

Mise en place de nouvelles méthodes de caractérisation des atmosphères de porcherie

Frédéric BEGNAUD (1), Christophe PÉRÈS (1), Clémentine MURAT (1), Jacques LEBOST (2), Jean-Louis BERDAGUÉ (1)

(1) SRV / Flaveur, INRA de Theix, 63122 Saint-Genès-Champanelle

(2) INRA de Rennes, UMRVP, 35590 Saint-Gilles

Mise en place de nouvelles méthodes de caractérisation des atmosphères de porcherie

Deux procédures de caractérisation des atmosphères de porcherie sont présentées. La première permet une analyse sensorielle délocalisée. Elle consiste à piéger les composés volatils des bâtiments d'élevage dans une phase lipidique dont les caractéristiques odorantes sont ensuite analysées en laboratoire. La seconde permet d'obtenir des signatures instrumentales des atmosphères. Les composés volatils sont concentrés par Micro Extraction en Phase Solide (SPME), puis analysés directement par Spectrométrie de Masse sans étape chromatographique préalable (SPME-MS). Les informations apportées par les deux méthodes d'analyse se sont avérées riches et cohérentes avec les 42 situations d'élevage analysées. Par ailleurs, les signatures SPME-MS ont permis une estimation performante de l'odeur des phases lipidiques ; ce qui indique que la SPME-MS est une piste à explorer pour l'estimation instrumentale du degré de nuisance olfactive à l'intérieur des bâtiments d'élevage.

New methods to characterise atmospheres in piggeries

Two procedures to characterise atmospheres in piggeries are presented. The first one allows de-localised sensorial analysis. It involves trapping volatiles from pig shed emissions in a lipid phase, followed by laboratory analysis of their odour characteristics. The second procedure provides instrumental odour signatures of atmospheres. The volatile compounds are concentrated by solid phase micro-extraction (SPME), and analysed directly by mass spectrometry without a chromatographic step (SPME-MS). The information supplied by the two analysis methods proved rich and consistent for the 42 piggeries analysed. In addition, the odour signatures allowed a good estimation of the key dimensions of the odour of the lipid phases. This result indicates that SPME-MS is a promising instrumental method to estimate degree of odour nuisance in livestock buildings.

INTRODUCTION

L'élevage intensif des porcs a un impact environnemental reconnu. Les nuisances engendrées s'exercent aussi bien sur les sols et les eaux que sur l'air (WILLIAMS, 1995). Ainsi les émissions malodorantes sont particulièrement dérangeantes près des zones résidentielles et peuvent porter atteinte à la santé des personnes exposées (SCHIFFMAN, 1998). La caractérisation des effluents volatils est aujourd'hui un enjeu important pour le développement des filières d'élevage. Deux approches sont envisageables : l'approche sensorielle et l'approche instrumentale.

L'utilisation directe d'une approche sensorielle se heurte à de nombreuses limitations techniques et financières (déplacement d'un jury, dépendance vis-à-vis des conditions climatiques, saturation rapide des juges dans une atmosphère trop fortement odorante) (ZAHN et al., 1997). De même, la mesure normalisée du seuil de dilution olfactif à partir du prélèvement d'une fraction de l'atmosphère étudiée dans une baudruche (normes AFNOR NF X 43-10, NF X 43-103 et NF X 43-104) présente de nombreuses limitations. En effet, cette approche néglige la dimension qualitative des odeurs et génère des artefacts analytiques liés à la condensation de l'eau et à l'adsorption des composés organiques volatils (COV) sur les parois des sacs de prélèvements.

A ce jour, l'approche instrumentale s'est limitée à la mise en œuvre de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à des fins d'identification des COV (ZAHN et al., 1997 ; SPOELSTRA, 1980 ; O'NEIL et PHILIPS, 1992 ; YASUHARA et FUWA, 1980 ; YASUHARA et al., 1984). Cette technique est lourde à appliquer et ne permet pas un contrôle de routine des atmosphères. Dans ce contexte, la Micro Extraction en Phase Solide (SPME) est une technique récente, simple et rapide de piégeage des COV qui a déjà été appliquée dans l'environnement (PAWLISZYN, 1999). Son couplage à la Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse (SPME-CPG-SM) permet d'obtenir une information détaillée sur la fraction volatile des matrices ou des atmosphères (HILL et SMITH, 2000 ; LEE et al., 1999 ; ABALOS et al., 2000). Couplée directement à la Spectrométrie de Masse, donc sans séparation chromatographique préalable, la SPME-MS permet d'obtenir rapidement des spectres de masse caractéristiques de la composition globale des COV (PERES et al., 2000 ; PERES et al., 2001 ; BEGNAUD et al., 2003 ; MARSILI, 1999 ; MARSILI, 2000).

L'objectif de ce travail est de mettre en place deux procédures de caractérisation des atmosphères de porcherie simples et efficaces. La première consiste à piéger les composés volatils des bâtiments d'élevage dans une phase lipidique dont les caractéristiques odorantes sont ensuite analysées en laboratoire. Elle permet ainsi une analyse sensorielle délocalisée. La seconde consiste à obtenir rapidement des signatures instrumentales des atmosphères de porcherie par SPME-MS. Une mise en relation des résultats analytiques obtenus par ces deux procédures de caractérisation des atmosphères a ensuite été tentée.

1. MATÉRIEL ET MÉTHODES

1.1. Sélection des porcheries et conditions d'échantillonnage

42 porcheries réparties sur la façade nord-ouest de la France ont été sélectionnées de façon à être représentative de la large diversité des situations d'élevage existantes. Cette diversité s'exprimait à travers les facteurs de variation de l'«état physiologique des animaux» (truies allaitantes, porcelets en post-sevrage ou porcs en engraissement) et le «type de sol» des bâtiments (caillebotis ou litière). La répartition des élevages selon ces critères est présentée dans le tableau 1. La campagne de prélèvements a duré 8 semaines réparties entre mars et avril 2002. Tous les prélèvements ont été effectués par le même expérimentateur qui a également procédé à une enquête de terrain sur les caractéristiques de chaque installation : état de propreté des bâtiments, gestion du lisier, mode de ventilation, estimation de l'intensité odorante sur une échelle de 1 (très faible) à 10 (très odorant). Pour chaque porcherie, les prélèvements destinés aux analyses sensorielles et aux analyses instrumentales ont été réalisés simultanément à l'intérieur du bâtiment à 1 mètre du sol et à l'écart des zones de turbulence (portes, aérations, ventilations...).

1.2. Analyses sensorielles

1.2.1. Préparation des absorbants - Absorption des composés volatils

L'absorbant était constitué de 25 g de phase lipidique (saindoux désodorisé, SARL R.Bahier, Sceaux sur Huisne, France) coulés dans une boîte de Pétri en verre (diamètre 8 cm). Cette graisse désodorisée présente les avantages d'avoir une odeur très faible et d'être suffisamment visqueuse à température ambiante pour ne pas provoquer de coulures. Elle est par ailleurs un puissant absorbant des odeurs et ne rancit pas de façon perceptible lors des analyses. Pour chaque situation d'élevage, des boîtes en nombre suffisant pour réaliser ultérieurement les analyses sensorielles ont été exposées pendant 120 min. Ces boîtes étaient ensuite hermétiquement fermées, congelées à -20°C et acheminées au laboratoire pour analyse dans les 3 jours.

1.2.2. Épreuves sensorielles de flairage

Le jury était constitué de 10 juges (7 hommes et 3 femmes âgés de 25 à 55 ans). Préalablement aux épreuves, les juges ont réalisé une séance de flairage de phases lipidiques exposées dans 7 sites représentatifs de la diversité olfactive des atmosphères d'élevage. À l'issue de cette séance, une discussion ouverte a permis d'écarter les termes non consensuels ou redondants, et 9 descripteurs sensoriels ont été conservés : «Porcherie», «Fécal», «Urine», «Chou-Gaz», «Couenne», «Gras-Rance», «Fumier-Etable», «Paille» et «Champignon». Le descripteur «Intensité globale» a été ajouté à cette liste. Les analyses olfactives des phases lipidiques des 42 sites d'élevage étaient de type profil. 8 séances de flairage ont été organisées. Lors de chaque séance, 5 ou 6 boîtes de Pétri fermées (réchauffées à tempé-

rature ambiante) correspondant à des situations d'élevage olfactivement bien distinctes ont été présentées de façon simultanée et anonyme aux juges. Les juges pouvaient sentir plusieurs fois les phases lipidiques avant de noter le niveau de chaque descripteur sur une échelle structurée variant de 1 (très faible) à 10 (très fort). Les séances duraient de 10 à 15 minutes selon les juges.

1.3. Analyses instrumentales

Micro-extraction en phase solide des COV

Lors de chaque prélèvement, 3 fibres SPME de type Carboxen-Polydimethylsiloxane (C-PDMS) de 75 µm d'épaisseur (réf 57344-U, Supelco, Saint Quentin Fallavier, France) ont été simultanément exposées pendant 120 minutes à l'intérieur du bâtiment. Après exposition, les fibres étaient isolées de l'atmosphère en piquant l'extrémité métallique de leur seringue dans un septum (ref 5181-3383, Agilent Technologies). Les fibres ont ensuite été acheminées au laboratoire à température ambiante et analysées sous 3 jours. Au total, 126 prélèvements ont été réalisés (3 fibres par site x 42 bâtiments d'élevage).

1.4. Analyses SPME-MS

Les conditions exactes d'analyse ont déjà été décrites (BEGNAUD et al., 2003). Le spectre de masse moyen issu des ionisations et fragmentations simultanées de l'ensemble des molécules injectées a été considéré comme la signature instrumentale des atmosphères analysées (figure 4b).

1.5. Pré-traitements et analyses statistiques

Tous les calculs statistiques ont été effectués avec le logiciel STATISTICA (2002).

1.5.1. Données sensorielles

Pour décrire la variabilité des 9 descripteurs olfactifs, la médiane, les interquartiles, le minimum et le maximum des notes des 10 juges ont été calculés pour les 42 situations d'élevage considérées. Une typologie des élevages a été effectuée par Classification Hiérarchique Ascendante (CHA) sur métrique euclidienne avec agrégation des individus selon la méthode de WARD (1963). La distance d'agrégation a été exprimée en pourcentage de la plus grande distance inter-classe observée. Une étude détaillée des caractéristiques olfactives des différentes situations d'élevage a été réalisée par Analyse en Composantes Principales (ACP). Afin de conserver les informations liées aux intensités des descripteurs, l'ACP a été calculée à partir de la matrice de variance-covariance.

1.5.2. Données instrumentales

Parmi les 218 fragments de masse constituant les spectres, ceux dont la masse était inférieure à 45 unités de masse atomique (u.m.a.), d'origines multiples ou peu caractéristiques (air ambiant, gaz vecteur) ainsi que ceux dont l'abondance n'émergeait pas du bruit instrumental (estimé à 10^5

unités arbitraires d'abondance selon la méthode de BEGNAUD et BERDAGUÉ 2001) ont été éliminés. Finalement, les spectres épurés ne contenaient plus que 104 fragments de masse. Ces spectres ont été normalisés avant d'effectuer toute analyse statistique (PERES et al. 2001). Un filtrage médian a ensuite été appliqué sur les trois répétitions de chaque situation d'élevage afin de stabiliser la variance des mesures (FEINBERG et DUCAUZE, 1984). Une représentation synthétique des données a été obtenue par ACP des données spectrales médianes (matrice des corrélations).

1.5.3. Estimation des caractéristiques sensorielles à partir des données instrumentales

Elle a été faite par régression linéaire multivariée pas à pas ascendante ($p < 0,05$) des fragments de masse.

2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1. Analyse olfactive des phases lipidiques

La méthode de piégeage des effluves sur phase lipidique s'est avérée très simple à mettre en œuvre puisqu'il suffisait d'ouvrir la boîte de Pétri et de la positionner à un emplacement déterminé pour piéger les odeurs. Après piégeage, l'odeur de la phase était qualitativement très proche de celle des porcheries mais toujours moins intense. Des pré-essais ont montré que le flairage de phases lipidiques exposées dans des atmosphères « très odorantes », « moyennement odorantes » et « peu odorantes », permettait de distinguer et de classer facilement ces différentes situations. Toutes ces observations ont été considérées comme des éléments positifs vis à vis du choix du support absorbant. Un des avantages du flairage sur phase lipidique, en plus de la délocalisation des mesures, est de restituer des odeurs moins intenses que celles perçues directement dans l'atmosphère des porcheries et qui satureront fréquemment l'odorat.

Les résultats des flairages des phases lipidiques exposées dans les 42 sites d'élevage ont confirmé que la méthode est sensible. En effet, l'odeur des phases lipidiques était très différente selon les atmosphères. Les descripteurs les plus variables (figure 1) étaient : « Intensité globale » (max. = 6,9, min = 1,2), « Porcherie » (max. = 5,2, min = 0,1) et « Fécal » (max. = 5,2, min = 0). Les autres descripteurs avaient une

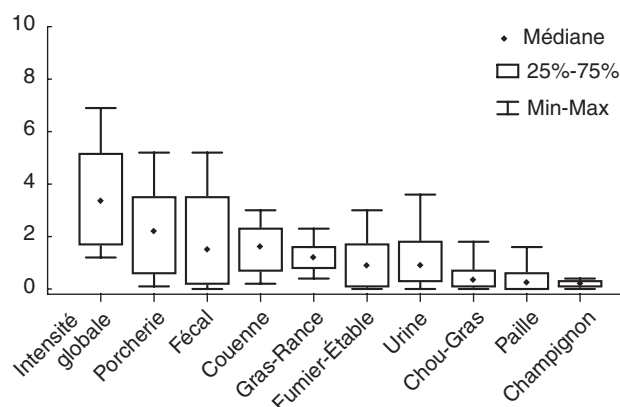


Figure 1 - Médiane, interquartiles, minimum et maximum des descripteurs sensoriels

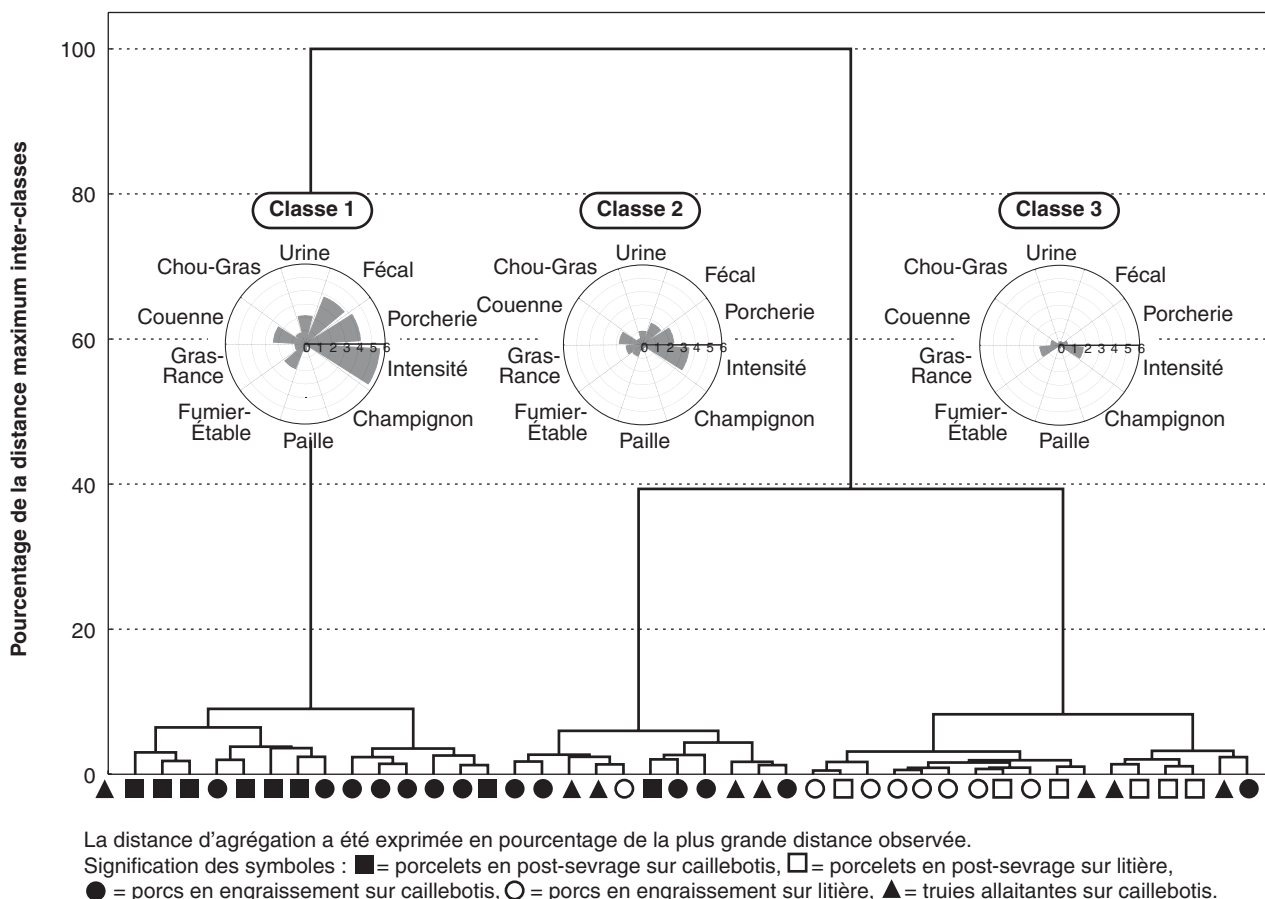


Figure 2 - Arbre de classification des élevages en fonction des données de flairage et profils sensoriels associés aux trois classes mises en évidence.

variance beaucoup plus réduite. La classification hiérarchique ascendante des 42 flairages a mis en évidence l'existence de trois classes de perceptions olfactives (figure 2). Les caractéristiques sensorielles de chaque classe ainsi définie ont été représentées sous forme de diagramme polaire nommé «profil sensoriel» (figure 2). Ces profils correspondaient aux profils moyens calculés à partir des élevages de chaque classe. La typologie montre que la classe 1 se distingue nettement des classes 2 et 3. La classe 1 regroupe les phases lipidiques les plus odorantes exposées dans les 14 élevages sur caillebotis, également les plus odorants sur le terrain (tableau 1). A l'opposé, les 17 phases lipidiques regroupées dans la classe 3, exposées aux atmosphères d'élevage sur litière de paille ou sur de sciure de bois peu odorantes, avaient les odeurs les moins intenses. La classe 2 regroupait les phases lipidiques moyennement odorantes. Cette dernière classe correspond aux 11 situations d'élevage, principalement sur caillebotis, mais dont l'odeur sur site était sensiblement moins intense que pour les sites de la classe 1.

L'étude des situations d'élevage (plan principal de l'Analyse en Composantes Principales, figure 3a) montre que le flairage sur phase lipidique permet de séparer les élevages en fonction de la nature du sol sur lequel reposent les animaux. Ainsi, de gauche à droite, l'axe 1 différencie clairement la majorité des élevages sur caillebotis (odeurs intenses sur site) des élevages sur litière (odeurs faibles sur site). Cependant, aucune distinction n'a pu être mise en évidence ni entre caillebotis intégral béton et caillebotis partiel, ni entre litière de paille et litière de sciure de bois. Les salles de maternités, moyennement odorantes, sont ici proches des élevages sur litière. L'enquête menée sur le terrain a permis d'expliquer la position de plusieurs situations d'élevage mal classées dans la description schématisée qui vient d'être faite et de confirmer par la même occasion les performances des flairages délocalisés. Ainsi, 4 élevages sur caillebotis ont été attribués à la classe 3, correspondant aux élevages sur litière (figure 3a). Il s'agissait en fait de trois salles de maternité particulièrement propres et d'une salle d'engraissement avec une

Tableau 1 - Répartitions des prélèvements en fonction des facteurs de variation «état physiologique des animaux» et «type de sol»

	PS-C ■	E-C ●	M-C ▲	PS-L □	E-L ○
Effectifs	8	13	7	6	8
Intensité odorante relevée sur le terrain par l'expérimentateur lors des prélèvements	6,8 ± 0,8	7,2 ± 1,2	5,4 ± 0,8	3,2 ± 0,8	4,6 ± 1,6

Les différents niveaux de ces facteurs ont été symbolisés par : Etat physiologique des animaux : E = porcs en engraissement, PS = porcelets en post-sevrage, M = truies allaitantes. Type de sol : C = caillebotis intégral béton ou caillebotis partiel, L = paille ou sciure de bois.

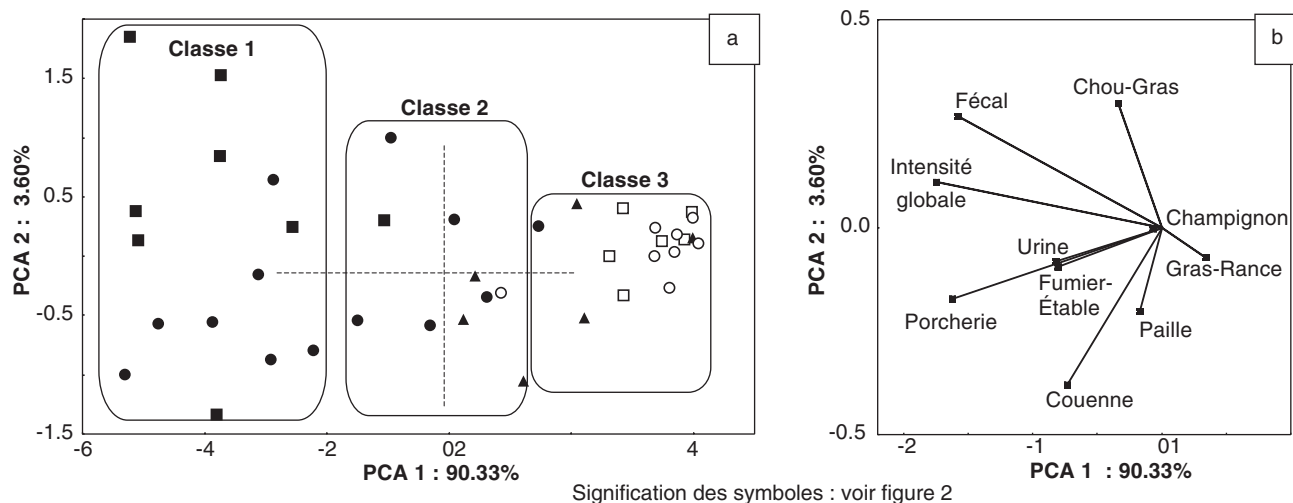


Figure 3 - Plan principal de l'analyse en composantes principales réalisée sur les données de flairage ((a) espace des individus) ((b) espace des variables). Les 3 classes mises en évidence sur l'arbre de classification se retrouvent dans ce plan.

très faible quantité de lisier dans ses fosses lors de l'échantillonnage présentant toutes sur site une odeur globale très réduite. De même, l'élevage sur litière situé dans la zone des élevages sur caillebotis (classe 2, figure 3a) possédait un paillage de qualité médiocre et odorant. L'espace des variables (figure 3b) informe sur les dimensions aromatiques perçues lors du flairage des phases lipidiques. Trois descripteurs importants émergent : «Intensité globale», «Fécal» et «Porcherie». Les autres descripteurs ont une norme vectorielle plus réduite, attribuable à des notations peu élevées. Les descripteurs «Fumier/Etable» et «Urine» sont par ailleurs colinéaires au descripteur «Porcherie» et n'apportent pas réellement d'information supplémentaire. La mauvaise représentation des descripteurs «Champignon», «Paille», «Chou/Gaz» et «Gras/Rance» est liée à leurs faibles notes et à leurs variances réduites (figure 1). Une partie de l'intensité du descripteur «Gras/Rance» correspond en fait à l'odeur de base de la phase lipidique (perceptible à une intensité de 1 environ) et qui, après exposition dans un site odorant, est masquée par les composés volatils qui imprègnent la phase. La variance élevée du plan principal de l'ACP (93,9 % dont plus de 90 % pour l'axe 1) reflète, en définitive, l'aspect unidimensionnel des perceptions sensorielles qui se résument à une «intensité globale» décrite par les termes «porcherie» et «fécal».

2.2. Analyses par SPME-MS

Le couplage direct de la SPME à la spectrométrie de masse a permis d'obtenir rapidement (5 min. dans notre cas) des signatures spectrales caractéristiques de la composition globale des COV. L'information contenue dans ces signatures résulte de la fragmentation simultanée des COV en mélange dans la source du spectromètre de masse. Un exemple de profil de désorption de SPME-MS ainsi que la signature spectrale correspondante sont présentés en figure 4. Le choix d'une fibre SPME Carboxen-Polydiméthylsiloxane (C-PDMS) a été effectué à partir des résultats de l'étude de BEGNAUD et al. (2003) qui ont montré son potentiel pour caractériser les atmosphères de sites d'élevage. Ce type de fibre avait permis d'extraire plus de 100 composés des effluves de lisier de porc, dont certains directement impliqués dans les nui-

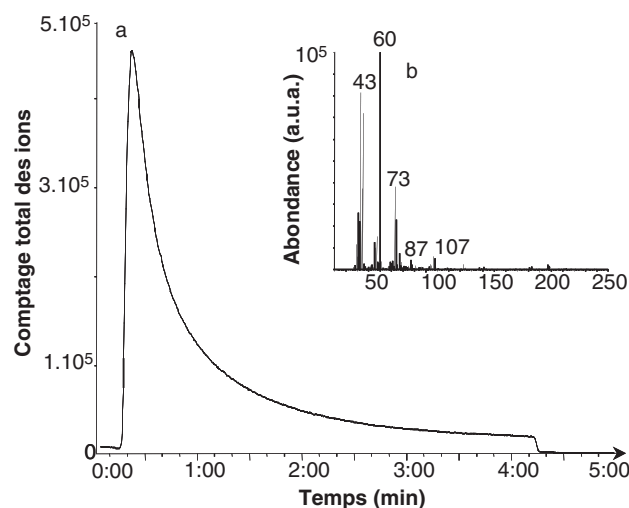
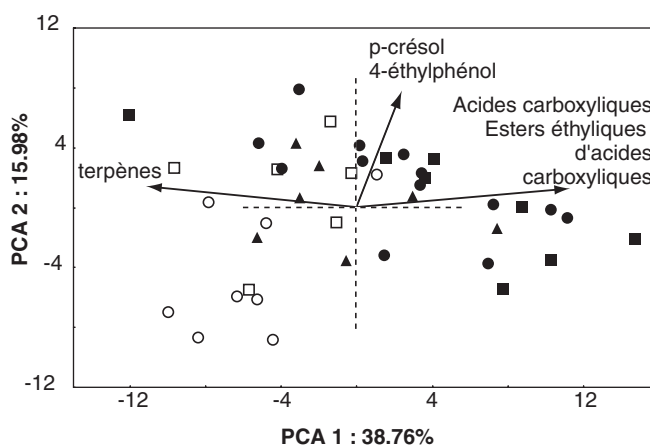


Figure 4 - Profil de désorption SPME-MS d'une salle d'engraissement sur caillebotis intégral béton ; (a) l'extraction a été réalisée en exposant 120 min une fibre C-PDMS à l'intérieur de la salle d'élevage ; (b) spectre moyen 0-5 min



Signification des symboles : voir figure 2

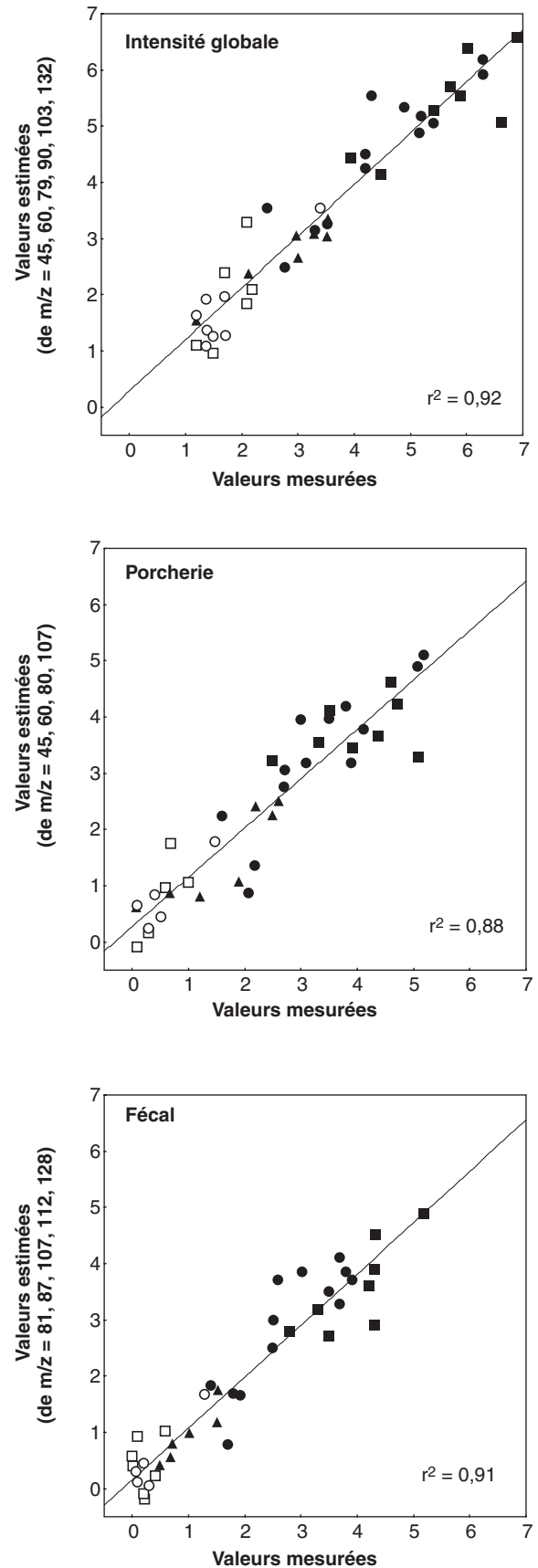
Figure 5 - Plan principal de l'analyse en composantes principales réalisée sur les données de SPME-MS. Par souci de simplification, seuls les vecteurs des ions associés à des composés odorants ont été représentés

sances olfactives : acides gras volatils à chaînes aliphatiques ou ramifiées, hétérocycles azotés (dérivés du pyrrole, indole et scatole), thiols et mercaptans.

L'analyse en composantes principales des données de SPME-MS (figure 5) montre que le plan principal ne condense que 55 % de la variance des données. Il faut considérer 9 axes canoniques pour en condenser 90 %. Cela signifie que l'information disponible dans les empreintes est relativement peu redondante, ce qui est une caractéristique intéressante des spectres SPME-MS. L'observation du plan principal (scores) permet de distinguer clairement les situations d'engraissement et de post-sevrage sur litière des situations de post-sevrage sur caillebotis. L'étude des fragments de masse (loadings) spécifiques de composés impliqués dans les nuisances indique que les situations de post-sevrage sur caillebotis sont associées à de fortes proportions d'ions spécifiques des acides carboxyliques ($m/z = 60, 73$ et 87 : acide acétique, butanoïque, isovalérique et valérique) et des esters éthyliques correspondant ($m/z = 87, 88$). Les situations d'engraissement sur litière se sont caractérisées par les spectres ayant les plus faibles proportions d'ions spécifiques du p-crésol et de l'éthyl-phénol ($m/z = 107$ et 108) et des acides carboxyliques, et les plus fortes proportions d'ions caractéristiques des composés terpéniques ($m/z = 93, 121, 136$).

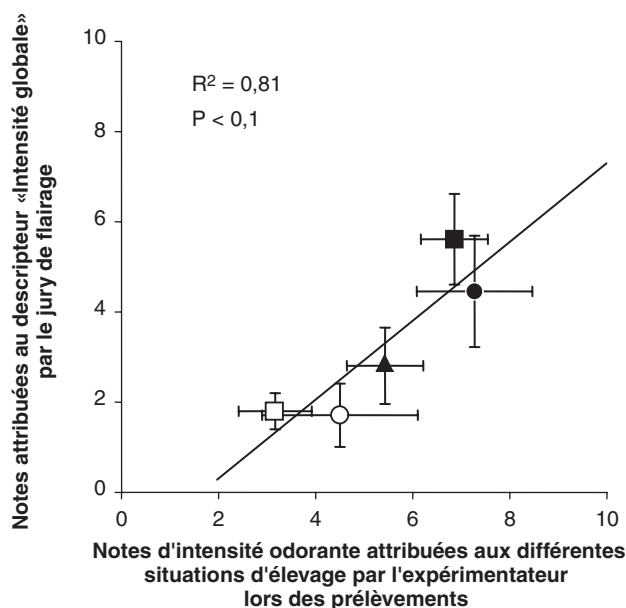
2.3. Estimation des caractéristiques sensorielles à partir des données instrumentales

Seuls les descripteurs sensoriels les mieux perçus par les juges ont été régressés. Il s'agissait des descripteurs «Intensité globale», «Porcherie» et «Fécal» qui étaient à la fois notés intensément et présentaient une variance élevée. Le caractère non consensuel des autres descripteurs et leur manque d'amplitude dans les notations rendaient non pertinent leur estimation. Pour ces trois descripteurs, les coefficients de détermination des modèles (r^2) étaient compris entre 0,88 et 0,92 ($n = 42$; $p < 0,0001$) pour un nombre de variables indépendantes (ou fragments de masse) compris entre 4 et 6 (figure 6). Grâce aux analyses séparatives de la composition des atmosphères précédemment réalisée par BEGNAUD et al. (2003), il a été possible de remonter aux principaux composés responsables de l'apparition des fragments sélectionnés. Il s'agit de composés connus pour leur contribution dans l'odeur des porcheries (O'NEIL et PHILLIPS, 1992) : composés soufrés (diméthylsulfide, diméthyldisulfide, diméthyltrisulfide et diméthyltétrasilulfide, à l'origine des ions 45, 79, 80, 81 et 128), d'acides gras volatils (acide acétique, butanoïque, isovalérique et valérique associés aux ions 45, 60 et 87), d'indoles (indole et scatole, associés aux ions 87, 90 et 128), de composés aromatiques (p-crésol, 4-éthylphénol) pour les ions 60, 79, 80, 81, 87 et 90) et de composés furaniques (notamment le 2-méthylfurane avec l'ion 81). Les résultats d'estimation des caractéristiques sensorielles à partir des données instrumentales sont à la fois hautement significatifs et cohérents avec les connaissances actuelles sur les origines moléculaires des nuisances olfactives. Il semble en conséquence très encourageant de continuer les recherches pour estimer l'intensité des odeurs par SPME-MS. Compte tenu des liens étroits observés entre les données de flairage et les impressions olfactives notées sur le



Signification des symboles : voir figure 2

Figure 6 - Corrélations entre les notes estimées à partir des données instrumentales de SPME-MS et les notes moyennes attribuées par le jury de flairage pour les trois descripteurs sélectionnés



Chaque point correspond aux moyennes et écarts-types des notes relatives aux 5 situations d'élevage : voir figure 2

Figure 7 - Corrélations entre les notes d'Intensité odorante attribuées par l'expérimentateur lors des prélèvements sur site et le descripteur «Intensité globale» perçu lors du flairage des phases lipidiques

terrain par l'expérimentateur (figure 7), il serait également très intéressant de tenter une mise en relation directe des perceptions olfactives sur site (en utilisant un jury d'analyses sensorielles) avec des données acquises par SPME-MS. L'objectif étant à terme d'élaborer des modèles d'estimation instrumentale des nuisances olfactives dans tout site d'élevage ou industriel.

CONCLUSION

Deux méthodes de caractérisation des atmosphères de porcherie ont été mises en place.

La première est une méthode de collecte des effluves sur site d'élevage par piégeage des composés volatils dans une phase lipidique. Elle permet la délocalisation des analyses sensorielles. L'application de cette méthode simple et peu coûteuse à l'analyse d'atmosphères de porcherie a permis de regrouper les élevages en fonction de l'intensité globale de l'odeur émise. La seconde utilise la SPME-MS, qui permet d'obtenir une empreinte spectrale caractéristique de l'atmosphère échantillonnée en quelques minutes. De la même manière que dans le cas de l'analyse sensorielle, les signatures spectrales ont permis de regrouper les élevages en fonction de l'intensité de l'odeur émise.

L'exploitation des données issues de ces deux méthodes a montré que l'intensité odorante était fortement liée au type de sol employé. Ainsi, les élevages sur litière se sont avérés moins générateurs d'odeur que les élevages sur caillebotis. Enfin, l'information contenue dans les signatures spectrales est apparue suffisante pour estimer instrumentalement le niveau des 3 descripteurs majeurs de l'atmosphère de porcherie.

REMERCIEMENT

Cette étude a été financée dans le cadre du GIS Porcherie Verte. Nous tenons à remercier tout particulièrement l'Institut Technique du Porc du Rheu pour sa précieuse aide lors de l'élaboration du plan d'expérimentation, ainsi que l'ensemble des éleveurs impliqués dans cette étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABALOS M., BAYONA J.M., PAWLISZYN J., 2000. J. Chromatogr. A, 873, 107-115.
- BEGNAUD F., BERDAGUÉ J.L., 2001. Sensors and Actuators B, 4125, 1-8.
- BEGNAUD F., PERES C., BERDAGUÉ J.L., 2003. Int. J. Environ. Anal. Chem., soumis.
- FEINBERG M., DUCAUZE C., 1984. Analysis, 12, 26-31.
- HILL P.G., SMITH R.M., 2000. J. Chromatogr. A, 872, 203-213.
- LEE X.P., KUMAZAWA T., KONDO K., SATO K., SUZUKI O., 1999. J. Chromatogr. B, 734, 155-162.
- MARSILI R.T., 1999. J. Agric. Food Chem., 47, 648-654.
- MARSILI R.T., 2000. J. Agric. Food Chem., 48, 3470-3475.
- O'NEILL O.H., PHILLIPS V.R., 1992. J. Agric. Eng. Res., 53, 23-50.
- PAWLISZYN J., 1999. Application of Solid Phase Microextraction. (Royal Society of Chemistry).
- PÉRÈS C., VIALON C., BERDAGUÉ J.L., 2000. In 15th International Mass Spectrometry Conference, Barcelona, Spain.
- PÉRÈS C., VIALON C., BERDAGUÉ J.L., 2001. Anal. Chem., 73, 1030-1036.
- SCHIFFMAN S.S., 1998. J. Anim. Sci., 76, 1343-1355.
- SPOELSTRA S.F., 1980. Agric. Environ., 5, 241-260.
- STATISTICA, 2002. A comprehensive system for statistics, graphics and application development (Statsoft, Maisons-Alfort).
- WARD J.H., 1963. American statistical association, 58.
- WILLIAMS P.E.V., 1995. Anim. Feed Sci. Technol., 53, 135-144.
- YASUHARA A., FUWA K., 1980. Agric. Biol. Chem., 44, 2379-2385.
- YASUHARA A., FUWA K., JIMBU M., 1984. Agric. Biol. Chem., 48, 3001-3010.
- ZAHN J.A., HATFIELD J.L., DO Y.S., DISPIRITO A.A., LAIRD D.A., PFEIFFER R.L., 1997. J. Environ. Qual., 26, 1687-1696.

