

Résumés des communications

| <i>Communications orales</i> | Pages |
|---|--------------|
| Ludovic DUPONCHEL. La chimiométrie aux frontières du domaine proche infrarouge : explorer sans a priori les données spectroscopiques Raman, moyen infrarouge et térahertz. | 2 |
| Fanny GASTON et al. Application de la spectroscopie Raman pour étudier l'impact des rayonnements gamma sur les films plastiques. | 2 |
| Fabien CHAUCHARD. Application de l'ACP et de l'EPO pour la spectroscopie Raman à changement de focale. | 3 |
| Patrick BERNARD-MOULIN. Mieux caractériser les matériaux en oubliant les frontières et en couplant les techniques analytiques : études de cas réels. | 4 |
| Nathalie LOQUET. Les principes de la fluorescence : de la théorie à la pratique. | 4 |
| Lourdes LLEÓ GARCIA et al. 3D front-face fluorescence spectroscopy for differentiation between Extra Virgin Olive Oils (EVOO) and non EVOO. | 5 |
| Benoît JALLAIS et al. Caractérisation d'un mélange de produits agricoles broyés par calibration directe d'images multispectrales (ultraviolet, fluorescence, visible, proche infrarouge). | 6 |
| Hervé QUIQUAMPOIX et al. Etude de la structure des protéines adsorbées sur les argiles du sol par spectroscopie moyen infrarouge : aspects agronomiques et environnementaux. | 7 |
| Alain ALBRECHT et al. Spectroscopie dans le moyen infrarouge et pédologie tropicale. Exemples d'applications à Madagascar et au Costa Rica | 8 |
| Jordane LALLEMAND et al. Discrimination hiérarchique de profils qualitatifs de moûts de raisin par spectroscopie moyen infrarouge. | 8 |
| Donato ANDUEZA et al. Applications de la spectroscopie visible, en complément du proche infrarouge, dans le domaine de la production animale. | 9 |
| <i>Posters</i> | |
| Karine ADELIN et al. Sensitivity of soil property prediction obtained from VNIR/SWIR data to spectral configurations. | 10 |
| Denis BASTIANELLI et al. Utilisation de la SPIR pour discriminer des espèces animales sur la base de leur régime alimentaire | 11 |
| Cédric CAMPS Follow-up of tomato fruit quality from fruit setting to harvest by handheld NIR and FT-NIR spectroscopy | 12 |
| Eloïse LANCELOT et al. Suivi de l'imbibition de grains de blé par imagerie hyperspectrale Proche Infrarouge | 12 |
| Fabienne PICARD et al. Influence du visible dans la prévision de la valeur nutritive des fourrages et de leur teneur en caroténoïdes totaux par spectrométrie proche infrarouge (SPIR). | 13 |
| Nandrianina RAMIFEHIARIVO et al. Contribution de l'utilisation de la Spectrométrie à Moyen Infra-Rouge (SMIR) pour l'étude de la dynamique du carbone du sol après déforestation ; cas de la région centre Est de Madagascar | 14 |
| Abbas RAMMAL et al. Identification des bandes spectrales dans le processus de dégradation par spectroscopies MIR et NIR à l'aide d'algorithmes génétiques. | 15 |
| Vincent SEGURA et al. Peut-on évaluer le bois de tension par spectrométrie proche infrarouge ? | 15 |

La chimométrie aux frontières du domaine proche infrarouge : explorer sans a priori les données spectroscopiques Raman, moyen infrarouge et térahertz.

Ludovic DUPONCHEL

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (UMR CNRS 8516)
Université Lille 1, Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq, France.
ludovic.duponchel@univ-lille1.fr

L'instrumentation spectroscopique génère une masse de données croissante de manière quasi-automatique sur un laps de temps toujours plus court. Au premier abord, nous pouvons penser que la complexité croissante de ces données est un frein mais c'est en fait une réelle opportunité de résoudre le problème analytique posé pour peu que des méthodes chimométriques de traitements soient développées. Il est aussi largement démontré que la seule manière d'obtenir une vision exhaustive et non biaisée du système complexe étudié est d'explorer simultanément toutes les variables spectrales à disposition ce qu'apporte la chimométrie et ses traitements dits multivariés. Cette présentation sera centrée sur une des méthodes les plus prometteuses pour l'exploration de données spectrales à savoir la résolution multivariée de courbes (Multivariate Curve Resolution). Il est ainsi possible à partir d'un ensemble de spectres décrivant un système complexe, d'extraire sans a priori sur ce dernier l'ensemble des spectres des composés purs et leurs contributions relatives au sein de chaque mélange. Couplée à d'autres concepts chimométriques comme la « super-résolution », nous pouvons même dans certaines conditions repousser les limites de nos instrumentations spectroscopiques. Afin de présenter le potentiel de cette méthode de résolution multivariée de courbes et sa grande adaptabilité, nous explorerons des structures de données différentes issues de trois expériences ayant pour but 1) de sonder la couche d'hydratation de molécules en spectroscopie Térahertz , , 2) de caractériser une cellule cancéreuse unique en imagerie infrarouge sur ligne synchrotron , 3) de suivre des transformations polymorphiques d'un produit pharmaceutique en imagerie Raman .

L. Duponchel, S. Laurette, B. Hatirnaz, A. Treizebre, F. Affouard, B. Bocquet, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 123(5), pages 28-35 (2013).

S. Laurette, A. Treizebre, A. Elagli, R. Froidevaux, F. Affouard, L. Duponchel, B. Bocquet, *RSC Advances*, 2(26), pages 10064-10071 (2012).

S. Piqueras, L. Duponchel, M. Offroy, F. Jamme, R. Tauler, A. De Juan, *Analytical Chemistry*, 85(13), pages 6303-6311 (2013).

S. Piqueras, L. Duponchel, R. Tauler, A. de Juan, *Analytica Chimica Acta* (2014). Article in press but available online.

Application de la spectroscopie Raman pour étudier l'impact des rayonnements γ sur les films plastiques

F. Gaston^{1,2,3}, N. Dupuy¹, S. Marque², M. Barbaroux³, S. Dorey³

¹Aix-Marseille Université, LISA, EA4672, Equipe METICA, 13397 Marseille cedex 20, France.

²Aix-Marseille Université, ICR, 13397 Marseille cedex 20, France.

³Sartorius Stedim FMT SAS, avenue de Jouques, CS71058, 13781 Aubagne cedex, France.

Pour des raisons financières et de simplicité, l'utilisation de systèmes à usage unique devient de plus en plus courante au sein des industries biopharmaceutiques et biotechnologiques. En effet, ils permettent de limiter le nettoyage des cuves en inox et d'éviter ainsi le risque de contamination croisée. Ces systèmes sont fabriqués à partir de polymères comme le PE. En vue de leurs applications, ces dispositifs sont stérilisés par irradiation gamma. La dose d'irradiation est comprise entre 25 et 45kGy. C. Artandi et W.V.Winkle¹ ont déterminé que 25kGy est la dose permettant de se situer à 40% au-dessus du minimum nécessaire pour tuer les micro-organismes les plus résistants. Le but de cette étude est de comprendre ce

qu'il se passe au sein du matériau après stérilisation. Les spectroscopies optiques sont d'un grand intérêt pour les analyses chimiques et sont utilisées pour obtenir des informations sur la composition des matériaux, tels que les polymères. La micro-spectrométrie Raman² permet d'obtenir des informations sur les vibrations fondamentales des molécules en utilisant une excitatrice dans le visible. Les films sont analysés dans leur épaisseur après avoir été stérilisés à différentes doses d'irradiation afin de vérifier leur composition et leur stabilité. Comme la composition chimique des couches est complexe du fait de la présence d'additifs, on assiste à un recouvrement important des données spectrales. Dans ce cas l'utilisation de méthodes chimiométriques de résolution de spectres offre de nombreux avantages, comme l'identification des couches et l'étude de leur degré de dégradation.

1 *Guide to Irradiation and Sterilization Validation of Single-Use Bioprocess Systems*, Bioprocess International, mai 2008, p12.

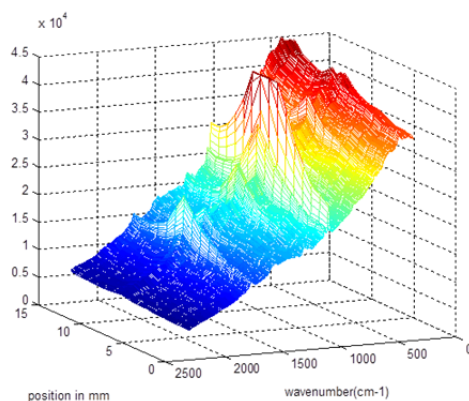
2 *Application of Raman spectroscopy to study of the polymer foams modified in the volume and on the surface by carbon nanotubes*, Aleksandra Weselucha-Birczynska, Aneta Fraczek-Szczypta, Elzbieta Długon, Karolina Paciorek, Agata Bajowska, Aneta Kościelna, Marta Błażewicz, *Vibrational Spectroscopy* 72 (2014) 50–56.

Application de l'ACP et de l'EPO pour la Spectroscopie Raman à Changement de focale.

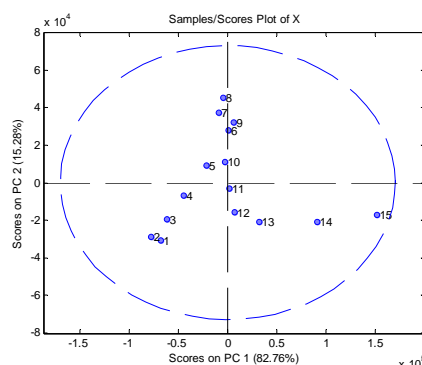
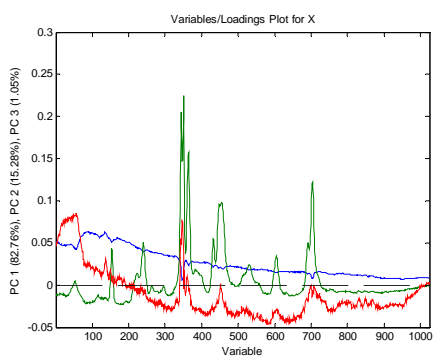
F. Chauchard

INDATECH

La spectroscopie Raman est souvent présentée comme une technique complémentaire de l'analyse proche infrarouge. En effet elle présente l'avantage d'être peu sensible aux bandes d'absorption de l'eau et offre généralement une identification des signatures spectrales plus facile que le NIR. Néanmoins dans le cas d'applications sur produits complexes différents phénomènes peuvent venir parasiter le signal tels que la fluorescence, la lumière environnante, la turbidité ou la présence d'emballage. Les outils chimiométriques utilisés pour la spectroscopie conventionnelle apportent alors des solutions particulièrement intéressantes. Un exemple est donné pour la mesure d'échantillons pharmaceutiques et chimiques au travers d'emballage en verre ou plastique. Le montage repose sur une sonde avec une lentille qui permet d'acquérir des spectres Raman à différentes distances de focalisation. Le signal enregistré pour l'échantillon se compose ainsi de plusieurs spectres. Lors de l'étude il ressort que l'ACP permet d'isoler trois signatures différentes : la phase d'approche du Laser, la phase de mesure de l'emballage et la phase de mesure de l'emballage et du produit. Afin de pouvoir appliquer plus facilement la mesure sur des produits inconnus l'approche EPO (External Parameter Orthogonalisation) a été utilisée pour éliminer la signature d'emballage mesurée au préalable.



Spectre Raman 2D



Résultat de l'ACP sur un échantillon. On identifie facilement les signatures de l'emballage plastique et du produit

Nouveaux concepts instrumentaux en spectroscopie moléculaire Complémentarité des techniques à partir d'études de cas réels

P. Bernard-Moulin

Thermo Fisher Scientific, Laboratoire d'applications, 91963 Courtaboeuf Cedex, France.

E-mail : patrick.bernard-moulin@thermofisher.com

L'objectif des avancées technologiques est de permettre aux scientifiques d'utiliser leur instrumentation pour obtenir plus rapidement et plus confortablement les réponses dont ils ont besoin. Afin de se focaliser sur leur recherche ou leur domaine de compétences. Une nouvelle génération d'instruments a été développée autour de 5 axes: intégration, automatisation, miniaturisation, hyphénation et outils d'aide à la décision. Ce concept a été mis en œuvre en IRTF, Raman et Proche Infrarouge : il sera décrit dans une première partie qui montrera que cette approche remplace le concept de simple mesure analytique par celui d'information sur les propriétés et la structure chimique des matériaux étudiés.

Dans une seconde partie applicative la complémentarité de ces technologies sera montrée sur différents cas réels tels que : l'analyse multispectrale en ATR-IRTF, le couplage AFM-Raman, le couplage extrusion-Proche infrarouge, le couplage Rhéo-logie-IRTF et l'imagerie Raman en temps réel.

Les principes de la spectroscopie de fluorescence : de la théorie à la pratique

Nathalie Locquet

Découvert en 1565 par N. Monardes puis développé au 19^e siècle, les techniques de la fluorescence ont connu ces dernières années un essor important.

En effet, la fluorescence est une technique très sensible, 100 à 1000 fois plus que beaucoup d'autres techniques spectroscopiques, à condition que la molécule observée contienne un fluorophore. La modification de l'émission de fluorescence dépend de l'environnement immédiat du fluorophore et la fluorescence peut donner accès à des informations spatiales et temporelles. Elle concerne principalement les molécules cycliques, possédant des

liaisons π .

La découverte de la GFP (Green Fluorescence Protein), isolée en 1962, a permis le développement de nombreuses méthodes et techniques dans le domaine de la bioanalyse, apportant des informations sur des phénomènes biologiques telle que le fonctionnement des cellules.

Ses applications sont de plus en plus nombreuses : aussi bien la détection directe d'espèces intrinsèquement fluorescentes, la détection et le dosage à l'aide de sondes fluorescentes (en particulier en biologie) mais aussi d'autres applications (marquage de billets, lasers...).

Dans cette présentation, nous décrivons les principes de la fluorescence, énumérerons ses caractéristiques c'est-à-dire les différentes grandeurs ainsi que l'influence du milieu, puis les différents types de fluorescence (classique/frontale, 2D/3D, synchrones). Ensuite, nous montrerons quelques traitements de données particulièrement utilisés dans le domaine de la fluorescence.

Puis, nous montrerons l'intérêt de la fluorescence par quelques applications choisies dans le domaine de l'analyse des aliments.

3D front-face fluorescence spectroscopy for differentiation between Extra Virgin Olive Oils (EVOO) and non EVOO

Lleó L.¹, Hernández-Sánchez N¹, Ammari F²; Roger J.M.², Cuadrado T¹, Ruiz-Altisent M¹

¹ LPF-TAGRALIA, Universidad Politécnica de Madrid, CEI Moncloa, Spain

² UMR ITAP, IRSTEA Montpellier, France

Several international institutions (e.g. International Olive Council –IOC E U Commission) are actively involved in the developing of clear normative for olive oil products, labeling regulations, and rapid, easy and accurate instrumental techniques and analytical methodologies. An effort must be done to improve, standardize and harmonize the different existing technologies.

The objective of the present work is to assess the capability of the fluorescence phenomenon to distinguish EVOO from non EVOO, on the basis of the differences between signal intensities of the fluorescent compounds of the analyzed samples, by means of the application of 3D front-face fluorescence spectroscopy.

For this study sixteen samples were analyzed; nine EVOO and seven non EVOO samples.

The 3D fluorescence spectra exhibit several well-defined regions of high intensity fluorescence. Different patterns of emission peaks are shown comparing the spectra of EVOO to non EVOO oils.

The most important areas of emission correspond to tocopherol and polyphenols, chlorophyll, related to freshness status, and oxidation products. EVOO 3D spectra are characterized by high intensity emission of antioxidant and chlorophyll, whereas non EVOO 3D spectra are characterized by a single and wide high intensity emission region corresponding to oxidation products. This broad region could arise from the partial merging of two fluorescence bands from primary and secondary oxidation products.

Different chemometric techniques have been applied to 3D spectra in order to identify the best combination of excitation and emission ranges for the discrimination of EVOO and non EVOO samples.

Keywords: Food authentication, Olive oil, 3D front-face, non-destructive method

Caractérisation de mélanges de produits agricoles broyés par calibration directe d'images multispectrales (UV, Fluorescence, Visible, PIR)

Benoît Jaillais¹, Dominique Bertrand², Eloïse Lancelot¹, Philippe Courcoux³

¹ INRA, UR1268 Biopolymères Interactions Assemblages, F-44316 Nantes, France. Benoit.jaillais@nantes.inra.fr ; eloise.ribette-lancelot@nantes.inra.fr.

² data_frame, 25 rue Stendhal, F-44300 Nantes, France. dataframe@free.fr

³ ONIRIS, rue de la Géraudière, BP82225, 44322 Nantes Cedex 3. philippe.courcoux@oniris-nantes.fr

Introduction

La caractérisation fine de mélanges de poudres est difficile à mettre en œuvre à cause de l'hétérogénéité des poudres. L'objectif principal de ce travail est de démontrer que des caractéristiques spectrales de produits agricoles broyés peuvent être exploitées pour identifier ces produits dans un mélange. Pour atteindre ce but, nous avons estimés les proportions de chaque constituant de mélanges en appliquant la méthode de calibration directe sur les images multispectrales.

Matériels et méthodes

Les mélanges étudiés sont obtenus à partir de 4 produits complexes broyés (blé, pois, maïs et soja). Le système d'imagerie est composé d'une camera CCD couleur et d'un système d'illumination à LED. Les images multivariées sont constituées de 24 canaux spectraux.

Les méthodes de calibration directe (DC) font référence à des méthodes utilisant un spectre pur p du composé à quantifier et une matrice H contenant l'information « nuisible » à retirer des spectres. L'information « nuisible » peut être obtenue en appliquant l'analyse en composantes principales (ACP). Il est alors possible de construire un espace « utile », orthogonal à l'espace « nuisible », dans lequel on peut projeter les spectres ainsi débarrassés du bruit. Le modèle de DC est ensuite appliqué à tous les pixels des images multispectrales de mélanges – obtenus à partir d'un plan d'expérience – pour prédire les proportions des constituants purs.

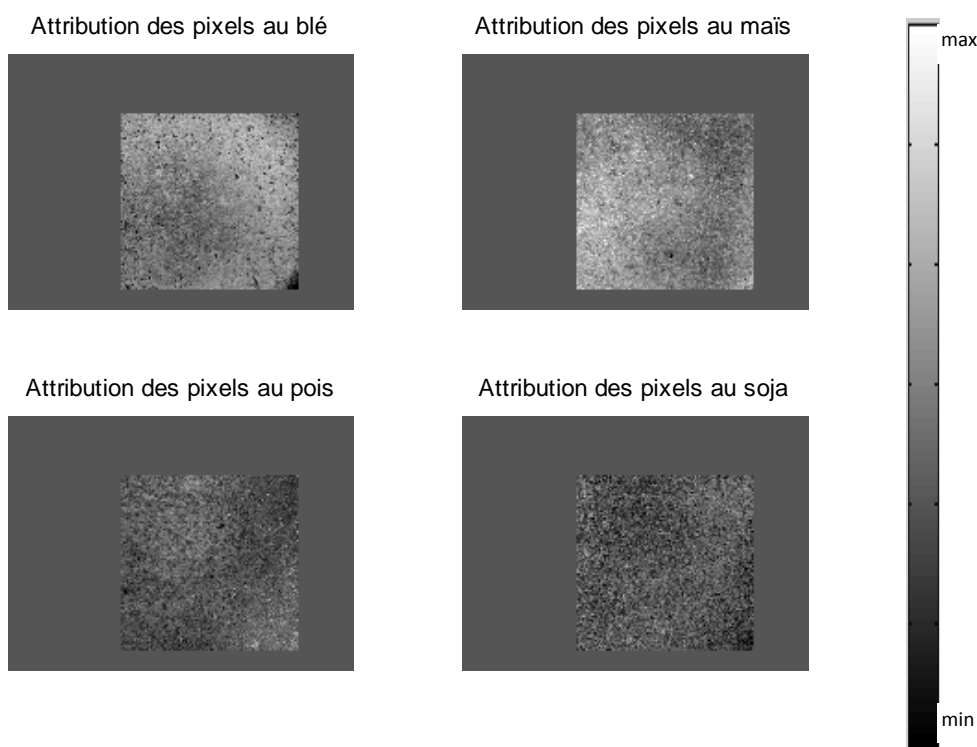


Figure 1: Images de proportions de produits purs dans un mélange 50/50 de blé (A) et de maïs (B)

Résultats et discussion

Les résultats des calibrations directes peuvent être exprimés sous la forme d'histogrammes de proportions prédites pour chaque constituant pur. Pour chaque mélange expérimental, il est alors possible de construire des images représentant les concentrations des quatre produits purs, mesurées à chaque pixel. Dans la Figure 1, quatre images d'un mélange 50/50 de blé et de maïs sont montrées. Le résultat du modèle de calibration directe pour chaque produit pur, est représenté en niveaux de gris. Le niveau « blanc » est associé à la concentration prédite pour le produit considéré.

Etude de la structure des protéines adsorbées sur les argiles du sol par spectroscopie moyen infrarouge : aspects agronomiques et environnementaux

Hervé Quiquampoix¹, Siobhon Staunton¹, Sylvie Noinville^{2,3}

¹ INRA, UMR Eco&Sols (INRA-IRD-CIRAD-SupAgro), Montpellier, F-34060, France

² Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, UMR 8233, MONARIS, F-75005, Paris, France

³ CNRS, UMR 8233, MONARIS, F-75005, Paris, France

De nombreux phénomènes se déroulant dans les sols sont sous la dépendance de protéines: activités enzymatiques extracellulaires des microorganismes permettant la minéralisation de la matière organique ou l'alimentation en P des plantes à partir du P organique, contamination des sols par des protéines à caractère pathogène comme la protéine prion sur les pâturages de troupeaux infectés ou la toxine protéique insecticide Bt des cultures OGM [1]. Les différents types d'activités de ces protéines nécessitent le maintien de leur structure. Or les protéines ont une grande affinité pour les surfaces des constituants du sol, principalement les argiles. Les forces qui s'exercent lors de l'adsorption peuvent alors dans certains cas modifier la structure de ces protéines et ainsi diminuer leur activité.

Il n'existe pas actuellement de techniques physiques permettant de déterminer la structure 3D d'une protéine à l'état adsorbé. On doit se contenter d'une information partielle comme par exemple les changements de structure secondaire. La spectroscopie moyen infrarouge à transformée de Fourier est alors une méthode de choix pour suivre ces modifications de structure secondaire. Cette information peut être déduite par déconvolution de la bande Amide I des protéines entre 1600 et 1700 cm⁻¹. Il est préférable de travailler dans D₂O en transmission pour éviter la forte absorption de H₂O dans cette zone spectrale.

Des exemples de changement de structure secondaire lors de l'adsorption sur les argiles de protéines modèles [2], d'enzymes [3], de prions [4] et de protéines insecticides [5] seront présentés et les conséquences analysées.

[1] Quiquampoix H. & Burns R.G. (2007). *Interactions between proteins and soil mineral surfaces: environmental and health consequences*. *Elements*, 3: 401-406.

[2] Servagent-Noinville S., Revault M., Quiquampoix H. & Baron M.H. (2000). *Conformational changes of bovine serum albumin induced by adsorption on different clay surfaces: FTIR analysis*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221: 273-283.

[3] Baron M.H., Revault M., Servagent-Noinville S., Abadie J. & Quiquampoix H. (1999). *Chymotrypsin adsorption on montmorillonite: enzymatic activity and kinetic FTIR structural analysis*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 214: 319-332.

[4] Revault M., Quiquampoix H., Baron M.H. & Noinville S. (2005). *Fate of prions in soil : trapped conformation of full-length ovine prion protein induced by adsorption on clays*. *Biochimica et Biophysica Acta – General Subjects*, 1724: 367-374.

[5] Helassa N., Revault M., Quiquampoix H., Dejardin P., Staunton S. & Noinville S. (2011). *Adsorption on montmorillonite prevents oligomerization of Bt Cry1Aa toxin*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356: 718-725

Spectroscopie dans le moyen infra-rouge et pédologie tropicale. Exemples d'applications à Madagascar et au Costa Rica.

ALBRECHT A. ¹, RAZAFIMBELO T. ², RAZAFIMAHATRATRA H. ^{2,3}, RAKOTONARIVO S. ^{2,4}, RAZAKAMANARIVO H. ², GUIDAT F. ⁵, ROUPSARD O. ⁵, CHEVALLIER T. ¹

¹ UMR Eco&Sols, Montpellier, France

² Laboratoire des Radio-Isotopes, Université d'Antananarivo, Madagascar

³ ESSA, Université d'Antananarivo, Madagascar

⁴ School of Environment, Natural Resources and Geography, Bangor University, Wales

⁵ UMR Eco&Sols, Turrialba, Costa Rica

La spectroscopie dans le moyen infrarouge (SMIR), grâce au développement des techniques d'acquisition utilisant la réflectance diffuse (DRIFT), a connu une utilisation accrue lors de ces deux dernières décennies en science du sol, mais à un degré nettement moindre que la spectroscopie dans le proche infrarouge.

La nature de la pédogenèse en milieu tropical - hydrolyse et néogenèse - fait que les sols tropicaux sont des 'modèles minéralogiques'. Les constituants minéraux néoformés sont également typiques d'un environnement géologique et climatique. Ces spécificités devraient se traduire dans la signature spectrale des sols dans le moyen infrarouge.

L'objectif majeur de cette présentation est de documenter l'apport de la SMIR dans la caractérisation qualitative (minéralogie) et quantitative (texture de sols) des constituants minéraux des sols tropicaux, la classification des sols tropicaux, et leur cartographie à différentes échelles. La signature spectrale des sols dans le moyen infrarouge est également utilisée pour la prédiction des teneurs de constituants, tel que le carbone du sol.

Des résultats concernant les points ci-dessous seront présentés succinctement :

- Caractérisation semi-quantitative de la minéralogie de ferralsols à Madagascar,
- Impact du climat sur la distribution des sols à l'échelle régionale (Sud-Est de Madagascar),
- Variabilité spatiale des teneurs en allophanes à l'échelle d'un bassin-versant élémentaire en milieu volcanique tropical (Costa Rica),
- Cartographies, multi-échelle, des teneurs en carbone du sol.

Discrimination de profils qualitatifs de moûts de raisin par spectroscopie moyen infrarouge et transfert inter-instruments

Jordane LALLEMAND¹, Sylvie ROUSSEL¹, Julie PEREA², Pascal NACENTA², Jacques TRANIER², Carole FEILHES³, Eric SERRANO³

¹ Ondalys, 4 rue Georges Besse, 34 830 Clapiers, jlallemand@ondalys.fr, www.ondalys.fr

² Groupe Vinalie - Cave de Fronton, Avenue des Vignerons, 31620 Fronton

³ IFV – V'innopôle Sud-Ouest, BP 22, Brame-Aïgues, 81310 Lisle sur Tarn

Actuellement, les œnologues ne disposent pas d'outils rapides permettant d'orienter les raisins à la vendange selon leur potentiel aromatique vers un procédé de vinification spécifique. Le projet mené avec l'Institut Français de la Vigne et du Vin (IFV) a pour ambition de modéliser le potentiel qualitatif d'une parcelle de vigne en mettant en relation les données issues de spectres moyen infrarouge mesurés sur raisins avant vendange et la qualité finale du vin

Cette étude permet d'aborder le problème de la discrimination et du transfert d'étalonnage en spectroscopie moyen infrarouge dans un cadre complexe comprenant les contraintes suivantes :

1. Caractérisation d'un potentiel aromatique à partir de spectres moyen infrarouge
2. Modèle de discrimination basé sur une mesure de référence sensorielle

3. Transfert d'étalonnage entre spectromètres (divers équipementiers de spectromètres, réseau de mêmes spectromètres entre caves coopératives et laboratoires, gestion d'opérations de maintenance/pannes)
4. Disponibilité des échantillons de standardisation
5. Représentativité de l'échantillonnage
6. Variabilité entre millésimes

L'objectif est d'établir un modèle de discrimination entre spectres moyen infrarouge et un classement sensoriel à 2 classes (Bon/Mauvais) sur plusieurs millésimes.

La problématique du transfert d'étalonnage en cas réel dans le cadre d'un modèle de discrimination sera détaillée, avec, notamment l'importance du choix de la méthode de transfert (DS, PDS, TOP/EPO, centrage local...) et du choix des échantillons du jeu de standardisation.

Ce travail a été mené en partie dans le cadre d'un projet collaboratif de recherche FUI appelé VINNEO, financé par l'état, la région Languedoc-Roussillon, BPI France et le Fonds Européen FEDER, en collaboration avec les équipes de Vinovalie, caves coopératives viticoles du Sud-Ouest.

Mots clés : Spectroscopie moyen infrarouge, discrimination, transfert d'étalonnage, analyse sensorielle, vin

Applications de la spectroscopie visible, en complément du proche infrarouge, dans le domaine de la production animale

D. Andueza^{1,2}, F. Picard^{1,2}, B. Martin^{1,2}, B. Graulet^{1,2}, A Ferlay^{1,2}, B.P. Mourot^{1,2} et S. Prache^{1,2}

¹ INRA, UMR1213 Herbivores, F-63122 Saint-Genès Champanelle, France

² VetAgro Sup, UMR Herbivores, BP 10448 F-63000 Clermont-Ferrand, France

Email : donato andueza@clermont.inra.fr

La détermination de la composition des produits utilisés dans la production des ruminants ou issus de ces productions ainsi que leur traçabilité est une demande forte des consommateurs et un enjeu pour les filières et les organismes de contrôle. Les différences dans la composition de ces produits ou des tissus provoquent des modifications de leurs spectres d'absorption dans le visible et le proche infrarouge. Ces spectres peuvent donc être utilisés pour des objectifs de prédiction de leur composition ainsi que d'authentification. Dans cette communication nous présentons l'intérêt de l'utilisation du spectre visible seul ou en complément du spectre PIR dans le développement des modèles d'étalonnage de la composition chimique des fourrages en liaison avec leur valeur alimentaire, pour déterminer la composition nutritionnelle des produits laitiers et carnés ainsi que pour l'authentification et la traçabilité de l'alimentation des animaux. En général, si des composés qui absorbent dans le visible sont impliqués dans les déterminations à réaliser (ou corrélés avec elles), l'utilisation du segment visible améliore les résultats des modèles de prévision. En revanche, l'utilisation de ce segment n'est pas toujours nécessaire si on s'intéresse à des composés qui n'absorbent pas dans le visible.

Posters

Sensitivity of soil property prediction obtained from VNIR/SWIR data to spectral configurations.

K. Adeline¹, C. Gomez¹, N. Gorretta², J.M. Roger²

¹ IRD, UMR LISAH (INRA-IRD-SupAgro), F-34060 Montpellier, France

² IRSTEA, UMR ITAP, Montpellier, France

adeline.karine@supagro.inra.fr

Based on a high increasing of knowledge in VNIR-SWIR Laboratory spectroscopy (350-2500nm), VNIR-SWIR hyperspectral imaging is an emerging technology for soil properties mapping. In particular, the use of VNIR-SWIR hyperspectral airborne data is increasing, meanwhile developments of hyperspectral Unmanned Aerial Vehicle (UAV) and satellite sensors (such as HYPXIM, PRISMA, Shalom, ENMAP and HypIRI) are in progress. The objective of this study was to assess the sensitivity of soil property prediction results to different spectral configurations (including the spectral resampling, the spectral resolution and the number of spectral bands); which may offer a first analysis of the potential of future hyperspectral UAV and satellite sensors, for soil applications.

Two datasets of soil samples are used in this study, collected over two Mediterranean sites with distinct soil environments: near Lebna in Cap Bon, Tunisia, and near La Peyne, in the South of France. Respectively 262 and 148 VNIR-SWIR laboratory spectra have been acquired, together with laboratory measurements to estimate 4 soil properties: clay (granulometric fraction < 2 μm), calcium carbonate (CaCO_3), iron oxides (Fe) and pH. Firstly, 9 hyperspectral configurations were built from the original laboratory spectra, from 1nm to 40nm (spectral resolution equals the spectral interval) with a number of bands decreasing from 1961 to 50. Secondly, 2 multispectral configurations were also built from the satellite specifications of ASTER and LANDSAT. The soil properties prediction performances were studied at each spectral configuration, using either partial least squares regression method (PLSR) for hyperspectral cases, or multivariate linear regression (MLR) for multispectral ones because of the reduction of the number of spectral bands.

Whatever the hyperspectral configurations, the regression results show no significant degradation (Tunisia clay: Rcv2 between 0.91-0.92, Peyne clay: Rcv2 between 0.80-0.82) except for soil properties having a particular spectral signature such as CaCO_3 near 2340nm (Tunisia: Rcv2 between 0.31-0.57, Peyne: Rcv2 between 0.61-0.88). Then for the multispectral configurations, clay and CaCO_3 contents were better predicted by ASTER (Rcv2>0.84) than LANDSAT for instance. This is due to the choice of the instrumental spectral filters: LANDSAT has only one band in the large clay absorption peak near 2200nm and no band near 2340nm.

Following these results, one can question about the effective number of spectral bands and spectral resolution that is required for soil characterization, and if actual lab spectroscopy instruments are not too highly designed for this purpose. To reinforce our conclusions and the guideline, this study would be enlarge to additional soil databases. And future tests will be done on VNIR-SWIR hyperspectral airborne data in order to observe the impact of spectral configurations in imaging context.

Keywords: VNIR-SWIR Laboratory spectroscopy, PLSR, soil property mapping, spectral resolution.

Utilisation de la SPIR pour discriminer des espèces animales sur la base de leur régime alimentaire

Denis Bastianelli¹, Laurent Bonnal¹, Thierry Chevrier², Sonia Saïd²

¹ CIRAD-SELMET, Baillarguet TA C-112/A, 34 398 Montpellier cedex 05, France

² ONCFS, CNERA cervidés-sanglier, 01 330 Birieux

L'étude de l'alimentation de la faune sauvage et de son exploitation des ressources naturelles exige d'avoir une vision de leur consommation suivie dans l'espace et le temps. Des approches indirectes basées sur la récolte de fèces – ou de panses lorsqu'il s'agit d'animaux accidentés ou chassés – apportent beaucoup d'information mais nécessitent l'analyse de grandes séries d'échantillons, parfois très lourde. La SPIR peut être un outil intéressant pour définir la qualité de la ressource alimentaire des animaux. Outre la prédiction de la composition chimique des échantillons, il est possible d'utiliser directement le spectre des échantillons pour établir des indicateurs, regrouper ou classer des individus ou pour caractériser leur qualité de régime par rapport à celui de leurs congénères.

Nous avons utilisé la SPIR dans différents cas. Le premier exemple concerne la classification d'échantillons de contenus de panse selon l'espèce animale à laquelle ils appartiennent. Ainsi 726 échantillons de contenus de panses ont été collectés sur 4 espèces animales (cerf CE, chevreuil CH, chamois IS, mouflon MO). Les échantillons séchés et broyés ont été passés en SPIR (FOSS NIRSystem 6500) et analysés d'une part pour leur composition botanique (BOTA, identification au microscope des débris végétaux) et d'autre part pour leur composition chimique (COMPO). Une analyse discriminante a été menée pour comparer le contenu informatif des vecteurs BOTA, COMPO et des spectres SPIR. Le taux de bon classement des AFD était de 65.6%, 69.4% et 77.4% respectivement, suggérant que le spectre contient davantage d'information sur l'origine de l'échantillon, ou que la donnée est moins bruitée que les autres mesures. Environ 50% des échantillons mal classés par chaque méthode étaient également mal classés dans les autres analyses, ce qui témoigne d'une cohérence des données. Ces individus mal classés sont particulièrement intéressants car ils correspondent à des animaux d'une espèce ayant un régime atypique par rapport à leurs congénères, et se rapprochant le cas échéant de celui d'autres espèces – avec donc une compétition accrue pour la ressource.

Le second exemple concerne l'application de la discrimination des espèces en fonction du spectre à une collection de 3552 échantillons de fèces de 4 espèces animales (CE, CH, IS, MO). Le taux de succès dans le classement est de 88.0%. Les distances (Mahalanobis) entre les espèces sont minimales entre IS et MO ($H=6.9$) ou CH et CE ($H=9.9$), et maximales entre CH et MO ($H=20.0$), suggérant des proximités entre les régimes alimentaires pour certaines espèces. Une identification des individus classés dans d'autres groupes permet d'identifier des individus au régime plus proche de celui d'autres espèces. Des approches semblables de classification peuvent être basées sur d'autres critères que l'espèce (région, année, sexe, etc.) pour ensuite étudier la proximité de chaque individu à chaque groupe.

Enfin, la SPIR peut simplement prédire la composition chimique des fèces et des panses, avec une précision acceptable. Par exemple des indicateurs comme le taux d'azote (N) ou de lignine (ADL) sont prédits avec une précision de SECV = 0.20% (N) et 2.1% (ADL) dans les panses, et SECV = 0.16% (N) et 2.9% (ADL) dans les fèces.

Ces résultats nous permettent de progresser dans nos connaissances en écologie et sur la coexistence entre les espèces animales sympatriques.

Follow-up of tomato fruit quality from fruit setting to harvest by handheld NIR and FT-NIR spectroscopy

Cédric Camps

Agroscope, Institut des sciences en production végétale IPV, route des vergers 18, 1964 Conthey, Suisse, cedric.camps@agroscope.admin.ch

The present study aimed at following the tomato fruit quality from few days after fruit setting until harvest at commercial maturity.

Tomatoes (*Solanum lycopersicum*) endeavour variety, were grown in a glasshouse under controlled climatic conditions (Dx<3g/kg and temperature of 17°C (day)-19°C (night)-21°C (aeration) during 2013 season. The plantation took place the 14th February 2013 at a density of 3,5 shoot/m². Fruits were picked every 3-4 days during their development from March to May (harvest). A total of 18 picking dates and a number of 162 fruits were finally picked.

NIR measurements were performed with the Phazir 10-18 (Polychromix) on whole fruits, before reference analyses, while FT-NIR (MPA, Bruker) analyses were performed on tomato juices of the same fruits.

Spectral data from the handheld device were analyzed to developed quantitative models (siPLS) for quality measurements and qualitative model (FDA) aiming at following the development of fruits. Spectral data from FT-NIR were analyzed to developed quantitative models (siPLS) of tomato juices quality.

The use of handheld device allowed to build interesting qualitative model to monitor the tomato fruit development while the accuracy of quantitative models (soluble solids content, total acidity and color) was dependent of the development stage (before and during maturation).

Prediction of soluble solids content of tomato juice using FT-NIR spectral data were particularly accurate with R²-, RMSE-, RPD-values of 0.97, 0.1 and 6.4, respectively. Concerning prediction of pH, R²-, RMSE-, RPD-values were 0.6, 0.16 and 1.52, respectively. Validation on fruits from 2014 season confirmed the accuracy of the SSC and pH models. Calibration of sugars accumulation during fruit development are running and will be included in the present study.

Suivi de l'imbibition de grains de blé par imagerie hyperspectrale Proche Infrarouge

Eloïse Lancelot¹, Dominique Bertrand² et Benoît Jaillais¹.

¹ *INRA, UR1268 Biopolymères Interactions Assemblages, F-44316 Nantes, France. eloise.ribette-lancelot@nantes.inra.fr*

² *data_frame, 25 rue Stendhal, F-44300 Nantes, France, dataframe@free.fr*

L'imbibition est l'étape initiale qui déclenche le processus de germination d'une graine sèche. La teneur en eau et la façon dont elle circule au sein de la graine a une incidence sur le bon déroulement et la vitesse de la germination. Le but de cette étude est d'utiliser l'imagerie hyperspectrale Proche Infrarouge pour fournir une visualisation non-destructive et en temps réel de l'absorption de l'eau et de sa distribution dans les tissus de grains de blé.

A cette fin, des échantillons de blé sont coupés transversalement à environ 70% et placés dans un support dédié permettant un contact permanent du germe avec l'eau. La surface à l'opposé du germe de chaque grain est alors imagée par un système d'imagerie hyperspectrale proche infrarouge à intervalle régulier pendant 24 heures. Dans un premier temps, les hypercubes pour un grain donné sont analysés par Analyse en Composante Principale concaténée, qui conduit à l'obtention d'images en fausses couleurs. Cette analyse permet d'avoir un espace factoriel commun dans lequel sont projetés tous les hypercubes. Dans un second temps, les images de tous les grains sont analysées simultanément par ACP classique. La germination de la graine est validée par la présence de la radicule à la fin de l'expérience.

La première méthode a permis de détecter et de suivre la pénétration de l'eau dans les tissus au niveau de la coupe en fonction du temps pour chaque grain. Les premiers résultats montrent que la cinétique de propagation de l'eau est spécifique du grain selon trois modalités :

- imbibition et germination
- germination seule
- pas d'imbibition et pas de germination.

De plus, l'analyse par ACP classique confirme le classement des grains selon les trois modalités précédentes.

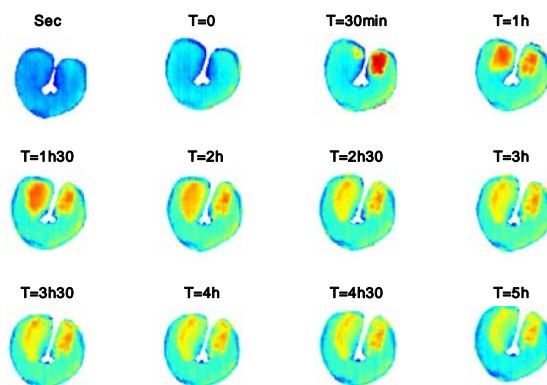


Figure 1: Images des scores obtenus par ACP concaténée pour à la surface d'un grain après l'ajout d'eau dans le support à T=0. La cinétique montre l'absorption de l'eau en orange/rouge.

Influence du visible dans la prévision de la valeur nutritive des fourrages et de leur teneur en caroténoïdes totaux par spectrométrie proche infrarouge (SPIR).

F. Picard, B. Graulet, D. Andueza

INRA, UMR1213 Herbivores, F-63122 Saint-Genès Champanelle, France

VetAgro Sup, UMR Herbivores, BP 10448 F-63000 Clermont-Ferrand, France

Email : fabienne.picard@clermont.inra.fr

La SPIR est très couramment utilisée pour prédire la valeur nutritive (VN) des fourrages, en déterminant leur contenu en constituants principaux mais elle pourrait également servir à prédire les concentrations massiques en certains métabolites secondaires. Certains appareils permettent de mesurer le spectre visible (Vis) en plus du proche infrarouge (PIR) ce qui pourrait jouer sur la précision des modèles d'étalonnage. Pour évaluer l'importance de la part Vis dans la prévision de la VN des fourrages, les résultats issus de deux types d'étalonnage ont été testés, l'un utilisant le spectre PIR seul et l'autre utilisant en plus le spectre Vis.

Les spectres de deux populations de fourrages déshydratés et broyés, issus de prairies ayant un niveau de diversité varié, ont été collectés sur un NIRSystems 6500, une contenant 998 échantillons et l'autre 100 échantillons. Sur la première, des modèles d'étalonnage ont été construits pour les déterminations de la digestibilité enzymatique (dcellMS), de la teneur en azote total (N) et des teneurs en parois. La deuxième population a été utilisée pour le développement d'un modèle sur la teneur en caroténoïdes totaux (CT). La comparaison des modèles a été réalisée sur la base de l'erreur standard de la validation croisée (SECV) et le coefficient de détermination (R^2).

Les étalonnages obtenus pour la prévision de la dcellMS (%) ont donné des valeurs de SECV et R^2 de 3,41 et 0,96 pour le PIR et de 3,10 et 0,97 pour le vis+PIR. Pour la prévision de la teneur en CT (mg/kg), les valeurs de SECV et R^2 étaient de 136 et 0,70 pour le PIR et 115 et 0,79 pour le vis+PIR.

Concernant la teneur (g/kg) en parois, les résultats obtenus par les deux méthodes sont similaires. Les valeurs de SECV et R^2 pour N étaient de 1,12 et 0,98 pour le PIR et de 1,16 et 0,98 Vis+PIR.

En pratique, pour la prédiction de la VN et des CT des fourrages, l'inclusion du segment visible en plus du PIR dans le développement des étalonnages peut s'avérer intéressante.

Contribution de l'utilisation de la Spectrométrie à Moyen Infra-Rouge (SMIR) pour l'étude de la dynamique du carbone du sol après déforestation ; cas de la région centre Est de Madagascar

**RAMIFEHIARIVO Nandrianina¹, RAZAKAMANARIVO Herintsitohaina¹,
RAZAFIMAHATRATRA Hery^{1,2}, RANDRIANARISOA Jeannicq¹**

¹ Laboratoire des Radioisotopes, Université d'Antananarivo, Route d'Andraisoro
BP 3383, Madagascar

² Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques, département Agriculture, Université d'Antananarivo, Ambohitsaina,
Madagascar
ranandrianina@hotmail.fr

La détermination des propriétés physico-chimiques des sols par les analyses chimiques sont onéreux à cause du nombre élevé d'échantillons à analyser. A Madagascar, l'utilisation de la Spectrométrie en Moyen Infra-Rouge (SMIR) pour l'analyse des sols a permis d'accélérer les activités de recherches sur la pédologie et d'amoindrir les coûts y afférents. Notre étude vise à évaluer la teneur en Carbone organique du sol suivant la chronoséquence en utilisant le SMIR. Sur 100 parcelles répartis sur 5 âges de déforestation (0, 3, 8, 13, 23 ans et plus de 23 ans), les échantillons ont été prélevés sur 5 profondeurs de 10 cm d'épaisseur (0 à 50 cm). Les échantillons ont été scannés dans le moyen infrarouge avec un spectromètre portatif « The Agilent 4100 Exoscan FTIR » (résolution 8 cm^{-1} collectant 64 scans/mn). Le modèle de prédiction de la teneur en C a été établi sur 25 % des échantillons (119) analysés avec la méthode chimique Walkley & Black. Ces échantillons étant ceux ayant les spectres les plus représentatifs suivant les âges de déforestation et les profondeurs (par WINISI), ont été divisés en lot de calibration (89 échantillons) et de validation (30 échantillons). Avec un $R^2 > 0,8$ et $\text{RPD} > 2$ le modèle retenu a été celui utilisant comme prétraitement "un lissage" smooth 7+ SNV. Avec $R^2 = 0,96$ et $\text{RPD} = 4,78$ en calibration ; $R^2 = 0,91$ et $\text{RPD} = 3,37$ en cross validation et $R^2 = 0,89$ et $\text{RPD} = 3,12$ en validation, notre modèle est robuste et donne une bonne prédiction pour la teneur en C. Certaines teneurs (11 échantillons) ont été éliminées à cause des valeurs négatives prédites. Ce modèle obtenu a amélioré ceux déjà utilisés à Madagascar pour les sols ferrallitiques. L'utilisation du SMIR est préconisée, car il permet aussi de déterminer les autres propriétés du sol autre que le C.

Mots-clés : C organique du sol, Chronoséquence, forêt tropicale, modélisation.

Identification des bandes spectrales dans le processus de dégradation par spectroscopies MIR et NIR à l'aide d'algorithmes génétiques.

Abbas Rammal¹, Eric Perrin¹, Anouck Habrant^{2,3}, Briec Lecart^{2,3}, Brigitte Chabbert^{2,3}, Isabelle Bertrand^{2,3}, Valeriu Vrabie¹

¹ CReSTIC, Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA), 51000 Châlons-en-Champagne, France

² INRA, UMR 614 Fractionnement des AgroRessources et Environnement, 51000 Reims, France

³ Université de Reims Champagne Ardenne, UMR 614 Fractionnement des AgroRessources et Environnement, 51000 Reims, France.

Email: abbas.rammal@etudiant.univ-reims.fr

Les spectroscopies Moyen Infrarouge (MIR) et Proche Infrarouge (NIR) fournissent des informations utiles sur la composition moléculaire de systèmes biologiques en mettant en évidence des modes de vibrations moléculaires, harmoniques et combinaisons des vibrations fondamentales. Un des défis actuels dans l'analyse et la modélisation des processus de biodégradation de la biomasse végétale par spectroscopies MIR/NIR est de déterminer les modes de vibrations (donc les nombres d'ondes), qui sont intrinsèquement liées à la composition chimique, les plus discriminants par rapport à la cinétique de biodégradation. Généralement, une telle étude est faite par l'analyse qualitative de spectres MIR/NIR (variation de bandes spectrales) et/ou de scores plots obtenus après une identification a priori de bandes spectrales connues. Notre étude aborde cette problématique par l'implémentation d'un algorithme génétique qui permet la sélection automatique de nombres d'ondes les plus discriminants. Pour cela, nous proposons la fonction de fitness Davies-Bouldin (DB) qui permet la meilleure classification d'échantillons par rapport à la cinétique de biodégradation. Les résultats obtenus sur des échantillons de racines du maïs (deux lignes parentales et deux mutants) montrent que les nombres d'ondes ainsi identifiés correspondent aux groupes fonctionnels chimiques connus. D'autre part, cette étude aborde la possibilité de combiner l'information MIR-NIR. Nous montrons que le résultat de classification selon la cinétique de biodégradation peut être amélioré en couplant des informations extraites à certains nombres d'ondes dans les deux gammes MIR et NIR.

Peut-on évaluer le bois de tension par spectrométrie proche infrarouge ?

Vincent Segura¹, Kévin Ader^{1,2}, Marjolaine Martin¹, Alain Moreau^{1,2}, Jean-Charles Leplé¹, Françoise Laurans^{1,2}, Annabelle Déjardin¹, Gilles Pilate¹, Jean-Paul Charpentier^{1,2*}

¹ INRA Val de Loire Orléans, Unité Amélioration, Génétique et Physiologie Forestières

² Plateforme Régionale GénoBois

Le bois de tension (BT) est produit par les arbres feuillus en réponse à des contraintes mécaniques. Il présente des caractéristiques anatomiques, physico-chimiques et mécaniques particulières qui confèrent aux arbres un potentiel d'adaptation vis-à-vis de la contrainte subie.

Traditionnellement dans la production de bois d'œuvre, sa présence en trop grande proportion dans les grumes est une caractéristique indésirable car elle peut induire des déformations ou des fentes importantes des sciages. Néanmoins, comme le bois de tension se caractérise par une très faible teneur en lignine et une forte teneur en cellulose, il présente un intérêt pour une valorisation du bois en bioéthanol de 2ème génération.

Quelle que soit la valorisation envisagée, il apparaît crucial de pouvoir quantifier la teneur en bois de tension dans le bois. Cependant, les techniques actuelles, principalement basées sur de la coloration

différentielle, de l'analyse histologique ou une inspection visuelle (Badia et al., 2005), sont coûteuses et laborieuses, et de fait elles ne permettent pas d'évaluer cette propriété dans un nombre important d'échantillons.

La spectrométrie proche infrarouge est une technique à haut-débit prometteuse pour évaluer les propriétés physico-chimiques du bois. Sa mise en œuvre nécessite la construction préalable d'un modèle de calibration pour la propriété ciblée. Comme le bois de tension présente des propriétés physico-chimiques particulières, l'évaluation de sa teneur dans un échantillon de bois doit être possible par spectrométrie infrarouge. L'objectif de cette étude est de tester cette hypothèse sur des échantillons de peuplier et à partir d'une gamme de pourcentage de BT artificiellement créée.