



**Laboratoire Central
de Surveillance de la Qualité de l'Air**



**THEME : Mesure des polluants non réglementés -
ETUDE N°3/1 - 2013**

**MESURE DE L'AMMONIAC ET DES COMPOSES
SOUFRES – NUISANCES OLFACTIVES**

Programme 2013

Sabine Crunaire, Marie Verrièle
(LCSQA – Mines Douai)





PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique, supportés financièrement par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (Bureau de la Qualité de l'Air) du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (MEDDE), sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

MINES DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**Programme financé par la
Direction Générale de l'Énergie et du Climat (DGEC)**

2013

**Mesure de l'ammoniac et des composés
soufrés – Nuisances olfactives**

**Sabine CRUNAIRE
Marie VERRIELE
Kevin CLARKE
Florian DESCAMPS**

Convention : 2200784276

Programme 2013

SOMMAIRE

1	CONTEXTE DE L'ETUDE	11
2	MESURE DE L'AMMONIAC	11
3	MESURE DES COMPOSES SOUFRES	12
3.1	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	12
3.2	PERFORMANCES DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS RADIELLO® VIS-A-VIS DE LA MESURE D'H ₂ S ET DES MERCAPTANS.....	13
	<i>3.2.1 Performances des préleveurs Radiello® code 170 (imprégnés d'acétate de zinc) vis-à-vis de la mesure d'H₂S</i>	<i>13</i>
	A. Présentation des préleveurs Radiello code 170	13
	B. Mode opératoire analytique.....	14
	B.1.Préparation des réactifs	14
	B.2. Protocole analytique.....	15
	B.3. Détermination de la concentration en H ₂ S prélevée à l'aide d'un préleveur passif Radiello code 170	15
	C. Expérimentations menées en chambre d'exposition.....	16
	C.1. Présentation de la chambre d'exposition du département SAGE	16
	C.2. Exposition « haute » concentration	17
	C.3.Expositions « basse concentration ».....	19
	<i>3.2.2 Performances des préleveurs Radiello® code 145 vis-à-vis de la mesure des composés soufrés (mercaptans et sulfures)</i>	<i>22</i>
	A. Présentation des préleveurs Radiello code 145	22
	B. Etude préliminaire	22
	C. Etude sur un mélange de 6 composés soufrés	23
	C.1. Choix de la composition de la bouteille étalon	23
	C.2. Paramètres analytiques utilisés.....	24
	C.3. Détermination de l'ordre de sortie et des temps de rétention des différents composés présents dans le mélange étalon.....	24
	C.4. Essais de dopage de cartouche Radiello code 145	26
4	NUISANCES OLFACTIVES	27
4.1	DEFINITION D'UNE « NUISANCE »	27
4.2	LES DIFFERENTES APPROCHES DE LA MESURE D'ODEUR.....	28
	<i>4.2.1 L'approche sensorielle</i>	<i>28</i>
	4.2.1.1- Mesure de l'intensité d'odeur (par comparaison)	29
	4.2.1.2 Mesure de la concentration d'odeur (par olfactométrie dynamique).....	29
	4.2.1.3 Traçage d'odeur in-situ et détermination du débit d'odeur	31
	4.2.1.4 Analyse olfactive objectivée	32
	4.2.1.4 Les réseaux de riverains volontaires	33
	<i>4.2.3 L'approche « senso-instrumentale</i>	<i>33</i>
	<i>4.2.4 L'approche physico-chimique</i>	<i>34</i>
	CONFRONTATIONS DES DIFFERENTES APPROCHES	34
	<i>4.2.1 L'approche par modélisation</i>	<i>35</i>
	ANNEXE A : THEORIES POSSIBLES POUR LE CHEMIN REACTIONNEL FORMANT LE BLEU DE METHYLENE PAR REACTION ENTRE H₂S ET LES IONS DMPD	39
	ANNEXE B : DETAILS DU MECANISME REACTIONNEL PROPOSE PAR LAWRENCE ET AL (CF. ANNEXE A)	40

Résumé

Mesure de l'ammoniac et des composés soufrés – Nuisances olfactives

**Sabine CRUNAIRE, Marie VERRIELE, Kevin CLARKE, Florian DESCAMPS
LCSQA-MD**

sabine.crunaire@mines-douai.fr, tél. : +33 (0)3 27 71 26 01

marie.verriele@mines-douai.fr, tél. : +33 (0)3 27 71 24 80

Le présent document a pour but de synthétiser des éléments concernant la mesure de composés tels que l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré ou encore les composés organiques volatils de type soufrés. Ces substances peuvent être nocives pour l'homme et l'environnement et peuvent également être à l'origine de nuisances olfactives pour l'homme.

Le premier volet de l'étude est un complément à l'étude menée en 2012 sur la mesure de l'ammoniac et vise plus particulièrement à identifier les besoins des AASQA en terme de surveillance de ce composé. L'inventaire réalisé a ainsi montré que les besoins étaient plutôt axés sur la surveillance de sites en proximité industrielle ou le suivi d'incident ponctuel pouvant impacter une zone large. Les instruments actuellement disponibles sur le marché et capables de répondre à ce besoin de suivi temporel fin (< à la minute) avec des seuils de détection se situant dans le domaine du ppb sont généralement basés sur des techniques laser couplées à des cavités optiques permettant d'accroître le chemin optique effectif.

Le deuxième volet de l'étude concerne plus spécifiquement la mesure des composés soufrés (H₂S, mercaptans et sulfures) par des méthodes de prélèvement passif. Les conclusions de cette étude ont montré :

- la pertinence d'utiliser les tubes Radiello code 170 (imprégné d'acétate de zinc) pour la surveillance du H₂S à haute concentration avec des durée d'échantillonnage de 7 jours ;
- l'inexistence d'interférence du SO₂ sur la mesure du H₂S par tubes Radiello code 170 ;
- l'existence d'une incertitude sur le débit d'échantillonnage donné par le fabricant pour la mesure du H₂S à faible concentration sur une durée de 7 jours ;
- la non pertinence d'utiliser les tubes Radiello code 145 (adsorption sur Carbograph 4) pour la surveillance des autres composés soufrés et notamment pour la surveillance des composés comportant une hybridation.

Le dernier volet apporte des éléments concernant la nuisance olfactive et présente les différentes méthodes qui peuvent être mises en œuvre. Dans le cadre de la surveillance des odeurs, la nature complexe des mélanges susceptibles de générer des perceptions d'odeur orientera souvent les investigations vers la mise en place d'observatoire associant la population riveraine et/ou d'études ponctuelles à l'aide de jury de nez pour assurer la surveillance dans l'environnement des nuisances olfactives. Le suivi dynamique des concentrations dans l'air ambiant est souvent utilisé en complément, notamment dans le cas de suivi en proximité de source émettant cette substance.

1 CONTEXTE DE L'ETUDE

Dans le cadre de la révision de la Directive relative aux plafonds nationaux d'émissions des polluants acidifiants, eutrophisants et précurseurs de l'ozone troposphérique, il est important d'anticiper les exigences réglementaires qui nécessiteront des solutions efficaces à mettre en œuvre pour la réduction des concentrations dans l'air en composés tels que l'ammoniac. C'est pour cette raison, que des discussions sont en cours au sein du comité technique CEN TC 264 concernant la qualité de l'air et qu'un groupe de travail est actuellement en charge d'élaborer un rapport technique concernant la mesure de l'ammoniac par prélèvement passif (CEN TC/264 ; WG 11). Les travaux réalisés en 2012 ont porté sur un bilan bibliographique permettant de prendre en compte les spécificités liées à la mesure de l'ammoniac et d'établir un bilan des pratiques mises en place dans les différents Etats membres de l'Union Européenne. Cette synthèse a notamment apporté des éléments sur les sources d'ammoniac en présence, un comparatif des performances des techniques de mesures existantes et une synthèse des études concernant l'ammoniac en air ambiant, réalisées en France et dans les Etats membres (niveaux rencontrés, variabilité spatiale et saisonnalité).

Par ailleurs, suite à des problématiques particulières à certains réseaux de surveillance (ex. : formation d'algues vertes en Bretagne) ou à des demandes formulées via les Plans de Protection de l'Atmosphère (PPA) par les instances régionales ou les collectivités locales, besoins en lien avec un contexte industriel fort (Secrétariat Permanent pour la Prévention des Pollutions Industrielles), certaines AASQA ont mis en place depuis plus de 10 ans des campagnes de mesures en continu ou ponctuelles visant à évaluer les niveaux de concentrations en H₂S ou plus généralement en composés soufrés (mercaptans par exemple). La détermination sélective de cette famille de composés apparaît d'un grand intérêt pour notamment évaluer les impacts tant sanitaires que sur le confort de vie des populations (pollution olfactive).

Enfin, la synthèse des PSQA 2010-2015 des AASQA concernant la thématique des nuisances olfactives a montré que plus de la moitié des réseaux de surveillance travaillait déjà ou avait prévu de travailler sur cette thématique d'ici à 2015. Le dernier bilan de ces études a été réalisé en 2006 par le LCSQA. Aux niveaux national et européen, sont recensées multiples techniques (olfactomètres, mesures de composés spécifiques, etc.) et méthodes (jury de «nez», déclarations volontaires, modélisation, etc.) pour la surveillance des odeurs.

2 MESURE DE L'AMMONIAC

Les travaux de 2013 visaient à recenser les besoins potentiels, actuels ou futurs, concernant la surveillance de l'ammoniac dans l'air ambiant au niveau national (typologie des sites d'étude, méthodologie mise en place, résultats obtenus, etc.) et à mettre en regard de ces besoins les éléments techniques et économiques nécessaires à la mise en place de ces différentes stratégies.

Ainsi, un premier inventaire réalisé au niveau des AASQA françaises a montré que les besoins en termes de surveillance de l'ammoniac étaient plutôt axés sur la surveillance de sites en proximité industrielle. L'incident survenu en janvier 2013 à l'usine Lubrizol oriente les AASQA à s'équiper en moyens métrologiques permettant de réaliser un suivi temporel fin (< à la minute) avec des seuils de détection se situant dans le domaine du ppb. Les discussions actuelles orientent donc les choix sur des techniques de mesure laser garantissant une grande spécificité de mesure avec des limites de détection très basses. Ainsi, 3 appareils potentiellement intéressants ont été identifiés pour la mesure de l'ammoniac :

- L'Ammonia Analyzer – Trace de Los Gatos Inc. : http://www.lgrinc.com/documents/LGR_TAA_Datasheet.pdf ;
- Le G2103 Analyzer de Picarro : <https://picarro.app.box.com/shared/ffey0e0mo8> ;
- Le ProCEAS Odeur NH₃ de AP2E.

Ces appareils sont, dans le principe de fonctionnement général et dans les pratiques d'utilisation, assez proches des appareils de la gamme air ambiant utilisés classiquement dans les AASQA. Il s'agit néanmoins d'appareils pour lesquels les pratiques de maintenance et d'étalonnage peuvent être un peu moins communes s'agissant d'outils de mesures optiques de haute sensibilité. L'utilisation des appareils de LGR et de Picarro pour des mesures dans des conditions similaires à celles rencontrées dans les AASQA (site fixe, station climatisée, mesures en continu, etc.) a déjà été démontrée à plusieurs reprises pour des campagnes de mesures intensives de gaz à effet de serre (CH₄, CO₂, ...) [1, 2] mais aussi pour des mesures embarquées de plus courtes durées (bateau, avion par exemple) [3]. L'appareil d'AP2E est plutôt à l'origine un appareil destiné à réaliser du contrôle de process industriel en ligne et son utilisation pour des mesures air ambiant n'a pas encore fait l'objet d'études intensives.

3 MESURE DES COMPOSES SOUFRES

3.1 Etude bibliographique

La mesure des composés soufrés est un enjeu actuel pour une meilleure surveillance de la qualité de l'air ambiant du fait des propriétés toxiques, olfactives et éventuellement corrosives de ces espèces. On distingue ici, parmi la famille des composés soufrés, l'H₂S, et les composés soufrés organiques (CSO) tels que les mercaptans, sulfures ou disulfures. Si l'enjeu sanitaire est moindre pour les CSO que pour le H₂S et que les CSO sont généralement présents en quantités plus faibles (de l'ordre du ppb), ils sont bien souvent à l'origine de nuisances olfactives importantes car ils possèdent des seuils olfactifs très bas, de 10 à 100 fois inférieurs à celui du H₂S (cf. Tableau 1).

Tableau 1 : Seuils olfactifs et odeurs caractéristiques de quelques composés organiques soufrés présents dans l'atmosphère (Devos [4], 1990)

Composés	Formule	Seuil olfactif moyen		Odeur caractéristique
		ppb	µg/m ³	
sulfure d'hydrogène	H ₂ S	18,4	26,0	œuf pourri
méthanethiol (MM)	CH ₃ -SH	1,0	2,1	choux ail
éthanethiol (EM)	C ₂ H ₅ -SH	1,1	2,8	choux en décomposition
propanethiol (PrM)	C ₃ H ₇ -SH	1,3	4,0	
butanethiol (BuM)	C ₄ H ₉ -SH	1,3	5,4	
pentanethiol (PeM)	C ₅ H ₁₁ -SH	0,1	0,5	
diméthylsulfide (DMS)	CH ₃ -S-CH ₃	2,2	5,9	légumes en décomposition
diméthyldisulfide (DMDS)	(CH ₃) ₂ -S ₂	2,3	8,7	putride

Les méthodes de mesures de l'H₂S sont relativement bien maîtrisées et peuvent se réaliser soit au moyen d'analyseur en continu pour des mesures hautement résolues dans le temps, soit au moyen de capteurs passifs pour des mesures peu coûteuses mais moyennées sur une semaine. Parmi les plus performants, les analyseurs en continu sont de différents types et utilisent soit la conversion du H₂S en SO₂ [5], soit la technique de détection CRDS (cavity Ring Down Spectroscopy); ces techniques permettent d'abaisser en dessous du ppb les limites de détections. Il existe également sur le marché des capteurs électroniques miniaturisés, dont on ne connaît pas encore bien la validité notamment vis-à-vis des possibles interférents gazeux [6].

Par contre, les techniques de mesures des CSO sont beaucoup plus discutées et moins bien maîtrisées. Les méthodes d'analyses disponibles (chromatographie, spectrométrie de masse, polarimétrie, fluorométrie, coulombométrie ...) sont certes nombreuses et satisfaisantes pour

la détection des composés soufrés ; d'autant plus qu'elles peuvent être améliorées encore en utilisant dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse des détecteurs spécifiques (PFPD, SCD, AED...). Par contre, concernant des mesures dans l'air ambiant, ces méthodes se sont souvent confrontées à de nombreux biais et difficultés relatif à leur sensibilité, leur étalonnage, aux interférences et à la faisabilité d'un échantillonnage quantitatif. En effet, la question de l'échantillonnage et du stockage des échantillons reste cruciale. Même si la sensibilité des analyseurs est désormais accrue, que des détecteurs spécifiques sont mis au point, la pré-concentration des échantillons est toujours nécessaire tant le besoin de sensibilité est grand face aux seuils de détection olfactif des CSO.

Premièrement, la conservation des CSO de l'air ambiant en sac Tedlar® ou autre matière polymérique est problématique. La perte après de 24h de stockage est considérable et dépasse à température ambiante les 75% pour un grand nombre de composés tels que ceux précités [7]. Néanmoins des conservations à court terme (7 jours) en canister de dernière génération pourraient être envisageables engendrant des pertes de 5 à 15% maximum selon les composés [8]. Des précautions doivent également être prises au niveau de l'utilisation des tubes d'échantillonnage : il a été montré que la perte aux parois des tubes de silicone et de cuivre pouvait être importantes alors que l'acier inoxydable, le téflon, la sicolsteel et le tygon sont compatibles pour l'échantillonnage des composés soufrés [9]. Malgré l'identification de ces biais, certaines études, même récentes [10-12], continuent à utiliser les sacs comme moyen d'échantillonnage et utilise une analyse par GC-PFPD muni d'un pré-concentrateur cryogénique. On peut alors se poser la question de la représentativité de ces mesures, surtout lorsque parfois elles mènent à la conclusion qu'aucun composé soufrés est en présence dans l'air échantillonné [12].

Deuxièmement se confrontent deux techniques de pré-concentration : la pré-concentration sur cartouches thermodésorbables (prélèvement actif) et l'échantillonnage sur fibre SPME. D'une part, il a été montré par Kabir and Kim [13] la très mauvaise capacité de piégeage de la fibre CAR-PDMS SPME relativement à une cartouche thermodésorbable de type Carbopack B – Silica Gel pour le H₂S et le méthylmercaptopan, mais également dans une moindre mesure pour le DMS et le CS₂. Par contre, des capacités équivalentes ont été observées pour le DMDS. D'autre part, Tassi, et al. [14] ont montré une bonne consistance des prélèvements effectués sur cartouches multi-lits (Carbosieve 111, Carboxen B et Carboxen C) et fibre DVB-CAR-PDMS pour le DMS, le thiophène, le méthylthiophène et diméthylthiophène. Néanmoins, il faut prendre en compte, que même si la fibre SPME reste un moyen facile de mise en œuvre sur le terrain, et qu'un GC muni d'un injecteur liquide suffit à l'analyse de l'échantillon, l'établissement d'une droite d'étalonnage est délicat par le simple fait qu'il requiert l'exposition de la fibre en sac Tedlar®.

Enfin, il existe à l'heure actuelle, aucun élément de bibliographie sur la faisabilité de l'échantillonnage passif des composés soufrés sur tube d'adsorbant (dans la mesure où l'on peut considérer la SPME comme un moyen d'échantillonnage passif), bien que les préleveurs Radiello® pour COV soient parfois utilisés à cet effet [15].

3.2 Performances des échantillonneurs passifs Radiello® vis-à-vis de la mesure d'H₂S et des mercaptans

3.2.1 Performances des préleveurs Radiello® code 170 (imprégnés d'acétate de zinc) vis-à-vis de la mesure d'H₂S

A. Présentation des préleveurs Radiello code 170

Le préleveur Radiello code 170 est constitué par un corps diffusif de couleur blanche, en polyéthylène microporeux, de 16 mm de diamètre et 60 mm de hauteur (cf. Figure 1). L'épaisseur de la paroi est de 1,7 mm et la porosité de 25±5 µm. Du fait de la porosité de cette surface, la longueur effective du parcours diffusif est de l'ordre de 18 mm.



Figure 1 : Corps diffusif d'un préleveur Radiello utilisé pour la mesure du H₂S

A l'intérieur de ce corps diffusif est placée une cartouche en polypropylène microporeux imprégnée d'acétate de zinc. Le sulfure d'hydrogène y est chimisorbé sous la forme d'un sulfure de zinc stable (voir Figure 2).



Figure 2 : Cartouche imprégnée d'acétate de zinc utilisée pour la mesure du H₂S

Le sulfure de zinc est récupéré avec de l'eau et en présence d'un oxydant tel que le chlorure ferrique et dans un milieu très acide, de l'H₂S se forme. Celui-ci réagit ensuite avec l'ion N,N-diméthyl-p-phénylènediammonium pour produire du bleu de méthylène (cf. Figure 3).

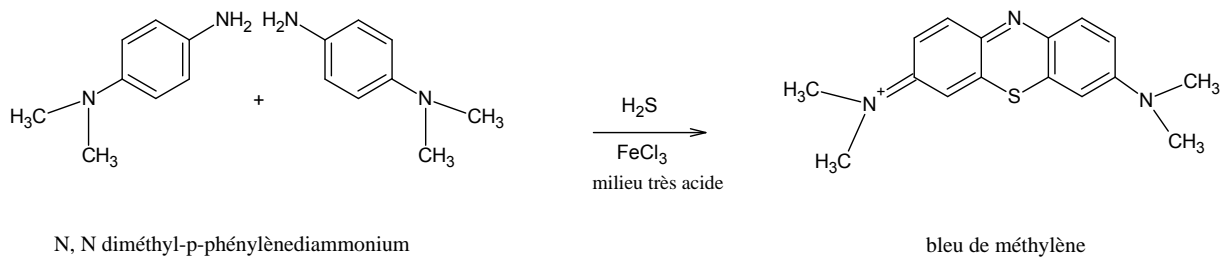


Figure 3 : Réaction entre le H₂S et les ions N,N-diméthyl-p-phénylènediammonium produisant le bleu de méthylène en milieu oxydant et acide

En 1883, Fischer [16] fut le premier à décrire la formation du bleu de méthylène par cette réaction. Depuis cette date, cette réaction a été beaucoup étudiée. En 1992, Kubáň, et al. [17] proposa un mécanisme constitué de 7 étapes avec l'apparition d'un intermédiaire réactionnel : le Wurster's red. En 2000, l'étude électrochimique de Lawrence, et al. [18] a montré que c'est plutôt la quinonediimine qui serait l'intermédiaire réactionnel. En 2012, l'étude entreprise par Guillemot [19] en résonance paramagnétique électronique (RPE), a permis de confirmer ce dernier intermédiaire réactionnel. Les schémas réactionnels détaillés, proposés par ces auteurs sont donnés en Annexes A et B.

B. Mode opératoire analytique

B.1. Préparation des réactifs

Les préparations des réactifs nécessaires à l'analyse des cartouches sont décrites ci-dessous :

- Acide sulfurique : ajouter doucement 25 mL d'acide sulfurique concentré dans 10 mL d'eau distillée et attendre le refroidissement de la solution ;
- Amine : dissoudre 6,75 g d'oxalate de N,N-diméthyl-p-phénylènediammonium dans le volume complet de solution d'acide sulfurique. Diluer la solution à 1 litre par un

mélange équimolaire d'acide sulfurique et d'eau distillée. La solution ainsi préparée se conserve 1 mois dans une bouteille en verre ambrée ;

- Chlorure ferrique : dissoudre 100 g de chlorure ferrique hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 40 mL d'eau distillée ;
- Mélange chlorure ferrique-amine : mélanger 10 mL de la solution de chlorure ferrique avec 50 mL de la solution d'amine. Ce mélange doit être préparé avant l'analyse est tenu au frais ;
- Acide sulfurique diluée : dissoudre avec précaution 40 mL d'acide sulfurique concentré dans 900 mL d'eau. Laisser refroidir le mélange et compléter le volume à 1 L.

B.2. Protocole analytique

Les étapes du protocole analytique sont les suivantes :

- Verser 10 mL d'eau distillée dans le tube plastique contenant la cartouche Radiello et agiter à l'aide d'un vortex pendant 2 à 3 minutes ; N.B. : il peut être préférable de travailler par gravimétrie ;
- Introduire 0,5 mL de la solution chlorure ferrique-amine et refermer immédiatement le tube avant de l'agiter. Il est impératif de réaliser cette étape le plus rapidement possible afin d'éviter que l' H_2S formé ne s'échappe avant de réagir ;
- Attendre 30 minutes avant d'effectuer une mesure d'absorbance à 665 nm en utilisant l'eau comme référence.

B.3. Détermination de la concentration en H_2S prélevée à l'aide d'un préleveur passif Radiello code 170

Une courbe d'étalonnage est réalisée en mesurant l'absorbance à 665 nm de plusieurs solutions contenant des concentrations massiques de bleu de méthylène comprises entre 0 et 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient alors une relation linéaire entre l'absorbance mesurée à 665 nm (A) et la concentration massique (C_m) de la solution étalon. D'où la relation suivante :

$$A = a C_m + b$$

La concentration massique en ions sulfure présents dans la solution d'élution de la cartouche Radiello exposée est donc donnée par la relation suivante :

$$C_m = \frac{(A - b)}{a}$$

Pour obtenir la masse d'ions sulfure (m) présents dans la cartouche exposée, il convient de multiplier la concentration C_m obtenue par le volume exact d'eau (V) qui a servi à éluer la cartouche

$$m = C_m \times V$$

Pour finir, la concentration moyenne (C, en ppb) en H_2S présent dans l'atmosphère étudiée s'obtient en utilisant l'équation ci-dessous :

$$C = \frac{m - m_b}{Q_k \times t} \times 1000$$

m est la masse d'ions sulfure en μg déterminée dans la cartouche exposée

m_b est la masse moyenne d'ion sulfure en μg trouvée dans les blancs (au moins 2 détermination)

t est le durée d'exposition des préleveurs Radiello en minutes

Q_k correspond au débit d'échantillonnage donné par le fabricant et calculé selon l'équation suivante :

$$Q_k = Q_{25^\circ\text{C}} \times \left(\frac{273 + T}{298} \right)^{3.8}$$

T la température moyenne de l'atmosphère durant l'exposition (en $^\circ\text{C}$)

$Q_{25^{\circ}\text{C}}$ est le débit d'échantillonnage déterminé à 25°C (298K) et à une pression de 1013 hPa. Pour le H₂S, dans les conditions présentées plus haut, ce débit est donné égal à 0,096 ± 0,005 ng.ppb⁻¹.min⁻¹.

Cette formule reste valable pour les conditions environnementales suivantes :

- température de l'air comprise entre -5°C à 40°C
- humidité relative comprise entre 10 à 90%
- vitesse de vent comprise en 0,1 à 10 m.s⁻¹

En remplaçant l'expression de Q_k dans l'expression de C, on obtient :

$$C = \frac{m - m_b}{Q_{25^{\circ}\text{C}} \times t} \times \left(\frac{298}{273 + T} \right)^{3.8} \times 1000$$

N.B. : Dans notre cas, les analyses des cartouches Radiello ont été réalisées par un laboratoire extérieur : la Fondazione Salvatore Maugeri.

C. Expérimentations menées en chambre d'exposition

Dans notre étude, nous avons procédé à trois expositions d'une série de 4 préleveurs dans la chambre d'exposition annulaire. Chacune de ces expositions a duré 7 jours. Les conditions que nous avons mises en œuvre, étaient les suivantes :

- Une exposition à haute concentration en H₂S (> 100 ppb). Cette concentration est a rapprochée de la valeur guide de référence donnée par l'OMS pour une exposition de 24 heures (impact sur la santé). Cette valeur est égale à 150 µg.m⁻³ (période de 24 heures). ;
- Une exposition à basse concentration en H₂S (< 5 ppb). Cette concentration est a rapprochée de la valeur guide de référence donnée par l'OMS et qui permet d'éviter les plaintes pour nuisance olfactive (7 µg.m⁻³ sur une période de 30 minutes) ;
- Une exposition à basse concentration en H₂S en présence de SO₂ comme espèce interférente afin de rendre compte de la possible interférence de cette espèce sur la réaction étant donné que ces espèces sont très souvent associées notamment pour les études en proximité industrielle.

C.1. Présentation de la chambre d'exposition du département SAGE

La chambre d'exposition est un dispositif qui doit permettre de reproduire les conditions de l'air ambiant (température, humidité relative, vitesse de vent, natures et concentrations en polluants). Cette chambre est traversée par un mélange gazeux provenant d'une bouteille étalon contenant du H₂S à une concentration de 4,09 ppm (± 5%). Cette concentration étant trop élevée, elle sera donc diluée grâce à un diluteur (CGM 2000, MCZ) par de l'air zéro.

Le dispositif expérimental, représenté sur la Figure 4, est composé de deux éléments principaux :

- un système de génération de dilution de gaz produisant de l'air à humidité relative contrôlée (notée HR) et contenant une concentration constante en H₂S durant toute la durée de l'exposition ;
- une chambre d'exposition, équipé d'un dispositif de régulation de la circulation de l'air (vitesse du vent, notée v_{vent}) et de la température (notée T), dans laquelle sont placés les échantillonneurs Radiello®.

Le flux gazeux entrant dans la chambre d'exposition est produit par la dilution de l'air zéro d'un mélange gazeux étalon comprimé en bouteille contenant l'H₂S (voie « diluteur »). Un générateur d'air zéro alimenté par un compresseur assure la production d'air purifié. Il alimente la voie « humide » qui permet de produire de l'air zéro humide. L'humidification est assurée par le passage de l'air à travers un barboteur placé en série. Des régulateurs de débit massique contrôlés par un module sont placés en amont du barboteur pour maintenir le

débit constant. Le mélange du gaz étalon dilué et de l'air zéro humide est réalisé juste avant l'entrée de la chambre d'exposition par la jonction des voies « diluteur » et « humide ». En adaptant les débits de gaz étalon, d'air sec et d'air humide, l'air alimentant la chambre d'exposition contient l'humidité relative et les concentrations en polluants souhaitées. La somme des débits d'entrée est de l'ordre de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Une sonde à trois fonctions est placée à l'intérieur de la chambre d'exposition. Elle nous permet de réaliser des mesures en continu dans l'enceinte de trois paramètres physiques (température, humidité relative et vitesse du vent). Avant de pouvoir exposer les tubes *Radiello*®, il faut s'assurer que ces trois paramètres physiques soient stables.

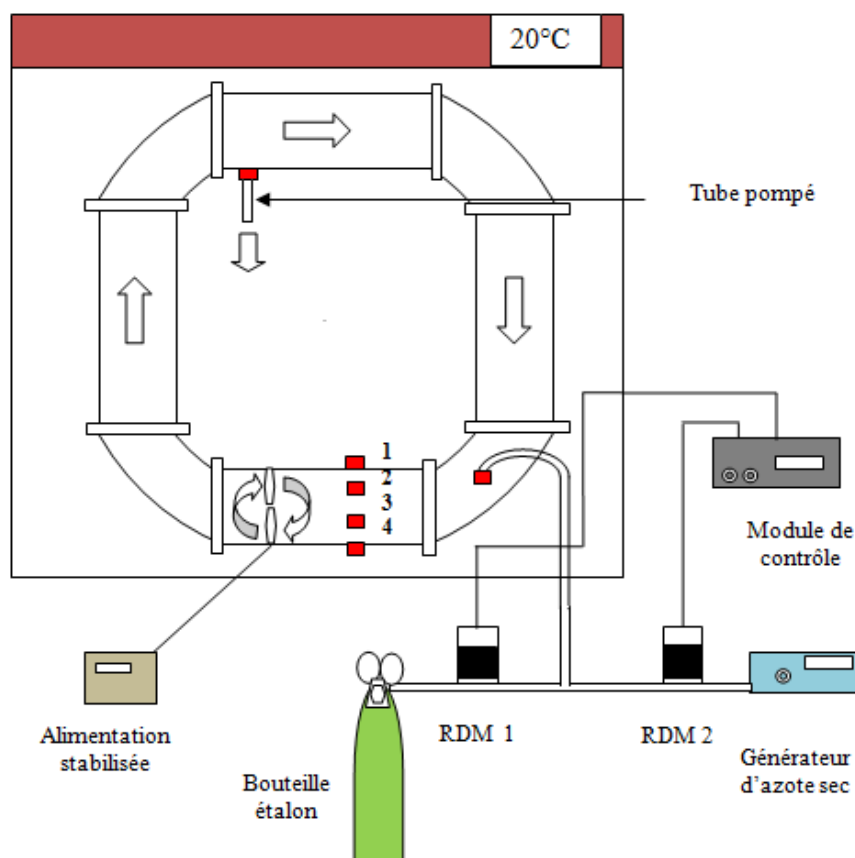


Figure 4: Schéma représentant la chambre d'exposition annulaire

Un analyseur de composés soufrés, basé sur le principe de la chromatographie en phase gazeuse et équipé d'un détecteur photométrique à flamme pulsée (PFPD), est utilisé pour vérifier la stabilité de la concentration générée tout au long de l'exposition (Compact GC-PFPD, Intersciences). Cet analyseur prélève toutes les 15 minutes dans une boucle à gaz de $250 \mu\text{L}$ un échantillon de l'air de la chambre qui est ensuite analysé.

C.2. Exposition « haute » concentration

L'exposition haute concentration a été réalisée avec une concentration en H_2S moyenne de 133 ppb. L'écart-type obtenu à partir des valeurs $\frac{1}{4}$ horaires de concentration déterminées par le GC-PFPD est de 4 %.

Dans notre cas, les conditions environnementales étaient :

- Température = $20,8 \pm 0,6 \text{ }^\circ\text{C}$
- Humidité relative = $51 \pm 2 \text{ } \%$
- Vitesse de vent $\approx 1,5 \pm 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Pour cette exposition 4 préleveurs Radiello ont été insérés dans la chambre d'exposition pour une durée de 7 jours et un blanc « terrain » a également été réalisé. Ce blanc « terrain » correspond à une cartouche code 170 non-exposée mais qui a subi les mêmes manipulations que les cartouches exposées (ouverture du tube, méthode analytique, etc.). La droite d'étalonnage du spectrophotomètre qui a été réalisée à partir de 4 dilutions d'une solution de bleu de méthylène est présentée sur la Figure 5.

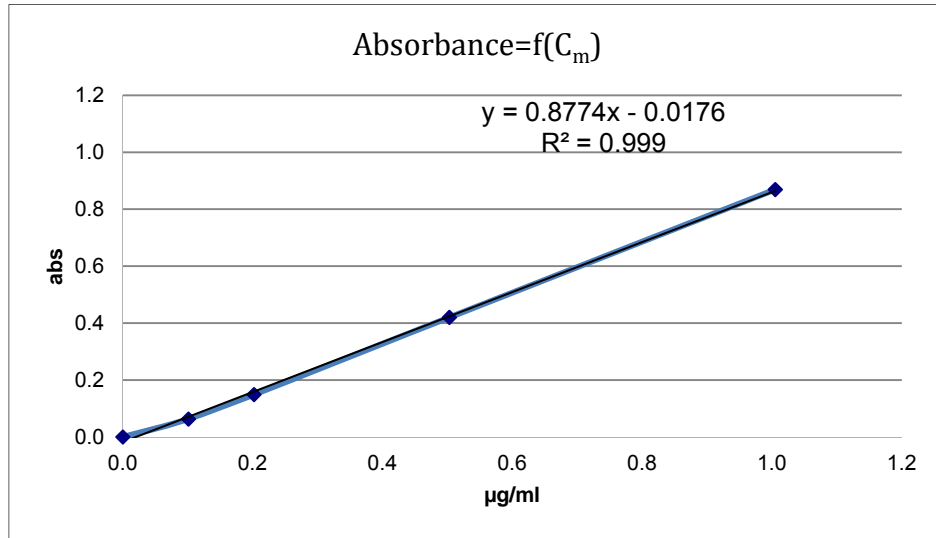


Figure 5 : Droite d'étalonnage représentant l'absorbance mesurée à 665 nm de plusieurs solutions de bleu de méthylène (exposition haute concentration)

Pour cette exposition, les teneurs en H₂S prélevées sur les cartouches Radiello code 170 étaient trop importantes, l'éluat des cartouches a donc été dilué par un facteur 20 de manière à ce que la valeur d'absorbance se retrouve dans la gamme d'étalonnage présentée sur la Figure 5 ci-dessus. Les valeurs individuelles des analyses des 5 préleveurs Radiello code 170 sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Résultats obtenus sur une série de 4 préleveurs exposés pendant 7 jours à une concentration en H₂S constante d'environ 133 ppb et d'un préleveur non-exposé

Numéro du tube	Abs	Concentration massique en bleu de méthylène dans l'éluat (µg.mL ⁻¹)	Masse H ₂ S sur la cartouche code 170 (µg)	Durée expo (min)	C _{expo} mesurée (ppb)	C _{expo} estimée (ppb)	Ecart relatif (estimée-mesurée) (%)
ZG296	0,649	0,760	152,0	10080	166,4	133,0	25%
ZG287	0,617	0,723	144,7	10080	158,4	133,0	19%
ZG291	0,592	0,695	139,0	10080	152,1	133,0	14%
ZG288	0,568	0,667	133,5	10080	146,2	133,0	10%
ZG286	0,009	0,030	0,3	10080	0,3	-	-
Blanc terrain				Moyenne	155,8	133,0	17%
Tubes exposés				CV (%)	6%		

On appliquant les formules décrites précédemment, on obtient des résultats assez répétables, le coefficient de variation pour les tubes soumis à l'exposition est de 6 %. L'écart relatif entre la concentration en H₂S que l'on estime générer à partir de la dilution d'une atmosphère étalon concentrée et la concentration déterminée lors de l'exposition passive de préleveurs Radiello code 170, varie de 9 à 20 % (valeur moyenne à 15% d'écart relatif).

Compte-tenu de l'incertitude sur la concentration générée en H₂S dans la chambre d'exposition ($\pm 5\%$ sur la concentration nominale de la bouteille étalon, $\pm 5\%$ sur les débits mesurés), de la stabilité du mélange sur une période de 7 jours, de l'incertitude sur l'analyse des cartouches code 170 (dilution, droite d'étalonnage, etc.) et de l'incertitude sur le débit d'échantillonnage donné par le fabricant ($\pm 5,2\%$), il semble tout à fait pertinent, pour cette gamme de concentration, d'utiliser le débit d'échantillonnage donné par le fabricant.

C.3.Expositions « basse concentration »

C.3.1 H₂S seul

Pour l'exposition des préleveurs Radiello code 170 à une atmosphère en H₂S à basse concentration, le débit de la bouteille étalon a été fixé à 1 mL.min⁻¹ et les débits d'air zéro sec et humide ont été fixés tous les deux à 1,5 L.min⁻¹.

Les conditions environnementales relevées durant les 7 jours d'exposition sont :

Humidité relative : $52 \pm 1\%$

Température : $20,7 \pm 0,4^\circ\text{C}$

Vitesse de vent : $1,5 \pm 0,1 \text{ m.s}^{-1}$

Pour cette exposition 4 préleveurs Radiello ont été insérés dans la chambre d'exposition pour une durée de 7 jours. La droite d'étalonnage du spectrophotomètre qui a été réalisée à partir de 4 dilutions d'une solution de bleu de méthylène est présentée sur la Figure 6.

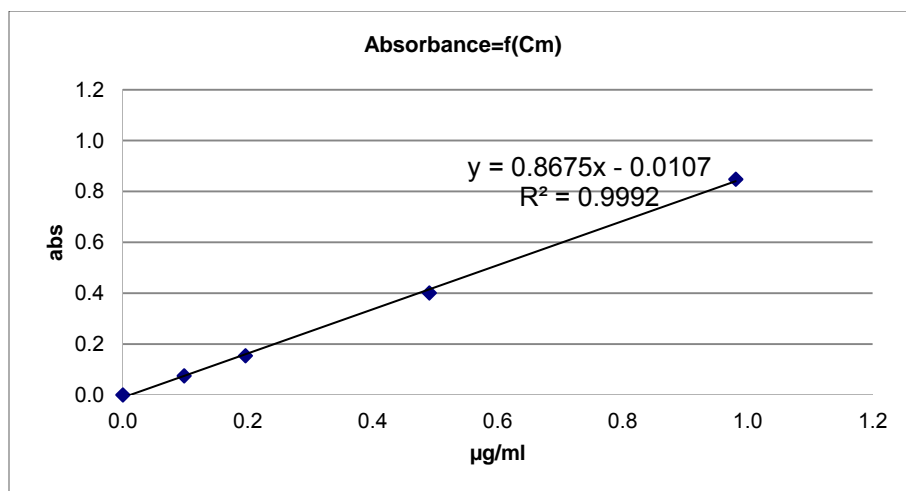


Figure 6 : Droite d'étalonnage représentant l'absorbance mesurée à 665 nm de plusieurs solutions de bleu de méthylène (exposition basse concentration et exposition avec interférence du SO₂)

Les valeurs individuelles des analyses des 4 préleveurs Radiello code 170 sont regroupées dans le Tableau 3.


En utilisant le débit d'échantillonnage donné par le fabricant, on obtient des concentrations en H₂S mesurées par les préleveurs passifs qui sont très homogènes pour les 4 préleveurs

(coefficient de variation < 1%) mais qui sont 4 à 5 fois moins élevées que les concentrations générées et calculées à partir de la dilution de la bouteille étalon.

Un phénomène similaire a déjà été remarqué par [20]. En effet pour des expositions d'environ 24 heures à une atmosphère contrôlée en H₂S à une concentration de l'ordre de 17 ppb, des écarts relatifs compris entre 56 et 82% ont été déterminés entre les concentrations estimées à partir de la dilution et les concentrations mesurées à l'aide des préleveurs passifs. L'explication avancée par les auteurs serait que la durée d'exposition relativement courte rendrait la mesure passive moins précise.

Tableau 3 : Résultats obtenus sur une série de 4 préleveurs exposés pendant 7 jours à une concentration en H₂S constante d'environ 2,8 ppb

Numéro du tube	Abs	Concentration massique en bleu de méthylène dans l'éluat (µg.mL ⁻¹)	Masse H ₂ S sur la cartouche code 170 (µg)	Durée expo (min)	C _{expo} mesurée (ppb)	C _{expo} estimée (ppb)	Ecart relatif (estimée-mesurée) (%)	
ZG289	0,033	0,050	0,504	10080	0,6	2,8	80%	
ZG290	0,033	0,050	0,504	10080	0,6	2,8	80%	
ZG292	0,032	0,049	0,492	10080	0,5	2,8	81%	
ZG293	0,033	0,050	0,504	10080	0,6	2,8	80%	
					Moyenne	0,5	2,8	80%
					CV (%)	1%		

 Tubes exposés

Dans notre cas, la durée d'exposition ne peut pas être mise en cause mais il est possible qu'une imprécision sur la mesure du débit du gaz étalon ou une instabilité du mélange gazeux sur 7 jours soient en cause. Une dernière explication possible serait qu'une partie de l'H₂S générée soit perdue sur les parois en verre de la chambre d'exposition.

Pour apporter une réponse à cette observation il faudrait pouvoir contrôler la génération du H₂S en continu dans la chambre d'exposition ce que ne nous permet pas l'analyseur GC-PFPD dont les limites de détection sont trop élevées (≈ 40 ppb).

A ce stade de l'étude, il ne nous est pas possible de statuer quand à l'utilisation des préleveurs passifs Radiello code 170 pour la mesure des concentrations en H₂S présent en faible concentration dans l'air ambiant. Des expériences complémentaires seront menées pour notamment valider la dilution de la bouteille étalon et la génération de l'atmosphère à basse concentration dans les conditions proches de celles rencontrées dans l'air ambiant.

C.3.2 H₂S en présence d'un co-polluant : le SO₂

Le choix de l'interfèrent pour la mesure du sulfure d'hydrogène par préleveur Radiello code 170, s'est porté sur le dioxyde de soufre car ce polluant est régulièrement présents avec le H₂S dans les profils d'émission notamment pour les atmosphères sous influence industrielle. Un autre co-polluant dont il serait intéressant de tester l'interférence est le méthylmercaptan qui est lui aussi souvent associé au H₂S. Cette interférence a fait l'objet d'une étude réalisée en solution par Guillemot [19]. Une réaction entre le méthylmercaptan et les ions N,N-diméthyl-p-phénylènediammonium a été montrée avec une vitesse de réaction plus faible que dans le cas du H₂S. Par ailleurs, le produit de réaction formé est un produit dont le maximum d'absorption est centré autour de 500 nm et qui possède un coefficient d'extinction molaire inférieur à celui du bleu de méthylène [21]. Ces considérations font que le

méthylmercaptan ne peut que très légèrement influencer sur la mesure du H₂S par préleveur passif Radiello code 170.[4]

Pour l'exposition des préleveurs Radiello code 170 à une atmosphère en H₂S à basse concentration et en présence de SO₂ comme interférent, le débit de la bouteille étalon a été fixé à 1 mL.min⁻¹, le débit de la bouteille étalon SO₂ à une concentration nominale de 1,06 ppm a été fixé à 4 mL.min⁻¹ (soit une concentration générée de l'ordre de 11 ppb) et les débits d'air zéro sec et humide ont été fixés tous les deux à 1,5 L.min⁻¹.

Les conditions environnementales relevées durant les 7 jours d'exposition sont :

Humidité relative : 53 ± 1 %

Température : 20,4 ± 0,1°C

Vitesse de vent : 1,5 ± 0,1 m.s⁻¹

Pour cette exposition 4 préleveurs Radiello ont été insérés dans la chambre d'exposition pour une durée de 7 jours et un blanc « terrain » a également été réalisé. Ce blanc « terrain » correspond à une cartouche code 170 non-exposée mais qui a subi les mêmes manipulations que les cartouches exposées (ouverture du tube, méthode analytique, etc.). La droite d'étalonnage du spectrophotomètre est identique à celle présentée sur la Figure 6 et les valeurs individuelles des analyses des 5 préleveurs Radiello code 170 sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Résultats obtenus sur une série de 4 préleveurs exposés pendant 7 jours à une concentration en H₂S constante d'environ 2,5 ppb et en présence de SO₂ à une concentration de 11 ppb

Numéro du tube	Abs	Concentration massique en bleu de méthylène dans l'éluat (µg.mL ⁻¹)	Masse H ₂ S sur la cartouche code 170 (µg)	Durée expo (min)	C _{expo} mesurée (ppb)	C _{expo} estimée (ppb)	Ecart relatif (estimée-mesurée) (%)
ZG294	0,029	0,046	0,458	10080	0,5	2,5	80%
ZG295	0,029	0,046	0,458	10080	0,5	2,5	80%
ZG297	0,030	0,047	0,469	10080	0,5	2,5	79%
ZG299	0,038	0,056	0,561	10080	0,6	2,5	75%
ZG298	0,007	0,020	0,204	10080	0,2	-	-
Blanc terrain				Moyenne	0,5	2,5	78%
Tubes exposés				CV (%)	10%		

Comme lors de l'exposition au H₂S seul à basse concentration (cf. § D.3.3.1.) et en utilisant le débit d'échantillonnage donné par le fabricant, on obtient des concentrations en H₂S mesurées par les préleveurs passifs qui sont assez homogènes pour les 4 préleveurs (coefficient de variation < 10%) mais qui sont 4 à 5 fois moins élevées que les concentrations générées et calculées à partir de la dilution de la bouteille étalon.

Etant donné que les résultats sont similaires à ceux établis pour l'exposition à H₂S seul en basse concentration, il apparaît que le SO₂ n'a qu'une influence minimale sur la détermination des concentrations en H₂S par préleveurs passifs Radiello. En revanche, cette exposition confirme bien la sous-estimation relevée précédemment.

3.2.2 Performances des préleveurs Radiello® code 145 vis-à-vis de la mesure des composés soufrés (mercaptans et sulfures)

A. Présentation des préleveurs Radiello code 145

L'utilisation des préleveurs Radiello code 170 permet presque uniquement le prélèvement de l'H₂S (+ éventuellement du méthylmercaptan à haute teneur, voir § C.3.2). Il est donc intéressant d'évaluer la performance des préleveurs Radiello code 145, classiquement réservés au prélèvement des espèces organiques volatiles et notamment utilisés pour le prélèvement passif des BTEX, pour le prélèvement passif de composés soufrés.

Le préleveur Radiello 145 (cf. Figure 7) est composé par une membrane poreuse de couleur jaune dans laquelle est insérée une cartouche Radiello (code 145) qui est composée par une cartouche cylindrique en filet acier inoxydable (maille 3x8 µm) remplie avec 350±10 mg de Carbograph 4 (35-50 mesh). Le Carbograph 4 graphité est pourvue à plus de 80% de micropores (rayon inférieur à 20 Å) et de fonctions de surface polaires (groupements oxygénés) [22].



Figure 7 : Corps diffusif et cartouche code 145 d'un préleveur Radiello utilisé pour la mesure des composés organiques volatils

B. Etude préliminaire

Une première étude de faisabilité a été menée sur 2 espèces soufrées : le 2-propanethiol et le 2-méthylpropanethiol. Ces composés ont été choisis, car représentants majoritaires de la famille des composés soufrés dans un biogaz produit en France.

La première étape a consisté au dopage selon le schéma ci-après sur 7 cartouches code 145 de respectivement 270 et 550 ng de 2-propanethiol et 2-méthylpropanethiol à partir d'une bouteille d'étalon standard contenant 11,7 et 20,4 ppm de ces composés, avec un débit de 2,4 mL.min⁻¹ pendant une durée de 3 minutes selon le schéma expérimental présenté sur la Figure 8.

Les cartouches ainsi préparées ont été désorbées et analysées mais aucun pic ne correspondant à ces 2 espèces n'a été identifié sur le chromatogramme. La même expérience menée à partir d'une bouteille étalon contenant du toluène, à une concentration de 17,1 ppm, a montré que sur 3 séries de 7 cartouches dopées avec des masses de 300, 500 et 700 ng, la répétabilité de l'analyse était meilleure que 2,5%.

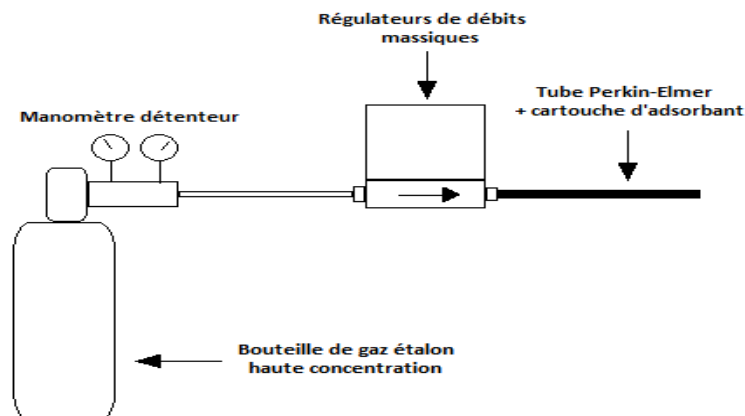


Figure 8: Schéma de dopage de cartouches par voie gazeuse

Ceci semble démontrer qu'il n'est pas possible de piéger ce type d'espèces sulfurées sur des cartouches code 145 contenant du Carbographe 4. La Fondation Salvatore Maugeri donne néanmoins un débit d'échantillonnage de $23,7 \pm 9,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ pour le diméthylsulfure, il semble donc que certains COV sulfurés puissent être retenus plus efficacement sur le Carbographe 4.

C. Etude sur un mélange de 6 composés sulfurés

Afin de statuer sur la possible utilisation des préleveurs Radiello code 145 pour le prélèvement passif d'espèces sulfurées, nous avons reconduit une expérience similaire à l'expérience préliminaire sur un mélange gazeux plus complexe.

C.1. Choix de la composition de la bouteille étalon

Les composés « modèles » qui ont été retenus pour cette étude sont les suivants : méthylmercaptan (MM), éthylmercaptan (EM), sulfure de diméthyle (DMS), isopropylmercaptan (IPM), tertiobutylmercaptan (TBM) et sulfure de diéthyle (DES). Ces composés ont été choisis car ils appartiennent aux deux grandes familles de composés organiques sulfurés : les mercaptans et les sulfures, car ils possèdent des seuils olfactifs très bas et sont donc susceptibles d'engendrer des nuisances olfactives importantes même à très faible concentration et car ils présentent différentes hybridations qui peuvent entraîner des phénomènes d'adsorption différents. La composition exacte de la bouteille étalon est donnée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Composition de la bouteille étalon utilisée

Composés	Concentration nominale (ppm)
Méthylmercaptan (MM)	$1,12 \pm 0,06$
Ethylmercaptan (EM)	$1,15 \pm 0,06$
Sulfure de diméthyle (DMS)	$1,12 \pm 0,06$
Isopropylmercaptan (IPM)	$1,06 \pm 0,05$
Tertiobutylmercaptan (TBM)	$1,19 \pm 0,06$
Sulfure de diéthyle (DES)	$1,04 \pm 0,05$

C.2. Paramètres analytiques utilisés

Les paramètres analytiques initiaux utilisés pour la désorption des cartouches contenant des composés organiques soufrés sont identiques à ceux utilisés pour la désorption des préleveurs passifs utilisés pour la mesure des composés aromatiques dans l'air ambiant (voir Tableau 6).

Tableau 6 : Paramètres analytiques utilisés pour la mesure de composés organiques soufrés avec un TD-GC-FID PerkinElmer

<i>Turbomatrix 100 TDPerkin Elmer</i>	Cartouche à désorber	Cartouche de type PerkinElmer contenant un adsorbant
	Composition du piège de préconcentration	Carbopack B
	Vanne A	Température : 240 °C
	Etape 1 : test de fuite, dépressurisation	Pression en tête de colonne : 30 psi
	Etape 2 : purge	Durée : 1 min
	Etape 3 : désorption primaire	Durée : 5 min Débit de désorption : 50 mL.min ⁻¹ Température de désorption : 250°C (Tenax) Température du piège : 10 °C
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 15 min Débit d'outlet split : 20 mL.min ⁻¹ Température du piège : 350°C Vitesse de chauffage du piège : 40°C.s ⁻¹
Ligne de transfert	Température	210 °C
Chromatographe en phase gazeuse	Colonne capillaire silice fondue	Type : RTX1 Dimensions : 105 m × 0,53 mm × 3 µm
	Programmation en température de la colonne	Voir Annexe 9 35°C (10 min) 5°C.min ⁻¹ jusqu'à 150°C 15°C.min ⁻¹ jusqu'à 250°C 250°C (7 min)
	Gaz vecteur : He	Débit colonne : 10 mL.min ⁻¹
DéTECTEUR FID	Débit H ₂ (mL.min ⁻¹)	45
	Débit air (mL.min ⁻¹)	50
	Température (°C)	250
	Atténuation	-5

C.3. Détermination de l'ordre de sortie et des temps de rétention des différents composés présents dans le mélange étalon

Le dispositif analytique utilisé pour ce stage (GC-FID) ne permet l'identification des composés élués que par la concordance des temps de rétention. Dans notre cas, une première étude qualitative sur un autre système analytique équipé de la même colonne chromatographique et possédant un détecteur par spectrométrie de masse nous a permis dans un premier temps d'établir un ordre de sortie des composés présents dans la bouteille étalon. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la Figure 9.

La comparaison des spectres de masses associés à chacun des pics chromatographique de la Figure 9, à une bibliothèque de spectres, nous a permis de déterminer avec certitude l'ordre de sortie des composés présents de la bouteille lors de l'utilisation d'une colonne de type apolaire (RTX-1, Restek). Les composés sortent dans l'ordre croissant de leur température d'ébullition.

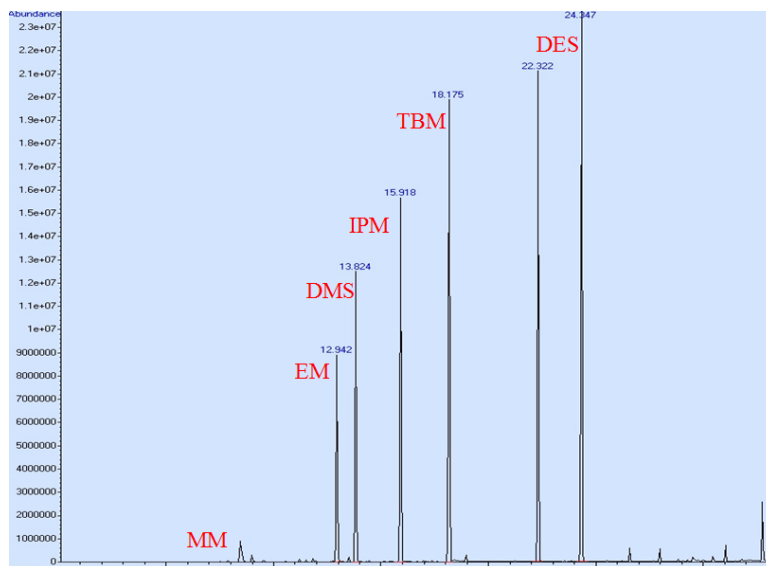


Figure 9 : Chromatogramme obtenu sur un chromatographe en phase gaz couplé à un détecteur FID et un détecteur par spectrométrie de masse lors de l'analyse d'une bouteille étalon contenant 6 COVS

Un essai similaire réalisé sur le système analytique (TD-GC-FID) présenté au paragraphe C.2., nous a finalement permis de déterminer les temps de rétention associés aux composés étudiés (cf. Tableau X).

Tableau 7: Temps de rétention des composés soufrés présents dans le mélange étalon sur un système analytique GC-FID PerkinElmer

Ordre de sortie	Composés	Temps de rétention (min)
absent	Méthylmercaptan	-
1	Ethylmercaptan	5,8
2	Sulfure de diméthyle	6,3
3	Isopropylmercaptan	7,8
4	Tertiobutylmercaptan	10,0
5	Sulfure de diéthyle	17,2

5 des 6 composés présents dans la bouteille sont bien séparés les uns des autres. On remarque que le méthylmercaptan est un composé trop léger pour pouvoir être analysé de cette façon et qu'il faudra procéder à une optimisation des paramètres analytiques pour pouvoir parvenir à son analyse.

C.4. Essais de dopage de cartouche Radiello code 145

Plusieurs dopages ont été réalisés à un débit environ égal à $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sur des cartouches code 145 contenant du Carbograph 4. Les masses de composés sur les cartouches sont comprises entre 280 et 1650 ng en fonction du composé et de la durée de dopage. Les résultats obtenus sur 2 séries de 2 tubes sont présentés sur la Figure 10.

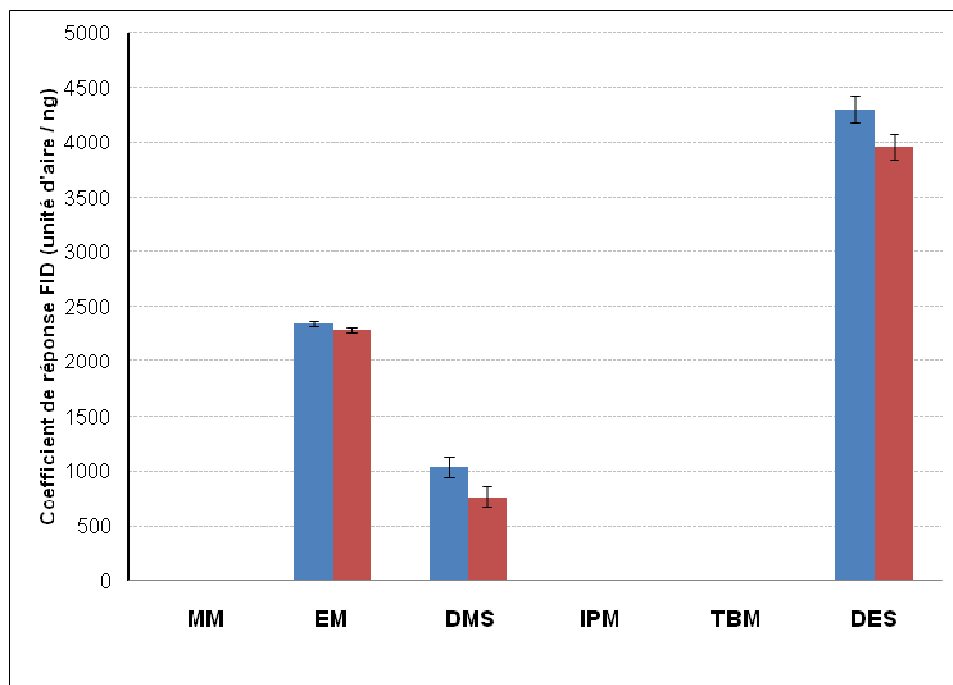


Figure 10 : Coefficients de réponse de plusieurs composés soufrés déterminés par dopage gazeux à partir d'une bouteille étalon de 2 séries de 2 cartouches code 145 insérées dans des tubes PerkinElmer vides.

(La série bleue correspond à la moyenne des 2 cartouches dopées à basses teneurs 280 à 560 ng de composés sur la cartouche et la série rouge correspond à la moyenne des 2 cartouches dopées à hautes teneurs 830 à 1650 ng de composés sur la cartouche. Les barres d'erreur représentent les min et max de chaque série)

Il apparaît, d'après le graphique présenté en Figure 10, que seuls 3 des 5 composés présents dans la bouteille sont adsorbés sur le Carbograph 4. Concernant le méthylmercaptan, il nous est impossible de conclure sur sa capacité d'adsorption sur le Carbograph 4 car il ne nous est pas possible de l'analyser par la méthode conventionnelle utilisée sur le GC-FID. Un abaissement de la température du piège ou une modification de la nature de l'adsorbant présent dans celui-ci serait à envisager pour pouvoir conclure.

Il semble donc bien que les préleveurs Radiello code 145 ne soit pas bien adaptés pour le prélèvement passif d'espèces soufrés. Ce sont en particulier les espèces hybridées qui semblent les plus affectées. Il conviendrait ainsi d'utiliser d'autres types de préleveurs, contenant un autre adsorbant.

4 NUISANCES OLFACTIVES

Il s'agit ici de réaliser une analyse comparative des méthodes d'évaluation des nuisances olfactives par les méthodes instrumentales (dont les nez électroniques) et sensorielles (olfactométrie, réseaux de volontaires, jurys de nez experts...) mais aussi par une approche de modélisation.

Tout d'abord, il s'agira donc de définir de façon précise la notion de nuisance, de présenter les différentes approches relatives à la mesure des nuisances et enfin de les confronter afin d'élaborer une ligne de conduite pour leur surveillance.

4.1 Définition d'une « nuisance »

Une nuisance olfactive est toujours mesurée dans une zone peuplée. En effet, une odeur peut ainsi être très forte sur un site émetteur, mais ce dernier n'étant pas situé à proximité de zones résidentielles, la nuisance olfactive sera minime. On désigne par site émetteur le lieu d'où provient la ou les source(s) de l'effluent odorant, et par site récepteur le lieu où est perçue une nuisance olfactive. Le site émetteur est souvent une zone industrielle ou agricole, et le site récepteur souvent une zone résidentielle.

Les nuisances olfactives sont la 2^{ème} cause de plaintes de riverains derrière les nuisances sonores. En France, la majorité de ces nuisances olfactives a pour origine un site industriel [www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/3-Les-odeurs.html]. Les sites industriels provoquant des nuisances olfactives sont variés. Il peut s'agir de sources « animales » (élevages industriels, abattoirs, équarrissages, etc.), de traitements de déchets (centres d'incinération et de stockage de déchets ménagers et industriels, centres de compostage, stations d'épuration, etc.), d'industries de chimie fine et de chimie lourde, de distilleries, de papeteries, etc. (Tableau 8).

Tableau 8: composés responsables de nuisances olfactives et leurs sources [ADEME,2005]

Type d'industrie	Composés odorants émis
pétrochimie	hydrocarbures, soufrés, aldéhydes, NH ₃ , acides
sidérurgie et cokerie	soufrés, azotés, hydrocarbures, phénols
industries chimiques	hydrocarbures, soufrés, aldéhydes, NH ₃ , acides
industries du papier	soufrés
secteur agricole	acides, phénols, azotés, aldéhydes, cétones, alcools
secteur agro-alimentaire	acides, azotés, chlorés, esters, hydrocarbures aromatiques, aldéhydes, cétones, alcools
gestion des déchets	soufrés, azotés, acides, alcools, aldéhydes, cétones

On peut définir la nuisance olfactive selon 5 critères : fréquence, intensité, durée, caractère offensif, et localisation de l'odeur :

- la fréquence est le nombre de fois où l'odeur est ressentie par les riverains sur une période de temps donnée ; elle peut être exprimée par exemple en années⁻¹ ;

- la durée ou temps durant lequel les riverains ressentent l'odeur ;

Certains sites vont provoquer des nuisances périodiques et brèves (exemple : retournements d'andains de compost), d'autres seront au contraire plus diffuses, voire permanentes (exemple : stockage de déchets).

- l'intensité est la « force » de l'odeur ressentie par les riverains ; elle est sans dimension. Elle n'est pas linéaire par rapport à la concentration de l'odorant : elle est par définition nulle tant que la concentration est sous le seuil olfactif, puis croît selon une loi logarithmique en fonction de la concentration, jusqu'à atteindre un seuil de saturation au-delà duquel l'intensité reste constante ;

- la localisation est importante du fait qu'une forte odeur présente dans un lieu désert ne générera aucune nuisance, et il n'y aura ainsi pas lieu de chercher à l'atténuer.

- le caractère offensif est une notion subjective : c'est le côté agréable ou désagréable de l'odeur ; une odeur généralement admise comme agréable pouvant devenir désagréable en fonction des 3 autres critères, par exemple si elle est très intense en permanence, ou qu'elles apparaissent dans un contexte particulier (jour de fête par exemple).

Des odeurs peuvent aussi paraître désagréables du fait qu'elles induisent chez les riverains une crainte pour leur santé. En réalité, les seuils olfactifs étant souvent inférieurs aux valeurs limites d'exposition (VLE) des composés odorants [<http://mapage.noos.fr/optisept/vle.pdf>], la plupart des nuisances olfactives sont sans danger [23]. Cependant, la nuisance occasionnée peut générer un stress important, lui-même facteur de symptômes physiques [24]

4.2 Les différentes approches de la mesure d'odeur

Il existe 3 principales approches pour identifier et quantifier une odeur [25]:

- l'approche sensorielle, qui utilise le nez humain, comme par exemple l'olfactométrie dynamique et l'olfactométrie de terrain
- l'approche analytique, par exemple l'analyse physico-chimique, utilisant par exemple des techniques chromatographiques associées à un prélèvement adapté
- l'approche « senso-instrumentale », par exemple le nez électronique, utilisant des réseaux de capteurs

4.2.1 L'approche sensorielle

A la différence d'autres sens tels que la vue ou l'ouïe, l'information détectée par l'odorat n'est pas quantifiable avec les grandeurs physiques du système international ; si les sons peuvent s'exprimer en décibels et les couleurs en longueurs d'ondes, les odeurs ne s'expriment pas en mol.l⁻¹ ou en quelque grandeur pouvant être calculée en unités internationales. L'analyse sensorielle, utilisant le nez humain comme outil de mesure, est la seule méthode permettant une mesure directe de l'odeur, les nez électroniques et les méthodes physico-chimiques permettant seulement son estimation. Cependant, l'intensité et le caractère hédonique –agréable ou non- de l'odeur sont des notions très subjectives et avec de fortes variabilités selon les individus qu'il convient donc d'utiliser avec des précautions particulières.

Les mesures sensorielles peuvent être effectuées par des panels de juges ou « jurys de nez » plus ou moins qualifiés (jusqu'à experts), indépendants du contexte dans lequel sont effectuées les mesures. Par ailleurs, elles peuvent être réalisées par des volontaires, choisis parmi les riverains de la zone d'étude ou appartenant par exemple à des associations de surveillance de la qualité de l'air, ou au comité d'hygiène et de sécurité de l'industrie désignée par l'étude.

Il existe plusieurs méthodes de quantification, dont la mesure de l'intensité de l'odeur [norme française NF X 43-103]¹, et la mesure de la concentration d'odeur [norme européenne NF EN 13725]². La mesure de la concentration d'odeur par olfactométrie dynamique est la seule méthode normalisée à l'échelle européenne pour la mesure d'odeur à ce jour. En ce qui concerne les méthodes de qualification de l'odeur, aucune norme n'existe à l'heure actuelle. Le plus souvent, l'identification de l'odeur a lieu in-situ. On parle alors d'olfactométrie de terrain.

4.2.1.1- Mesure de l'intensité d'odeur (par comparaison)

La mesure de l'intensité odorante s'effectue à l'aide d'un jury d'observateurs sélectionnés qui comparent l'intensité de l'échantillon inconnu à l'intensité d'une gamme de cinq étalons à concentrations connues précisément. Pour cela, les panélistes intercalent l'échantillon inconnu entre les étalons qu'ils pensent être ceux dont les intensités odorantes sont les plus proches de celle de l'échantillon. Le composé étalon est en général du 1-butanol dilué dans de l'eau. Le 1-butanol est utilisé du fait de sa forte odeur et de sa faible toxicité

Un jury de 7 sujets est requise [norme française NF X 43-103], cette technique a un inconvénient majeur par rapport à l'olfactométrie dynamique (*paragraphe suivant*) : elle induit un écart-type important, du fait de la difficulté pour une personne de comparer les intensités d'odeurs de natures différentes. Un autre inconvénient de cette technique de mesure est l'introduction d'un biais dû à la dimension hédonique : une odeur qui n'est pas appréciée par un individu sera ressentie plus intensément que si elle était appréciée. Lors de la mesure de l'intensité de l'odeur, on travaille en supraliminaire, c.-à-d. au dessus du seuil d'identification de l'odeur. La nature de l'odeur intervient donc dans la perception olfactive du jury. A l'inverse, lors de la mesure de la concentration d'odeur, on travaille en subliminaire, c'est-à-dire en dessous du seuil d'identification de l'odeur ; on s'affranchit ainsi de cette dimension.

4.2.1.2 Mesure de la concentration d'odeur (par olfactométrie dynamique)

La concentration d'odeur d'un mélange odorant est définie conventionnellement comme étant le facteur de dilution qu'il faut lui appliquer pour qu'il ne soit plus senti comme odorant par 50 % des personnes constituant un échantillon de population [Arrêté du 2 février 1998]³. La concentration d'odeur est sans dimension. Cependant, pour des raisons de cohérence et pour le calcul du débit d'odeur, une unité d'odeur a été introduite dans la norme européenne NF EN 13725. L'unité d'odeur européenne par m³ est notée uo_E.m⁻³ : une odeur devant être diluée 100 fois pour atteindre le seuil olfactif a ainsi une concentration de 100 uo_E.m⁻³.

Les seuils olfactifs étant très variables selon les individus, il est nécessaire d'utiliser un étalon précis pour harmoniser les mesures: la Masse d'Odeur Européenne de Référence (EROM) correspond au seuil olfactif du 1-butanol, soit 123 µg de n-butanol évaporé dans 1m³ de gaz neutre dans les conditions standard, ce qui correspond à une concentration de 40 ppbV. Autrement dit, la référence 1 uo_E.m⁻³ correspond à 40 ppbv de n-butanol [NF EN 13725].

Le débit d'odeur est une notion permettant d'évaluer l'impact potentiel d'un effluent gazeux odorant. Il correspond au produit de la concentration d'odeur par le débit d'air de la source [Arrêté du 2 février 1998].

$$\text{débit d'odeur (uo}_E\text{.h}^{-1}\text{)} = \text{débit rejeté (m}^3\text{.h}^{-1}\text{)} \times \text{concentration d'odeur de l'effluent (uo}_E\text{.m}^{-3}\text{)}$$

La concentration d'odeur d'un échantillon gazeux de substances odorantes est déterminée par présentation de cet échantillon à un jury de sujets humains sélectionnés et triés, en

¹ NF X43-103 Juin 1996 Qualité de l'air - Mesurage olfactométriques - Mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux - Méthodes supraliminaires.

² NF EN 13725 Octobre 2003 Qualité de l'air - Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique

³ Arrêté du 02/02/98 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation

faisant varier la concentration par dilution avec un gaz neutre, afin de déterminer le facteur de dilution à appliquer à l'échantillon gazeux pour atteindre le seuil de perception.

La réponse des jurés est à choix forcé : chaque personne a le choix entre 3 « ports de flairage » et l'odeur n'est présentée que dans un seul (figure IV.1). Comme le jury mesure des odeurs à des concentrations proches des limites de détection, il arrive souvent qu'un panéliste ait un doute sur son choix. C'est pour cette raison, qu'une odeur est considérée comme ressentie avec certitude par le juré après 2 réponses correctes consécutives [norme européenne NF EN 13725].

Des versions portables de terrain d'olfactomètre dynamique existent (Nasal ranger). Ils permettent des mesures directes et rapides mais une certaine expérience est requise quant à leur utilisation.



Figure 11 : Olfactomètre dynamique de type « ODILE » de la société « Odotech »

Les personnes constituant le jury sont sélectionnées pour être représentatives de la population. Pour cela, elles sont testées par rapport à un standard de 1-butanol. Le seuil de chaque sujet doit se situer dans la fourchette 0,5 à 2 fois le seuil moyen donné en référence, (40 ppbV) ; les membres du jury détectant l'échantillon de 1-butanol à moins de 20 ppbv ou ne le détectant pas à plus de 80 ppbv sont écartés.

L'olfactométrie dynamique est plus adaptée pour quantifier des odeurs à fortes concentrations, car la reproductibilité à faibles concentrations d'odeur est rarement satisfaisante : il arrive qu'un facteur 3 soit obtenu entre 2 mesures d'un même échantillon par 2 jurys différents [26]. Cela peut s'expliquer par le fait que les sacs en polymère utilisés pour les prélèvements ne sont pas totalement inertes. Ainsi, la très faible odeur produite par le sac, qui est négligeable pour des échantillons très odorants, ne l'est pas pour des échantillons peu odorants. Ainsi, les concentrations d'odeurs en-dessous du seuil de $10 \text{ uo}_E \cdot \text{m}^{-3}$ ne sont pas quantifiées [27]. L'olfactométrie dynamique est donc utilisée de préférence pour des échantillons prélevés à la source.

L'olfactométrie, est à ce jour la seule approche sensorielle sur laquelle des mesures législatives se sont basées. Si la plupart des pays industrialisés possèdent une législation sur les nuisances olfactives, il n'existe pas de consensus international, chaque pays ayant ses propres textes de lois. Par exemple, aux Pays-Bas, on considère qu'il y a nuisance lorsque l'effluent gazeux malodorant est supérieur à $2,5 \text{ uo}_E \cdot \text{m}^{-3}$ plus de 2% du temps, soit 175 heures par an. La limite maximale admissible en Allemagne est de $1 \text{ uo}_E \cdot \text{m}^{-3}$ pendant 2% du temps. Au Danemark, elle est de $10 \text{ uo}_E \cdot \text{m}^{-3}$ pendant 1% du temps, etc.

La législation française reste elle assez vague quant à la définition de nuisance. Seuls 2 textes traitent du sujet : la circulaire du 17 décembre 1998⁴, qui stipule que les rejets diffus doivent être canalisés, et l'arrêté du 2 février 1998, qui fixe un débit d'odeur à ne pas dépasser. Le débit rejeté est calculé en fonction du type d'émission: débit ponctuel pour les cheminées d'usines, surfacique pour les épandages, etc. Le débit maximum toléré est aussi fonction de la hauteur de l'installation. Ceci s'explique par le fait que si la source d'odeur est élevée, l'effluent odorant retombera plus loin du site, donc aura été plus dispersé et plus dilué, et l'odeur sera moins intense que pour une source moins élevée à débit égal (Tableaux 9a et b).

Tableaux 9: valeurs limites fixées pour chaque source odorante non canalisée (a) et canalisée (b)

éloignement des tiers (m)	niveau d'odeur sur site (uo_E/m^3)	hauteur d'émission	débit d'odeur (en millions de m^3/h)
100	250	0	1
		5	3,6
200	600	10	21
		20	180
300	2000	30	720
		50	3600
400	3000	80	18000
		100	36000

4.2.1.3 Traçage d'odeur in-situ et détermination du débit d'odeur

La particularité de cette méthode, aussi appelée « olfactométrie déambulatoire » ou « olfactométrie de terrain », est qu'elle mesure l'effet à l'immission (c'est-à-dire dans l'environnement, en milieu récepteur). La sélection du jury est effectuée selon les mêmes critères que pour l'olfactométrie dynamique. Deux méthodes sont utilisées : la recherche du panache odorant, et le maillage du site (figures 12.a et b).

⁴ Circulaire du 17/12/98 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement (Arrêté ministériel du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, modifié par l'arrêté du 17 août 1998)

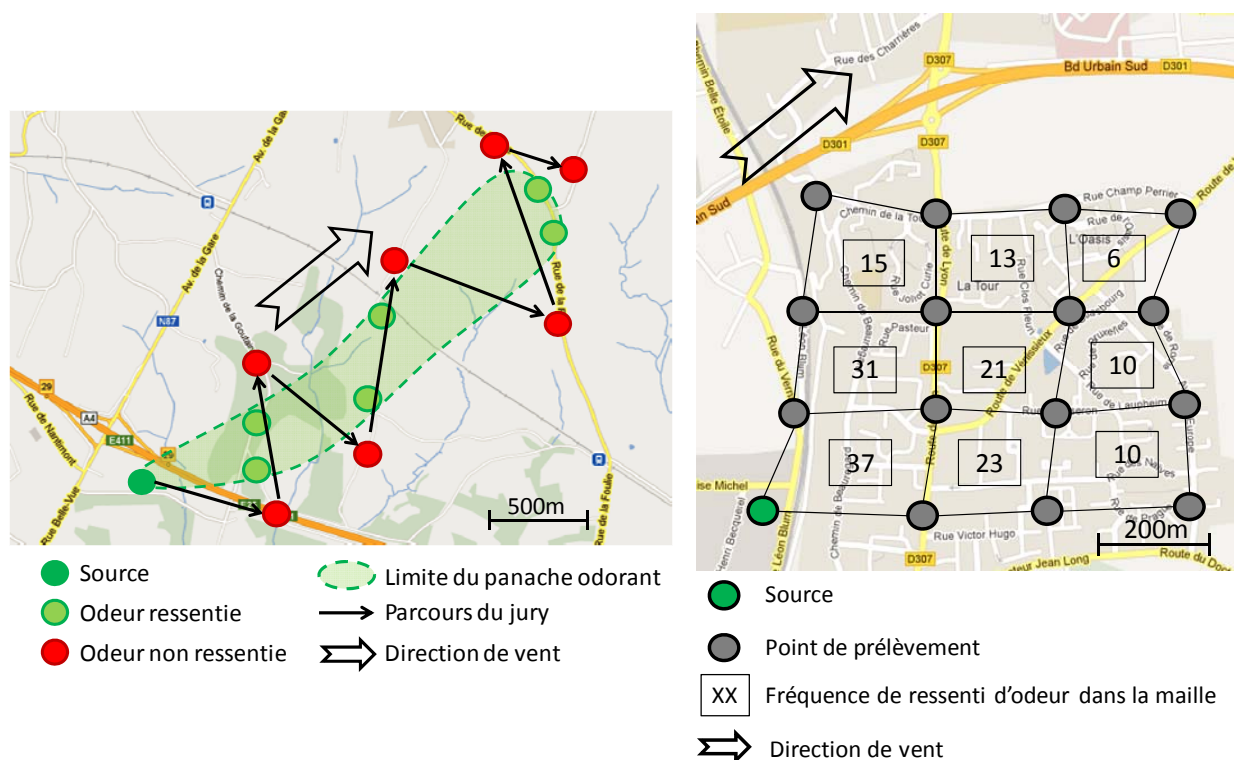


Figure 12: olfactométrie de terrain par recherche de panache odorant (a) et par maillage du site (b)

La recherche du panache odorant consiste en un panel d'observateurs se déplaçant dans le sens du vent en partant de la source vers le milieu récepteur afin de déterminer la zone de perception de l'odeur. Les localisations sont renseignées précisément à l'aide d'un GPS. Le panel d'observateurs définit sur le terrain la courbe de perception de l'odeur étudiée. Durant la même période, les données météorologiques sont enregistrées (vitesse et direction du vent, température et radiation solaire). Les données météorologiques peuvent être introduites dans un modèle de dispersion atmosphérique ; la simulation vise alors à ajuster le débit d'émission d'odeur qui produirait, avec les mêmes conditions météorologiques, la ligne d'isoconcentration où la concentration d'odeur vaut $1 \text{ uo}_E \cdot \text{m}^{-3}$ observée sur le terrain. La modélisation atmosphérique est utilisée lorsque les sources ne sont pas canalisées, et donc qu'il n'est pas possible de mesurer le débit d'odeur à la source.

Le maillage du site est utilisé pour mesurer le niveau d'exposition d'une zone d'étude à une odeur. A chaque point de prélèvement, la présence de l'odeur (et sa nature le cas échéant) est vérifiée toutes les 10 secondes pendant 10 minutes. La fréquence d'odeur est donc un indice compris entre 0 et 60. Pour chaque maille, cet indice est moyenné avec les indices des 3 autres coins de la maille. Ce travail est ensuite répété à intervalles réguliers pendant plusieurs mois pour être statistiquement fiable.

L'olfactométrie de terrain ne prend pas en compte la dimension hédonique de l'odeur, ni si cette odeur constitue une nuisance. Elle sert avant tout à délimiter une zone dans laquelle l'odeur est présente. Elle n'est pas encore normée à l'échelle européenne, mais une norme est en préparation [AFNOR,2012], et des normes existent déjà pour certains pays, dont l'Allemagne [norme allemande VDI-3940]⁵.

4.2.1.4 Analyse olfactive objectivée

Afin d'harmoniser l'analyse qualitative d'odeurs, un langage commun nommé « Champ des odeurs® » a été établi [28, 29]. Il s'agit d'un lexique de termes permettant de décrire l'odeur.

⁵ VDI 3940 Part 1: Measurement of Odour Impact by Field Inspection - Measurement of the Impact Frequency of Recognizable Odours Grid Measurement.

Les odeurs ainsi définies sont regroupées par familles dans un référentiel en 3 dimensions. Les odeurs senties sont alors classés dans ce référentiel selon leur proximité avec les odeurs de références. Cette méthode permet de s'affranchir de la grande diversité de sémantique employée dans le domaine des odeurs, et ainsi de qualifier une odeur avec une dénomination unique.

Cette technique est applicable dans tous les domaines de l'expertise olfactive, elle permet alors d'objectiver la description de l'odeur, mais ne peut être manipulée que par un jury de nez de 5 à 7 personnes, longuement formés et entraînés.

Elle permet alors une description précise de l'odeur à l'origine de la nuisance.

4.2.1.4 Les réseaux de riverains volontaires

Sans devoir participer à une formation poussée tel que les jurys de nez d'experts, des volontaires issus des riverains ou des instances directement impliquées dans la zone d'études (industriels, associations ...) peuvent après avoir reçu une information détaillée sur les nuisances olfactives et une formation courte sur l'évaluation des odeurs ressenties, participer à mesures sensorielles. L'avantage principal de ce type d'approche est la possibilité de mener des mesures sur des périodes très longue, de quelques mois à une année voire plus. L'objectif est ici de demander à un ensemble de riverains répartis uniformément dans la zone d'étude, de s'exprimer quotidiennement, à heures fixes sur leur ressenti olfactif. Ils s'expriment selon leur niveau de formation sur le caractère hédonique de l'odeur, sur la gêne ressentie, sur l'intensité de l'odeur et sa nature. Le vocabulaire des riverains sur la nature des odeurs spécifiquement ressentie dans leur zone est souvent assez consensuel par le fait qu'ils y sont très accoutumés. Outre les relevés journaliers, les riverains peuvent effectuer des observations selon leur envie ou suite à un évènement olfactif particulier. Ils peuvent être également facilement mis en alerte.

Ces données « à haute résolution temporelle » sont très pertinentes lorsqu'il s'agit d'identifier des corrélations avec des données météorologiques, des activités de maintenance ou des régimes de fonctionnement des installations considérées dans l'étude.

Il faut veiller dans ce type d'étude à l'objectivité des participants, qui ne doivent pas être en conflits d'intérêt avec les demandeurs de l'étude ; il faut également assurer un suivi permanent et veiller à garder un niveau de motivation suffisant. Des rencontres régulières entre riverains et gestionnaire de l'étude doivent être effectuées régulièrement.

Ce type d'approche est facilement utilisée avec une approche par modélisation, du fait du nombre importante de données. Capelli, et al. [30] rapporte un exemple d'étude où un accord entre observation de riverains et modélisation a été obtenu sur près de 90% des données.

4.2.3 L'approche « senso-instrumentale

Un nez électronique est un appareil de mesure de composés volatils, odorants ou non. Il est composé de 2 parties : un réseau de capteurs de gaz, produisant un signal électrique brut, couplé à un outil d'analyse de données, qui l'interprète. A la façon du nez humain, le nez électronique va donner une signature globale de l'échantillon d'air sans donner de détails sur sa composition. En effet, un capteur du nez électronique n'est pas spécifique à un composé, et inversement, un composé ne va pas être détecté par un seul capteur, mais par plusieurs capteurs du réseau [31].

Ainsi, le réseau de capteurs est comparable aux récepteurs olfactifs (protéines à la surface des neurones olfactifs), et la partie « analyse de données » comparable au cerveau. Cependant, la comparaison s'arrête là. En effet, le nez électronique réagit avec les molécules qui s'adsorbent à la surface des capteurs, qu'elles soient odorantes ou non. Il ne distingue donc pas une odeur, mais un mélange de composés volatils.

Quatre paramètres sont déterminants pour évaluer les performances d'un nez électronique : il s'agit de la limite de détection des capteurs qui le compose, la limite de résolution du réseau de capteurs, la sélectivité, et la stabilité, notamment temporelle.

Les avantages incontestables du nez électronique sont la mesure en temps réel (bien que les phases d'apprentissages soient parfois longues et laborieuses), et surtout la simplicité d'utilisation et le prix très inférieur aux méthodes d'analyses classiques : quelques milliers d'euros et un opérateur peu qualifié dans un cas, plusieurs dizaines de milliers d'euros et un technicien hautement qualifié dans l'autre. L'inconvénient majeur est le concept même de nez électronique : un réseau de capteurs de gaz fournit une signature globale, de laquelle on ne peut extraire d'informations supplémentaires comme c'est le cas pour l'analyse physico-chimique. Un autre inconvénient de cette technologie pour la mesure d'odeurs est qu'un nez électronique ne détecte pas seulement les composés odorants, mais de nombreux composés volatils, ce qui peut décorrélérer les réponses des capteurs de l'odeur effectivement ressentie.

4.2.4 L'approche physico-chimique

De nombreux cas de nuisances olfactives dans l'environnement sont dues à des composés présents à l'état de traces, de l'ordre de la ppb [32-34], cohabitant avec les nombreuses autres espèces organiques de l'air ambiant parfois bien plus concentrées[13]. Les valeurs de concentrations étant en général proches voire en dessous des limites de détection des appareils de mesure classiques [25], il faut alors procéder à une préconcentration de l'échantillon avant analyse, et ensuite conduire les analyses en se prémunissant parfois de détecteurs spécifiques (par exemple pour des composés soufrés, amines, ...)[13].

Le défaut principal de l'approche « analyse physico-chimique » est la mise en œuvre lourde, la complexité des matrices, et le coût élevé des appareils et des consommables. De plus, les mesures sont souvent ponctuelles ; car s'il existe des dispositifs pouvant être placés sur site pour réaliser des mesures on-line, leur mise en œuvre pour des applications aussi complexes que la mesure de nombreux composés à l'état de traces est ardue (voir paragraphe 3). Enfin, la non-linéarité entre concentration en composés odorants et concentration d'odeur et la non-additivité des odeurs limite la portée de cette approche.

L'analyse physico-chimique présente tout de même des avantages :

- Les mesures de concentrations en COV sont beaucoup plus précises et fiables que les variations de conductivité des capteurs des nez électroniques.
- Cette approche ne se limite pas à réaliser une estimation de l'odeur (c'est même sans doute la méthode la moins adaptée pour cela) ; elle fournit de nombreuses informations supplémentaires pouvant être utilisées pour le traçage de l'odeur grâce au suivi de composés « clés », la discrimination de plusieurs odeurs par évaluation de la contribution des sources, etc.

→ Confrontations des différentes approches

Les différentes approches présentées ci-avant présentent chacune leur avantages et doivent être utilisées en complémentarité, puisqu'elles ne donnent pas accès aux mêmes données.

L'olfactométrie est la seule méthode de référence pour la mesure d'odeur dans l'environnement mais demeure bien souvent insuffisante pour expliciter les situations de nuisances. En effet, rares sont les mesures réalisées en milieu récepteur, mais plutôt à la source : ce qui permet une évaluation du potentiel impact olfactif de celle-ci mais sans rendre compte réellement de la potentielle nuisance induite.

L'utilisation de panel de nez d'experts permet l'accès à une concrète caractérisation de l'odeur aussi bien du point de vue qualitatif (utilisation de référentiel tel que le Champ des Odeurs®), que quantitatif (utilisation d'échelle d'intensité) ; et ce avec une résolution spatiale relativement importante permettant de déterminer assez précisément la zone d'impact d'un panache odorant. Néanmoins, ces méthodes sont couteuses en temps et en main d'œuvre de haute qualification ; et ne permettent donc bien souvent que des mesures ponctuelles.

C'est alors que l'appel à des réseaux de riverains peut s'avérer pertinent pour une surveillance au long terme, et pour un accès avec une modeste formation à des données qualitatives et quantitatives. Ces mesures permettent également une quantification de la gêne ressentie, et une corrélation avec la météo, les activités industrielles avoisinantes ou autres événements impactants même si elles sont soumises à de fortes incertitudes

Si ces mesures sensorielles permettent de qualifier les nuisances, et probablement de remonter à leur source d'émission, elles ne permettent pas d'identifier les composés chimiques responsables des odeurs ressenties. Les méthodes analytiques sont là pour en faire la mesure ; mais il faut garder à l'esprit que le choix de la technique d'analyse mais également et surtout d'échantillonnage a un impact sur le type de composé mesuré. Le tri des composés odorants et non odorants est souvent complexe, et le lien entre composés mesurés et perception est souvent difficile à établir tant les synergies entre composés sont nombreuses. Il en est de même concernant le lien entre concentration et intensité perçue.

Enfin, l'utilisation de réseaux de capteurs semble contrecarrer les inconvénients des méthodes analytiques et sensorielles, en fournissant à prix réduit, avec une haute résolution temporelle, sans baisse de motivation, de problème de saturation et d'incertitudes, sur une longue durée, une signature chimique de la source de nuisance. Hors cela sera vrai si on ne prenait pas en compte le fait que les nez électroniques placés loin des sources d'émission sont sujets à de nombreuses interférences par des gaz non odorants, non issus des émetteurs.

4.2.1 L'approche par modélisation

On a vu ci-avant qu'il n'était pas forcément évident d'évaluer sur le terrain les odeurs et leurs nuisances. Si une mesure par olfactométrie, à la source de son impact global, peut être relativement simple, une mesure dans le milieu récepteur requiert plus de moyens et d'expertise. Un recours à la modélisation peut alors se justifier.

La modélisation, va permettre à partir des débits d'odeurs à la source, de la topographie d'une zone d'étude et de paramètres météo, d'estimer la dispersion d'un panache odorant et de désigner des zones d'iso-concentrations d'odeur jusqu'à une zone de bruit de fond. Plus que d'être un moyen descriptif, elle pourra être également être un moyen prédictif, et pourquoi pas préventif. En effet, elle permettra de prédire, selon un calendrier météo, le nombre de dépassement du niveau d'odeur autorisé, ou encore permettra de définir une distance minimale pour l'installation des habitations.

Il existe différents types de modèles du plus simpliste au plus complexe [30]. Les modèles Gaussiens les plus traditionnellement utilisés et aussi les moins chers sont paramétrés selon des coefficients empiriques obtenus au fil du temps. Ils existent dans leur état basique, mais de nombreuses améliorations sont disponibles. Néanmoins, ils sont peu pertinents pour des zones de terrain complexes et dans des conditions de vents faibles. Les modèles plus complexes types Eulérien ou Lagrangien résolvent dans de fines mailles à 3 dimensions des équations de turbulences complexes à partir de données météo avancées. Ils requièrent alors un accès à la caractérisation de la structure thermique et mécanique des basses couches de l'atmosphère, et donc un temps de calcul important.

→ Si l'approche par modélisation peu souvent être pertinente et est effectivement très utilisée, elle n'est que peu validée. D'une part, car une validation par une méthode instrumentale requiert la définition d'un composé ou groupe de composé traceur ; ce qui n'est pas évident car comme on l'a déjà répété la nuisance olfactive est loin d'être liée qu'à la présence d'un seul composé. D'autre part, car les exemples de comparaison entre des données issues de riverains ou d'experts et les données de modélisation ne sont que très rare dans la littérature.

L'usage de cette approche requiert un choix d'un modèle qui doit s'effectuer au cas par cas en fonction du type d'application, du type de source observée, de la complexité et de la

variabilité à la fois des conditions météo de la zone d'étude mais aussi de sa topographie, et de la résolution temporelle désirée. Plus un modèle rendra des données précises, plus il est complexe en terme de paramétrisation, de données d'entrée à fournir et plus il demande des temps de calcul importants.

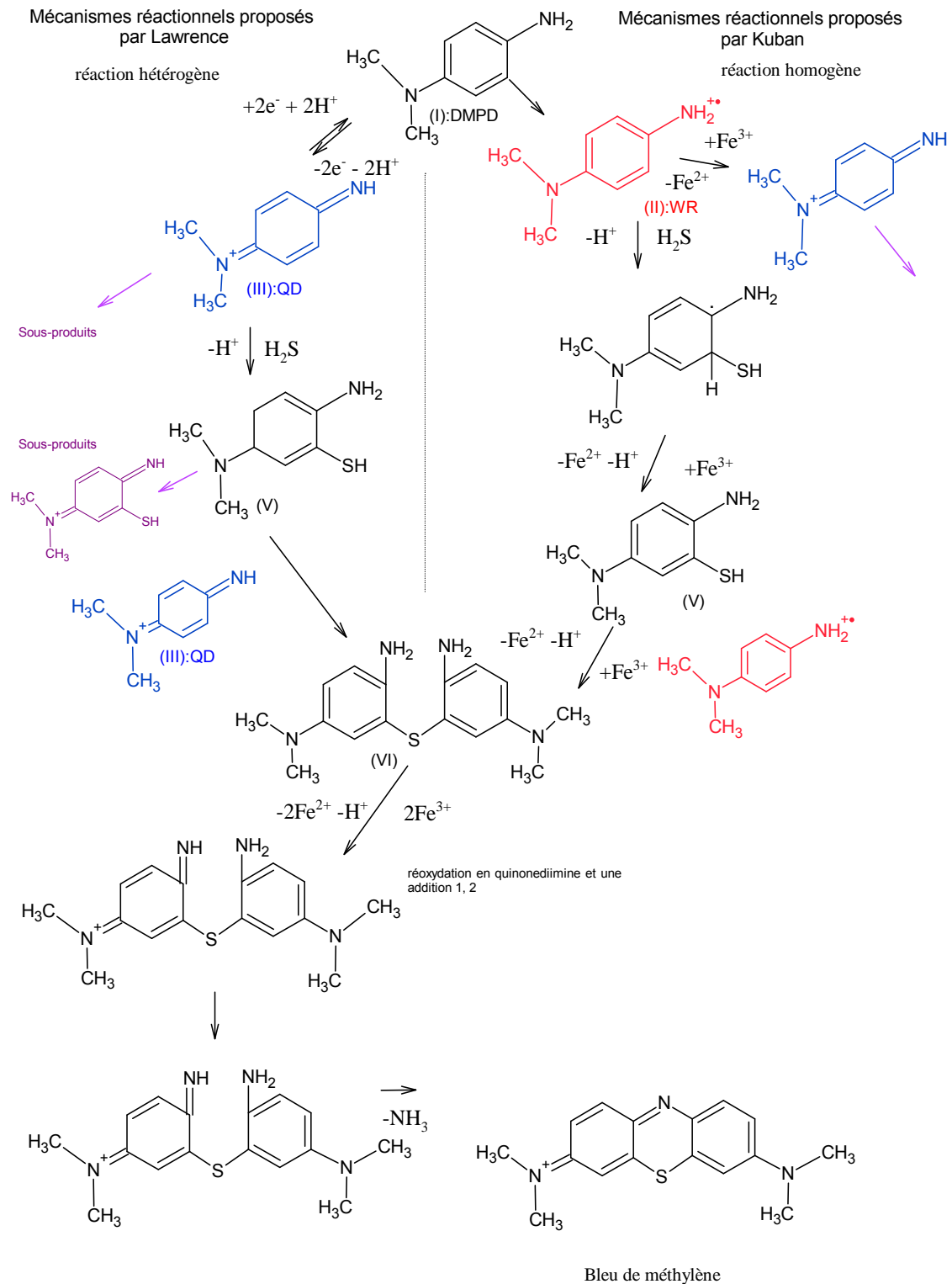
Bibliographie:

1. Pérez, I. A.; Sánchez, M. L.; García, M. Á.; Pardo, N., Carbon dioxide at an unpolluted site analysed with the smoothing kernel method and skewed distributions. *Science of the Total Environment* **2013**, 456-457, 239-245.
2. Tuzson, B.; Hiller, R. V.; Zeyer, K.; Eugster, W.; Neftel, A.; Ammann, C.; Emmenegger, L., Field intercomparison of two optical analyzers for CH₄ eddy covariance flux measurements. *Atmospheric Measurement Techniques* **2010**, 3, (6), 1519-1531.
3. Gülzow, W.; Rehder, G.; Schneider, B.; Schneider v. Deimling, J.; Sadkowiak, B., A new method for continuous measurement of methane and carbon dioxide in surface waters using off-axis integrated cavity output spectroscopy (ICOS): An example from the Baltic Sea. *Limnology and Oceanography: Methods* **2011**, 9, (MAY), 176-184.
4. Devos, M., *Standardized Human Olfactory Thresholds*. 1990.
5. Heaney, C. D.; Wing, S.; Campbell, R. L.; Caldwell, D.; Hopkins, B.; Richardson, D.; Yeatts, K., Relation between malodor, ambient hydrogen sulfide, and health in a community bordering a landfill. *Environmental Research* **2011**, 111, (6), 847-852.
6. Zaouak, O.; Daoud, A. B.; Fages, M.; Fanlo, J. L.; Aubert, B., High performance cost effective miniature sensor for continuous network monitoring of h₂s. *Chemical Engineering Transactions* **2012**, 30, 325-330.
7. Le, H.; Sivret, E. C.; Parcsi, G.; Stuetz, R. M., Stability of Volatile Sulfur Compounds (VSCS) in sampling bags - Impact of temperature. *Water Science and Technology* **2013**, 68, (8), 1880-1887.
8. Kim, K. H., A study of sorptive loss patterns for reduced sulfur compounds in the use of the bag sampling method. *Environmental Monitoring and Assessment* **2006**, 123, (1-3), 259-269.
9. Kim, K. H.; Ahn, J. W.; Choi, Y. J.; Nguyen, H. T., The loss patterns of reduced sulfur compounds in contact with different tubing materials. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1132, (1-2), 228-233.
10. Fang, J. J.; Yang, N.; Cen, D. Y.; Shao, L. M.; He, P. J., Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification. *Waste Management* **2012**, 32, (7), 1401-1410.
11. Lee, H. D.; Jeon, S. B.; Choi, W. J.; Lee, S. S.; Lee, M. H.; Oh, K. J., A novel assessment of odor sources using instrumental analysis combined with resident monitoring records for an industrial area in Korea. *Atmospheric Environment* **2013**, 74, 277-290.
12. Mao, I. F.; Chen, M. R.; Wang, L.; Chen, M. L.; Lai, S. C.; Tsai, C. J., Method development for determining the malodor source and pollution in industrial park. *Science of the Total Environment* **2012**, 437, 270-275.
13. Kabir, E.; Kim, K. H., Use of solid phase microextraction (SPME) in the analysis of the reduced sulfur compounds (RSC) and its experimental limitations. *Microchemical Journal* **2012**, 103, 42-48.
14. Tassi, F.; Capecciacci, F.; Buccianti, A.; Vaselli, O., Sampling and analytical procedures for the determination of VOCs released into air from natural and anthropogenic sources: A comparison between SPME (Solid Phase Micro Extraction) and ST (Solid Trap) methods. *Applied Geochemistry* **2012**, 27, (1), 115-123.

15. Chiriac, R.; Carré, J.; Perrodin, Y.; Vaillant, H.; Gasso, S.; Miele, P., Study of the dispersion of VOCs emitted by a municipal solid waste landfill. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, (11), 1926-1931.
16. Fischer, E., Bildung von Methylenblau als Reaktion auf Schwefelwasserstoff *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1883**, vol. 16, pp. 2234-2236.
17. Kubáň, V.; Dasgupta, P. K.; Marx, J. N., Nitroprusside and methylene blue methods for silicone membrane differentiated flow injection determination of sulfide in water and wastewater. *Analytical Chemistry* **1992**, *64*, (1), 36-43.
18. Lawrence, N. S.; Davis, J.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Davies, S. N.; Compton, R. G., The electrochemical analog of the methylene blue reaction: A novel amperometric approach to the detection of hydrogen sulfide. *Electroanalysis* **2000**, *12*, (18), 1453-1460.
19. Guillemot, L. H., Capteurs chimiques à base de matrices synthétisées par du sol-gel et à transduction optique pour la détection de composés organiques volatils microbiens. *Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane* **2012**, 239.
20. Pavilonis, B. T.; O'Shaughnessy, P. T.; Altmaier, R.; Metwali, N.; Thorne, P. S., Passive monitors to measure hydrogen sulfide near concentrated animal feeding operations. *Environmental Sciences: Processes and Impacts* **2013**, *15*, (6), 1271-1278.
21. Dasgupta, P. K.; Wei, L., Determination sulfide mercaptans caustic scrubbing liquor. *Analytica Chimica Acta* **1989**, *226*, 165-170.
22. Mastrogiacomo, A. R.; Ottaviani, M. F.; Pierini, E.; Cangiotti, M.; Mauro, M.; Mangani, F., Comparison of chemical and physical properties of carbon blacks for sampling and analysis of environmental pollutants. *Chromatographia* **2002**, *55*, (5-6), 345-348.
23. Ramel, M.; Bloquel, M.; Paillier, A.; Foray, J. P., Reduction of odours by spraying of deodorisation products. *Reduction des nuisances olfactives par pulvérisation de produits de désodorisation* **2000**, (166), 261-271.
24. Aatamila, M.; Verkasalo, P. K.; Korhonen, M. J.; Suominen, A. L.; Hirvonen, M. R.; Viluksela, M. K.; Nevalainen, A., Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres. *Environmental Research* **2011**, *111*, (1), 164-170.
25. Gostelow, P.; Parsons, S. A.; Stuetz, R. M., Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research* **2001**, *35*, (3), 579-597.
26. Gostelow, P.; Parsons, S. A.; Cobb, J., Development of an odorant emission model for sewage treatment works. In 2001; Vol. 44, pp 181-188.
27. Guillot, J. M.; Bilsen, I.; Both, R.; Hangartner, M.; Kost, W. J.; Kunz, W.; Nicolas, J.; Oxbol, A.; Secanella, J.; Van Belois, H.; Van Elst, T.; Van Harreveld, T.; Milan, B., The future European standard to determine odour in ambient air by using field inspection. *Water Science and Technology* **2012**, *66*, (8), 1691-1698.
28. Jaubert, J. N.; Tapiero, C.; Dore, J. C., The field of odors: Toward a universal language for odor relationships. *Perfumer Flavorist* **1995**, *20*, (3), 1-16.
29. Verrielle, M.; Plaisance, H.; Vandenbilcke, V.; Locoge, N.; Jaubert, J. N.; Meunier, G., Odor evaluation and discrimination of car cabin and its components: Application of the "field of odors" approach in a sensory descriptive analysis. *Journal of Sensory Studies* **2012**, *27*, (2), 102-110.
30. Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R.; Guillot, J. M., Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review. *Atmospheric Environment* **2013**, *79*, 731-743.
31. de Melo Lisboa, H.; Page, T.; Guy, C., Odor management: Fundamentals of Electronic Nose. *Gestão de odores: Fundamentos do nariz eletrônico* **2009**, *14*, (1), 9-18.

32. Gallego, E.; Roca, F. J.; Perales, J. F.; Sánchez, G.; Esplugas, P., Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD-GC/MS. *Waste Management* **2012**, *32*, (12), 2469-2481.
33. Kim, K. H.; Choi, Y.; Jeon, E.; Sunwoo, Y., Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas. *Atmospheric Environment* **2005**, *39*, (6), 1103-1112.
34. Kim, K. H.; Shon, Z. H.; Kim, M. Y.; Sunwoo, Y.; Jeon, E. C.; Hong, J. H., Major aromatic VOC in the ambient air in the proximity of an urban landfill facility. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *150*, (3), 754-764.

ANNEXE A : THEORIES POSSIBLES POUR LE CHEMIN REACTIONNEL FORMANT LE BLEU DE METHYLENE PAR REACTION ENTRE H₂S ET LES IONS DMPD



ANNEXE B : DETAILS DU MECANISME REACTIONNEL PROPOSE PAR LAWRENCE ET AL (CF. ANNEXE A)

