE INFRA ROUGE POUR LA DETERMINATION DE LA
COMPOSITION DES GRAINES DE COLZA ET DES CONSTITUANTS
PARIETAUX DES TOURTEAUX DE COLZA

RIBAILLIER Daniel, BIOTEAU Pascale et
CHESNEAU Laurent

Centre Technique Interprofessionnel des
Oléagineux Métropolitains (CETIOM)
Laboratoire d'Analyses
Avenue de la Pomme de Pin
ARDON - 45160 OLIVET
FRANCE

RESUME

La spectrométrie de réflexion dans le proche infra rouge (SRPIR) présente du fait de sa rapidité un grand intérêt. Cette technique permet en effet de déterminer en moins d'une minute la composition de graines de colza entières, ou broyées. Les auteurs rapportent les résultats obtenus pour la détermination des principaux composants (humidité, teneurs en huile, protéines, cellulose) des graines de colza. L'influence du séchage et du broyage a également été envisagée, elle est généralement positive, mais la durée de la manipulation se trouve allongée.

La SRPIR peut également être un outil de choix pour connaître la composition des tourteaux de colza. Les auteurs ont ainsi déterminé les composants majeurs mais aussi les constituants membranaires (cellulose vraie, hémicellulose et lignine). Des résultats intéressants ont été trouvés.

INTRODUCTION

La spectrométrie de réflexion dans le proche infra rouge est devenue une méthode d'analyse couramment utilisée dans le domaine agro-alimentaire (Osborne /1983/) pour la détermination des composants majeurs comme l'eau et les graisses (Kropf /1984/) la cellulose brute (Baker /1983/) les protéines (Biston /1982/). Les graines oléagineuses ont également été étudiées, soit globalement (Cooke /1979/, Ribaillier /1984/) soit par type de graines : colza (Tkachuk /1981/, /1982/, Starr /1985/, Lila /1986/) ou tournesol (Kaffka /1982/

Robertson /1981/, /1984/). Cependant, l'évolution des technologies, les demandes nouvelles, en particulier une mesure immédiate à la réception sur graines entières, sans séchage préalable, implique de continuer les essais. Il en est de même au niveau des tourteaux, la détermination des composants majeurs des tourteaux, mais aussi la nature des constituants pariétaux: cellulose Van Soest, hémicellulose, lignine, offre un grand intérêt. En effet, les mesures chimiques de ces paramètres sont longues à mettre en oeuvre, l'utilisation de la SRPIR pourrait, si elle était suffisamment précise, être une solution intéressante.

MATERIEL ET METHODES

1) Matériel

Les essais ont été réalisés sur des graines de colza (*Brassica napus*) provenant de différents essais d'origines géographiques variables en France et sur des tourteaux industriels.

Les mesures sur graines entières, à la réception, ont été effectuées sans séchage préalable. Les mesures sur graines broyées ont été réalisées après broyage dans un broyeur type moulin à café (2 fois 15 secondes avec une homogénéisation entre les deux). Les tourteaux ont été analysés après un broyage identique à celui des graines.

2) Méthodes de référence

- Humidité (H₂O %) étuvage 15 h à 103°C
- Teneur en huile (Huile %) extraction à l'hexane durant 2 h 30 après broyage dans l'hexane dans un broyeur à billes (type Dangoumau)
- Protéines (N x 6,25 %) détermination selon la méthode Kjeldahl (ISO 5983-1979) à l'aide d'un appareil Kjeltec
- Cellulose brute (CB %) détermination selon la méthode Weende (norme française NF V03-040)
- Composés pariétaux détermination par la méthode Van Soest de la cellulose vraie (VS %) des hémicelluloses (Hem %) et lignine (ADL %) (GIGER /1979/). A partir des résultats obtenus par cette technique ont également été calculés deux critères utilisés en nutrition animale :
 - . ADF : acid detergent fiber
 - . NDF : neutral detergent fiber

Dans les différents tableaux tous les résultats seront exprimés en % de la matière sèche.

3) Méthodes infra-rouge

Les essais ont été réalisés :

- . soit avec un Inframatic 8107 (7 filtres) de Percon
- . soit avec un Inframatic 8120 (20 filtres) de Percon

Les données ont été collectées sur un coordinateur Logabax Persona 1600, sur lequel ont

également été effectués les calculs de régression et de prédiction.

Dans ce type d'appareil, l'échantillon à analyser est versé dans la cavité située sur la façade avant, dans le cas des graines entières il n'y a pas de tassage. Pour les graines broyées ou les tourteaux, il a été procédé à un tassage le plus identique possible d'une fois à l'autre. Les procédures de calibration ont été réalisées sur une gamme d'échantillons sélectionnés (distribution plane) analysés par les méthodes de référence. Elles permettent de déterminer les longueurs d'ondes les mieux adaptées, les coefficients de régression utilisés dans les équations de régression, le coefficient de corrélation (r) et l'erreur standard (SE).

Après l'étape de calibration, il a été procédé à des prédictions sur d'autres échantillons, les résultats ont permis de calculer l'erreur standard de prédiction (SEP).

RESULTATS

Une partie des travaux ont été réalisés grâce à une convention de la Direction des Industries Agricoles et Alimentaires n° 85/17.

1) Graines entières - influence du séchage

Les mesures ont été réalisées avec un Inframatic 8107, d'une part immédiatement après la récolte sur des graines à des taux d'humidité très différents et d'autre part après séchage (une nuit à 40°C).

TABLEAU 1
Mesures à la récolte (Inframatic 8107)

Paramètres	Mesure sans séchage						Mesure après séchage			
	CALIBRATION			PREDICTION			CALIBRATION		PREDICTION	
	H2O %	Huile %	Nx6,25 %	H2O %	Huile %	Nx6,25 %	Huile %	Nx6,25 %	Huile %	Nx6,25 %
Gamme	5,9	40,8	36,0	7,3	40,7	42,8	42,2	35,8	42,6	38,3
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	14,8	48,5	43,0	9,5	44,5	45,7	50,6	49,2	51,9	43,3
r	0,97	0,66	0,76	0,94	0,76	0,64	0,95	0,97	0,86	0,83
SE ou SEP	0,63	1,33	1,18	0,18	0,68	0,64	0,61	0,83	0,95	0,99
Filtres	6	4	5	6	4	5	6	6	6	6

Ces résultats (Tableau 1) montrent que le séchage améliore nettement la fiabilité des résultats. Sans séchage, les valeurs de prédiction sont sensiblement meilleures car l'étendue du domaine de mesure est plus étroite.

Dans la pratique il faudrait donc à la réception après mesure de l'humidité, faire un préséchage des graines avant de poursuivre les autres déterminations. Cependant la précision est insuffisante pour des analyses commerciales. Les résultats obtenus avec l'appareil à 20 filtres (Inframatic 8120) sont supérieurs à ceux-ci, ils sont présentés dans le cadre d'une autre publication (Renard /1987/).

2) Graines broyées

Les graines ont été broyées comme décrit précédemment. Les mesures ont été effectuées sur un Inframatic 8107.

TABLEAU 2
Mesures sur graines broyées

Paramètres	CALIBRATION			PREDICTION		
	H2O %	Huile %	Nx6,25 %	H2O %	Huile %	Nx6,25 %
Gamme	3,0	42,7	18,5	3,0	43,5	16,9
	14,0	49,3	23,4	12,2	51,1	22,8
r	0,99	0,95	0,97	0,97	0,95	0,94
SE ou SEP	0,35	0,55	0,33	0,48	0,59	0,56
Filtres	4	5	5	4	5	5

Le broyage (Tableau 2) améliore les résultats mais la technique perd son principal avantage la rapidité. De plus, pour des humidités dépassant 13-14 % le broyage devient difficile.

3) Analyse des tourteaux

Elles ont été réalisées à l'aide de l'Inframatic 8120. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

On se rend compte que :

- les coefficients de corrélations sont élevés
- les valeurs trouvées pour la cellulose Weende et les constituants membranaires donnent des écarts type de calibration tout à fait corrects, et des coefficients de variation d'un niveau acceptable, quand on sait la variabilité trouvée lors des mesures chimiques.
- on retrouve des résultats très proches en prédiction
- les critères ADF et NDF sont bien corrélés, les écarts types peuvent paraître élevés, cela est surtout lié à l'étendue de la gamme de mesure, car les coefficients de variation sont à des niveaux identiques, sinon meilleurs, à ceux trouvés habituellement pour les mesures chimiques.

TABLEAU 3
Mesures sur tourteaux

Paramètres	CALIBRATION							PREDICTION						
	CB %	VS %	Hem %	ADL %	NDF %	ADF %	Nx6,25 %	CB %	VS %	Hem %	ADL %	NDF %	ADF %	Nx6,25 %
Ganne	4,0	2,4	1,9	2,4	7,4	5,4	19,3	4,0	2,6	2,1	1,0	7,7	5,5	19,3
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	18,4	15,7	9,2	22,2	47,2	38,0	32,2	19,2	17,8	20,0	29,8	57,4	46,4	32,2
r	0,99	0,99	0,96	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99
SE ou SEP	0,71	0,57	0,54	0,91	1,28	1,10	0,45	0,72	0,65	0,73	1,3	1,52	1,45	0,71
Filtres	8	12	8	12	10	10	10	8	12	8	12	10	10	10
CV %	7,7	7,6	11,1	10,6	6,0	6,6	2,1	7,9	8,7	14,9	11,4	6,4	7,9	3,2

CONCLUSION

La spectrométrie de réflexion dans le proche infra-rouge est un outil séduisant qui doit cependant être utilisé avec précaution.

Ainsi, son utilisation la plus immédiate sur graines entières à la récolte est difficile à envisager pour des analyses commerciales, elle peut cependant se concevoir pour du contrôle à la réception, afin de séparer les graines en lots, selon d'éventuelles classes de qualité.

On a pu montrer que les résultats étaient améliorés si les graines étaient préalablement stabilisées (humidité voisine de 6-7 %) mais le séchage diminue considérablement l'intérêt de la technique en allongeant la durée des mesures, à moins de trouver une technique rapide de séchage, du type micro-ondes, technique par ailleurs difficile à maîtriser.

Le broyage des graines améliore également les résultats mais provoque aussi une perte de temps.

L'analyse des tourteaux de colza et en particulier la détermination des composés membranaires donne des résultats satisfaisants permettant d'envisager des déterminations rapides en alimentation animale.

BIBLIOGRAPHIE

- Baker, D., 1983. The determination of fiber in processed cereal foods by near-infrared reflectance spectroscopy. *Cereal Chemistry*, 60 : 217-219
- Biston, R. and G. Clamot, 1982. Use of near-infrared reflectance spectroscopy and dye-binding techniques for estimating protein in oat groats. *Cereal Chemistry*, 59 : 333-335

- Cooke, M.V., 1979. Evaluation of near-infrared techniques for the analysis of oilseeds. Proceeding of quality control seminar in soybean crushing plants and soybean oil processing plants. Bruxelles 11-13 septembre 1979, 7-13
- Giger, S., 1979. Evaluation des constituants membranaires à partir des techniques proposées par Van Soest. Note interne. Institut National Agronomique Paris Grignon
- Kaffka, K.J., R.H. Norris, J. Feredi and A. Balogh, 1982. Attempts to determine oil, protein, water and fiber content in sunflower seeds by the NIR technique. *Acta Alimentaria*, 11 : 253-269
- Kropf, D.H., 1984. New rapid methods for moisture and fat analysis : a review. *Journal of Food Quality*, 6 : 199-210
- Lila, B. et V. Furstoss, 1986. Détermination de longueurs d'ondes spécifiques pour la mesure des glucosinolates du colza par spectrophotométrie de réflexion dans le proche infra-rouge. *Agronomie*, 6 : 703-707
- Osborne, E.G., 1983. A bibliography of applications of near infrared reflectance spectroscopy to food analysis. Published by the Flour Milling and Baking Research Association
- Renard M., C. Bernard, M. Deschamps, V. Furstoss, M. Lila, A. Quinsac, J.M. Régnier, L. Chesneau, D. Ribaillier, 1987. Analysis of oil, protein, fiber and glucosinolates in whole rapeseed by near infrared reflectance spectroscopy. Proceedings of 7th International rapeseed congress, à paraître.
- Ribaillier D. and M.F. Maviel, 1984. L'analyse des graines oléagineuses par spectroscopie de réflexion dans le proche infra-rouge. Etude comparative de différents appareils. *Revue Française des corps gras*, 31 : 181-189
- Robertson J.A. and W.R. Windham, 1981. Comparative study of methods of determining oil content of sunflower seed. *Journal American oil Chemists' Society*. November, 993-996
- Robertson J.A. and F.E. Barton, 1984. Oil and water analysis of sunflower seed by near infrared reflectance spectroscopy. *Journal American oil chemists' Society*, 61 : 543-547
- Starr, C., J. Suttle, A.G. Morgan and D.B. Smith, 1985. A comparison of sample preparation and calibration techniques for the estimation of nitrogen, oil and glucosinolates content of rapeseed by near infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural Science, Cambridge* 104 : 317-323
- Tkachuk R., 1981. Oil and protein analysis of whole rapeseed kernels by near infrared reflectance spectroscopy. *Journal American Oil chemist's Society*. August : 819-822
- Tkachuk R. and F.D. Kuzina, 1982. Chlorophyll analysis of whole rapeseed kernels by near infrared reflectance. *Canada Journal Plant Science*, 62 : 835-884