HAL
open science

Reconnaissance de l'origine et des modifications d'amidons par traitement chimiométrique de données spectrales

N Vandeerstraeten, C Wojciechowski, Nathalie Dupuy, J.P. Huvenne

To cite this version:

N Vandeerstraeten, C Wojciechowski, Nathalie Dupuy, J.P. Huvenne. Reconnaissance de l'origine et des modifications d'amidons par traitement chimiométrique de données spectrales. Analusis, 1998, 26 (8), pp.57-62. 10.1051/analusis:199826080057 . hal-01493398

HAL Id: hal-01493398

https://hal.science/hal-01493398v1

Submitted on 21 Mar 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Reconnaissance de l'origine et des modifications d'amidons par traitement chimiométrique de données spectrales

F. Vandeerstraeten[1], C. Wojciechowski[2], N. Dupuy[1] et J.-P. Huvenne[1]

[1]*LASIR-CNRS et EUDIL, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*
[2]*CREALIS, Z.I. Le Teinchurier, 19000 Brive-la-Gaillarde, France*

This paper describes a novel approach of the classification of modified starches with regard to their origin and the recognition of their properties and modifications by chemometric treatments of infrared spectra. FTIR spectra of 94 starch samples are recorded with an horizontal ATR accessory. Statistical (PCA, PLS) and neuronal (Kohonen and feedforward networks) methods have been used. Unsupervised projections and supervised prediction results are compared.

L'authentification des aliments est une préoccupation majeure, tant pour le consommateur que pour l'industrie alimentaire et ce, à tous les niveaux de la chaîne de production : des matières premières au produit fini. L'importance des amidons est reconnue depuis longtemps, car ils constituent une importante source d'énergie et contribuent à la structure et à la texture des aliments [1]. L'amidon peut être isolé à partir de différentes espèces végétales, des céréales comme le maïs ou le riz, des tubercules comme la pomme de terre ou le manioc [2].

Les progrès technologiques et les besoins de l'industrie agro-alimentaire ont conduit à sélectionner et à modifier physiquement ou chimiquement la structure des amidons pour obtenir des textures plus veloutées ou pour répondre à des problèmes de conditionnement. Ces modifications doivent préserver l'aspect nutritionnel tout en permettant un traitement industriel plus facile [3,4]. De plus, les amidons modifiés chimiquement sont considérés comme des additifs, leur emploi est donc limité tandis que les transformations chimiques autorisées sont strictement définies par la législation [5]. Puisque la valeur économique des amidons augmente avec leur degré de modification, des tests physiques et chimiques ont été développés pour les contrôler et les identifier mais ces méthodes sont longues et demandent des techniciens expérimentés.

Comme la plupart des modifications conduisent à des changements structuraux, la spectroscopie IRTF a été envisagée comme technique expérimentale pour leur reconnaissance [6]. La complexité du problème d'identification provient du croisement de différentes informations pour chaque échantillon, son origine, ses propriétés et modifications qui peuvent, de plus, être multiples. Un très grand nombre de combinaisons est possible et nous avons développé des méthodes non-supervisées (Analyse en Composantes Principales, réseau auto-organisé de Kohonen) afin de

© EDP Sciences, Wiley-VCH

Article available at http://analusis.edpsciences.org or http://dx.doi.org/10.1051/analusis:199826080057

grouper les échantillons en fonction de leur origine végétale et des modifications physiques et chimiques qu'ils ont subies. Par les méthodes supervisées (régression multivariée, réseaux à rétropropagation de l'erreur) une prédiction de l'origine et des modifications a été réalisée et discutée selon le critère de l'erreur standard de prédiction.

Matériels et méthodes

L'étude porte sur 94 échantillons d'amidons (Tab. I) fournis par le centre de recherche CREALIS du Groupe DANONE. Quatre origines sont représentées : maïs, pomme de terre, riz, manioc. Certains échantillons ont fait l'objet d'une sélection en agriculture, cela est défini par le caractère cireux, noté C, qui est la propriété d'un amidon constitué à 100 % d'amylopectine. Le traitement P (Prégélatinisation) correspond à une modification physique où l'amidon est précuit, par introduction de molécules d'eau dans la structure en vue de favoriser la dissolution à froid. Les autres modifications R, H, J et I sont de nature chimique. Elles sont succinctement décrites sur le tableau II.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER IFS 48 à l'aide d'un accessoire horizontal de réflexion totale atténuée (ATR) SPECAC équipé d'un cristal de ZnSe. La préparation des échantillons est détaillée dans la référence [7]. Brièvement, la poudre a été imprégnée par 0,5 mL d'acétone et le spectre est enregistré après complète évaporation du solvant. Ce traitement rend la poudre plus compacte et favorise son adhésion au cristal. On accumule 200 interférogrammes à la résolution de 2 cm^{-1}, le spectre est calculé en absorbance entre 1800 et 700 cm^{-1} avec acquisition d'un spectre de référence avant chaque échantillon. La répétabilité calculée sur 10 spectres d'un même échantillon est de 5 %. Aussi, pour toute l'étude, nous avons travaillé sur des moyennes de trois spectres ce qui prend en compte un possible caractère hétérogène du matériau et améliore la répétabilité qui devient 2 %. Les trois régions spectrales (1729 − 1697 cm^{-1}, 1372 − 1342 cm^{-1}, 1225 − 1205 cm^{-1}) dans lesquelles l'acétone présente des

Tableau I. Définition des 94 échantillons d'amidons étudiés (les 21 échantillons notés * sont utilisés en prédiction pour les modèles supervisés).

N°	*Origine*	*Propriétés*	*Modifications*	*N°*	*Origine*	*Propriétés*	*Modifications*	*N°*	*Origine*	*Propriétés*	*Modifications*
1	Maïs			33	Maïs	C	H	65*	Manioc		
2	Maïs			34*	Maïs	C	H	66	Manioc		I
3	Maïs	C		35	Maïs	C	H	67*	Riz	C	
4	Maïs	C		36*	Maïs	C	H	68	Riz	C	J
5	Maïs	C	R	37	Maïs	C	H	69	Riz		
6	Maïs	C	R	38	Maïs	CP	H	70	Riz	CP	H
7	Pdt		R	39	Maïs	CP	H	71	Maïs		H
8	Riz			40	Maïs	CP	H	72	Maïs	C	I
9	Riz	C		41*	Maïs	CP	H	73	Maïs	C	R
10	Maïs	C	H	42	Maïs	CP	R	74	Maïs	C	H
11	Maïs	C	H	43	Maïs	CP	R	75	Manioc		I
12	Maïs	C	H	44	Maïs	C	R	76	Riz	CP	
13	Maïs	CP	R	45*	Maïs	C	R	77	Maïs	C	
14	Maïs	CP	H	46	Maïs			78	Riz	CP	H
15	Riz	C		47	Maïs	P		79	Maïs	C	
16	Riz	CP		48	Maïs	P	I	80	Manioc		R
17*	Maïs	C	H	49	Pdt			81*	Maïs	C	H
18	Maïs	C	H	50*	Pdt	P		82	Manioc		
19*	Maïs	CP	R	51	Pdt	P		83	Maïs	C	R
20*	Maïs	CP	H	52	Pdt	R		84	Maïs		
21	Riz	C	J	53	Riz	C	J	85	Manioc		I
22*	Riz	CP		54	Riz	C	J	86	Maïs	C	H
23*	Maïs			55	Riz			87*	Riz		
24*	Maïs	C		56	Riz		H	88	Maïs	C	I
25	Maïs	C	R	57*	Riz	C		89	Maïs	C	H
26*	Pdt		R	58	Riz	CP		90	Maïs	C	
27*	Riz			59*	Maïs	C	H	91	Maïs	C	H
28*	Maïs	C		60	Manioc			92	Maïs		
29	Riz	C		61	Maïs	C		93*	Manioc		I
30	Maïs	C		62	Manioc		R	94	Riz	C	J
31	Maïs	C		63	Manioc		R				
32	Maïs	C		64	Maïs	CP	H				

© EDP Sciences, Wiley-VCH

Tableau II. Modifications chimiques des amidons.

Modification	*Code*	*Structure*
Phosphate de diamidon hydroxypropylé	R	St-O-CH_2CHOH-CH_3 , St-O-P(=O)(ONa)-O-St
Adipate de diamidon acétylé	H	St-O-C(=O)-$(CH_2)_4$-C(=O)-O-St , St-O-C(=O)-CH_3
Phosphate de diamidon acétylé	J	St-O-P(=O)(ONa)-O-St , St-O-C(=O)-CH_3
Phosphate de diamidon	I	St-O-P(=O)(ONa)-O-St

bandes intenses de vibration ont été supprimées pour éviter de perturber le traitement par la contribution d'éventuels résidus de solvant. Finalement les spectres sont calculés en dérivée première pour éliminer les variations de la ligne de base et lissés simultanément par application de l'algorithme de Savitsky et Golay [8].

Pour les calculs chimiométriques, les données spectrales d'entrée se présentent, pour chaque échantillon, sous forme d'un vecteur de 530 coordonnées qui mesurent les intensités à des nombres d'onde constants. Pour les méthodes supervisées, l'ensemble des 94 spectres est divisé en deux sous-groupes : 73 pour l'apprentissage et 21 pour la prédiction (repérés par * sur le Tab. I). Pour ces méthodes, il est nécessaire de définir une présentation des valeurs cibles de sortie. Pour chaque origine, propriété ou modification, la valeur cible est mise à 1 si l'origine est vraie ou si la propriété existe, à 0 dans le cas contraire. Ainsi après avoir classé arbitrairement les quatre origines, les deux propriétés et les quatre modifications dans l'ordre : maïs, pomme de terre, riz, manioc, C, P, R, H, J, I, on obtient un vecteur à 10 coordonnées binaires. Par exemple, l'échantillon de prédiction n° 17 qui est un maïs cireux modifié adipate sera codifié 1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0. Les valeurs prédites seront examinées selon le critère de l'erreur standard de prédiction SEP [9].

Les méthodes statistiques de classification non-supervisée par analyse en composantes principales (PCA) ou de prédiction par régression sur les moindres carrés partiels (PLS) sont appliquées par le logiciel Unscrambler [10].

Les méthodes neuronales [11] utilisées dans ce travail sont de deux types :

- Les réseaux de Kohonen [12] qui projettent dans un plan l'information propre à chaque échantillon et présentée initialement dans l'hyperespace des données de départ. Cette projection non-supervisée qui respecte la topologie permet de visualiser plus simplement la distribution des objets et met, éventuellement, en évidence des groupes sur la base de la seule information contenue dans les données de départ. En ce qui concerne l'architecture, un réseau de Kohonen est composé de deux couches de neurones : un niveau d'entrée et un niveau de sortie. Le niveau d'entrée n'est pas actif, son rôle est de présenter les données, sa dimension est déterminée par la dimension des vecteurs d'entrée (spectres), c'est-à-dire dans notre étude 530. Par contre le niveau de sortie est actif, il est formé d'un ensemble de neurones dans un espace à deux dimensions appelé carte de Kohonen. Les dimensions de la carte fixeront la résolution de la projection des 94 échantillons étudiés. Chaque neurone a le même nombre de voisins et il n'est connecté qu'avec ceux-ci. Le but de l'apprentissage non-supervisé est d'activer les neurones dans des positions voisines lorsque l'on présente au réseau des données d'entrée similaires.

- Les réseaux à rétropropagation des erreurs [13], capables de modéliser les relations entre les données d'entrée et de sortie. L'architecture, c'est-à-dire le nombre de couches, le nombre de neurones par couches et le type de connexions utilisés influence la précision du modèle. Le réseau utilisé comprend trois couches, une couche d'entrée de 530 neurones où sont présentés les spectres, une couche de sortie de dimension 10 où sont calculées les valeurs prédites pour l'origine, les propriétés et les modifications. Seule la couche intermédiaire dite couche cachée est complètement définie par l'utilisateur (50 neurones). Lors de l'apprentissage, les poids des liens qui relient les neurones des couches adjacentes sont corrigés afin de minimiser l'erreur entre les valeurs calculées et les valeurs-cibles connues par le réseau. L'algorithme utilisé, appelé « résilient propagation (RPROP) » utilise le signe de la dérivée partielle pour déterminer la direction de modification des poids [6]. Les calculs par les méthodes neuronales sont effectués sur une station UNIX avec le logiciel Stuttgart Neural Network Simulator (SNNS) [14-15] version 4.1, disponible sur le site « ftp.informatik.uni-stuttgart.de ».

Résultats

Des exemples de spectres obtenus dans la région 1800 − 700 cm^{-1} sont présentés à la figure 1. Ils sont très ressemblants car le spectre de vibration dans l'infrarouge moyen est surtout sensible aux structures chimiques locales qui restent identiques, quelque soit le type d'amidon toujours

© EDP Sciences, Wiley-VCH

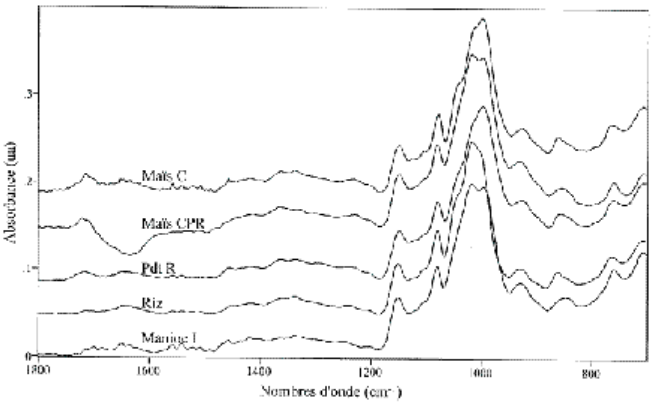

Figure 1. Spectres IR d'échantillons d'amidons.

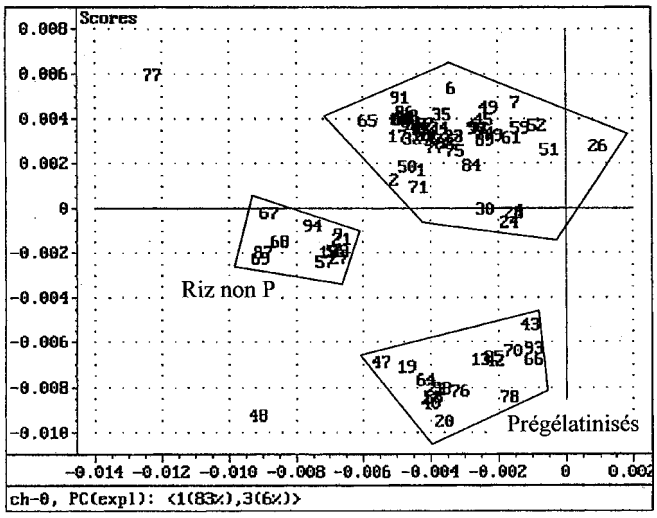

Figure 2. Classification des échantillons par projection sur le plan des axes principaux PC1 et PC3.

constitué des mêmes composés majoritaires (amylose et amylopectine). Bien sûr, les modifications R, H, J ou I entraînent des changements chimiques par l'introduction de groupes phosphatés ou de fonctions ester, mais ces modifications concernent 1 à 10 % de l'amidon total et ne se traduisent que par de faibles variations spectrales. De plus, les modifications peuvent être multiples, ce qui augmente encore la complexité de l'interprétation et de l'identification.

L'analyse en composantes principales des spectres sélectionne les directions de plus grande variance des données spectrales. Les résultats révèlent que les axes PC1 et PC3 interprètent le mieux les variations systématiques liées à certaines caractéristiques des échantillons dans la mesure où la projection (Fig. 2) sur un plan défini par les directions PC1 et PC3 des spectres conduit à trois groupes représentant approximativement la propriété Prégélatinisé, l'origine Riz (non P) et les autres échantillons. La classification semble se faire suivant deux critères compétitifs : une propriété, la prégélatinisation qui ne permet plus d'autres distinctions et l'origine, riz par exemple, à condition que les échantillons ne soient pas prégélatinisés. Néanmoins, cette classification reste sommaire et approximative. Il ne nous a pas été possible d'interpréter les autres axes principaux tel que PC2 dans la mesure où cette direction n'apporte pas d'information significative pour identifier les caractéristiques concernées par cette étude. Ceci nous a conduit à étudier la structure des données par l'intermédiaire des réseaux auto-organisés de Kohonen.

La procédure d'apprentissage démarre toujours avec la possibilité d'activer l'ensemble des neurones du réseau. Elle est arrêtée lorsque la fonction de proximité est inférieure à 1 (seul le neurone vainqueur est activé) ou lorsque les poids ne peuvent plus être corrigés et que le réseau est stable. La projection sur une carte de dimension 20 × 20 est présentée sur la figure 3. D'autres essais avec des cartes de plus petite dimension, jusqu'à 4 × 4 ont été réalisés [6]. La même distribution des objets est globalement observée, mais la résolution est beaucoup diminuée. On confirme d'abord l'observation faite par PCA, à savoir que les amidons prégélatinisés sont retrouvés dans la même zone sans que soient prises en compte ni l'origine ni d'autres modifications. Pour les amidons non prégélatinisés, il est cette fois possible de préciser correctement l'origine végétale car les amidons de maïs, de pomme de terre, de riz ou de manioc sont nettement regroupés dans des régions différentes de la carte. Pour les amidons de maïs qui sont les plus nombreux, nous pouvons affiner la classification en fonction de ces modifications chimiques ou physiques, notamment pour l'association CH qui est parfaitement localisée. Enfin, les échantillons « Manioc modifié I » sont confirmés comme un groupe confondu avec l'ensemble « prégélatinisé » comme cela apparaissait déjà, bien que moins nettement dans le résultat de PCA. Le réseau de Kohonen permettra donc de confirmer partiellement la qualité d'un amidon par projection dans une région de la carte attribuée soit à une origine, soit à la propriété « prégélatinisé ». Cela paraît insuffisant pour décrire complètement un échantillon inconnu, mais ces résultats attestent du caractère significatif des données spectrales puisque les algorithmes non-supervisés qui ne disposent à aucun moment de la réponse recherchée ont été capables d'orienter correctement la classification sur la seule information des

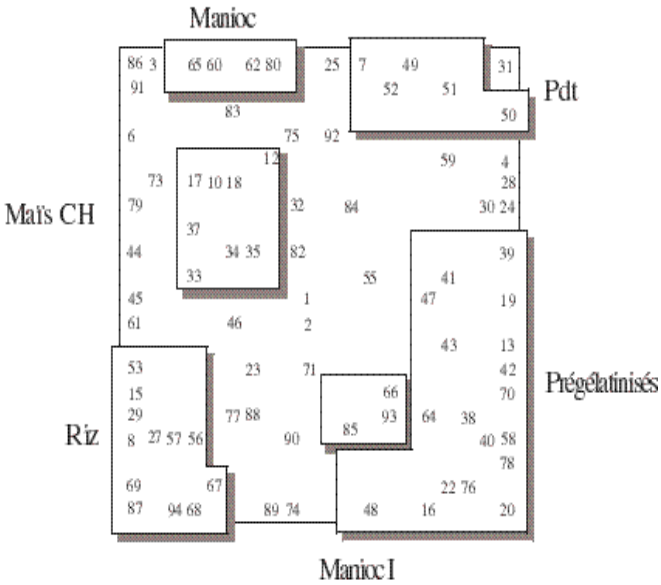

Figure 3. Projection des 94 échantillons sur la carte 20 × 20 de Kohonen.

© EDP Sciences, Wiley-VCH

Tableau III. Comparaison des résultats obtenus en prédiction par régression multivariée (PLS) et par le réseau à rétropropagation de l'erreur (ANN). L'attribution d'une valeur 1 ou 0 au code théorique Th. est définie dans le texte.

	Maïs			*Pomme de terre*			*Riz*			*Manioc*			*Cireux*			*Prégélatinisé*			*R*			*H*			*J*			*I*		
N°	Th.	PLS	ANN	Th.	PLS	ANN	Th.	PLS	ANN	Th.	PLS	ANN	Th.	PLS	ANN	Th.	PLS	ANN	Th.	PLS	ANN	Th.	PLS	ANN	Th.	PLS	ANN	Th.	PLS	ANN
17	1	0.88	0.96	0	0.03	0.01	0	0.23	0.02	0	–0.11	0.01	1	0.95	0.98	0	0.01	0.03	0	0.02	0.10	1	0.67	0.79	0	0.11	0.02	0	–0.06	0.00
19	1	1.44	0.42	0	0.07	0.06	0	–0.22	0.08	0	–0.04	0.03	1	1.27	0.28	1	1.57	0.97	1	1.25	0.93	0	–1.44	0.01	0	0.10	0.00	0	0.09	0.11
20	1	0.71	0.81	0	–0.02	0.00	0	0.45	0.46	0	–0.02	0.00	1	1.10	0.99	1	0.89	0.99	0	–0.22	0.01	1	0.79	0.76	0	0.24	0.00	0	0.01	0.01
22	0	0.77	0.41	0	–0.06	0.00	1	0.40	0.64	0	–0.02	0.01	1	1.14	0.89	1	0.29	0.94	0	–0.09	0.04	0	0.02	0.11	0	0.01	0.00	0	0.05	0.06
23	1	0.69	0.59	0	0.04	0.05	0	0.09	0.05	0	0.015	0.18	0	0.52	0.47	0	–0.57	0.02	0	0.11	0.10	0	0.08	0.04	0	–0.07	0.01	0	0.13	0.02
24	1	0.68	0.91	0	–0.06	0.04	0	0.32	0.01	0	0.04	0.05	1	1.19	0.85	0	–0.12	0.16	0	0.07	0.19	0	–0.02	0.27	0	–0.11	0.00	0	0.06	0.04
26	0	0.48	0.75	1	0.67	0.88	0	–0.33	0.00	0	0.31	0.30	0	0.06	0.18	0	0.16	0.13	1	1.03	0.79	0	–0.24	0.02	0	–0.15	0.00	0	0.02	0.08
27	0	0.17	0.04	0	0.03	0.00	1	0.87	0.97	0	–0.13	0.03	0	0.46	0.62	0	0.02	0.07	0	–0.09	0.02	0	–0.19	0.01	0	0.21	0.12	0	0.02	0.00
28	1	0.72	0.90	0	–0.07	0.05	0	0.21	0.01	0	0.12	0.08	1	1.01	0.78	0	–0.25	0.12	0	0.03	0.14	0	–0.03	0.20	0	–0.12	0.00	0	0.09	0.06
34	1	0.93	0.96	0	0.02	0.01	0	0.09	0.01	0	0.01	0.01	1	0.86	0.97	0	–0.15	0.02	0	0.08	0.10	1	0.97	0.72	0	0.07	0.02	0	0.01	0.00
36	1	0.89	0.97	0	0.02	0.01	0	0.18	0.01	0	–0.05	0.01	1	0.99	0.98	0	–0.01	0.03	0	0.05	0.10	1	0.99	0.80	0	0.12	0.02	0	–0.02	0.00
41	1	0.77	1.00	0	0.01	0.07	0	0.01	0.00	0	0.20	0.13	1	0.87	0.97	1	0.38	0.79	0	0.11	0.13	0	0.17	0.84	0	–0.05	0.00	0	0.01	0.09
45	1	0.54	0.68	0	0.01	0.22	0	0.06	0.03	0	0.35	0.19	1	0.83	0.79	0	–0.07	0.00	1	1.15	0.55	0	0.04	0.08	0	0.10	0.04	0	0.05	0.00
50	0	0.41	0.44	1	0.74	0.57	0	–0.36	0.01	0	0.40	0.39	0	0.16	0.13	1	0.08	0.06	0	0.93	0.48	0	0.17	0.01	0	–0.09	0.00	0	0.13	0.07
57	0	0.12	0.03	0	–0.04	0.00	1	0.87	0.99	0	–0.09	0.03	1	0.72	0.63	0	0.08	0.03	0	–0.21	0.01	0	–0.21	0.01	0	0.19	0.20	0	–0.10	0.00
59	1	1.48	1.00	0	–0.06	0.03	0	–0.38	0.00	0	0.02	0.00	1	1.18	0.99	0	–0.28	0.05	0	0.25	0.07	1	1.17	0.96	0	0.01	0.01	0	–0.11	0.00
65	0	0.61	0.35	0	–0.09	0.11	0	0.13	0.09	1	0.22	0.57	0	0.17	0.13	0	0.15	0.00	0	0.08	0.17	0	0.27	0.01	0	–0.07	0.01	0	0.04	0.02
67	0	0.11	0.08	0	0.01	0.00	1	0.79	0.99	0	0.10	0.17	1	0.93	0.38	0	0.10	0.01	0	0.15	0.05	0	–0.26	0.00	0	0.26	0.38	0	–0.10	0.00
81	1	0.81	0.91	0	–0.04	0.01	0	0.16	0.04	0	0.01	0.02	1	0.99	0.98	0	0.06	0.07	0	–0.01	0.03	1	1.07	0.39	0	0.01	0.01	0	0.01	0.00
87	0	0.10	0.00	0	–0.08	0.00	1	0.42	1.00	0	0.22	0.28	0	–0.19	0.06	0	–0.73	0.01	0	0.28	0.03	0	–0.26	0.00	0	0.07	0.14	0	–0.11	0.00
93	0	0.05	0.47	0	0.05	0.08	0	–0.02	0.01	1	0.82	0.78	0	0.03	0.10	0	0.18	0.24	0	0.32	0.16	0	0.02	0.00	0	–0.03	0.00	1	0.92	0.82
SEP		**0.35**	**0.30**		**0.10**	**0.12**		**0.28**	**0.13**		**0.24**	**0.18**		**0.21**	**0.30**		**0.39**	**0.22**		**0.26**	**0.18**		**0.40**	**0.19**		**0.13**	**0.10**		**0.07**	**0.06**

© EDP Sciences, Wiley-VCH

données spectrales. Cette constatation encourage donc la mise en œuvre des méthodes supervisées.

L'utilisation de PLS et des réseaux à rétropropagation de l'erreur nécessite d'introduire un aspect quantitatif pour définir l'origine, les propriétés ou modifications recherchées. Si le paramétrage binaire est justifié pour l'origine dans la mesure où les échantillons étudiés ne sont pas mixtes, cela est moins évident pour les propriétés ou modifications qui peuvent affecter les échantillons à des taux variables. Pourtant l'information binaire « modifié » ou « non-modifié » est la seule disponible avant le contrôle. La lecture des résultats (Tab. III) où les valeurs prédites varient continûment dans un intervalle [−0.4 ; 1.5] doit prendre en compte le caractère arbitraire du paramétrage binaire puisqu'un échantillon de prédiction peut être modifié plus ou moins que la moyenne des échantillons qui ont servi à l'étalonnage de PLS ou à l'apprentissage du réseau.

L'examen détaillé des résultats (Tab. III) établit la faisabilité des méthodes chimiométriques pour prédire les caractéristiques d'un amidon. Les valeurs de SEP sont le plus souvent inférieures à 0,3, ce qui fait qu'en arrondissant à 0 ou 1 les valeurs prédites, un diagnostic correct est le plus souvent établi. Il existe pourtant certains échantillons pour lesquels l'une des méthodes produit un résultat erroné ; ce problème devrait trouver une solution dans l'enregistrement de plus nombreux échantillons afin de rendre plus robustes les procédures de calibration ou d'apprentissage. Certains cas, plus rares, conduisent à une erreur confirmée par les deux méthodes comme l'échantillon n° 50 (Pomme de terre, Prégélatinisé) pour lequel la propriété P n'est jamais établie. Des vérifications ont été réalisées, elles semblent aller dans le sens d'un défaut de l'échantillon par rapport à son cahier des charges. Sans atteindre cette situation extrême, les résultats produits en prédiction amènent souvent à se poser des questions sur l'aspect quantitatif des propriétés recherchées, à savoir qu'un résultat très intermédiaire entre 0 et 1 pourrait s'interpréter comme une modification incomplète, ce qui en soi peut être très utile pour l'utilisateur. Enfin, si l'on devait sur la base des résultats actuels comparer les méthodes statistiques aux méthodes neuronales, il apparaît qu'avec une centaine d'échantillons, l'apprentissage du réseau est suffisant pour prédire dans de meilleures conditions que PLS. Pourtant, certaines familles d'échantillons sont encore faiblement représentées et la mémorisation de leurs caractères lors de la correction des poids des liens du réseau s'améliorera par l'acquisition de données supplémentaires.

Conclusion

Le traitement chimiométrique des spectres d'absorption dans l'infrarouge de 94 échantillons d'amidons a été mené en vue d'établir leur origine végétale, leurs propriétés et modifications. Les méthodes non-supervisées produisent des projections où des groupes peuvent être reconnus, ce qui permet d'identifier l'origine ou la propriété « Prégélatinisé ». Pourtant la précision atteinte reste insuffisante pour authentifier complètement un échantillon. Néanmoins, ce résultat, même partiel, établit le caractère significatif des données spectrales qui vont servir à l'étalonnage ou à l'apprentissage des modèles supervisés. Les résultats obtenus en prédiction par ces méthodes sont de bonne qualité et leur caractère approché par rapport aux valeurs-cibles 0 ou 1 devrait apporter des informations complémentaires sur le degré de modifications des amidons.

Références

1. Boursier, B. *Ind. Alim. Agric.* **1994**, *120*, 2-13.
2. Muhrbeck, P.; Svensson, E. *Carbohydr. Res.* **1996**, *31*, 263-267.
3. Radley, J.A. Starch Production Technology, Applied Science Publisher, London, 1976.
4. Forrest, B.; Cove, L. *Starch* **1992**, *44*, 179-183.
5. Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne, Directive 95/2/CE relative aux additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants *J. Off. Comm. Eur.* **1995**, *3*.
6. Dolmatova, L.; Ruckebusch, C.; Dupuy, N.; Huvenne, J. P.; Legrand, P. *Appl. Spectrosc*. **1998**, *52*, 329-338.
7. Dupuy, N.; Meurens, M.; Sombret, B.; Legrand, P.; Huvenne, J. P. *Appl Spectrosc*. **1993**, *47*, 452-457.
8. Savitsky, A.; Golay, M. J. E. *Anal. Chem*. **1964**, *96*, 1624-1679.
9. Haaland, D. M. *Anal. Chem.* **1988,** *60*, 1208-1217.
10. The Unscramblerâ, Software for multivariate data analysis, 1997, ver. 6, CAMO, Trondheim, Norway.
11. Zupan, J.; Gasteiger, J. Neural Networks for Chemist - An Introduction, VCH, Weinheim, 1993.
12. Kohonen, T. Self-Organizing Maps, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
13. Kurkova, V. *Neural Networks* **1992**, *5*, 501-506.
14. Zell, A.; Mamier, G.; Vogt, M. Stuttgart Neural Network Simulator, User Manual, Ver. 3.3, Univ. of Stuttgart, IPVR, 1994.
15. Zell, A.; Mamier, G.; Vogt, M. Stuttgart Neural Network Simulator, User Manual, Ver. 4.1, Univ. of Stuttgart, IPVR, 1996.

© EDP Sciences, Wiley-VCH