

## Odeur de verrat et nez électronique

S. AMPUERO, P.A. DUFÉY et G. BEE

Agroscope Liebefeld-Posieux (ALP), Station fédérale de recherches en production animale et laitière, CH-1725 Posieux

### Le nez électronique

Le principe de fonctionnement d'un nez électronique est similaire à celui du nez humain. Avec l'inhalation, les molécules volatiles qui se trouvent dans l'espace de tête de l'échantillon entrent en contact avec les cellules nerveuses au niveau de l'épithélium provoquant un signal électrique qui est transmis au cerveau. La "cross-selectivity" de capteurs (chaque capteur réagit à un groupe de volatiles, mais différents capteurs réagissent à différents groupes de volatiles) permet d'établir une "empreinte digitale" formée par l'ensemble de signaux émis par la série de capteurs en contact avec l'échantillon. La comparaison "de l'empreinte digitale" des différents échantillons permet d'établir leur ressemblance ou appartenance à différentes classes [1]. Il ne s'agit donc pas d'une méthode analytique dans le sens propre du terme, mais bien d'une méthode de comparaison qui permet soit d'observer la ressemblance entre échantillons (par ex. conformité de la qualité d'un produit dans la chaîne de production) soit de classer les échantillons en différentes classes selon un modèle pré-établi par l'analyste (par ex. identification des provenances de matières premières, degré d'altération, contamination d'un produit)

Le nez électronique est capable de réagir à tous les volatiles présents (dans les limites de détectabilité des capteurs), qu'ils soient odoriférants ou non (intéressant lorsqu'il s'agit de détecter des gaz toxiques inodores). Par contre, cet instrument est incapable d'établir le caractère agréable ou non des volatiles, ni même de dire à quoi ils sentent. Le caractère hédonique de l'olfaction est propre à l'être humain (très influencé par la culture, l'histoire et la sensibilité de chaque individu). Seul l'établissement d'un modèle avec des échantillons typiques de chaque variété (déterminés par un panel sensoriel ou avec des moyens analytiques tel que GC-MS) permet par la suite d'effectuer une classification, hédonique ou non, des échantillons inconnus (par ex. selon l'arôme du café: corsé, pénétrant, rance, douceâtre, ou selon la variété: arabica, robusta)

### L'odeur de verrat

Dans l'odeur de verrat, on trouve surtout de l'androsténone (figure 1, une phéromone coproduite avec l'hormone testostérone; elle sent l'urine, la transpiration, l'ammoniac) et du scatol (figure 2, produit lors de la dégradation de protéines, tryptophane, dans l'intestin; il sent les fèces, le naphthalène) Certaines études [2] montrent que seul ~56-66 % des pièces à forte odeur présentent

des concentrations en dessus des limites estimées de détection d'androsténone et/ou de scatol, ce qui induit à suspecter la contribution de molécules pas encore identifiées, ou probablement leur effet multiplicateur, même à faible concentration, sur l'odeur des molécules déjà connues. Ainsi, avec la quantification de l'une ou l'autre de ces molécules le risque existe de ne pas identifier toutes les pièces à forte odeur. Par contre, et d'une façon similaire au nez humain, le nez électronique en détectant l'ensemble de volatiles responsables de l'odeur est potentiellement capable d'effectuer une classification complète.

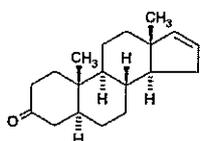


Figure 1 Androsténone



Figure 2 Scatol

### La classification modèle

La quantification par HPLC d'androsténone, scatol et indole dans de la graisse dorsale a été effectuée sur un ensemble de 28 échantillons dont 3 castrés et 25 verrats trouvés dans le commerce. Une confirmation par analyse sensorielle sur de la viande grillée est toutefois nécessaire afin de confirmer ce modèle.

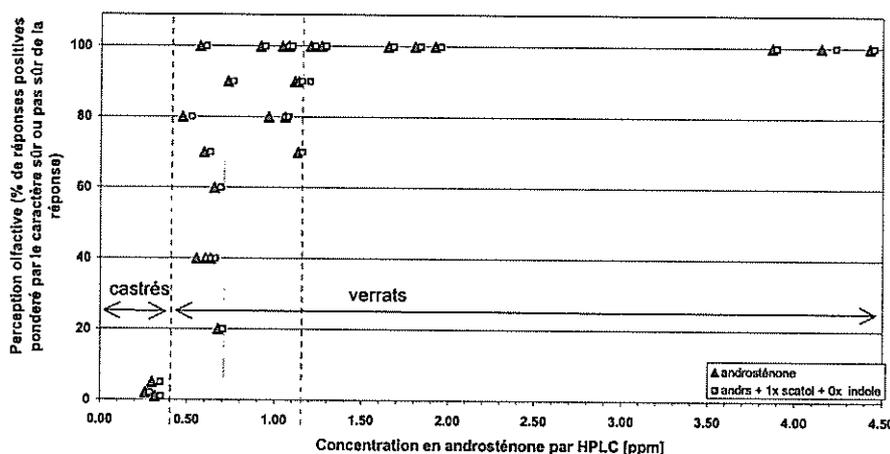


Figure 3 Corrélation entre la perception olfactive et le contenu en androsténone d'échantillons de graisse dorsale. La perception olfactive a été déterminée par un panel de 8 juges entraînés et sensibles à 0.3 ppm d'androsténone avec une fiabilité de 80 %. Le contenu en androsténone a été déterminé par HPLC.

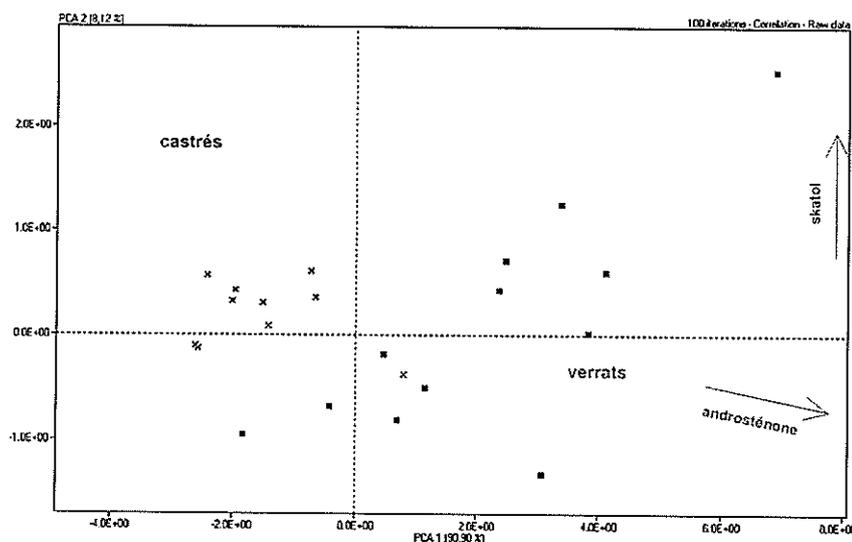
L'analyse olfactive des échantillons de graisse a été effectuée par un panel de juges à ALP, Posieux. Sur le groupe initial de 29 personnes 45 % présentaient une anosmie à l'androsténone et seulement 8 étaient fiables à 80 % pour détecter une concentration d'au moins 0.3 ppm d'androsténone. Le panel

choisi pour le test était donc composé de ces 8 juges suffisamment sensibles et entraînés spécialement pour cette analyse.

Alors que tous les échantillons de verrats ont été identifiés significativement selon la méthode du R-index avec un intervalle de confiance de 95 %, l'observation des résultats montre qu'à partir de 1.15 ppm d'androsténone tous les échantillons sont positivement identifiés par l'ensemble des juges (figure 3). Par contre, entre 0.4 et 0.7 ppm d'androsténone on observe une grande variabilité dans les réponses probablement due à la sensibilité différente de chaque juge. Les 3 échantillons de castrés qui selon l'analyse HPLC contiennent entre 0.2 et 0.3 ppm d'androsténone sont significativement négatifs par rapport à l'odeur de verrat selon R-index, mais l'observation de la figure 3 montre que certains juges n'étaient pas sûrs de leur jugement.

### L'analyse par nez électronique

L'instrument utilisé (SMart Nose 151 de LDZ à Marin-Epagnier) a comme détecteur un spectromètre de masse quadripôle (QMS 422 de Inficon AG, Liechtenstein) équipé d'un échantillonneur automatique (Combi PAL autosampler de CTC Analytics, Suisse). Le signal correspondant à chaque masse ionique est en fait la somme de tous les fragments possibles (avec cette masse ionique) des différentes molécules présentes.



**Figure 4** Classification par PCA en castrés et verrats avec une SMart Nose. Les échantillons de graisse ont été conditionnés pendant 1 h à 90°C. Les molécules présentes dans l'espace de tête ont été extraites pendant 30 min avec une fibre SPME en divinylbenzène/carboxen/polydiméthylsiloxane. La fibre a été alors placée dans l'injecteur à 200 °C pour désorption des volatiles. ~7 min d'acquisition de données ont permis de balayer le spectre de 10 à 300 amu par 3 fois, avec 0.5 amu/sec.

Comme les molécules incriminées dans l'odeur de verrat sont peu volatiles (scatol) voir même pas volatiles (androsténone) leur pression de vapeur et, donc, leur concentration dans l'espace de tête est

trop faible, en dessous même de la limite de détection de l'appareil. Dans le cas présent, un système de préconcentration a été étudié, au moyen d'une fibre SPME (solid phase micro-extraction). En adsorbant les volatiles présents dans l'espace de tête cette fibre provoque une nouvelle volatilisation des molécules de la matrice (afin de rétablir l'équilibre déterminé par le coefficient de partage matrice/air). Ceci a pour effet de concentrer les molécules en phase gazeuse à la surface de la fibre et ainsi faciliter leur détection.

La PCA (principal component analysis) obtenue montre que les échantillons analysés forment deux groupes distincts: castrés et verrats. Cette analyse permet une classification 99 % correcte des échantillons de graisse. De plus, des tendances semblent se dessiner en fonction du contenu en scatol ou en androsténone.

### **Conclusion et perspectives**

Ces résultats sont à confirmer avec un nombre beaucoup plus important d'échantillons afin de tenir compte de la variabilité inhérente aux produits naturels et ainsi d'éviter toute influence non liée à l'odeur de verrot dans la classification.

Plusieurs options peuvent être explorées afin d'améliorer la sensibilité de l'instrument telles que la préconcentration ciblée, la pyrolyse. De plus, il peut s'avérer intéressant de procéder à l'étude analytique des échantillons présentant de faibles taux d'androsténone et/ou scatol et néanmoins étant identifiés comme 100% positifs par l'analyse olfactive. Finalement, la confirmation de la classification olfactive (et analytique) des échantillons de graisse par un test d'acceptabilité de la viande grillée (test direct) est nécessaire.

Le développement d'une méthode instrumentale adaptée à l'identification de carcasses avec odeur de verrot montre des résultats prometteurs. Une telle méthode permettrait l'engraissement de jeunes verrats tout en préservant la qualité sensorielle de la viande de porc proposé dans le marché et ainsi satisferait la demande de plus en plus pressante de consommateurs suisses et européens de supprimer la castration sans anesthésie des porcelets mâles.

### **Remerciements**

Ce travail est soutenu par l'office vétérinaire fédérale (BVET), COOP, Schweizerischer Tierschutz et Zürcher Tierschutz.

### **Bibliographie**

AMPUERO, S. and BOSSET, J.O. (2003): The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sensors and Actuators B* **94**: 1-12

ANNOR FREMPONG, I.E. et al. (1997) The problem of taint in pork-III. Odour profile of pork fat and the interrelationships between androstenone, skatole and indole concentrations. *Meat Science* **47** No.1/2: 63-76