

Résumés des communications

<i>Communications orales</i>	Pages
W. Saeys et al. Optical characterization of the composition and scatterer size distribution of turbid liquids from VIS/NIR-spectroscopy	2
N. Dupuy Authentification d'huiles d'olive françaises (AOC) par spectroscopie proche infrarouge	3
J.C. Boulet & J.-M. Roger Spectroscopie proche infrarouge pour l'analyse des moûts et des vins : un concept obsolète ou moderne ?	4
C. Villot et al. Préviation de l'état d'acidose des vaches à partir des spectres dans le proche infrarouge des échantillons de plasma ou de lait sous forme liquide ou déshydratée	5
E. Latrille et al. Suivi de bioprocédés de digestion anaérobie d'effluents et de déchets organiques à l'aide de sonde SPIR in-situ	6
F. Gibouin et al. Potentiel de la spectroscopie optique diffuse polarisée pour la prédiction de paramètres physiques : prédiction des caractéristiques rhéologiques des boues	7
S. Jay et al. Caractérisation de zones côtières par télédétection hyperspectrale	7
P. Dubuc et al. Notions de méthodes de référence par rapport au développement de méthodes NIR en milieu liquide et/ou suspension	8
S. Gourvéneç Analyse de produits pétroliers par spectroscopie Proche Infra-Rouge	9
B. Dubreuil et al. Développement d'une méthode d'analyse en ligne de la réaction d'hydrogénation de l'alpha-pinène par spectroscopie proche infrarouge	9
 Posters	
E. Baby et al. Can a single wavelength be a proxy for lipid content in plant samples of Mediterranean shrublands?	10
G. Chaix et al. Identification par spectrométrie proche infrarouge des chémotypes d'huiles essentielles de <i>Ravensara aromatica</i> de Madagascar	11
M.N. Gebreselassie et al. Development of NIR spectroscopy calibrations for the genetic analysis of woodproperties in natural populations of <i>Populus nigra</i>	12
J. Lallemand et al. Orthogonalization method for robustness improvement of inline NIR applications	13
F. Picard et al. La reconstitution spectrale dans le proche infrarouge de deux échantillons de lait, est-elle différente du spectre obtenu après mélange ? Exemple de la prédiction de la teneur en acides gras du lait	14
V. Rossard et al. Chemflow, la chimiométrie pour tous !	15

Communications orales

Optical characterization of the composition and scatterer size distribution of turbid liquids from VIS/NIR-spectroscopy

Wouter Saeys, Annelies Postelmans, Rodrigo Watté, Robbe Van Beers and Ben Aernouts

Department of Biosystems, University of Leuven, Belgique
wouter.saeys@kuleuven.be

For determining the concentration of optically active components in transparent media using Vis/NIR-spectroscopy, the relation between absorption, sample thickness and concentration is captured by the Lambert-Beer law. However, this proportional relationship is no longer valid in turbid media since the difference in refractive index between the medium and the particles or globules forces photons to deviate from their original path through the liquid. In classical chemometrics, the effect of light scattering on measured intensities is considered rather as noise than as useful source of information. Therefore, the use of (semi-)empirical preprocessing methods such as derivatives or multiplicative scatter correction, is widespread to obtain 'pure' absorption spectra. Nevertheless, this filtering to remove scattering effects is often not sufficient to remove all scattering effects and chemical information may be lost.

Instead of filtering out the effect of scattering and discarding it, a more appropriate approach would be to separate the effects of absorption and scattering. This is possible by combining multiple diffuse spectroscopic measurements with light propagation models on micro/macro scale. Derived optical properties consist of both scatter-free absorption coefficient spectra related to chemical composition, as well as scatter coefficient spectra connected to the sample's microstructure. The aim of this work is to apply this separation approach and utilize the microphysical information embedded in the scattering spectra.

An important microphysical characteristic is the particle size distribution (PSD). For turbid liquids, a distinction can be made based on the state of the particles: liquid in emulsion and solid in suspensions. In both cases, the scatterers can be assumed to have a spherical shape. Scattering for such particles is described on microscale by light propagation models based on Mie theory, a solution to Maxwell's equations for spherical particles. To estimate the PSD from scattering coefficient spectra, an inversion of this relation is necessary, resulting in an ill-posed problem. A valid PSD estimate should be physically possible and conform previous measurements or knowledge. To identify a correct PSD estimate from the multitude of mathematically correct solutions, regularization is needed. This regularization can be 'shape dependent' by restricting the PSD to a predefined parametric shape, or by a 'shape independent' approach imposing smoothness constraints.

In this study, a shape dependent method was evaluated to estimate the PSD and volume fraction of scatterers from simulated and measured scattering coefficient spectra. A (log)normal probability density function was chosen to describe the unknown PSDs. A variety of reference particle sizes was created by reference measurements with laser diffraction or dynamic laser light scattering in case of measured data, or by fitting a (log)normal distribution to measured PSDs of polystyrene particles or milk fat globules in case of simulated data. Bulk optical properties were derived from total reflectance, total transmittance and unscattered transmittance measurements by means of the inverse adding-doubling algorithm (IAD). The considered wavelength range was from 500 to 1850 nm.

Although the proposed shape dependent methodology is restricted regarding possible PSD shapes, it resulted in acceptably good and robust PSD and volume fraction estimates. For estimates based on simulated data, the results were more accurate. In case of estimations on measured data, the predefined PSD shape provides a good trade-off between PSD accuracy and robustness against measurement noise. Overall, the current results show the potential for future application of this methodology for the estimation of more complex turbid media.

Authentification d'huiles d'olive françaises (AOC) par spectroscopie proche infrarouge

N. Dupuy

Aix Marseille Université, CNRS, IRD, Avignon Université, IMBE UMR 7263,13397, Marseille, France

Les huiles d'olive vierges françaises ont été largement étudiées par (Ollivier et al., 2006) en utilisant des méthodes analytiques ou sensorielles. Les résultats obtenus ont montré la spécificité des AOC françaises au regard de leur composition (acide gras et triglycérides) et de leur description analogique. La prédiction géographique d'huiles d'olive a été abordée dans des études dans lesquelles les huiles proviennent de divers pays du bassin méditerranéen (Galtier et al., 2007, Downey, McIntyre & Davies, 2003; Tapp, Defernez & Kemsley, 2003). Les huiles sont discriminées selon leur provenance : Grèce, Portugal, Italie, Espagne, etc. Une étude plus complexe (Bertran et al., 2000) a été proposée pour discriminer, par PIR, des huiles d'olives vierges de deux zones géographiques proches. Dans les deux cas, la spectroscopie PIR a démontré son potentiel pour prédire l'origine géographique de l'huile d'olive. L'objectif de ce travail est donc d'évaluer le traitement chimiométrique des spectres PIR (transmission) d'huiles d'olive vierges (HOV) françaises d'une part comme une alternative aux méthodes traditionnelles pour prédire les taux en acides gras et triglycérides d'HOV françaises, et d'autre part pour déterminer l'appartenance d'une huile à une des six appellations d'origine contrôlée (AOC) françaises étudiées dans ce travail.

Si les acides gras et les triglycérides majoritaires sont prédits de façon satisfaisante (REP<5%), certaines limites ont été atteintes pour la prédiction des composés présents en proportions inférieures à 1%. La corrélation existant entre la composition chimique d'une HOV et son origine variétale ou géographique a rendu possible à partir des spectres PIR d'une part la distinction d'huiles d'AOC françaises d'huiles étrangères, et d'autre part l'identification de l'appartenance à une AOC des HOV françaises.

La comparaison des coefficients de régression des modèles de prédiction des AOC déterminés par spectroscopie infrarouge à ceux déterminés à partir des analyses chromatographiques montre des résultats identiques. Chaque AOC possède un composé susceptible de la différencier des cinq autres.

References

- Bertran, E., Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H., MasPOCH, S. & Montoliu, I. (2000). Near infrared spectrometry and pattern recognition as screening methods for the authentication of virgin olive oils of very close geographical origins. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 8(1), 45-52.
- Downey, G., McIntyre, P. & Davies, A. N. (2003). Geographic classification of extra virgin olive oils from the eastern Mediterranean by chemometric analysis of visible and near-infrared spectroscopic data. *Appl. Spectrosc.*, 57(2), 158-163.
- Galtier, O., Dupuy, N., Le Dreau, Y., Ollivier, D., Pinatel, C., Kister, J. & Artaud, J. (2007). Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra. *Anal. Chim. Acta*, 595(1-2), 136-144.
- Tapp, H. S., Defernez, M. & Kemsley, E. K. (2003). FTIR Spectroscopy and Multivariate Analysis Can Distinguish the Geographic Origin of Extra Virgin Olive Oils. *J. Agric. Food Chem.*, 51(21), 6110-6115.

Spectroscopie proche infrarouge pour l'analyse des moûts et des vins : un concept obsolète ou moderne ?

Jean-Claude Boulet¹, Jean-Michel Roger²

¹ INRA, UMR1083 Sciences Pour l'œnologie, Montpellier

² IRSTEA, UMR ITAP, Montpellier

A la suite des laboratoires d'analyse médicale, l'analyse œnologique s'est adaptée aux différentes méthodes qui lui permettent de quantifier plus de paramètres, plus rapidement.

Les composés les plus influents dans la qualité d'un vin ont de faibles concentrations. Les tanins, responsables de l'astringence, se retrouvent entre 1 et 4 g/L au total, alors que les composés volatils (terpénols, esters, thiols) varient entre quelques centaines de mg/L et quelques µg/L. Ces composés se quantifient actuellement par chromatographie liquide ou gazeuse associée à un détecteur de masse. Du fait de leurs concentrations, ils ne sont pas accessibles à la spectroscopie infrarouge.

D'un autre côté, les composés quantitativement majeurs dans le vin contribuent aussi, mais moins, à la qualité des vins, et leurs fortes concentrations les rendent accessibles à la spectroscopie infrarouge. Ces composés majeurs sont : l'éthanol, les sucres réducteurs, le glycérol, les acides organiques (tartrique, malique, lactique).

Le proche infrarouge s'est invité très tôt dans les laboratoires d'œnologie. Citons l'Infralyseur Technicon (Bran+Luebbe), apparu dans les années 80, un appareil qui permettait de mesurer l'éthanol et les sucres. Cet appareil n'utilisait pas le spectre complet, mais juste quelques longueurs d'onde, et il devait être ré-étalonné quotidiennement. Toutefois il permettait des mesures bien plus rapides que les méthodes en cours à l'époque. Actuellement un appareil équivalent et plus performant est commercialisé par Anton Paar.

Mais c'est le moyen infra-rouge qui va s'imposer fin des années 90, avec deux appareils commercialisés par les sociétés Foss et Cetim-Microdom. Le spectre moyen infrarouge contient plus d'informations que le spectre proche infrarouge, et comme lui il permet d'estimer très rapidement les composés majeurs du vin, cités précédemment. Dès lors, l'avenir du proche infrarouge en laboratoire d'œnologie apparaît très compromis.

C'est dans la cave que le proche infrarouge a peut-être un avenir, car il a un très gros atout face au moyen infrarouge : la possibilité de transporter un spectre sur de grandes longueurs (des dizaines de mètres) via l'utilisation de fibres optiques, qui de plus peuvent être multiplexées. Cette propriété permet à un appareil de faire des acquisitions à distance et en continu dans des cuves de moût ou de vin.

Une première application serait le suivi en ligne des fermentations. La mesure précise de l'éthanol produit, ou des sucres dégradés, permet de calculer une vitesse de fermentation, et cette vitesse est très informative sur la capacité de fermentation des levures et leur réaction à l'ajout d'un nutriment (oxygène, azote). Mais il reste une difficulté de taille à lever : les produits analysés sont très troubles. La thèse de Magida Zeaiter (IRSTEA) a été un début de réponse. Le programme Irvin nous a permis de faire des essais complémentaires. Les prédictions d'éthanol et de sucres sont d'un niveau correct pour des mesures. Mais pour le pilotage des fermentations alcooliques, il est demandé l'équivalent d'une précision au 1/10000^e de point de densité, soient environ 0,5 g/L de sucres, ce que nous n'avons pas réussi à atteindre avec notre dispositif expérimental.

Le pilotage des fermentations est actuellement commercialisé par la société Vivelys, au moyen de capteurs de débit de CO₂. L'utilisation du PIR reste dépendante d'une volonté d'industrialisation du procédé.

Prévision de l'état d'acidose des vaches à partir des spectres dans le proche infrarouge des échantillons de plasma ou de lait sous forme liquide ou déshydratée

C. Villot^{1,2,3,4}, M. Silberberg¹, F. Picard¹, B.P. Mourot^{1,2}, A. Ferlay¹, Pourrat, J., Labonne, C. et D. Andueza¹

¹ UMR1213 Herbivores, INRA, VetAgro Sup, Clermont université, université de Lyon, 63122 Saint-Genès-Champanelle, France.

² Valorex, La Messayais, 35210 Combourtillé, France.

³ Lallemand Animal Nutrition, 1702 Blagnac, France.

⁴ Terrena, La Noëlle, 44150 Ancenis, France.

Contact : donato.andueza@inra.fr

L'acidose ruminale subaiguë (ARSA) est un trouble digestif pouvant être induit par un apport excessif de glucides rapidement fermentescibles (GRF). Actuellement l'ARSA constitue un des principaux enjeux de la nutrition des vaches laitières car son développement dans le troupeau impacte négativement la rentabilité de l'exploitation. L'ARSA se caractérise généralement par des chutes anormales et intermittentes du pH ruminal. Cependant, son diagnostic reste délicat notamment à cause de l'absence de signes cliniques spécifiques. La spectrométrie dans le proche infrarouge (SPIR), par ses avantages (méthode rapide et peu coûteuse), pourrait jouer un rôle important pour une détection précoce de l'état d'acidose à partir de produits facilement obtenus des animaux tels que le lait ou le plasma. Par ailleurs, il est connu que, sur des échantillons liquides, l'eau absorbe fortement la radiation dans le segment proche infrarouge et que cette absorption pourrait interférer avec l'absorbance d'autres composants et limiter ainsi les performances de la SPIR pour la détection de certains composants sur des échantillons caractérisés par des proportions d'eau élevées.

Le but de cette expérimentation est d'étudier la faisabilité de la SPIR pour détecter l'acidose ainsi que de comparer les performances de la SPIR pour la détection de cette maladie sur des vaches laitières à partir des échantillons liquides ou déshydratés de plasma ou de lait. Pour cela, 9 vaches laitières ont été soumises successivement à plusieurs situations nutritionnelles contrastées (régime contrôle ou régime acidogène riche en GRF). Ainsi un total de 87 échantillons de lait et de plasma a été obtenu. La classification des animaux en acidose a été réalisée selon deux critères : a) Si l'amplitude (Δ pH) de pH journalière du rumen était plus élevée que 0,75 unités pH. b) Si la variation journalière de pH par rapport à la moyenne (etyp_{pH} : écart-type) était plus élevée que 0,25 unités pH. Quel que soit le critère considéré, 61 échantillons ont été classés comme appartenant à des animaux sains et 26 échantillons comme appartenant à des animaux en acidose. Les échantillons ont été saisis dans un appareil FOSS-NIRSystem 6500 sous la forme liquide en mode de transfectance en utilisant une coupelle avec un pas optique de 0,2 mm. Ils ont été aussi saisis en mode de réflectance après déshydratation pendant 24h à l'étuve à 30°C de 0,5 ml de liquide déposé sur un filtre Whatman de 50mm de diamètre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1. Pour le lait et le plasma, les échantillons liquides présentent des pourcentages d'échantillons bien classés plus faibles que ceux obtenus avec les échantillons déshydratés. L'application de la SPIR sur le plasma est plus performante que l'application sur le lait, à l'exception des échantillons sous forme liquide pour l'indicateur etyp_{pH}. On conclut, que bien que ces résultats doivent être confirmés sur un plus grand nombre d'animaux et dans différentes

situations nutritionnelles, la SPIR serait capable de détecter l'acidose ruminale sur des échantillons de lait et de plasma. L'utilisation de plasma pour la réalisation des analyses donne des résultats plus performants que l'utilisation de lait et l'utilisation d'échantillons déshydratés semble plus performante.

Tableau 1. Pourcentage des échantillons de plasma ou de lait sous la forme liquide ou déshydratés bien classés appartenant à des animaux sains ou en état d'acidose en utilisant des échantillons pour deux types de critères : a) Si l'amplitude (ΔpH) de pH journalière du rumen est plus ou moins élevée que 0,75 unités pH. b) Si la variation journalière de pH (etypepH) par rapport à la moyenne est plus ou moins élevée que 0,25 unités pH.

	lait		plasma	
	liquide	déshydraté	liquide	déshydraté
ΔpH	74	77	79	86
etypepH	75	79	74	82

Suivi de bioprocédés de digestion anaérobie d'effluents et de déchets organiques à l'aide de sonde SPIR in-situ

Eric Latrille, Julie Jimenez, Jean-Philippe Steyer

Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE) INRA –Narbonne

Eric.latrille@supagro.inra.fr, julie.jimenez@supagro.inra.fr, jean-philippe.steyer@supagro.inra.fr

Le traitement des effluents et des déchets agricoles et de l'industrie agro-alimentaire s'opère majoritairement à l'aide de procédés biologiques. Ces bioprocédés discontinus ou continus nécessitent un suivi en ligne afin d'optimiser les temps de traitement et de garantir une bonne qualité environnementale des rejets. Ainsi, ces dernières décennies, de nombreuses recherches en instrumentation ont été menées basées soit sur des méthodes at-line, avec prélèvements automatique d'échantillons, soit on-line et in situ à l'aide de sondes. Les premiers travaux ont porté sur le développement de la spectrométrie moyen infrarouge mais la longueur maximale des sondes optiques inférieure à 2 mètres a limité son utilisation pratique. Les systèmes de fibres optiques dans le proche infra-rouge ont fourni une alternative. Les avantages sont nombreux : coût plus faible, méthode robuste ne nécessitant pas d'achat de consommables et méthode non destructible. Mais les inconvénients existent aussi : les coûts restent élevés pour le secteur de l'environnement, la présence d'eau et de particules en suspension perturbent de façon très importante le signal optique. Nous montrerons, au travers de plusieurs exemples de bioprocédés de traitement de la matière organique, des suivis des concentrations en eau et en acides gras volatiles à l'aide d'une fibre optique dans le proche infra-rouge. Nous regarderons les différents prétraitements du signal pour minimiser l'influence de la diffusion de lumière due à la présence de particules biologiques.

Potentiel de la spectroscopie optique diffuse polarisée pour la prédiction de paramètres physiques : prédiction des caractéristiques rhéologiques des boues

F. Gibouin¹, A. Gobrecht¹, E. Dieudé-Fauvel², J-C. Baudez², J-M. Roger¹, R. Bendoula¹

1 IRSTEA, 361 rue J.F. Breton, BP 5095, 34196 Montpellier

2 IRSTEA, Domaine des Palaquins, 40 route de Chazeuil, 03150 Montoldre

Email : ryad.bendoula@irstea.fr

Le traitement des boues résiduelles dans les stations d'épuration est un enjeu économique et environnemental majeur puisque ces déchets - qui sont aussi des ressources de matières organiques ou minérales - sont en passe de devenir des produits. Toutefois, cela nécessite une maîtrise accrue des procédés de traitement, dont la dimension mécanique, quoique reconnue, a jusqu'à présent été négligée. Afin de remédier à cela et pour concevoir les stations d'épuration de demain, il faudrait adapter en temps réel les procédés de traitement en fonction des propriétés rhéologiques des boues. Cela nécessite donc de déterminer ces propriétés in-situ sans l'utilisation d'un rhéomètre.

Pour répondre à cette problématique, les travaux présentés visent à prédire les propriétés rhéologiques des boues à partir de mesures de spectrométrie. Pour cela un large panel d'échantillons de boues a été mesuré. Leurs propriétés viscoélastiques et leur courbe d'écoulement ont été déterminées. En parallèle, nous avons réalisé des mesures de spectrométrie en proche infrarouge (SPIR). D'ordinaire utilisée pour quantifier l'absorbance des matériaux et caractériser leur chimie, la spectroscopie optique diffuse de polarisation a été testée afin de prédire des paramètres physiques des milieux.

Les premiers résultats obtenus avec de la spectroscopie optique diffuse de polarisation montrent une forte corrélation entre des paramètres structuraux, comme le module complexe ou le seuil d'écoulement, et les spectres des boues.

Mots-clés : Rhéologie, boues résiduelles, spectroscopie optique diffuse polarisée

Caractérisation de zones côtières par télédétection hyperspectrale

Sylvain Jay¹, Mireille Guillaume¹, Audrey Minghelli², Yannick Deville³, Malik Chami^{4,5}, Bruno Lafrance⁶, Véronique Serfaty⁷

¹ Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, Institut Fresnel UMR 7249, 13013 Marseille, France.

² University of Toulon, CNRS, SeaTech, LSIS laboratory, UMR 7296, 83041 Toulon, France

³ Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP), Observatoire Midi-Pyrénées, Université Paul Sabatier, University of Toulouse–National Centre for Scientific Research (CNRS), 31400 Toulouse, France.

⁴ Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, INSU-CNRS, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, 181 Chemin du Lazaret, 06230 Villefranche sur Mer, France.

⁵ Institut Universitaire de France, 1, rue Descartes, 75231 Paris Cedex 05, France.

⁶ CS Systèmes d'Information, Parc de la Grande Plaine - 5, Rue Brindejonc des Moulinais - BP 15872, 31506 Toulouse Cedex 05, France.

⁷ DGA/DS/MRIS, 7-9 rue des Mathurins, 92224 Bagneux cedex, France.

La télédétection multi- et hyperspectrale est un outil essentiel pour le suivi et la caractérisation des milieux marins de l'échelle locale à l'échelle globale. En pleine mer, l'utilisation de quelques longueurs d'onde bien choisies permet de caractériser la turbidité de l'eau à travers les concentrations de trois constituants « optiquement actifs », que sont le phytoplancton, les matières organiques dissoutes et la matière en suspension. En revanche, la caractérisation de zones côtières est nettement plus complexe dû

aux influences supplémentaires de la profondeur et du type de fond marin sur la réflectance. Cette caractérisation nécessite donc de séparer les influences de ces cinq paramètres (profondeur, fond marin et concentrations). Cela s'effectue généralement en comparant le signal mesuré à un modèle physique de réflectance, qui décrit comment la lumière interagit avec la colonne d'eau en fonction des paramètres mentionnés précédemment, ou encore de la géométrie d'acquisition. L'inversion numérique d'une fonction de coût reliant mesure et modèle permet d'estimer simultanément l'ensemble des paramètres du modèle, et ainsi de les cartographier.

Dans cette présentation, nous reviendrons sur les modèles et les méthodes d'inversion classiquement utilisés en télédétection d'environnements côtiers. En particulier, nous présenterons une nouvelle méthode d'inversion prenant en compte la covariance spectrale lors de l'estimation de paramètres. Ces méthodes seront ensuite comparées à partir d'images hyperspectrales aériennes acquises au-dessus de la zone de Quiberon en Bretagne.

Notions de méthodes de référence par rapport au développement de méthodes NIR en milieu liquide et/ou suspension

Perrine DUBUC, Mélanie JULIEN, Jean GUILMENT

ARKEMA CERDATO,
Laboratoire d'Etude des Matériaux (LEM)
27470 Serquigny - France
* jean.guilment@arkema.com

Les méthodes quantitatives basées sur la spectroscopie vibrationnelle et plus spécifiquement le proche Infrarouge permettent d'obtenir des résultats rapides et précis at-line ou on-line. On peut ainsi remplacer des techniques lourdes en termes de maintenance, dangerosité ou préparation d'échantillons par la mesure d'un spectre proche infrarouge qui peut se faire directement et sans préparation sur un prélèvement d'échantillon ou directement en ligne.

Cependant, dans le cadre du développement de ces méthodes quantitatives, il faut considérer une limitation importante qui est, en fait, la méthode de référence. La limitation peut être de plusieurs ordres. En effet, dans tous les cas, les méthodes sont basées sur des corrélations avec les résultats obtenus par la méthode de référence :

- Les résultats sont donc limités en précision par celle de la méthode de référence,
- Il est nécessaire d'avoir un nombre important d'échantillons témoins pour avoir une bonne statistique (loi des grands nombres, étendue de la gamme de variation, etc...). Ceci implique soit un coût important (Par ex. si la méthode de référence est la RMN), soit la nécessité de passer par une méthode intermédiaire plus rapide mais qui peut induire une variation supplémentaire (Par ex. une méthode de référence par FTIR).
- Il est nécessaire d'avoir des échantillons hors spécifications industrielles.

Ces différents points seront illustrés par des exemples concrets. La présentation sera focalisée sur le cas des liquides et/ou suspensions.

Analyse de produits pétroliers par spectroscopie Proche Infra-Rouge

Sébastien Gourvénec

Total, TRTG, BP27 - 76700 Harfleur (France)

La technologie proche infra-rouge (NIR) est une technologie mature dans de nombreux secteurs industriels, et en particulier dans le secteur pétrolier.

Cependant, l'analyse de produits pétroliers par technologie NIR ne s'avère pas toujours aussi aisée qu'il y paraît. Plusieurs difficultés et problèmes doivent être résolus afin que les modèles délivrent des prédictions de bonne qualité, utilisées dans de nombreuses applications. L'homogénéisation de bonnes pratiques permet également d'optimiser l'applicabilité de cette technologie à diverses situations couramment rencontrées en raffineries.

Les bonnes pratiques déployées au sein du groupe Total ainsi que les moyens mis en œuvre pour contrer les principales difficultés rencontrées sont présentées. Un exemple d'application sur les mélanges est également détaillé, et permet de mettre en avant tout le potentiel de la technologie. Enfin des pistes d'amélioration potentielles pourront être décrites et discutées.

Développement d'une méthode d'analyse en ligne de la réaction d'hydrogénation de l'alpha-pinène par spectroscopie proche infrarouge

Brigitte DUBREUIL, Pascale DECARO, Emeline VEDRENNE, Sophie THIEBAUD-ROUX

Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA), Université de Toulouse, INRA, INPT, Toulouse, France
brigitte.dubreuil@ensiacet.fr

L'hydrogénation catalytique totale de l'alpha-pinène, réalisée à des températures comprises entre 30 et 170 °C et sous des pressions de 1 à 30 bars, produit un mélange d'isomères cis- et trans- pinane.

Différents métaux (Pd, Pt, Ru, Rh, Ni) peuvent être employés pour catalyser cette réaction. Cette réaction d'hydrogénation exothermique nécessite un contrôle du procédé et une régulation des conditions de température et d'approvisionnement en gaz et liquide. Un réacteur innovant et intensifié a été conçu pour optimiser ce procédé. Afin d'évaluer ses performances, il s'est avéré nécessaire de déterminer le taux de conversion de l'alpha-pinène ainsi que la sélectivité de la réaction. Le prélèvement d'échantillon sur un réacteur sous pression est généralement contraignant d'où l'intérêt de développer une méthode de mesure en ligne.

La méthode d'analyse par spectroscopie proche infrarouge a été sélectionnée pour le contrôle en ligne du procédé d'hydrogénation de l'alpha-pinène. Une mesure de type transmittance associée à des méthodes de chimiométrie ont été utilisées pour cette application. L'optimisation des conditions de prétraitement des données a permis d'améliorer les performances de prédiction des modèles développés. De plus, les modèles ont été validés sur des milieux réactionnels réels collectés sur différentes synthèses réalisées en autoclave. Les échantillons prélevés ont été analysés en parallèle par une méthode de référence par chromatographie en phase gazeuse. Enfin, l'influence de la température sur la méthode de mesure spectrale a été évaluée et prise en considération dans le modèle de prédiction du taux de conversion du terpène étudié.

Posters

Can a single wavelength be a proxy for lipid content in plant samples of Mediterranean shrublands?

E. Baby, L. Bonnal, D. Bastianelli

CIRAD SELMET, TA C112/A, 34398 Montpellier cedex 05, France

In the framework of studies on the nutritional value of rangeland plants, it can sometimes be useful to have an indication of the lipid content of samples, although it is not a major component of plant vegetative parts. Heterogeneous databases gathering very diverse plants or plant parts require a very large number (several hundreds) of chemical analyses for calibration of chemical composition, so that lipids are generally not considered in such databases. The present study intends to seek for a proxy of lipid content as a single wavelength in the NIR spectrum. The objective is not to predict lipid content, but to be able to rank the plants according to their lipid content.

The study is based on samples from a study on Mediterranean shrubby rangelands ("garrigue") with mixed vegetation: grasses, shrubs, trees (Silué et al., 2016). About 250 samples from 60 species were collected in Corconne (southern France). Samples were dried mildly (55°C) and ground (1mm sieve). Spectra were collected on a FOSS NIRSYSTEM 5000 spectrometer with a wavelength range 1100-2500nm (2mm step). Then 30 samples were selected to represent the botanical diversity and the expected range of lipids. Lipid content was assessed by crude fat analysis by extraction with petroleum ether on Soxhlet.

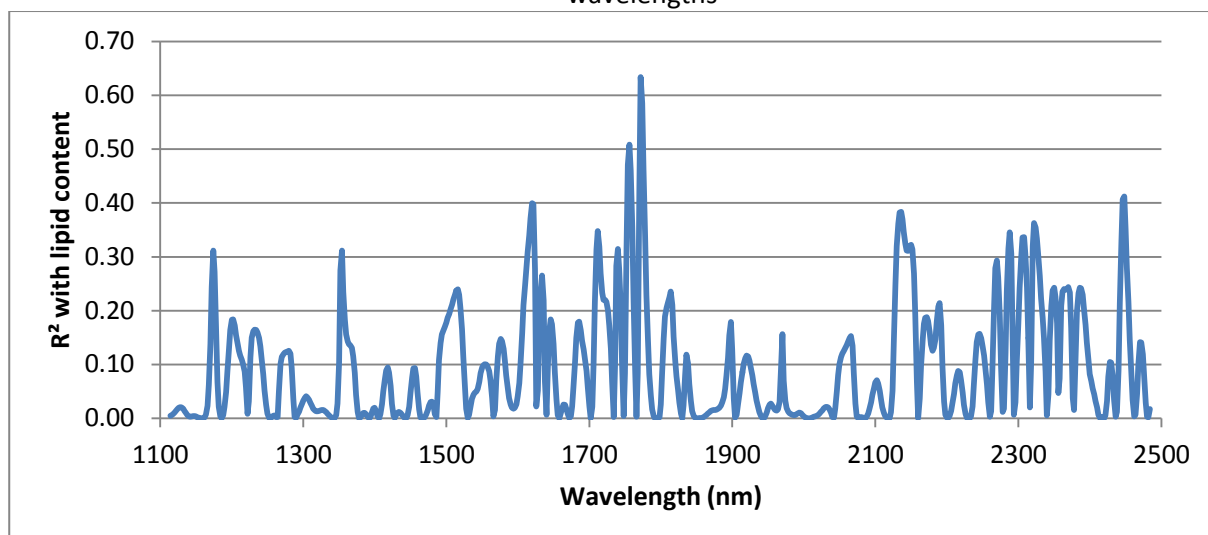
The approach was to correlate lipid content with absorption at individual wavelength, in order to identify wavelengths better representing lipids. This analysis was performed on raw spectra as well as on spectra pretreated with different derivation orders and smoothing options.

The correlogram for 2nd derivative is shown as an illustration on Figure 1. The highest correlations obtained with the different pretreatments were $R^2=0.04$ (at 1402nm) with raw spectra, 0.29 (at 1760nm) with 1st derivative, 0.63 (at 1772nm) with 2nd derivative, 0.64 (at 1782nm) with 3rd derivative.

The correlation with wavelengths in the 1760-1780nm is high enough to provide a useful information on lipid content. When applied to the whole database, the lipid ranking identified the plants high in lipids (genera: *Juniperus*, *Erica*, *Pinus*, *Rosmarinus*, *Asparagus*, *Dorycnium*...) or low in lipids (*Arbutus*, *Cistus*, *Asphodelus*, *Rubia*, *Hedera*, *Rhamnus* ...). However a proper validation with additional reference analyses has to be done.

The high correlations with individual wavelengths suggest that a calibration of lipid content in such a database would be possible. However it would require many analyses, which is not relevant on the short term because accurate prediction of lipid content is not required. The proxy can help identifying the low / intermediate / high lipid plant parts, and can contribute to explain the feeding behavior of animals. It can also help for the selection of samples to be analyzed in the laboratory. A similar approach will be tested on fresh samples, since all samples were also scanned before drying: at this stage the volatile essential oils are still present in the samples and will provide more accurate information on secondary compounds present in the fresh plants.

Figure 1. Correlation (R^2) between lipid content and 2nd derivative of absorbance at individual wavelengths



Reference

Silué N., Bastianelli D., Meuret M., Hassoun P., Jouven M., 2016. Functional classification by NIRS of plant parts selected by sheep on a shrubby rangeland. *Option Méditerranéennes series A*, n°114. 71-74

Identification par spectrométrie proche infrarouge des chémotypes d'huiles essentielles de *Ravensara aromatica* de Madagascar

G. Chaix^{a,c}, Menut C. ^b, H. Andrianoelisoa^c

^a CIRAD, UMR AGAP, ESALQ USP, Piracicaba-SP, Brazil

^b IBMM, Faculté de Pharmacie, Montpellier, F-34093 Montpellier, France

^c FOFIFA Département de Recherches Forestières et Piscicoles, Antananarivo, Madagascar

Chaque arbre de *Ravensara aromatica*, espèce endémique de Madagascar et exploitée pour l'huile essentielle extraite de ces feuilles, appartient à l'un des 3 chémotypes principaux, dominés respectivement par le méthyl chavicol, le méthyl eugénol et le dernier par des structures monoterpéniques. Dans le dernier groupe, 3 classes chimiques se singularisent, caractérisées par des taux prépondérants de sabinène, d' α -terpinène ou de limonène (Andrianoelisoa et al., 2006, 2010).

La proportion de méthyl chavicol est préjudiciable à la valeur de l'huile essentielle de *Ravensara aromatica* pour sa toxicité. L'huile essentielle est en effet utilisée traditionnellement pour ses propriétés cicatrisantes et en cosmétique industrielle dans les crèmes antirides. Comme chaque arbre produit un type chimique et un seul, il est nécessaire de détecter les arbres qui produisent pas ou peu de méthyl chavicol. Les méthodes d'identification dépendent du stade de détection que ce soit au champ, avant la distillation ou après. Après la distillation des feuilles d'un seul arbre, l'identification passe par l'analyse en chromatographie des huiles nécessitant de l'équipement et des compétences qui ne sont pas forcément facilement accessibles à Madagascar.

Nous proposons ici d'évaluer la possibilité de réaliser cette détection au moyen de la SPIR après distillation sur les huiles essentielles de *Ravensara aromatica* et d'estimer la concentration de certaines molécules dans ces huiles.

Nous avons mesuré l'absorbance par transmission de 100 échantillons d'huiles essentielles de type connu. Les spectres moyens par type présentent des pics d'absorbance caractéristiques les rendant facilement identifiables. De fait, la discrimination par PLS-DA est à 100 % efficace. Par ailleurs nous avons comparé les spectres d'huile essentielle de *Ravensara aromatica* avec celle d'un échantillon de Ravintsara. L'huile de cette espèce qui n'a pas les mêmes vertus mais plus abondantes, est souvent mélangé à la première. L'observation des spectres laissent présager de pouvoir contrôler la qualité des huiles et l'absence de mélange. Nous avons également construit un étalonnage pour la quantité de certains composés chimiques, notamment la quantité de Limonène.

Ces résultats offrent des perspectives de détection rapides des types chimiques de l'huile essentielle de *Ravensara aromatica*. Des appareils dédiés à la SPIR sont maintenant déclinés en version portable et de moins en moins coûteux. Andrianoelisoa et al. 2013 ont montré la possibilité de détecter les types chimiques à partir de spectres de feuilles séchées. Dans le cadre de campagne d'aménagement, de partenariat entreprise exportatrice et producteur, on peut envisager d'identifier les types chimiques des huiles produites et des arbres d'un terroir afin d'améliorer la production en qualité.

References

Andrianoelisoa H.S., Menut C., Collas de Chatelperron P., Saracco J., Ramanoelina P., Danthu P. 2006. Intraspecific chemical variability and highlighting of chemotypes of leaf essential oils from *Ravensara aromatica* Sonnerat, a tree endemic to Madagascar. *Flav. Frag. J.* 21: 833-838.

Andrianoelisoa H.S., Menut C., Collas de Chatelperron P., Ramanoelina P., Raobelison F., Danthu P. 2010. Chemical composition of essential oils in bark and leaves of individual trees of *Ravensara aromatica*. *J. Ess. Oil. Res.* 22: 66-70.

Andrianoelisoa H., Danthu P., Tomazello M., Menut C., Chaix G., 2013. Near Infrared Spectroscopy for determination of essential oil chemotypes from *Ravensara aromatica* an endemic tree of Madagascar. In: Véronique Bellon Maurel; Phil Williams; Gerard Downey, IRSTEA. NIR 2013 Proceedings of 16th International Conference on Near Infrared Spectroscopy: Picking up good vibrations, La Grande-Motte, France, 2-7 June 2013. France, p.264-268.

Development of NIR spectroscopy calibrations for the genetic analysis of wood properties in natural populations of *Populus nigra*

Gebreselassie Mesfin Nigussie^a, Ader Kévin^{a,b}, Boizot Nathalie^{a,b}, Charpentier Jean-Paul^{a,b}, Alves Ana^c, Rita Fabiana^c, Rorigues José-Carlos^c, Bodineau Guillaume^d, Fabbrini Francesco^e, Sabatti Maurizio^e, Bastien Catherine^a, Segura Vincent^a

^a INRA, UR588 Amélioration, Génétique et Physiologie Forestières, Orléans, France.

^b INRA, Plateforme régionale Génobois, Orléans, France.

^c Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia, 1349-017 Lisboa, Portugal.

^d INRA, UE995 Génétique et Biomasse Forestières, Orléans, France.

^e Department for Innovation in Biological, Agro-food and Forest systems, University of Tuscia, 01100 Viterbo, Italy

High-throughput analytical techniques to characterize cell wall composition in large-scale lignocellulosic biomass samples from a diverse set of clones/genotypes are essential for unravelling the underlying genetic architecture of wood properties, such as lignin, cellulose and hemicellulose. This, in turn, accelerates the genetic improvement of cell wall composition to reduce biomass recalcitrance during biofuel production.

For these purposes, there is an increasing interest in combining Near-infrared (NIR) spectroscopy and multivariate statistical analysis. In this study, we investigated the potential of using this method to predict

wood properties, with the aim of applying the predictions to understand the genetic basis of these complex traits in black poplar (*Populus nigra* L.). Populations representing the natural range of the species in Western Europe were grown in two clonal trials at two contrasting sites under a short rotation coppice (SRC) system and NIR spectra were collected from ca 6,000 wood samples. A subset of 120 calibration samples covering the entire range of spectral variation in the whole population were selected and analyzed using standard methods (wet chemistry, high-performance liquid chromatography, analytical pyrolysis) for wood properties. The absorption spectra and reference values of calibration samples were then employed to develop calibration models at a global scale using partial least squares (PLS) regression and cross-validation.

Global models for predicting extractives, C5/C6 ratio, S/G ratio, xylose/glucose ratio, Py-lignin and soluble lignin had pretty high coefficients of determination (R^2_{cv} : 0.71 – 0.86), while the model quality for Klason lignin and common wood sugars (glucose, xylose) was moderate (R^2_{cv} : 0.50 – 0.68) and strongly varied depending on the site or coppice rotation considered. The correlations between wood chemical traits and the potential application of NIR analysis for predicting glucose yield following saccharification have also been studied. Our results show the promise of using NIR spectroscopy calibration models for high-throughput phenotyping of wood properties in natural populations of black poplar.

Genetic analysis with wet chemistry and analytical pyrolysis data in the 120 calibration samples revealed that the studied wood properties were under moderate genetic control (broad sense heritability ranging from 0.24 to 0.66). The extension of such analyses to the NIRS predicted values in the entire population and their application to association mapping are also discussed.

Keywords: high-throughput phenotyping, wood chemistry, lignocellulosic biomass, Black poplar, genetic architecture

Orthogonalization method for robustness improvement of inline NIR applications

Lallemand J.¹, Guilment J.², Dubuc P.², Montagnier S.² et Roussel S.¹

¹ Ondalys, 4 rue Georges Besse, 34830 Clapiers, France

² ARKEMA - CERDATO / Laboratoire d'Étude des Matériaux (LEM) Route du Rilsan, 27470 Serquigny – France
jlallemand@ondalys.fr

Online model maintenance is one of the main problems when developing online Near Infrared Spectroscopy (NIRS) applications. Perturbation appearance due to environmental changes, maintenance operation or aging of the instrument often affects the model performances. Model corrections with classical methods such as bias and slope correction or model redevelopment are not always satisfactory strategies.

The use of an orthogonalisation method can be a very effective way to solve this problem; this approach is detailed here and is illustrated in this study with an industrial application.

The monitoring of a polyamide polymerization by NIRS is a well-known subject which gives excellent results. A PLS model can predict directly the end of the polymer chain concentration, or less directly the product viscosity. In this study, the viscosity prediction by PLS provides the real time monitoring of the polymerization process. However, after several years of operation, an unidentified perturbation appeared, leading to the failure of the PLS model predictions during several months.

This industrial application is an ideal case for applying Dynamic Orthogonal Projection [1] (DOP). The purpose of this chemometric method is to make the model independent from perturbations, without any standardization set available. As a matter of fact, when performing online process measurements, it is

impossible to gather the measurements of the same samples measured before and after perturbation in such a standardization set.

Thus, the principle of DOP is to reconstruct spectra as if they had been measured before perturbation. Moreover, only a small number of samples is needed to model the perturbation space. This is done by a PCA, based on spectral differences between real and reconstructed spectra. The calibration database is then projected orthogonally from this space and the model is rebuilt. The corrected model is still robust when the perturbation appears or disappears. Besides, new spectra do not require any orthogonalisation preprocessing before applying the model, the correction being “embedded” into the model.

DOP has been applied with success to correct the viscosity prediction PLS model with only a few samples, whereas model redevelopment was not entirely satisfactory. Furthermore, the study of DOP spectroscopic corrections was analyzed and feedback to the process to improve it.

Maintenance and robustness issues of predictive models in NIRS are a real restraint for its expansion into the industrial world. DOP is an elegant mathematical solution which overcomes the impact of perturbations with only a few samples.

References

[1] M. Zeater, J.M Roger, V.Bellon-Maurel, « *Dynamic Orthogonal Projection. A new method to maintain the on-line robustness of multivariate calibrations. Application to NIR based monitoring of wine fermentations* ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol.80, issue 2, pp. 227–235, 2004.

La reconstitution spectrale dans le proche infrarouge de deux échantillons de lait, est-elle différente du spectre obtenu après mélange ? Exemple de la prédiction de la teneur en acides gras du lait

F. Picard, A. Ferlay, C. Labonne et D. Andueza

UMR1213 Herbivores, INRA, VetAgro Sup, Clermont université, université de Lyon, 63122 Saint-Genès-Champanelle, France

Email : fabienne.picard@inra.fr

La spectrométrie dans le proche infra-rouge (SPIR) peut être utilisée pour prédire la teneur en acides gras du lait. Pour obtenir un échantillon représentatif de la production journalière de lait d'un animal, il est nécessaire de mélanger des quantités de laits proportionnelles à celles produites lors de la traite du matin et celle du soir. Les spectres SPIR ou les analyses sont ensuite réalisés sur ce mélange. D'un point de vue spectral, cette opération pourrait être évitée si le spectre de cet échantillon représentatif pouvait être remplacé par une reconstitution spectrale à partir des spectres des laits du matin et du soir. Ceci permettrait aussi de disposer des données individuelles de ces traites. Notre objectif était d'évaluer si le spectre d'un échantillon final 'fictif' reconstitué à partir des spectres de deux échantillons différents (matin et soir) est équivalent au spectre du mélange des échantillons de lait de chaque traite. Cent vingt-six laits individuels obtenus le matin (63) et le soir (63) ont été collectés ainsi que 63 mélanges physiques des laits pondérés selon la production laitière de chaque traite. L'ensemble des spectres de ces échantillons ont été collectés sur un NIRSystems 6500 après déshydratation pendant 24 heures à 30°C de 0.5 ml sur du papier filtre Whatman de 50mm de diamètre. A partir des spectres individuels de chaque traite, un spectre moyen a été reconstitué proportionnellement aux quantités de lait produites le matin et le soir. Les teneurs en acides gras saturés (AGS), en acides gras mono-insaturés (AGMI) et en acides gras polyinsaturés (AGPI) ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse sur les mélanges

physiques. Des modèles d'étalonnage de prévision de la teneur en AGS, en AGMI et en AGPI (Coppa et al., 2010) obtenus à partir du segment proche infrarouge du spectre ont été appliqués sur les spectres des laits mélangés et sur les spectres reconstitués. La différence spectrale entre les spectres des laits mélangés et les spectres reconstitués calculé par l'écart type moyen des absorbances (RMS en anglais) est de $3353 \mu\log(1/R)$.

Les valeurs de SEP, du biais et du R^2 pour la prévision des AGS sont respectivement, 2,47, 0,57 et 0,91 pour les laits mélangés et 2,99, 0,94 et 0,82 pour les spectres reconstitués ; pour la prévision des AGMI, 2,54, 0,64 et 0,86 pour les laits mélangés et 2,77, -0,01 et 0,78 pour les spectres reconstitués ; et pour les AGPI, 0,87, 0,56 et 0,56 pour les laits mélangés et 0,84, 0,35 et 0,47 pour les spectres reconstitués.

En conclusion, malgré une perte de précision lorsque l'on utilise un mélange issu d'une reconstitution spectrale par rapport à un mélange physique, les spectres d'échantillons différents peuvent être collectés puis reconstitués par la suite pour la prévision des AGS, AGMI et AGPI.

ChemFlow, la chimométrie pour tous !

V. Rossard¹, J.C. Boulet¹, F. Gogé², E. Latrille¹, J.M. Roger²

¹ INRA, Institut National de la Recherche Agronomique

² IRSTEA, Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture

Virginie.Rossard@supagro.inra.fr

La spectroscopie proche infra-rouge est largement utilisée dans la recherche universitaire et l'industrie comme outil de mesure simple, rapide, économique et non destructif des produits (sol, plante, déchets ménager, etc). Les données infrarouges sont affichées sous forme de spectres, et la chimométrie est une science qui vise à extraire des informations à partir de ces spectres.

Nous proposons un MOOC, Massive Open Online Courses, sur FUN dédié à l'enseignement de la chimométrie nommé CheMoocs. Ce MOOC apporte les connaissances théoriques nécessaires, et il est accompagné d'un logiciel nommé ChemFlow qui permet de traiter les données spectrales.

ChemFlow est une application web sécurisée, accessible depuis n'importe où, gratuite et multi-utilisateurs. Cet outil de chimométrie, sans ligne de commandes, démocratise l'utilisation de la spectroscopie proche infrarouge. ChemFlow est une plateforme qui regroupe les fonctions de chimométrie classiques (ACP, PLS, discrimination, prétraitements, etc) mais aussi les plus avancées (transfert étalonnage, méthode de décomposition spectrales « unmixing », etc). Ce logiciel permet, par exemple de concevoir facilement des modèles prédictifs en proche infra-rouge.

ChemFlow utilise la plateforme Galaxy. Un des avantages de cet outil est d'intégrer des codes de différents langages : R, Scilab, Matlab (Octave) qui permet le déploiement rapide de nouvelles méthodes. Cet outil donne l'opportunité d'éditer graphiquement des chaînes de traitements, les workflows. Une autre de ces fonctionnalités est de pouvoir partager ces workflow ainsi que des données entre utilisateurs. Ces données et les paramètres de ces traitements sont sauvegardés sous Galaxy ce qui

permet la traçabilité et la reproductibilité de la démarche scientifique. Tous ces avantages donnent un outil collaboratif et évolutif en chimiométrie.

ChemFlow est installé sous forme de machine virtuelle sur plusieurs sites : un serveur dédié au développement, un dédié au public et enfin un dédié à la sauvegarde et à l'innovation méthodologique. Le serveur public est actuellement opérationnel pour les 1636 apprenants du MOOC, dont 570 d'entre eux ont créé un compte. Nous avons actuellement une moyenne de 360 requêtes/jour.

Chemflow restera actif, et ce logiciel est amené à devenir un outil incontournable des utilisateurs de la chimiométrie, qui pourront développer les applications sans connaître de langage, et travailler de manière collaborative.

Mots clés : spectroscopie, proche infrarouge, science reproductible, traçabilité, démarche qualité, partage de données, chimiométrie, ChemFlow, CheMOOCs, programmation, R, Scilab, Octave, Matlab, Galaxy, serveur, web, SaaS, prédiction, modèle, calibration, mesures.