

N° d'ordre :

ECOLE DES MINES
DE DOUAI



UNIVERSITE LIEGE



UNIVERSITE LILLE 1



THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

Kevin CLARKE

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT
PAR L'ECOLE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE LILLE 1**

Estimation de la contribution de sources de nuisances olfactives par deux approches:
réseaux de capteurs et analyses physico-chimiques

Soutenance prévue le 19 décembre 2012 devant le jury d'examen :

Rapporteur M. Jean-Michel Guillot, Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès
Rapporteur M. Herman Van Langenhove, Professeur à l'Université de Gent
Examineur M. Laurent Gasnot, Professeur à l'Université de Lille 1
Encadrante Mme Nathalie Redon, Maître-assistante à l'Ecole des Mines de Douai
Co-directrice de thèse Mme Anne-Claude Romain, 1^{ère} assistante à l'Université de Liège
Directrice de thèse Mme Nadine Locoge, Professeur à l'Ecole des Mines de Douai

Laboratoires d'accueil :

Département « Chimie et Environnement » de l'Ecole des Mines de Douai
Département « Surveillance de l'Environnement » de l'Université de Liège (campus d'Arlon)

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)

*« Un jour.
Un jour, bientôt peut-être.
Un jour j'arracherai l'ancre qui tient mon navire loin des mers. »
Henri Michaux.*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu MM Herman Van Langenhove et Jean-Michel Guillot, qui ont gentiment accepté de rapporter ce travail de thèse, ainsi que M. Laurent Gasnot pour avoir présidé le jury.

Je remercie également MM Jean-Claude Galloo et Jacques Nicolas pour m'avoir accueillis au sein de leurs départements, ainsi que Nadine Locoge, Anne-Claude Romain, et Nathalie Redon qui m'ont encadrées durant ces 3 ans de thèse avec un grand professionnalisme et une grande rigueur scientifique.

Je remercie de leur aide précieuse et de leurs conseils techniques avisés Isabelle Fronval et Laurence Depelchin, ainsi que mes trois « pôles de compétences » : Vincent Gaudion, Thierry Leonardis, et Marie Verrièle, sans qui cette thèse aurait sans doute pris 6 ans au lieu de 3 ;-). Un grand merci à eux, ainsi qu'à l'ensemble du département « Chimie & Environnement » ; qu'ils soient enseignants-chercheurs, doctorants, ingénieurs, techniciens, stagiaires : merci à tous !

Je remercie aussi la joyeuse équipe du département « Surveillance de l'environnement » du campus d'Arlon pour leur disponibilité et leur bonne humeur, en particulier Christophe Cerisier et Gilles Adam (à qui je dois un casier de Jupiler, je n'ai pas oublié !)

Un merci tout particulier à mes 3 collègues de bureau (Nabilos, Audette, et Wardoudou). Entre les périodes de franche rigolade et celles de stress intense, on était toujours ensemble, et si ces 3 ans de thèse resteront un bon souvenir dans ma mémoire, c'est en grande partie grâce à vous.

Enfin, je voudrais dire merci à mes colocataires (les mecs les plus classe du monde), à toute ma famille et à tous mes amis pour leur soutien indéfectible et leur gentillesse, et merci à tous ceux, qui de près ou de loin ont contribué à ce travail...

Merci à toi, cher lecteur/lectrice.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	11
CHAPITRE I – La mesure d’odeurs dans l’environnement : Synthèse bibliographique.....	15
I.1- LES ODEURS ET LES NUISANCES OLFACTIVES.....	16
I.1.1- QU’EST CE QU’UNE ODEUR ?	16
I.1.2- LES NUISANCES OLFACTIVES	20
I.2- LES DIFFERENTES APPROCHES DE MESURE D’ODEUR	24
I.2.1- L’ANALYSE SENSORIELLE	24
I.2.1.1- <i>Principe</i>	24
I.2.1.2- <i>Mesure de l’intensité d’odeur (par comparaison)</i>	25
I.2.1.3- <i>Mesure de la concentration d’odeur (par olfactométrie dynamique)</i>	26
I.2.1.4- <i>Traçage d’odeur in-situ et détermination du débit d’odeur</i>	28
I.2.1.5- <i>Le « champ des odeurs »</i>	30
I.2.1.6- <i>Analyse des données issues de l’olfactométrie : modèles de dispersion atmosphériques</i>	31
I.2.1.7- <i>Avantages et inconvénients de l’olfactométrie</i>	31
I.2.1.8- <i>La Chromatographie en phase Gazeuse couplée à l’Olfactométrie (GC-O)</i>	31
I.2.2- LE NEZ ELECTRONIQUE.....	32
I.2.2.1- <i>Présentation</i>	32
I.2.2.2- <i>Les capteurs du nez électronique</i>	33
I.2.2.3- <i>Le prétraitement des données</i>	37
I.2.2.4- <i>L’analyse des données issues du réseau de capteurs</i>	39
I.2.2.5- <i>Caractéristiques métrologiques des nez électroniques</i>	43
I.2.2.6 <i>Avantages et inconvénients des nez électronique pour la mesure d’odeurs</i>	47
I.2.3- ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE.....	47
I.2.3.1- <i>Prélèvement</i>	48
I.2.3.2- <i>Préconcentration</i>	49
I.2.3.3- <i>Séparation</i>	53
I.2.3.4- <i>Détection</i>	54
I.2.3.5- <i>Analyse de données issues de l’analyse physico-chimique</i>	57
I.2.3.6- <i>Avantages et inconvénients de cette approche dans la mesure d’odeur</i>	60
I.3- COMPARAISONS DES DIFFERENTES APPROCHES DE MESURE D’ODEURS.....	61
I.3.1- COMPARAISONS DE DIFFERENTES APPROCHES SUR SITE EMETTEUR	62
I.3.1.1- <i>Approche analytique vs approche sensorielle</i>	62
I.3.1.2- <i>Approche senso-instrumentale vs approche sensorielle</i>	64
I.3.2- COMPARAISONS DE DIFFERENTES APPROCHES SUR SITE RECEPTEUR	65
I.4- ESTIMATION DE LA CONTRIBUTION DE PLUSIEURS SOURCES D’ODEURS A UN SITE RECEPTEUR MULTI-INFLUENCE	67
I.5- ORIGINALITE DU SUJET DE RECHERCHE, DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET METHODOLOGIE	69

CHAPITRE II – Site d'étude, matériels et méthodes utilisés	73
II.1- CHOIX DU SITE D'ETUDE	74
II.1.1- CAHIER DES CHARGES DU SITE D'ETUDE	74
II.1.1.1- Localisation.....	74
II.1.1.2- Nombre de sources odorantes	74
II.1.1.3- Critères de sélection secondaires	75
II.1.2- DESCRIPTION DU SITE CHOISI	75
II.2- MATERIELS ET METHODES UTILISES	78
II.2.1- NEZ ELECTRONIQUE	79
II.2.1.1- Instrument.....	79
II.2.1.2- Méthode de mesures d'odeurs avec le nez électronique.....	81
II.2.2 - ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE.....	86
II.2.2.1- Etude bibliographique des sources odorantes rencontrées sur site.....	86
II.2.2.2- Prélèvements et préconcentration des échantillons.....	90
II.2.2.3- Séparation, identification, et quantification des composés	93
II.2.2.4- Etalonnage et contrôle qualité.....	97
II.2.2.5- Pré-traitement des données issues de l'analyse physico-chimique.....	103
II.2.2.6- Validation des méthodes.....	105
II.2.2.7- Analyse de données physico-chimiques	108
II.2.3- ANALYSE SENSORIELLE.....	111
CHAPITRE III: Etablissement des profils de source	115
III.1- NEZ ELECTRONIQUE.....	116
III.1.1- JEU DE DONNEES	116
III.1.2- ÉTABLISSEMENT DE LA LIMITE DE RESOLUTION ET DE LA GAMME DE LINEARITE DU SYSTEME	117
III.1.3- ÉLIMINATION DES OBSERVATIONS EN DEHORS DE LA GAMME	119
III.1.4- ÉTABLISSEMENT DES PROFILS DE SOURCES	120
III.2- ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE	123
III.2.1- JEU DE DONNEES	123
III.2.2- SELECTION DES COMPOSES A INTEGRER AUX PROFILS DE SOURCES	124
III.2.2.1- Composés très minoritaires et/ou très occasionnels	124
III.2.2.2- Regroupement d'isomères.....	125
III.2.3- ÉTABLISSEMENT DES PROFILS DE SOURCES	125
III.2.4- HOMOGENEITE ET REPRESENTATIVITE DES PROFILS DE SOURCES	127
III.2.5- COMPARAISON DES SOURCES AVEC LA BIBLIOGRAPHIE.....	134
III.2.5.1- Air ambiant.....	135
III.2.5.2- Compost.....	136
III.2.5.3- Déchets.....	138
III.2.5.4 Séchage.....	140
III.2.5.5- Biogaz.....	141

CHAPITRE IV - Contributions des sources dans des mélanges ou en sites récepteurs	144
IV.1- CAMPAGNES DE MESURES EFFECTUEES SUR SITE RECEPTEUR	145
IV.2- CONTRIBUTION DES SOURCES DANS DES MELANGES ET SUR DES SITES RECEPTEURS PAR LE NEZ ELECTRONIQUE	147
IV.2.1- EVALUATION DU NEZ ELECTRONIQUE EN LABORATOIRE COMME OUTIL DE DETERMINATION DE CONTRIBUTIONS DE SOURCES ODORANTES	148
IV.2.1.1- <i>description du modèle journalier</i>	150
IV.2.1.2- <i>description du modèle global</i>	151
IV.2.1.3- <i>résultats obtenus avec le modèle journalier</i>	151
IV.2.1.4- <i>résultats obtenus avec le modèle global</i>	153
IV.2.2- UTILISATION DU NEZ ELECTRONIQUE EN MILIEU RECEPTEUR COMME OUTIL DE DETERMINATION DE CONTRIBUTIONS DE SOURCES ODORANTES	158
IV.2.2.1- <i>Estimation des concentrations d'odeurs sur sites récepteurs</i>	158
IV.2.2.2- <i>Identification des sources odorantes majoritaires sur sites récepteurs</i>	159
IV.2.2.2.1- <i>1^{ère} campagne de mesure sur sites récepteurs : juin 2011</i>	160
IV.2.2.2.2- <i>2^{ème} campagne de mesure sur sites récepteurs : septembre 2011</i>	163
IV.2.2.2.3- <i>3^{ème} campagne de mesure sur sites récepteurs : janvier 2012</i>	169
IV.2.2.3- <i>Conclusions</i>	171
IV.3- CONTRIBUTIONS DES SOURCES EN MILIEU RECEPTEUR DETERMINEES PAR L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES COV	172
IV.3.1- ETUDE DE RATIOS DE COMPOSES TRACEURS	173
IV.3.2- ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES	177
IV.3.3- ANALYSE CMB	182
IV.3.3.1- <i>Applicabilité du modèle CMB aux données issues de l'analyse physico-chimique</i>	182
IV.3.3.2- <i>Détermination des données d'entrée pour le logiciel CMB v8.0</i>	183
IV.3.3.4- <i>Validation et tests de sensibilité du modèle</i>	185
IV.3.3.5- <i>Mise en œuvre du modèle CMB</i>	190
IV.3.3.6- <i>Applicabilité du modèle CMB pour l'analyse de données issues du réseau de capteurs</i>	192
IV.3.4- COMPARAISONS DES APPROCHES « ETUDE DE RATIOS », « PCA », ET « CMB »	193
IV.4- CONTRIBUTION DES SOURCES EN MILIEU RECEPTEUR DETERMINEES PAR ANALYSE SENSORIELLE	194
CHAPITRE V - Confrontation des déterminations de ratios de sources en site récepteur selon les 3 méthodes	198
V.1- CONFRONTATION DES RESULTATS ISSUS DU NEZ ELECTRONIQUE ET DE L'OLFACTOMETRIE : IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES SOURCES MAJORITAIRES	199
V.2- CONFRONTATION DES RESULTATS ISSUS DE L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE ET DE L'OLFACTOMETRIE : IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES SOURCES MAJORITAIRES ET SECONDAIRES	201
V.3- CONFRONTATION DES RESULTATS AU RESENTI DES RIVERAINS	205

CONCLUSIONS	207
PERSPECTIVES	208
BIBLIOGRAPHIE	212
LISTE DES ACRONYMES UTILISES	221
ANNEXE I.1 – SEUILS OLFACTIFS DE QUELQUES COV	224
ANNEXE I.2 - PRESCRIPTIONS REGLEMENTAIRES DE L'ARRETE DU 02 FEVRIER 1998 (ARTICLE 27) POUR LES VALEURS LIMITEES D'EXPOSITION (VLE) CANALISEES EN FONCTION DE LA NATURE DES COV PRESENTS DANS LES REJETS	226
ANNEXE II.1 - EXEMPLE DE DONNEES BRUTES ISSUES DU RESEAU DE CAPTEURS	227
ANNEXE II.3 - LISTE DES ESPECES DETECTEES PAR TD-GC-FID/MS	230
ANNEXE II.4 - CHROMATOGRAMMES TD-GC-FID-MS D'UN BLANC CARTOUCHE VIDE, D'UN BLANC TENAX ET D'UN ETALON 100NG SUR TUBE	234
ANNEXE II.5 - LISTE DES ESPECES PRESENTES DANS LA SOLUTION ETALON ET LA SOLUTION AJOUT POUR L'ANALYSE PAR TD-GC-MS	235
ANNEXE II.7 - LISTE DES ESPECES DETECTEES PAR GC-FID	238
ANNEXE II.8 - CHROMATOGRAMMES GC-FID D'UN BLANC CANISTER, ET D'UN ETALON 3 PPB ..	239
ANNEXE II.10 - LISTE DES ESPECES DETECTEES PAR HPLC-UV	242
ANNEXE II.11 - CARTES DE CONTROLE DE L'HPLC	243
ANNEXE II.12 - CHROMATOGRAMMES HPLC D'UN BLANC CARTOUCHE DNPH ET D'UN ETALON EQUIVALENT 40 µG/M³	245
ANNEXE II.13 - VALIDATION DE L'ACROSS : RENDEMENTS D'ADSORPTION ET ABSENCE DE CONTAMINATION	246
ANNEXE II.14 - VALIDATION DE LA METHODE TD-GC-FID/MS	248
ANNEXE II.15 - EXEMPLE DE FEUILLE DE CALCUL CMB	253
ANNEXE III.1 - CONCENTRATIONS EN 57 COV MESUREES AUX SOURCES	255
ANNEXE IV.1 - DONNEES METEOROLOGIQUES HABAY	256
ANNEXE IV.2 - PROFILS DE SOURCES SUR 57 COV DETAILLES PAR MOIS	259
ANNEXE IV.3 - CONCENTRATIONS EN 57 COV AUX SITES RECEPTEURS	260
RESUME	262
ABSTRACT	262

INTRODUCTION

En France, comme dans de nombreux pays industrialisés ou émergents à forte densité de population, les problèmes de nuisances olfactives sont nombreux et en constante augmentation en raison de la proximité entre les zones résidentielles et les grandes zones industrielles. On peut citer en exemple les zones géographiques telles que l'étang de Berre/Fos-sur-Mer, dans les Bouches du Rhône, Lyon-sud, ou encore la vallée de la Seine, en Normandie, où les plaintes des riverains incommodés par des odeurs nauséabondes sont nombreuses. Par exemple, en région Provence-Alpes-Côte d'Azur, les principaux responsables incriminés sont les émissions industrielles (représentant 60% des nuisances olfactives constatées dans la région PACA), les déchets ménagers (25%), ou encore les stations d'épuration des eaux (3%) [source : *plaintes recensées en région PACA en 2011*].

Afin de remédier à la gêne olfactive occasionnée, il convient en premier lieu d'identifier la ou les sources responsables de cette nuisance. En effet, il convient d'avoir les stratégies de réduction des émissions occasionnant potentiellement des gênes olfactives les plus efficaces possibles. Ainsi, avant d'engager la mise en œuvre de dispositifs parfois coûteux en termes d'investissement, il convient d'avoir une idée la plus précise possible des sources à l'origine de la gêne et donc du process ; dans le cas contraire les solutions de remédiations pourraient s'avérer avoir un effet assez faible voire inexistant.

Cette question est d'autant plus délicate à régler que la plupart des zones industrielles comportent de nombreuses industries contenant chacune de nombreuses sources potentiellement odorantes. Il n'est donc pas rare de voir les différents acteurs du secteur ne pas être en accord en termes de responsabilités quant à l'origine de la gêne occasionnée.

L'identification des sources à l'origine d'une nuisance dans le voisinage d'un site géographique peut donc être particulièrement difficile, et c'est un problème encore à l'heure actuelle très compliqué. Les outils de surveillance de nuisances olfactives sont essentiellement basés sur des ressources humaines (jury de nez bénévoles, recueil de plaintes de riverains), coûteuses en temps, et nécessitant dans certains cas la mobilisation de personnes spécifiquement formées. Outre les problèmes de variabilité de perception de l'odeur d'un individu à l'autre, ces outils permettent rarement de discriminer les responsables d'une gêne lorsque l'odeur est le résultat d'un mélange d'une matrice olfactive complexe.

Ces outils de surveillance de nuisances olfactives sont donc complétés par des outils d'investigation scientifique, capables d'identifier la « nature » de l'odeur et de lui associer un « indice » quantitatif, indépendamment de son caractère hédonique. Les deux techniques les plus communément utilisés sont les nez électroniques et l'analyse physico-chimique, chacune utilisée dans des objectifs bien distincts :

- Les premiers présentent l'avantage d'apporter des réponses en temps réel, et sont largement utilisés au niveau des sources d'émission des nuisances. Leur rôle principal est de suivre l'évolution dans le temps d'une émission clairement identifiée, afin de déclencher des alertes et des actions correctives en cas d'augmentation des niveaux de concentrations d'odeur.

- L'analyse physico-chimique, quant à elle, s'intéressera plutôt aux familles de composés chimiques généralement associées aux nuisances olfactives (odeurs soufrées, azotées, oxygénées), en permettant une identification exhaustive, à des niveaux de concentrations à l'état de trace. Plusieurs utilisations de l'analyse physico-chimique sont possibles : la mesure des émissions aux sources seulement, ou le suivi dans l'environnement de composés traceurs de sources.

Que ce soit l'une ou l'autre de ces méthodes, elles peuvent être déployées à la source de la gêne olfactive, permettant éventuellement d'alimenter des modèles de dispersion pour déterminer l'impact des sources d'émissions sur un site récepteur. Mais rares sont les études menées directement sur la zone géographique où est ressentie la nuisance, et, à notre connaissance, aucune étude n'a tenté à ce jour de combiner ces deux méthodes de sorte à estimer directement, à partir d'investigations menées directement sur le site récepteur, les contributions de chacune des sources responsables de la gêne olfactive globale.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre le département « Chimie et Environnement » de l'Ecole des Mines de Douai (EMD) et le département « Science et Gestion de l'Environnement » de l'Université de Liège, situé sur le campus d'Arlon.

Le département « Chimie et Environnement » (C&E) de l'EMD est spécialisé dans la mesure de la qualité de l'air intérieur et extérieur. Depuis quelques années, le département « Chimie et Environnement » a élargi ses activités en développant une thématique « nuisances olfactives », en axant les études qu'il mène essentiellement sur une approche de caractérisation physico-chimique des espèces potentiellement à l'origine de la gêne olfactive, compte tenu du fait qu'il est spécialisé depuis beaucoup plus longtemps dans l'analyse de Composés Organiques Volatils (COV) dans l'environnement.

Le Département « Science et Gestion de l'Environnement » (SGE) est composé de 14 unités de recherche, dont 5 sur le campus d'Arlon, parmi lesquelles l'unité « Surveillance de l'Environnement », spécialisée dans le développement d'outils, de méthodes de récolte et de traitement d'informations environnementale. Les axes de travaux sont le développement d'instruments de type nez électronique et leur utilisation, et l'étude de l'impact olfactif de sources industrielles dans l'environnement. Pour cette dernière, l'unité « surveillance de l'environnement » a acquis une expertise en matière de métrologie des odeurs environnementales en combinant de manière complémentaire 3 approches :

- le terrain, par la mise au point de méthodes originales d'inspection des odeurs sur site et l'adaptation de techniques d'échantillonnage d'ambiances odorantes;
- le laboratoire, par l'expérimentation et la validation de protocoles d'analyse chromatographiques et olfactométriques, ou encore l'utilisation de nez électroniques à base de capteurs sensibles aux gaz;
- la simulation, par l'usage ciblé de modèles de dispersion atmosphérique adaptés aux odeurs.

Ces deux laboratoires sont ainsi complémentaires, le département C&E de l'Ecole des Mines de Douai possédant une expertise reconnue dans le domaine de l'analyse physico-chimique d'atmosphères polluées, et le département SGE de l'Université de Liège, une expertise reconnue dans le domaine de développement de réseaux de capteurs de gaz ainsi que de diagnostic de nuisances olfactives.

L'objectif de cette thèse est l'application et l'évaluation de différentes approches d'estimation de contribution de sources de nuisance olfactive en milieu récepteur. Ces approches seront testées sur un cas simple, mais néanmoins réel, de nuisances olfactives causées par des sources industrielles. Les 2 approches étudiées sont la mesure des effluents gazeux par un nez électronique composé de capteurs de gaz peu spécifique, et l'analyse physico-chimique des COV présents dans ces effluents gazeux à l'aide de techniques chromatographiques. L'aspect novateur de la thèse provient plus particulièrement de la méthode d'analyse des données obtenues par les deux méthodes. Le site choisi est typique de ceux habituellement répertoriés dans la catégorie « émetteur d'odeurs nauséabondes ». Il s'agit d'un centre d'enfouissement technique situé à Habay dans le sud de la Belgique, et impactant trois villages situés sous les vents dominants. Le centre d'enfouissement technique d'Habay est l'un des deux centres de traitement des déchets ménagers et des déchets industriels non dangereux et non toxiques de la province de Luxembourg, en Belgique. La caractérisation des sources par nez électronique est bien

établie car le site est équipé et suivi par l'équipe SGE d'Arlon depuis près de 7 ans. En revanche, les profils physico-chimiques des sources restaient à établir au démarrage de cette thèse. En tenant compte des résultats obtenus sur ce cas particulier, nous espérons pouvoir conclure quant à la possibilité de transférer ces approches sur d'autres cas de nuisances olfactives.

Le manuscrit s'articule selon 5 chapitres principaux :

Tout d'abord, le premier chapitre est une étude bibliographique présentant le contexte, définissant les termes utilisés et recensant les techniques et méthodes utilisées dans des études antérieures portant sur la mesure d'odeur dans l'environnement afin de positionner le sujet de la thèse par rapport aux études existantes.

Le deuxième chapitre contient un descriptif détaillé du site d'étude choisi, du matériel et des méthodes, ainsi que la justification de ces choix.

Puis nous présenterons les résultats obtenus par les différentes approches et les traitements de données effectués afin de pouvoir les interpréter. Ceci fera l'objet d'un troisième chapitre.

Suivra, dans le quatrième chapitre l'interprétation des résultats obtenus par les différentes approches.

Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre aura lieu la confrontation des différentes approches grâce aux résultats obtenus, les conclusions et perspectives envisageables à court-terme.

CHAPITRE I – La mesure d’odeurs dans l’environnement : Synthèse bibliographique

Dans ce premier chapitre, nous commencerons par définir ce qu'est une odeur et dans quelles circonstances on parle de nuisance olfactive. Puis nous présenterons les méthodes existantes de mesure d'odeurs, aussi bien sensorielles qu'instrumentales. Nous nous attacherons ensuite à détailler plus spécifiquement les travaux effectués dans le domaine de la mesure d'odeur dans l'environnement, notamment les études comparant différentes approches afin de relever leurs avantages et inconvénients respectifs, mais surtout leur complémentarité. Cette partie inclura un état de l'art sur la question de l'estimation des contributions de sources sur un site récepteur multi-influencé afin de mettre en évidence le positionnement de notre projet de recherche par rapport à ce qui a déjà été réalisé. Enfin, nous présenterons en détails notre sujet de recherche ainsi que la méthodologie adoptée pour mener à bien ce projet.

I.1- LES ODEURS ET LES NUISANCES OLFACTIVES

I.1.1- Qu'est ce qu'une odeur ?

L'odeur est un attribut organoleptique perceptible par l'organe olfactif quand on respire certaines substances volatiles [*Définition norme AFNOR EN13725*]. C'est la sensation ressentie lorsque l'odorat est stimulé.

L'odorat est l'un des 5 sens présent chez l'être humain, au même titre que la vue, l'ouïe, le goût et le toucher.

Une substance odorante, ou un odorant, est une substance qui stimule le système olfactif humain de telle sorte qu'une odeur soit perçue. Pour être odorante, la molécule doit être suffisamment volatile. En effet, si la tension de vapeur de la molécule est trop faible, celle-ci ne peut pas être transportée jusqu'au système olfactif.

La majorité des composés odorants sont des composés organiques volatils (COV), bien que certains composés inorganiques sont parfois odorants, entre autres le sulfure d'hydrogène (H₂S) et l'ammoniac (NH₃). On définit comme composé organique volatil tout composé organique ayant une pression de vapeur de 100 Pa ou plus à une température de 25°C [*Directive 1999/13/CE relative à la réduction des émissions de COV*]. A titre d'exemple, cette tension de vapeur correspond environ à celle du dodécane (C₁₂).

Pour que le système olfactif humain ressente une odeur, l'odorant doit pénétrer dans la muqueuse olfactive, où il entre en contact avec les filets du nerf olfactif. Ce contact déclenche un signal électrique, qui est traité par le bulbe olfactif, puis interprété par le cerveau, qui identifie une odeur (*figure 1.1*).

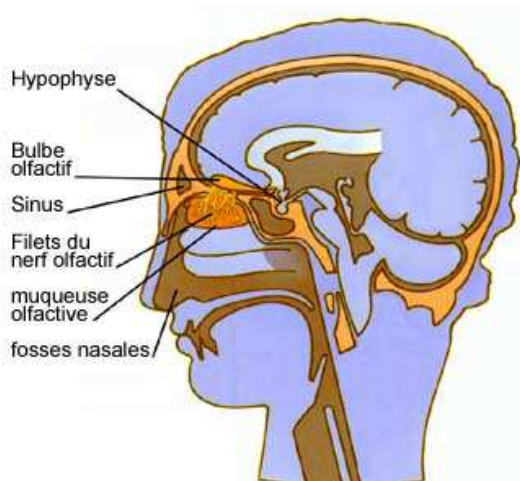


Fig.1.1 : système olfactif humain

De manière générale, la présence d'hétéro-atomes confère au composé organique un pouvoir olfactif plus ou moins important. Les COV oxygénés, soufrés, azotés, et chlorés sont souvent odorants. Pour illustrer le rôle des hétéro-atomes, prenons l'exemple du butane : le butane (C_4H_{10}) est inodore, à l'inverse de nombreuses molécules à 4 atomes de carbone, entre autres le butanal, la butanone, le butanol, l'acide butanoïque (*tableau 1.1*), mais aussi le butanethiol ($C_4H_{10}S$) ou la butylamine ($C_4H_{11}N$) [Devos *et al.*, 1990]. On remarque d'après le *tableau 1.1* que pour des molécules contenant la même chaîne carbonée, non seulement le groupe fonctionnel de l'hétéro-atome modifie la nature de l'odeur ressentie, mais aussi son pouvoir olfactif. Pour juger du pouvoir olfactif d'une molécule, on définit son seuil olfactif. Ce seuil olfactif correspond à la plus faible concentration détectable par le nez humain pour cette molécule; en d'autres termes, en dessous de cette concentration, il n'y a pas d'odeur. Plus le seuil olfactif est bas, plus le pouvoir olfactif de la molécule est important. Ce seuil olfactif (ou seuil de perception) ne doit pas être confondu avec le seuil d'identification (aussi appelé seuil de reconnaissance) de l'odeur, qui est légèrement plus élevé : à très faible concentration, une odeur peut être perçue sans être reconnue.


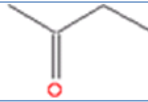

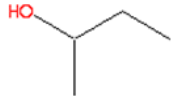
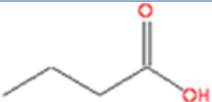
Composé	Formule	Odeur caractéristique	Seuil olfactif en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
butanal		rance	24 → 26
butanone		sucrée	20 000 → 24 000
1-butanol		alcool	6 → 120
2-butanol		alcool	500 → 7 500
acide butanoïque		beurre rance	4 → 14

Tableau I.1 : structures et propriétés olfactives de COV oxygénés à 4 atomes de carbone
[Devos et al., 1990]

Dans le *tableau I.1*, les seuils olfactifs sont représentés par des fourchettes de valeurs. Ceci s'explique par le fait que les valeurs des seuils olfactifs pour une même molécule sont variées selon les références bibliographiques, car ils sont dépendants de différents facteurs tels que la température et l'humidité, et il existe une grande disparité parmi les individus.

Les hétéro-atomes augmentent la polarité de la molécule, qui est ainsi plus soluble en phase aqueuse, et donc plus facilement transportable dans le mucus nasal aqueux. Cependant, certains composés organiques non polaires sont odorants, en particuliers les hydrocarbures aromatiques. Ceci s'explique notamment par la présence dans les narines de protéines de liaison olfactives (OBP – Olfactory Binding Proteins), qui transportent les molécules non-miscibles dans le mucus nasal [Vincent et al., 2000].

Bien qu'un lien existe entre la structure du composé et son caractère odorant, celui-ci est loin d'être systématique. Par exemple, dans la famille des acides carboxyliques, l'ajout d'un groupement methyl ($-\text{CH}_2$) conduit à une modification radicale de l'odeur perçue et de son intensité (*tableau I.2*).

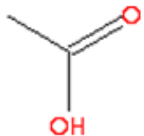
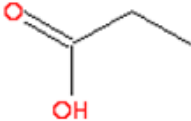
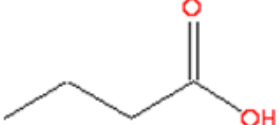
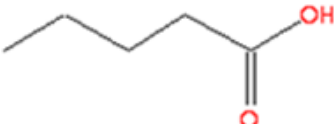
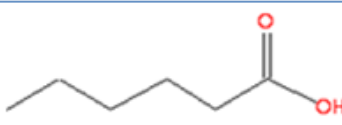
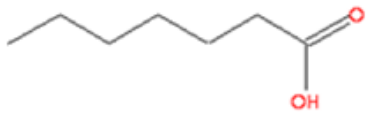
Acide	Formule	Odeur caractéristique	Seuil olfactif en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
éthanoïque (acétique)		vinaigre	400 → 1 200
propanoïque (propionique)		âcre, rance	400 → 900
butanoïque (butyrique)		beurre rance	4 → 14
pentanoïque (valérique)		sueur, transpiration	4 → 20
hexanoïque (caproïque)		fromage	50
heptanoïque (énanthique)		âcre, acide gras	150

Tableau.1.2 : structures et propriétés olfactives des acides carboxyliques de C_2 à C_7 [Devos et al., 1990]

Enfin, deux énantiomères d'une molécule peuvent avoir des propriétés olfactives différentes (figure 1.2-a), et une molécule peut présenter des propriétés olfactives différentes selon sa concentration (figure 1.2 -b).

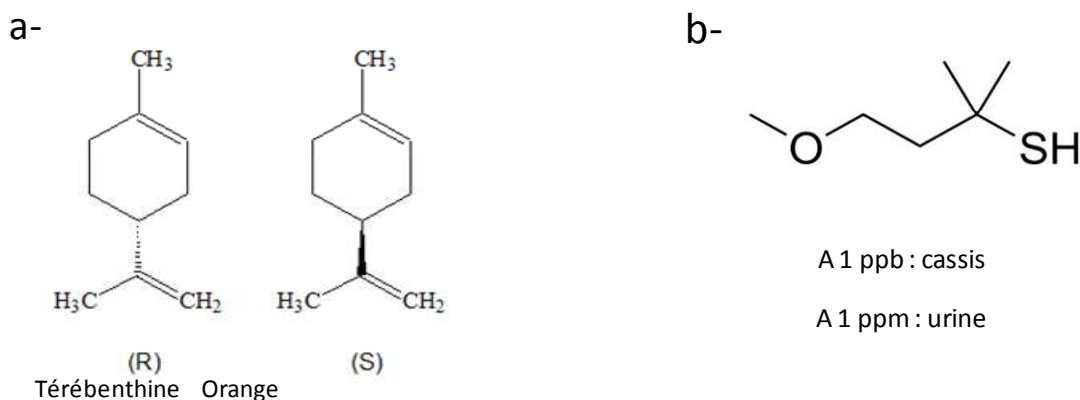


Fig.1.2: odeurs des énantiomères du limonène (1.2a) et du 4-methoxy-dimethylbutanethiol (1.2b)

I.1.2- Les nuisances olfactives

Une nuisance olfactive est toujours mesurée dans une zone peuplée. L'odeur peut ainsi être très forte sur le 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 I.3).

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

Tableau I.3: composés responsables de nuisances olfactives et leurs sources [ADEME,2005]

Pour mesurer quantitativement une odeur, on définit la notion de concentration d'odeur : 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 ressenti comme odorant par 50 % des personnes constituant un échantillon de population [Arrêté du 2 février 1998]. La concentration d'odeur est sans dimension. Cependant, pour des raisons de cohérence d'unités pour le calcul du débit d'odeur dans la norme européenne NF EN 13725, une unité d'odeur a été introduite (l'unité d'odeur européenne par m³, notée uo_E / m³) [Arrêté du 2 février 1998]. Par exemple, une odeur devant être diluée 100 fois pour atteindre le seuil olfactif a ainsi une concentration de 100 uo_E / m³.

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 ppb_v [Bockreis et al. 2005]. Autrement dit, la référence "1 uo_E/m³" correspond à 40 ppb_v de n-butanol [norme européenne 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] (équation I.1).

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

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.

- 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 (figure I.3 et équation I.2).

- 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.

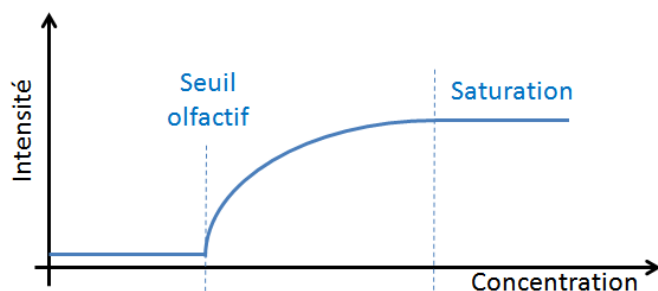


Fig.1.3 : courbe de Stevens pour la perception olfactive

Entre le seuil olfactif et le seuil de saturation, on a :

$$I = K \times \log \frac{C}{C_0} \quad \text{Eq.1.2}$$

Avec :

I = intensité ressentie de l'odeur, sans unité

K = constante dépendante de la nature de l'odeur

C = concentration, en $\mu\text{g} / \text{m}^3$

C_0 = concentration à la valeur seuil, en $\mu\text{g} / \text{m}^3$ ($C_0 < C$)

Afin d'estimer l'intensité de l'odeur, la *norme allemande VDI-3940* décrit l'utilisation d'une échelle d'intensité odorante: l'intensité ressentie est notée de 0 à 6, 0 correspondant à l'absence d'odeur, et 6 à une odeur d'une intensité extrêmement forte (*tableau 1.4*). A noter que certains scientifiques utilisent parfois d'autres échelles, par exemple graduées de 0 à 8 [*Schiffman et al.,2005*].

Niveau d'intensité odorante	
Extrêmement forte	6
Très forte	5
Forte	4
Distincte	3
Faible	2
Très faible	1
Imperceptible	0

Tableau 1.4 : échelle d'intensité d'odeurs

- la durée est le temps, exprimé en heures, durant lequel les riverains ressentent l'odeur.
- 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. 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 [Ramel & Nomine, 2000]. Cependant, la nuisance occasionnée peut générer un stress important, lui-même facteur de symptômes physiques [Herr et al.,2003], [Aatamila et al.,2011]. 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).

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 uo_E/m³ plus de 2% du temps, soit 175 heures par an. La limite maximale admissible en Allemagne est de 1 uo_E/m³ pendant 2% du temps. Au Danemark, elle est de 10 uo_E/m³ pendant 1% du temps, etc. [ADEME,2005]. La législation française reste elle assez vague quant à la définition de nuisance. Seuls 2 textes traitent du sujet : la circulaire du 17 décembre 1998, 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 1.5a et 1.5b].

éloignement des tiers (m)	niveau d'odeur sur site (uo _E /m ³)
100	250
200	600
300	2000
400	3000

hauteur d'émission	débit d'odeur (en millions de m ³ /h)
0	1
5	3,6
10	21
20	180
30	720
50	3600
80	18000
100	36000

Tableaux 1.5: valeurs limites fixées pour chaque source odorante non canalisée (5a) et canalisée (5b)

I.2- LES DIFFERENTES APPROCHES DE MESURE D'ODEUR

Il existe 3 principales approches pour identifier et quantifier une odeur [Gostelow et al.,2001a]:

- 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

Ces trois approches ont été largement utilisées depuis le début des années 1990 dans des domaines variés tels que l'agro-alimentaire, la médecine, ou l'environnement. Elles seront donc toutes trois présentées en détail dans ce chapitre.

I.2.1- L'analyse sensorielle

I.2.1.1- Principe

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) ; si les sons peuvent s'exprimer en décibels et les couleurs en longueurs d'ondes, les odeurs ne s'expriment pas en mol/l ou en quelque grandeur pouvant être calculée en unités SI. 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 ; il convient donc d'utiliser des précautions particulières.

Il existe plusieurs méthodes de quantification, dont la mesure de l'intensité de l'odeur [norme française NF X 43-103], et la mesure de la concentration d'odeur [norme européenne NF EN 13725]. 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.

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

1.2.1.2.1- Principe

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 la fiole de l'échantillon inconnu entre les fioles des 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 (figure 1.4).

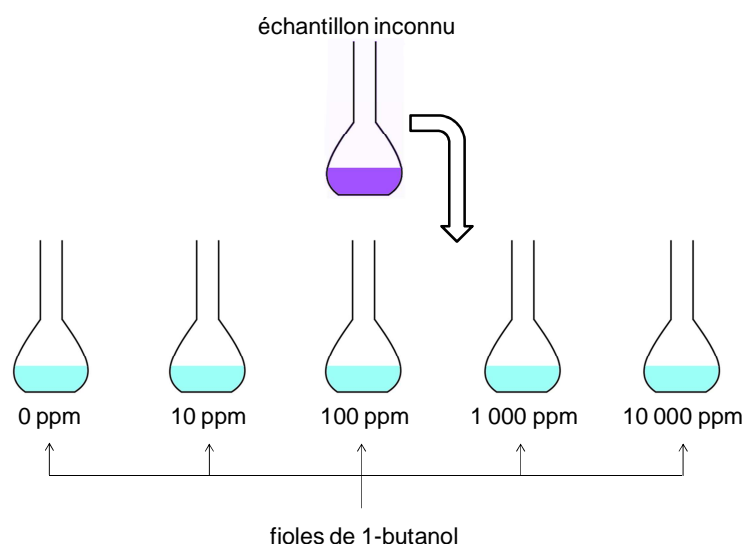


Fig.1.4 : évaluation de l'intensité d'odeur d'un échantillon par comparaison à un étalon de concentration connue [ADEME,2005]

1.2.1.2.2- Sélection du jury

Pour faire partie du jury, il faut être capable de classer correctement par ordre d'intensité les cinq solutions de 1-butanol, les concentrations des solutions étant distribuées dans une gamme de 1 à 1 000, selon une échelle logarithmique régulière. Les sujets sont ensuite qualifiés en fonction de leurs seuils individuels de détection pour cinq produits purs, dont le 1-butanol. Pour chacun des cinq produits, le seuil de chaque sujet doit se situer dans la fourchette 0,1 à 10 fois le seuil moyen donné en référence. Au minimum, 7 individus sont sélectionnés [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.

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

1.2.1.3.1- Principe

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 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. À ce niveau de dilution, la concentration d'odeur vaut par définition 1 ou_E/m³. La concentration d'odeur de l'échantillon examiné est ensuite exprimée en termes de multiple d'une unité d'odeur européenne par mètre cube.

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 1.5*). 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*].



Fig.I.5 : Olfactomètre dynamique de type « ODILE » de la société « Odotech »

Le facteur de pas doit se situer entre 1,4 et 2,4 et doit rester inchangé au cours d'une mesure. Prenons l'exemple d'un facteur de pas de 1,6 : tant que tous les membres du jury n'ont pas formellement senti l'odeur ou que l'on a atteint un facteur de dilution de 1 (c'est-à-dire que l'échantillon est présenté pur), on divise le facteur de dilution par 1,6. La valeur retenue pour chaque juré est la moyenne géométrique du dernier facteur de dilution non détecté et du premier facteur de dilution détecté (*tableau I.6*).

facteur de dilution	réponses			
	juré A	juré B	juré C	juré D
1 000	FAUX	FAUX	FAUX	FAUX
625	VRAI	FAUX	FAUX	FAUX
391	VRAI	VRAI	FAUX	FAUX
244	VRAI	VRAI	VRAI	FAUX
153	VRAI	VRAI	VRAI	VRAI
95	VRAI	VRAI	VRAI	VRAI
moyenne géométrique	791	494	309	193

/1,6

Tableau I.6 : exemple d'estimation de la concentration d'odeur par olfactométrie dynamique

Dans le *tableau I.6*, la mention « FAUX » apparaît lorsque le juré ne détecte pas l'odeur (réponse erronée ou absence de réponse), et « VRAI » lorsqu'il la détecte (réponse correcte). Dans l'exemple illustré ci-dessus, le juré D est le dernier à détecter avec certitude l'odeur. On calcule alors la moyenne géométrique des 4 jurés pour connaître le facteur de dilution moyen.

Ainsi, dans l'exemple cité dans le *tableau 1.5*, la moyenne géométrique des facteurs de dilution des 4 jurés est de 390, ce qui correspond à une concentration d'odeur de $390 \text{ uo}_E/\text{m}^3$.

I.2.1.3.2- Sélection du jury

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, qui est de 40 ppb_v : les membres du jury détectant l'échantillon de 1-butanol à moins de 20 ppb_v ou ne le détectant pas à plus de 80 ppb_v sont écartés.

I.2.1.3.3- Avantages et inconvénients

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 [Gostelow et al.,2001b]. 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 $10 \text{ uo}_E/\text{m}^3$ ne sont pas quantifiées [Guillot et al.,2012]. L'olfactométrie dynamique est donc utilisée de préférence pour des échantillons prélevés à la source. Cependant, une étude récente étudie la possibilité d'utiliser une préconcentration de l'échantillon par cryofocalisation (c.-à-d. un piège froid suivi d'une thermodésorption) avant la mesure par olfactométrie dynamique. Cette technique a l'avantage de ne pas modifier la composition chimique de l'échantillon, contrairement aux adsorbants poreux, qui préconcentrent l'échantillon de manière sélective (*paragraphe 1.2.3.2.1- Adsorption/désorption sur support solide ou support liquide greffé*). La principale difficulté reste le maintien de l'humidité relative, laquelle influence la nature et l'intensité de l'odeur ressentie [Juarez-Galan et Valor, 2009].

I.2.1.4- Traçage d'odeur in-situ et détermination du débit d'odeur

I.2.1.4.1- Principe

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 [AFNOR,2012] (figures I.6.a et I.6.b).

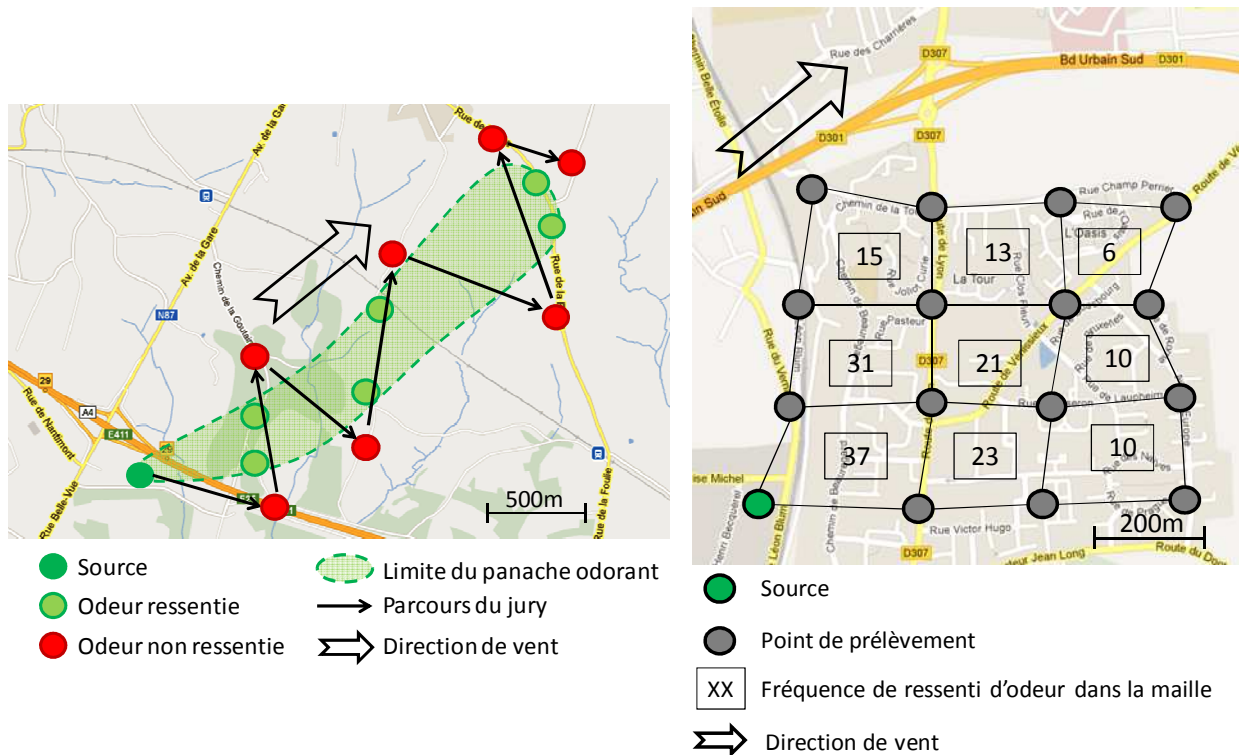


Fig.I.6: olfactométrie de terrain par recherche de panache odorant (fig.I.6.a) et par maillage du site (fig.I.6.b)

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 $1 \text{ uo}_E/\text{m}^3$ 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.

1.2.1.4.2- Avantages et inconvénients

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].

1.2.1.5- Le « champ des odeurs »

Afin d'harmoniser l'analyse qualitative d'odeurs, un langage commun nommé « champ des odeurs® » a été établi [Jaubert,1983]. Il s'agit d'un lexique de termes permettant de décrire l'odeur. Les odeurs ainsi définies sont regroupées par familles dans un référentiel en 3 dimensions. Les odeurs senties sont alors classés dans ce référentiel selon leurs ressemblances avec les odeurs de références (figure 1.7). 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.

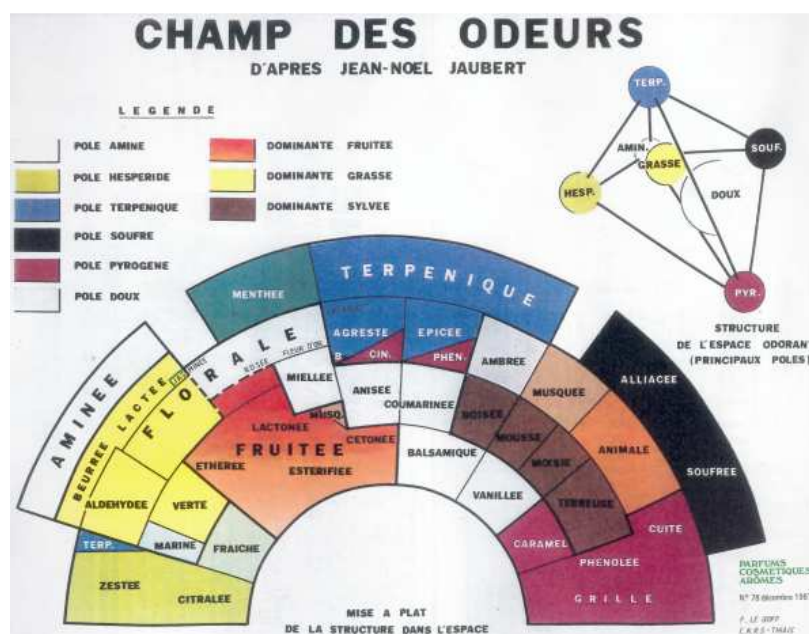


Fig.1.7 : le champ des odeurs®

1.2.1.6- Analyse des données issues de l'olfactométrie : modèles de dispersion atmosphériques

Les modèles de dispersion atmosphérique les plus courants sont les modèles Gaussiens, Eulériens, et Lagrangiens. Parmi ceux-ci, les plus utilisés à petite échelle (dans le cas de nuisances olfactives, la portée de la nuisance est souvent de quelques centaines de mètres) sont les modèles Gaussien, du fait de leur simplicité d'utilisation, les données d'entrées facilement disponibles, la validité des résultats, et leur coût faible. Les modèles Lagrangiens peuvent aussi être utilisés dans des problèmes plus complexes, par exemple si la topographie du site est plus accidentée. Les modèles Euleriens sont quant à eux plutôt utilisés à très grande échelle [Pourtier et al.,2007].

1.2.1.7- Avantages et inconvénients de l'olfactométrie

Quelle que soit la méthode utilisée, l'utilisation de jury de nez est soumise à de fortes incertitudes de mesure et est coûteuse en temps et en main-d'œuvre. De plus, le nez humain discrimine assez mal un mélange d'odeur. Pour la quantification d'odeur, la méthode la plus fiable est l'olfactométrie dynamique, mais est difficilement applicable à des mesures en temps réel sur le terrain. Malgré ces inconvénients, l'utilisation de jurys de nez reste la seule approche pour mesurer directement l'odeur ressentie, les autres approches permettant uniquement une mesure indirecte, par exemple via des variations de conductances de capteurs ou des variations de concentrations en COV.

1.2.1.8- La Chromatographie en phase Gazeuse couplée à l'Olfactométrie (GC-O)

Cette technique hybride entre l'analyse physico-chimique et l'analyse sensorielle est constituée d'une GC (*1.2.3.3.1- La chromatographie en phase gazeuse*), sur laquelle se trouve un port olfactif en guise de détecteur. Le plus souvent, le flux gazeux en sortie de colonne est divisé en deux ; une moitié est envoyée vers le détecteur universel classique (en général un FID ou une MS, *paragraphe 1.2.3.4.1 – Détection en GC*), et l'autre moitié est refroidi et humidifié avant d'être dirigé vers un cône nasal qui permet à l'opérateur de percevoir l'odeur des composés au fur et à mesure de leur élution. Le paneliste ressent ainsi les composés odorants un par un et note l'intensité ressentie pour chaque espèce. Cette méthode est

largement répandue en parfumerie, mais aussi dans le cas de nuisances olfactives [Zhang et al.,2009].

I.2.2- Le nez électronique

I.2.2.1- Présentation

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 [Lisboa et al.,2009].

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 (figure 1.8).

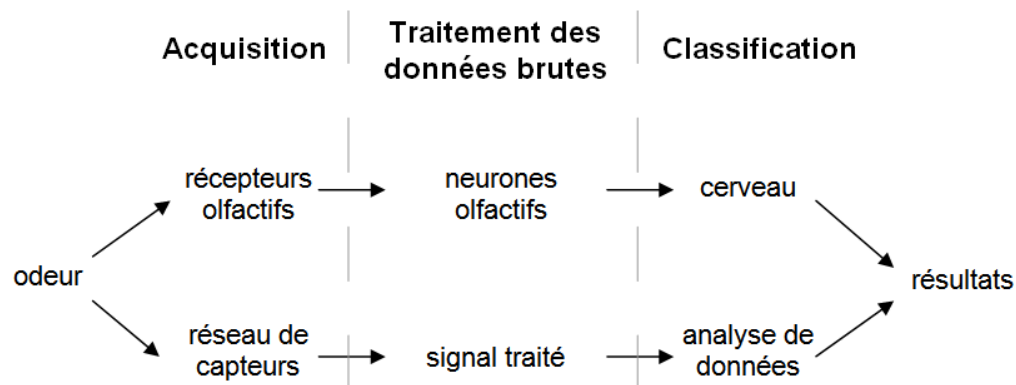


Fig.1.8 : analogies entre nez humain et nez électronique

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.

NB : Un spectrophotomètre infrarouge ou un spectromètre de masse pourraient être assimilés à un nez électronique, puisque ils sont capables de fournir une signature propre à un mélange gazeux, et de ce fait reconnaître une odeur présente dans une base de données. Cependant, cette nomination est souvent considéré abusive du fait que ces appareils,

contrairement aux nez électroniques et aux nez humains, ne sont pas basés sur des capteurs non-spécifiques. On limitera donc le terme « nez électronique » aux appareils composés de plusieurs capteurs de gaz peu spécifiques.

1.2.2.2- Les capteurs du nez électronique

Il existe de nombreux types de capteurs de composés volatils. Les plus répandus dans les nez électroniques sont les capteurs à oxydes métalliques (Metal Oxide Semiconductors ou MOS), les polymères conducteurs (CP), les capteurs électrochimiques, et les capteurs piezo-électriques, entre autres les microbalances à cristal de quartz (Quartz Crystal Microbalance, ou QCM), et les capteurs à ondes acoustiques de surface (Surface Acoustic Wave, ou SAW).

1.2.2.2.1- Principe de fonctionnement des capteurs MOS

Le nez électronique utilisé dans le cadre de notre étude est exclusivement composé de capteurs MOS. Nous nous intéresserons donc dans ce chapitre plus spécifiquement à ce type de capteurs.

Les oxydes métalliques sont le plus souvent des oxydes d'étain (SnO_2), de tungstène (WO_3), ou d'indium (In_2O_3). Leurs propriétés semi-conductrices font que lorsque des composés sont adsorbés à leur surface, la conductivité change quasiment en temps réel. Les temps de stabilisation, (c'est-à-dire auxquels la réponse est supérieure à 90% de la réponse maximale et le retour à la ligne de base est inférieur à 10% de la réponse maximale, notés Δt et $\Delta t'$ sur la *figure 1.9*) sont généralement inférieurs à la minute [ADEME,2005] (*figure 1.9*). Dans un nez électronique, les capteurs étant en générale situés dans une enceinte thermostatée dans laquelle le renouvellement de l'air peut prendre plusieurs minutes, les temps de réponse des capteurs n'ont pas une incidence cruciale.

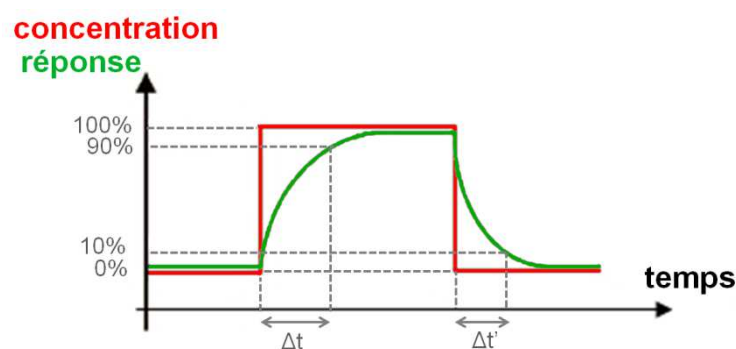


Fig.1.9 : forme de la réponse des capteurs en mode « cycle » [Romain,2006]

En s'adsorbant à la surface du capteur sous la forme d'ions O_2^- , O^- , et O^{2-} , le dioxygène présent dans l'air arrache des électrons à la bande de conduction de l'oxyde métallique. Ceci conduit à une diminution du nombre de porteurs de charge et donc à une diminution de la conductivité du semi-conducteur. En revanche, lorsque des espèces réductrices (comme par exemple les hydrocarbures) sont adsorbées, elles réagissent avec les ions oxygénés, qui relâchent alors les électrons dans la bande de conduction. Le nombre de porteurs de charge augmente, la conductivité du semi-conducteur aussi [Gardner et Bartlett, 1999]. La mesure de la conductivité est généralement assurée par deux électrodes placées à la surface du capteur (figure I.10).

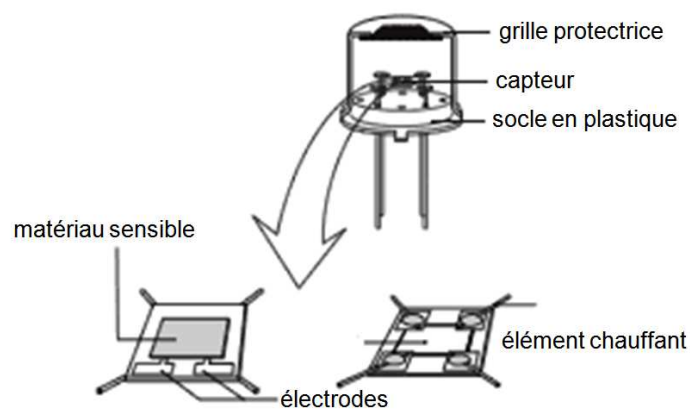


Fig.I.10 : schéma d'un capteur MOS

Ces capteurs sont peu spécifiques : ils répondent à une gamme importante de composés réducteurs. Afin d'optimiser le réseau de capteurs pour obtenir le plus d'information possible, les réponses des capteurs composant le réseau doivent être différentes, et donc la nature des capteurs doit être différente. Pour cette raison, différents catalyseurs y sont ajoutés, en général de l'or, de l'argent, ou du molybdène [Sironi et al., 2006]. Des capteurs contenant différents catalyseurs réagissent différemment à certaines familles de composés et l'information qu'ils fourniront ne sera donc pas redondante. Toutefois, il est également possible d'utiliser le même type de capteurs à des températures différentes : la nature des gaz adsorbés à la surface varie en fonction de la température de fonctionnement choisie [Gardner et Bartlett, 1999].

1.2.2.2- Paramètres influençant la réponse des capteurs MOS : humidité, température, concentration en particules, etc.

- Conditionnement des capteurs

Lorsque les capteurs sont stockés à température ambiante, l'eau est adsorbée à leur surface. Cette adsorption est difficilement réversible et provoque un changement de comportement des capteurs. Il est alors nécessaire de reconditionner les capteurs en les préchauffant à leur température de fonctionnement sous balayage d'air pendant 48 heures avant de pouvoir les réutiliser. De même, avant une première utilisation, il est recommandé de laisser les capteurs préchauffer pendant plusieurs jours [Ménil,2008].

- Influence des particules, de la température, et de l'humidité

De la même façon, l'adsorption des particules sur les capteurs est parfois non-réversible. Il est donc indispensable de munir ces derniers de filtres à particules. Cependant, ces particules étant susceptibles de contenir des molécules odorantes, si l'on se sépare de ces particules, on se sépare d'une partie de l'odeur et les concentrations d'odeurs déterminées par le nez électroniques peuvent être alors biaisées [Bottcher et al.,2001].

L'adsorption d'un composé à la surface du capteur dépend du coefficient de partage du composé entre la surface du capteur (phase solide) et l'air ambiant (phase gazeuse). Ce coefficient étant dépendant de la température, cette dernière doit être constante. De plus, à température ambiante, la cinétique de la réaction est trop lente pour une mesure en temps réel de l'effluent odorant. Pour cette raison, les capteurs sont chauffés par une résistance (*figure 1.10*) et placés dans des chambres à température contrôlée. La plupart du temps, un flux constant d'air à analyser balaye les capteurs.

Les taux d'humidité relative les plus faciles à contrôler sont 0% et 100%. L'utilisation d'une membrane perméable sélective à l'eau, par exemple en Nafion®, permet d'atteindre une humidité proche de 0%. A l'inverse, un barbotage de l'air entrant dans de l'eau permet une humidité proche de 100%. Le problème est que la vapeur d'eau peut influencer la réponse des capteurs en entrant en compétition avec les autres espèces sur les sites d'adsorptions, mais elle modifie la volatilité des espèces hydrophiles et influence aussi directement l'odeur ressentie par un humain [Gardner et Bartlett,1999]. Par ailleurs, l'introduction de dispositifs visant à assécher ou à humidifier l'air échantillonné peut avoir pour conséquence une adsorption, une perméation, ou une solubilisation de molécule(s) à l'origine

de l'odeur. Modifier le taux d'humidité revient alors à modifier l'odeur. Après étalonnage à plusieurs niveaux d'humidités relatives contrôlées, des écarts précis sont mis en évidence et des facteurs correctifs sont appliqués [Mumyakmaz et al.,2010]. Il va donc s'agir, non de contrôler l'humidité relative, mais de la mesurer afin d'en tenir compte dans l'analyse de données. Pour cette raison, l'un des capteurs du réseau est souvent un capteur MOS très sensible à l'humidité. Une autre approche possible est de réaliser la phase d'apprentissage à différents niveaux d'humidité contrôlés [Szscurek et al.,1999].

- Autres facteurs influençant la réponse des capteurs

L'humidité relative, la température, et la quantité massique de particules sont les trois facteurs facilement mesurables influençant la réponse des capteurs MOS, mais ce ne sont pas les seuls. Par exemple, la pression atmosphérique et la concentration de composés interférents dans l'air (tels que l'ozone) modifient sensiblement la réponse des capteurs MOS. Il est donc important soit de travailler dans des conditions aussi stables que possible, soit de tenir un journal des événements pouvant avoir un impact déterminant sur la réponse des capteurs.

1.2.2.3- Principe de fonctionnement des autres types de capteurs

Les capteurs CP fonctionnent sur le même principe que les capteurs MOS. Certains polymères, par exemple la polyaniline, le polypyrrole, et le polythiophène, sont semi-conducteurs [Sohn et al.,2006], et peuvent donc se substituer aux oxydes métalliques. Cependant, d'après plusieurs études [Nake et al.,2004], [Bicego et al.,2005], ces capteurs présentent une dérive dans le temps équivalente aux capteurs MOS, mais sont plus sensibles aux variations d'humidité. Ils sont donc moins adaptés à des mesures d'échantillons d'air extérieur. Quant à la sensibilité aux variations de température, elle est équivalente pour les capteurs MOS et CP, mais on a vu au paragraphe précédent qu'en sélectionnant les températures de fonctionnement des capteurs, cette sensibilité était en fait un avantage, du fait de pouvoir obtenir des réponses différentes avec un seul type de capteurs.

Le principe de fonctionnement des capteurs QCM est en revanche différent ; il s'agit d'une microbalance piézo-électrique dont la fréquence d'oscillation varie lorsque des composés sont adsorbés à sa surface, créant ainsi un courant électrique. Ces derniers types de capteurs ayant une sensibilité de l'ordre de quelques nanogrammes, ils sont notamment utilisés dans la mesure de particules fines [Hamacher et al.,2003]. Quant aux SAW, il s'agit là aussi d'un matériau piézo-électrique, dans lequel des ondes acoustiques se propagent. La

condensation de vapeurs de COV à sa surface modifient la fréquence de propagation des ondes, et donc le signal émis par le capteur [Garcia et al.,2006]. Le principal défaut des capteurs piézo-électriques est leur reproductibilité médiocre, du fait de certaines molécules contaminant leur surface en s'y adsorbant de façon irréversible.

Enfin, les capteurs électrochimiques sont constitués de deux électrodes séparées par une fine couche d'électrolyte. Ces capteurs sont basés sur le principe d'oxydo-réduction : suivant son potentiel redox, la molécule volatile est oxydée ou réduite au niveau de l'électrode de référence, laquelle génère un courant électrique. L'intensité de ce courant électrique est proportionnelle à la concentration en gaz analysé. Leur spécificité est supérieure à celle des capteurs MOS ; ils pourraient en conséquent être intéressants de les utiliser dans le cadre de cette étude. Toutefois, leur durée de vie limitée et leur coût nettement supérieur à celui des capteurs MOS [www.figaro-gas-sensor.fr] sont des limitations importantes à leur utilisation.

Tous ces types de capteurs peuvent ainsi être utilisés dans le cadre de la mesure d'odeurs dans l'environnement, mais nous avons pour notre part fait le choix d'utiliser un nez électronique basé exclusivement sur des capteurs MOS pour leur simplicité d'utilisation, longue durée de vie, et faible coût.

1.2.2.3- Le prétraitement des données

Avant d'appliquer des analyses multivariées, il est nécessaire de pré-traiter les données. En effet, la réponse des capteurs étant dépendante de la concentration, l'utilisation de conductances brutes comme données d'entrée pourrait conduire à un problème majeur : des odeurs différentes, mais de faibles concentrations, risquent d'être trop proches pour être discernées l'une de l'autre, ou bien au contraire, une même odeur, mais à des concentrations très différentes, risque de se voir séparée en différentes signatures. L'application d'une transformation mathématique aux valeurs brutes permet de limiter cette influence de la concentration. Les opérations les plus couramment utilisées [Romain,2006] sont la normalisation et la standardisation. Standardiser les valeurs signifie placer les données de chaque variable x entre 0 et 1. La standardisation se décline en 2 procédures :

- Retirer la valeur minimale et diviser par l'écart entre la valeur maximale et la valeur minimale (équation 1.3).

$$x_i \text{ standardisée} = (x_i - x_{min}) / (x_{max} - x_{min}) \quad \text{Eq.1.3}$$

Avec : x_{min} et x_{max} respectivement les observations minimales et maximales de la variable x .

- Centrer-réduire les variables : chaque valeur est alors exprimée en fonction de sa distance au centre de gravité. Centrer signifie soustraire la moyenne des variables, et réduire signifie diviser par l'écart-type (équation 1.4).

$$x_i \text{ centrée-réduite} = (x_i - x_{\text{moyen}}) / \sigma \quad \text{Eq.1.4}$$

Avec $\sigma = \text{écart-type}$

Cette valeur est un nombre sans unité. Ces transformations « pondèrent » toutes les valeurs en supprimant la dimension « absolue » de la variable. Elles sont indispensables pour la comparaison de variables de dimensions différentes. Par exemple pour comparer conjointement l'influence de la température et de la teneur en ozone troposphérique, une teneur en ozone variant entre 200 et 300 ppb n'aura pas le même poids qu'une température variant entre 20 et 30°C. En standardisant, les deux variables auront des indices de même unité et de même ordre de grandeur. L'inconvénient est qu'elles peuvent donner trop d'importance aux valeurs faibles contenant parfois une incertitude relative grande et n'étant donc pas significatives.

- La normalisation consiste à diviser une variable par la moyenne quadratique des variables (équation 1.5).

$$x_i \text{ normalisé} = \frac{x_i}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}} \quad \text{Eq.1.5}$$

Avec dans notre cas:

$x_i = \text{réponse du capteur } i \text{ (pour } i = 1 \rightarrow n)$

$n = \text{nombre de capteurs dans le réseau}$

Cette opération permet de s'affranchir au moins en partie de l'effet de concentration. La moyenne quadratique est utilisée plutôt que la moyenne arithmétique lorsque la relation entre fonction et variable n'est pas linéaire mais plutôt polynomiale d'ordre 2. Cette transformation, contrairement à la standardisation pondère les observations, et non les variables. Le *tableau 1.7* illustre cela : la 3^{ème} observation, plus importante que les deux autres est ramenée à leur niveau par la normalisation, mais reste proportionnelle par standardisation. A l'inverse, la variable 3, dont les valeurs sont supérieures aux valeurs des deux autres variables reste très supérieure aux autres après normalisation, mais est ramenée au niveau des autres variables par standardisation.

		variables brutes			variables normalisées		
		var 1	var 2	var 3	var 1	var 2	var 3
observations brutes	n°1	1	3	30	0,0	0,1	1,0
	n°2	2	8	40	0,0	0,2	1,0
	n°3	10	20	50	0,2	0,4	0,9
observations standardisées	n°1	0,0	0,0	0,0			
	n°2	0,1	0,3	0,5			
	n°3	1,0	1,0	1,0			

Tableau I.7 : Exemple de standardisation des observations et normalisation des variables

1.2.2.4- L'analyse des données issues du réseau de capteurs

L'interprétation des signaux bruts des capteurs de gaz peut nous fournir deux types d'informations : des informations qualitatives, c.-à-d. sur la nature de l'odeur, et des informations quantitatives, c.-à-d. sur les niveaux de concentration de l'odeur.

1.2.2.4.1- Identification des odeurs

L'ensemble des réponses des capteurs forme une empreinte (aussi appelée « motif » ou « pattern »). Il y a nécessairement 2 phases : une phase d'apprentissage, au cours de laquelle on construit une bibliothèque d'empreintes, puis une phase d'utilisation ou de validation, où l'empreinte de l'échantillon est comparée à celles connues (c.-à-d. celles présentes dans la bibliothèque). L'inconvénient majeur de cette technique, outre l'impossibilité de reconnaître une odeur inconnue, est la difficulté de reconnaître un mélange d'odeurs ; lorsque le motif obtenu lors de la phase d'apprentissage est similaire à l'un des motifs enregistré au préalable (« cas simple » sur la *figure 1.11*), l'identification est aisée. Par contre, si le motif est très différent (« cas plus compliqué » sur la *figure 1.11*), il peut s'agir aussi bien d'une source inconnue que d'un mélange de sources connues.

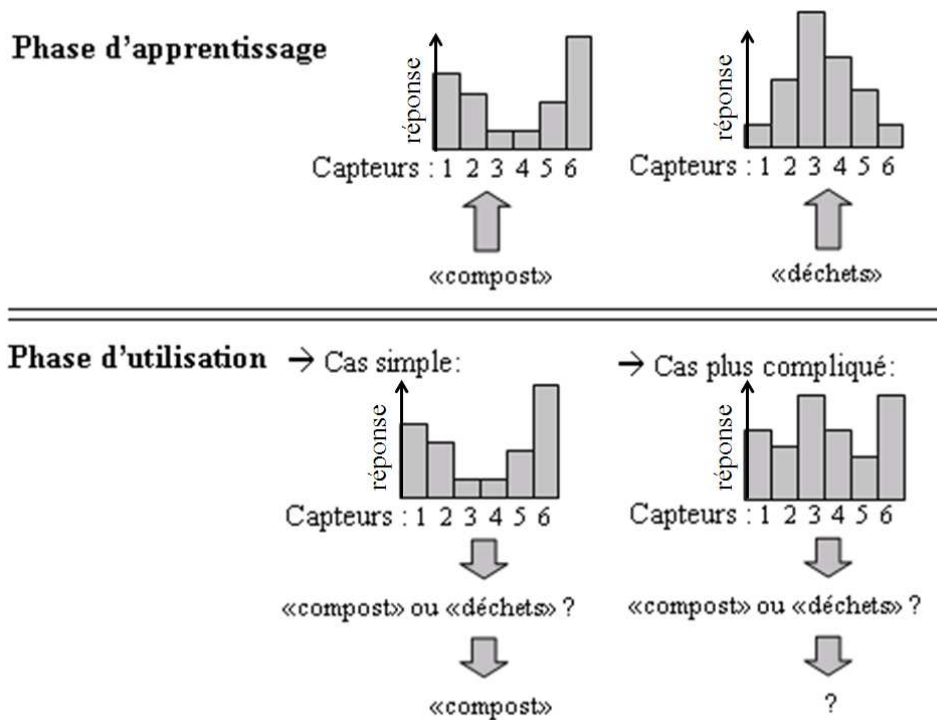


Fig.I.11 : reconnaissance d'empreintes

De nombreux outils d'analyse multi-variée sont utilisés pour la reconnaissance de motifs issus de nez électroniques: entre autres l'Analyse en Composantes Principales (PCA) [Sironi et al.,2007c], [Capelli et al.,2008a], l'Analyse Linéaire Discriminante (LDA) [Nicolas et al.,2006], ou encore les réseaux de neurones artificiels (ANN) [Sohn et al.,2006], [Sohn et al.,2009], [Mumyakmaz et al.,2010]. Parfois, plusieurs de ces méthodes sont utilisées en parallèle, afin de les confronter ou de les valider [Romain et al.,2002], [Romain et al.,2005], [Garcia et al.,2006].

- Analyse en Composantes Principales

Dans le cas de la PCA aussi bien que de la LDA, il s'agit de « réduire les dimensions » de la matrice d'observations. Pour un réseau de 6 capteurs, on dispose de 6 variables, qui ne peuvent pas être toutes représentées graphiquement simultanément. Réduire les données à 2 ou 3 nouvelles variables tout en conservant un maximum d'information permet une manipulation plus aisée des observations, en particulier une représentation graphique à 2 ou 3 dimensions. Pour ce faire, la PCA crée deux nouvelles variables, appelées composantes principales, qui sont des combinaisons linéaires des variables d'origine. L'analyse détermine la composante principale de façon à ce qu'elle représente la plus grande proportion de la variance totale des observations. La seconde composante est orthogonale (donc linéairement indépendante) à la première, et contient le maximum de la variance restante possible (figure

I.12)... Et ainsi de suite, jusqu'à ce que la variance expliquée par les composantes principales soit jugée suffisante par l'utilisateur.

Si certaines observations présentent de fortes similitudes, la représentation graphique de la projection des données sur les composantes principales (c.-à-d. dans un nouvel espace de variables) conduit à des amas de points ; plus les observations sont semblables, plus elles sont proches les unes des autres dans cette représentation graphique. Dans ce cas, elles peuvent alors être regroupées en classes. C'est une méthode dite non supervisée, c'est-à-dire que la représentation graphique se fait sans connaissance des classes a priori.

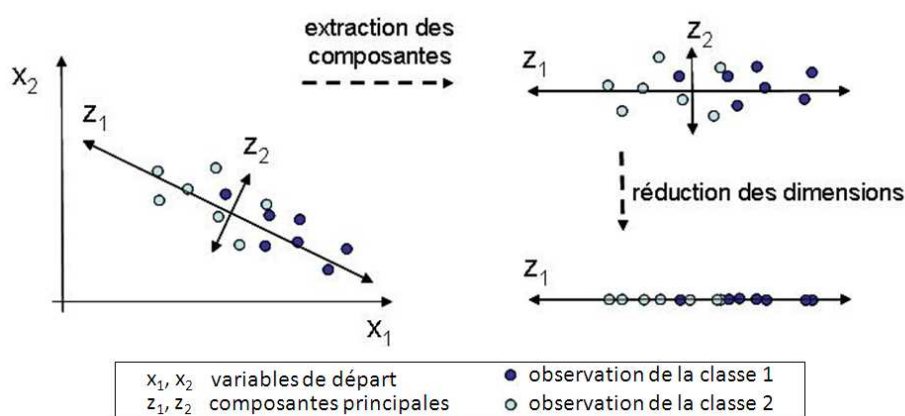


Fig.I.12 : Principe de l'Analyse en Composantes Principales [Romain,2006]

- Analyse Linéaire Discriminante

La LDA a pour objectif de maximiser la variance inter-classes tout en minimisant la variance intra-classe. En d'autres termes, il s'agit de maximiser la distance entre les classes tout en minimisant la dispersion au sein des classes (figure I.13). Il faut pour cela savoir a priori à quelle classe appartiennent les observations. La LDA est donc une méthode supervisée. Cette méthode de classement est souvent plus performante que la PCA, mais n'est fiable que pour un nombre suffisamment grand d'observations et doit être vérifiée par une validation croisée. Une méthode empirique est d'utiliser au minimum 6 fois plus d'observations que de variables afin d'éviter une « surmodélisation » [Goodner et al.,2001]. La validation croisée consiste à diviser le jeu de données en deux parties (pas forcément égales) : la première partie est utilisée afin de bâtir le modèle, et la seconde partie sert à le valider. Cette méthode de validation est décrite plus en détails dans le *paragraphe II.2.1.2.5-Traitements des données*.

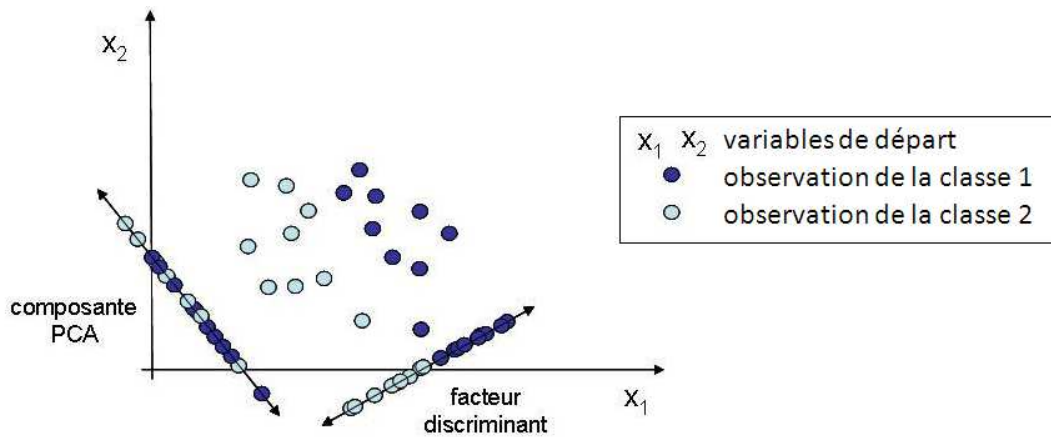


Fig.I.13 : Principe de l'Analyse Linéaire Discriminante [Romain,2006]

Dans l'exemple illustré en *figure I.13*, on remarque que la composante PCA est extraite suivant l'axe selon laquelle la variance est maximale, ce qui conduit à une mauvaise séparation des deux classes. Le facteur discriminant LDA, en revanche, est extrait suivant l'axe selon lequel la variance intra-classe est minimale, ce qui conduit à une meilleure séparation entre classe.

- Réseaux de neurones artificiels

Les réseaux de neurones artificiels sont des modèles mathématiques non-linéaires. Ils sont utilisés dans des domaines très variés pour modéliser des relations complexes entre données d'entrée et données de sortie. Ce sont des systèmes adaptatifs qui permettent lors de la phase d'apprentissage de modifier les algorithmes qui relient les données d'entrée aux données de sortie afin d'optimiser la modélisation et permettent ainsi reconnaître des motifs élaborés (*figure I.14*). Les données d'entrées peuvent être dans le cas de nez électronique des conductances brutes ou pré-traitées. Les données de sortie sont des combinaisons non-linéaires des données d'entrées. Cette méthode peut être supervisée ou non [Gardner et Bartlett, 1999].

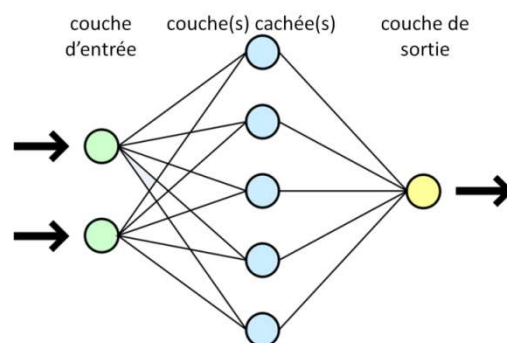


Fig.I.14 : schéma d'un réseau de neurones

Bien que les réseaux de neurones puissent être des outils performants dans le traitement de données issus de nez électroniques, nous avons pour notre part fait le choix d'utiliser uniquement des méthodes d'analyses linéaires. Ce choix est justifié par le fait que ces méthodes sont encore à l'heure actuelle les méthodes de référence dans ce type d'analyse de données. Nous souhaitons mettre en évidence que le caractère novateur de notre approche ne dépend pas du type d'analyse de données, et que les résultats obtenus le sont par des méthodes somme toute « classiques ».

1.2.2.4.2- Quantification des odeurs

Un outil abondamment utilisé pour quantifier les données issues des signaux des plusieurs capteurs est la régression par la méthode des moindres carrés partiels (Partial Least Square, ou PLS). Si une régression linéaire simple est suffisante pour déterminer une relation entre la réponse d'un capteur et la concentration en COV (à condition que la concentration soit dans le domaine de linéarité du capteur), c'est dans le cas d'un réseau de capteurs plus compliqué. La PLS permet de construire une régression linéaire à partir d'un système à variables multiples, et donc de relier linéairement une concentration aux réponses de nombreux capteurs [ADEME,2005]. Il peut aussi bien s'agir d'une concentration totale en COV exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ qu'une concentration d'odeur exprimée en uo_E/m^3 . La PLS, à l'instar de la PCA, combine linéairement les variables afin de réduire le nombre de dimensions. Cependant, contrairement à la PCA, ce n'est pas dans le but de maximiser la variance, mais de trouver une relation linéaire entre la (ou les) variable(s) à expliquer (dans le cas d'un nez électronique, la concentration d'odeur) et les variables explicatives (dans le cas d'un nez électronique, les valeurs de conductance des capteurs).

1.2.2.5- Caractéristiques métrologiques des nez électroniques

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

1.2.2.5.1- Limites de détection et de résolution

La limite de détection d'un capteur est la concentration nécessaire afin d'obtenir une variation de signal d'intensité suffisante pour être détectée avec certitude. Il y a plusieurs définitions possibles pour la limite de détection d'un nez électronique : il peut s'agir de la détection d'un signal d'au moins 3 fois le bruit de fond sur le capteur le moins sensible ou de

la reconnaissance d'une empreinte connue. Pour ôter toute ambiguïté, on parle souvent de « limite de résolution » dans le second cas. On peut faire l'analogie avec le nez humain, qui à très faible concentration d'odeurs peut distinguer une odeur sans la reconnaître.

Les seuils de détection des capteurs MOS sont proches des seuils olfactifs des nez humains pour certains composés, et très supérieurs pour d'autres. En effet, les nez des animaux sont devenus, au fil de l'évolution, extrêmement sensibles aux composés qui connotent le danger, notamment aux thiols et aux amines. A l'inverse, les capteurs MOS réagissent à certains composés inodores ou peu odorants, tels que les alcanes (*tableau 1.8*). Des techniques de préconcentration d'échantillons sont à l'étude afin d'abaisser la limite de détection, dont la plus répandue est l'utilisations d'adsorbants, comme le carbotrap® [Lu et Zellers, 2002], [Cho et al.,2005], le Tenax TA® [Bender et al.,2003], ou encore le Tenax GR® [Hamacher et al.,2003]. Certains de ces systèmes semblent prometteurs, notamment un système de thermodésorption mis au point en 2008, qui a permis d'abaisser significativement la limite de détection de composés odorants d'un nez électronique, tout en réduisant les fluctuations de signal provoquées par la variation d'humidité relative [Xu et al.,2008]. Ces techniques peuvent être intéressantes, mais ont un inconvénient : les adsorptions/désorptions sont en général sélectives vis-à-vis de certains composés, ce qui modifie la signature des sources. Néanmoins, cela n'est pas un problème critique tant que les signatures de sources sont discernables les unes des autres.

	LOD _{MOS} (ppm)	LOD _{humain} (ppm)	Rapport LOD _{MOS} / LOD _{humain}
butane	500 ¹ (TGS 2610)	200 ² (TGS 2610)	2,5
pentane	50 ¹ (TGS 822)	30 ² (TGS 822)	1,7
méthanol	1 ¹ (TGS 800)	0,001 ² (TGS 800)	1 000
éthanol	1 ¹ (TGS 2602)	30 ² (TGS 2602)	0,03

Tableau 1.8 : comparaisons des LOD de capteurs MOS et des nez humains pour quelques COV 1 [1: www.figarosensors.com/gaslist.html] [2: ADEME,2005]

I.2.2.5.2- Sélectivité

Pour évaluer les performances en termes de sélectivité d'un nez électronique, on utilise le pouvoir de discrimination et le pouvoir de résolution.

- Pouvoir de résolution:

En métrologie, on définit par résolution la plus petite variation de grandeur que l'appareil est capable de détecter. Par exemple, en chromatographie, le pouvoir de résolution est la capacité de l'appareil à séparer 2 pics sur le chromatogramme : il s'agit du rapport entre la distance entre les sommets des pics et la somme des largeurs des pics. On peut adapter cette notion au nez électronique : le pouvoir de résolution est alors la capacité d'un nez électronique, pour 2 échantillons différents donnés, à séparer au mieux ces 2 échantillons en 2 classes distinctes.

Une étude réalisée en 2000 conclut que la reconnaissance de composés purs de même famille (notamment entre 2 alcools, 2 acides carboxyliques ou 2 esters) par des nez électroniques avait le même taux de réussite que par des sujets humains. Le pouvoir de résolution du nez électronique pour ces familles de composés est donc comparable à celui du nez humain [Doleman & Lewis, 2000].

- Pouvoir de discrimination:

Cette notion n'est pas universelle comme le pouvoir de résolution, mais couramment utilisée dans la littérature scientifique. On définit le pouvoir de discrimination comme la capacité du nez électronique à identifier plusieurs constituants d'un mélange gazeux. Pour cela, les « signatures » des constituants purs doivent être connues au préalable.

Le pouvoir de discrimination des nez électroniques est lui aussi comparable à celui des nez humains. De nombreuses études ont été menées pour identifier et quantifier simultanément deux composés au sein d'un mélange à l'aide d'un réseau de capteurs MOS. L'intégralité de ces études se concentre sur des mélanges de composés gazeux purs : butanol et toluène [Szcurek et al., 1999], hexane et toluène [Szcurek et al., 2009], formaldéhyde et toluène [Lv et al., 2007], CH₄ et H₂ [Song et al., 2009], CO et CH₄ [Huyberechts et al., 1997], [Capone et al., 2001], CO et NO₂ [Pardo et al., 2000], H₂S et NO₂ [Yang et al., 1997]. Les méthodes d'analyses de données utilisées sont variées –PCA, LDA, ANN... aucune ne se démarque en particulier, toutes produisant une grande majorité de classifications correctes et des erreurs relatives de quantification inférieures à 20%. Les réponses des capteurs à oxydes métalliques n'étant pas nécessairement linéaires par rapport à la concentration, une large gamme de concentrations est étudiée, allant de quelques ppm à plusieurs centaines de ppm (toutefois, cette gamme de concentration reste très supérieure

aux teneurs en COV rencontrées en air extérieur). De plus, à cause de la sensibilité de ces capteurs à l'humidité, les tests ont été effectués à plusieurs niveaux d'humidité relative.

Notons aussi que des études similaires ont été conduites pour des nez électroniques basés sur d'autres types de capteurs, notamment des polymères conducteurs [*Patel et al.,2000*], des capteurs à ondes acoustiques de surface [*Penza et al.,2002*], et des microbalances à cristal de quartz [*Abbas et al.1999*], [*Carmel et al.,2004*], [*Polikar et al.,2006*], [*Gulbag et al.,2007*]. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec l'utilisation de réseaux de capteurs MOS.

En revanche, des mélanges à 3 composés ou plus sont plus difficilement identifiables par un nez électronique [*Abbas et al.,1999*], [*Capone et al.,2001*], [*Carmel et al.,2004*]. La conclusion de ces 3 études est qu'une simple loi additive explique plutôt bien les motifs de réponses du nez électronique pour des mélanges binaires de composés purs, mais que pour produire une bonne estimation des motifs de réponses de mélanges de plus de 2 composés, il est nécessaire d'utiliser soit un modèle plus complexe, comme par exemple des réseaux de neurones artificiels [*De Vito et al.,2007*], [*Zhao et al.,2008*], soit un jeu de données pour la phase d'apprentissage beaucoup plus important [*Mumyakhmaz et al.,2008*]. Par contre, d'après les résultats de Patel, la réponse d'un capteur à un mélange est significativement différente de la somme des réponses des constituants du mélange pris séparément, et ce même pour un mélange binaire.

Ces résultats ne se contredisent pas forcément, car ces mesures ont été faites à des gammes de concentrations différentes, alors qu'il est avéré que les capteurs réagissent différemment selon la concentration : à des concentrations élevées, il existe parfois une compétition pour les sites d'adsorption entre les espèces lorsque le capteur est proche de la saturation. Dans le cas où il s'agit de sources peu concentrées, proches de la limite de détection, ce problème ne se posera pas. Les auteurs évoquent aussi la possibilité que les constituants du mélange gazeux réagissent entre eux, auquel cas la réponse du nez électronique à ce mélange serait très différente de la somme des réponses des constituants, mais cela n'a pas été vérifié expérimentalement.

Selon l'étude de *Polikar et al.*, la méthode d'identification la plus fiable des sources composant le mélange binaire est d'utiliser un modèle mathématique à 2 niveaux :

- 1^{er} niveau : identification de la source majoritaire
- 2^{ème} niveau : identification de la source minoritaire

Les constituants d'un mélange binaire sont aussi le plus souvent identifiés correctement par le nez humain, mais à l'instar du nez électronique, cette identification se révèle beaucoup moins efficace pour des mélanges ternaires et quaternaires [Laing et al.,1994], [Laing et al.,2003], [Jinks et Laing,1999], [Livermore et Laing,1998a], [Livermore et Laing,1998b], [Marshall et al.,2006].

1.2.2.5.3- Stabilité temporelle (dérive)

Les interactions entre le capteur et les composés volatils modifient la surface du capteur. Les réponses des capteurs évoluent de manière continue dans le temps: on parle de dérive temporelle des capteurs [Gardner et Bartlett,1999]. Cette dérive n'est pas contrôlable. La seule façon de s'en affranchir est de la corriger a posteriori, par exemple en réalisant un étalonnage à intervalles réguliers pour ensuite appliquer un facteur de correction à la réponse du capteur [Romain,2006]. La modification du matériau sensible du capteur (empoisonnement dû aux adsorptions non réversibles, dégradation due aux composés corrosifs), et le vieillissement du matériel (en particulier des électrodes) sont responsables de cette dérive.

1.2.2.6 Avantages et inconvénients des nez électronique pour la mesure d'odeurs

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.

1.2.3- Analyse physico-chimique

Il existe d'innombrables techniques analytiques utilisables pour la mesure d'odeurs : techniques chromatographiques, spectrométriques, spectroscopiques, titrages, etc. et en dresser une liste exhaustive n'est pas l'objectif de ce chapitre. Nous détaillerons seulement les techniques les plus répandues et les plus adaptées à notre problème, qui est l'analyse qualitative et quantitative d'odeurs dans l'environnement. La majorité des méthodes utilisées

se décomposent en quatre phases : prélèvement, préconcentration, séparation, et détection/quantification, bien que certaines de ces phases peuvent être réalisées simultanément. Enfin, lorsque tous les composés sont identifiés et quantifiés, il reste à interpréter les données à l'aide d'outils mathématiques : c'est l'analyse de données. Les paragraphes suivants présenteront ces cinq étapes successivement.

1.2.3.1- Prélèvement

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 [Koziel *et al.*,2005], [Kleeberg *et al.*,2005], [Kim *et al.*,2005]. Ces valeurs de concentrations étant en général proches voire en dessous des limites de détection des appareils de mesure classiques [Gostelow *et al.*,2001b], il faut alors procéder à une préconcentration de l'échantillon avant analyse. La préconcentration peut être effectuée lors de l'étape de prélèvement ou être réalisée immédiatement avant l'analyse.

Dans le cas où la préconcentration se fait en laboratoire, l'échantillon peut être prélevé sans préconcentration à l'aide de dispositifs n'engendrant pas d'altération des espèces présentes. Les deux types de dispositifs les plus courants sont les sacs en polymères et les canisters.

Les sacs en polymères sont le plus souvent formés de fluorure de polyvinyle (PVF) ou de polyéthylène téréphtalate (PET). Les canisters sont des containers en acier inoxydable dont les parois sont désactivées (soit électro-polies, soit revêtues d'un film inerte). Le polissage de la paroi interne du canister réduit la surface entre cette dernière et l'échantillon, et donc les interactions possibles. L'ajout d'une couche mince de silice greffée rend lui aussi la paroi interne du canister plus inerte vis-à-vis de l'échantillon. Une étude comparative [Ochiai *et al.*,2002] montre que l'ajout d'un film inerte conduisait à de meilleurs rendements pour les composés soufrés et certains composés oxygénés, et des rendements équivalents pour les composés peu ou non polaires.

Ces contenants vont stocker l'échantillon pendant une certaine période de temps. Ils doivent être le plus inerte possible vis-à-vis des composés présents et le plus étanche possible, ceci afin d'éviter la perte de composés, la contamination de l'échantillon par le milieu extérieur, ou encore une variation de l'humidité relative. L'échantillon n'étant pas analysé le jour même, il faut s'assurer de sa stabilité dans le contenant (laquelle peut dépendre de la température, de la lumière, du taux d'humidité, etc.).

- Avantages et inconvénients de ces techniques de prélèvements

Les canisters ont l'avantage d'être à la fois plus étanches et plus inertes que les sacs en polymères ; l'échantillon prélevé par canister est ainsi moins contaminé [Lestremou et al.,2003], [Cariou et Guillot,2005], [Koziel et al.,2005] et est stable plus longtemps : selon le type de composés, de 24h à 2 semaines pour les sacs en polymères contre quelques jours à un mois pour les canisters [Gouronnet,2004], [Ochiai et al.,2003], [Wardencki,1997], [Batterman et al.,1997]. Ils sont en revanche beaucoup plus onéreux, et ne peuvent contenir que quelques litres d'échantillon gazeux, contre jusqu'à 100 litres pour les sacs en polymères; ces derniers sont donc plus adaptés pour la mesure par réseaux de capteurs, qui nécessitent de grands volumes d'échantillons, mais pour l'analyse par techniques chromatographiques, ce critère n'est pas déterminant. Il est difficile de comparer les rendements de ces 2 techniques, tant ils dépendent de nombreux facteurs, tels la polarité et la volatilité des composés, l'humidité relative, la température, etc. [Ramel et Nomine,2000], [Schiffman et al.,2001].

1.2.3.2- Préconcentration

Il existe plusieurs méthodes pour concentrer un gaz ; les plus répandues sont l'adsorption sur support solide ou liquide greffé et l'absorption dans un liquide - un solvant organique ou une solution aqueuse selon le type de molécules ciblées.

1.2.3.2.1- Adsorption/désorption sur support solide ou support liquide greffé

Les méthodes possibles pour l'adsorption/désorption sur solide sont entre autres les cartouches remplies de charbon actif ou de polymères adsorbants, la SPME (Micro-Extraction sur Phase Solide), ou encore le piégeage à température subambiante (appelé aussi cryocondensation). La désorption est le plus souvent effectuée par chauffage, bien qu'il existe aussi des méthodes de désorption chimique, par élution d'un solvant à travers le support. La phase de préconcentration peut être liée à une phase de dérivation de l'échantillon (*paragraphe 1.2.3.4-détection*).

- Echantillonnage actif (ou « dynamique »)

L'un des polymères les plus utilisés pour l'adsorption de COV est le Tenax TA ®. Dans le cadre de l'analyse environnementale, il se présente le plus souvent sous la forme d'une

cartouche remplie dans laquelle on fait passer un volume précis d'air à analyser. On parle de « prélèvement actif » ou d'« adsorption dynamique ». Le Tenax a l'avantage d'être polyvalent : il retient à température ambiante une large gamme de composés, de points d'ébullition allant d'environ 60°C (comme l'hexane et l'acétone) à 300°C (comme l'hexadécane). Les composés ayant des points d'ébullition supérieurs à 300°C sont adsorbés de façon irréversible, puisque pour les désorber, il faudrait thermodésorber la cartouche à une température supérieure à 300°C, température maximale d'utilisation du Tenax. Un avantage du Tenax par rapport aux charbons actifs est son hydrophobicité : la vapeur d'eau ne va pas concurrencer les COV sur les sites d'adsorption et ainsi perturber le prélèvement, même à des taux d'humidité très élevés. L'inconvénient majeur du Tenax est qu'il se dégrade légèrement pendant la thermodésorption, conduisant à quelques interférents – en majorité des composés aromatiques [Baltussen et al., 1999]. Un autre inconvénient du Tenax TA est sa faible porosité, et donc la faible interface solide/gaz disponible. Une solution alternative consiste à utiliser 2 voire 3 types d'adsorbants en série dans une seule cartouche ; on parle alors de cartouches multi-lits. Chaque adsorbant étant capable de retenir une gamme de composés, en les utilisant ensemble, il est possible d'obtenir des cartouches plus polyvalentes encore que le Tenax, et avec des risques de perçage de la cartouche moindres, du fait de la plus grande surface spécifique des adsorbants utilisés par rapport au Tenax (tableau 1.9).

nom	type d'adsorbant	surface spécifique (m ² /g)	gamme d'alcane retenus
Carbopack C	carbone graphite	10	C ₁₂ → C ₂₀
Carbopack C	carbone graphite	100	C ₅ → C ₁₂
Carbosieve SIII	tamis moléculaire	820	C ₂ → C ₅
Carboxen 1000	tamis moléculaire	1 200	C ₂ → C ₅
Tenax TA	polymère poreux	35	C ₇ → C ₂₆

Tableau 1.9 : comparaisons de surface spécifiques de quelques adsorbants [Roukos, 2010], [Ras et al., 2009]

On parle de perçage lorsqu'un composé n'est pas totalement retenu sur la cartouche : une partie de l'échantillon traverse la cartouche et est perdu, et le prélèvement n'est plus quantitatif. Le risque de perçage est lié à la nature et à la concentration du composé. Il est d'autant plus grand que le composé est volatil (et donc difficile à adsorber) et concentré (à cause de la saturation des sites d'adsorption). Mais la quantité maximale d'échantillon adsorbable sur cartouche dépend aussi de la nature de l'adsorbant et de sa porosité. Plus la surface d'échange entre les phases gazeuse et solide (aussi appelée surface spécifique) est

grande, plus le risque de perçage est limité. Enfin, la stabilité de l'échantillon est de plusieurs semaines, aussi bien sur Tenax que sur cartouches multi-lits [Volden et al.,2005]. De plus, le Tenax TA est très inerte vis-à-vis des COV adsorbés (et notamment des terpènes, particulièrement réactifs) [Arnts,2010].

La cryocondensation consiste en l'adsorption de l'échantillon sur un support solide, généralement des billes de verres à très basse température [Juarez-Galan et Valor,2009]. Cette technique a l'avantage de piéger efficacement même les composés très légers, mais nécessite généralement l'emploi de quantités importantes de fluide cryogénique (de l'azote liquide par exemple) durant le prélèvement. Elle est donc préférentiellement utilisée en laboratoire, par exemple après un prélèvement par canister ou sac polymère.

- Echantillonnage passif (ou « statique »)

Le Tenax, à l'instar des autres types d'adsorbants peut aussi se trouver sous la forme de tube de prélèvement passif (aussi appelé « adsorption statique »), soit radial (de type Radiello®), soit axial [Bruno et al.,2006].

Un autre type de prélèvement passif utilisé pour la mesure d'odeurs est la SPME [Delgado-Rodriguez et al.,2012], [ADEME,2005]. Elle consiste en une seringue revêtue d'un polymère, souvent du PolyDiMethylSiloxane (PDMS) qui va retenir les composés exactement de la même façon qu'une phase stationnaire de GC. Les avantages de cette technique sont qu'à l'inverse du Tenax, la dégradation de la fibre de PDMS ne provoque pas d'interférents sur le chromatogramme [Baltussen et al.,1999]. L'adsorption se fait de façon statique et non dynamique ; c'est-à-dire qu'aucun système de prélèvement n'est nécessaire, les composés volatils présents dans la matrice (aqueuse ou gazeuse) se fixent sur la fibre à température ambiante, et sont désorbés par chauffage. Sous cette apparente simplicité, il existe cependant de nombreuses contraintes compliquant considérablement l'utilisation de ces fibres pour l'analyse de COV présents dans l'air extérieur :

- L'adsorption étant dépendante de la température, il faut soit se placer en atmosphère contrôlée, soit appliquer un facteur correctif en fonction de la température [Namiesnik et al.,2003].

- Chaque fibre étant légèrement différente, il est nécessaire de les étalonner individuellement avant usage [Visan et al.,2004].

- A concentrations élevées existe une compétition entre les molécules sur les sites d'adsorption. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître les coefficients de partage des composés [Dudek et al.,2002], ou d'utiliser des étalons internes [Lestremau et al.,2003], [Murray et al.,2001], [Kleeberg et al.,2005].

- La stabilité temporelle est faible : les échantillons ne se conservent pas au-delà de 24h, même réfrigérés [Davoli et al.,2003], et la répétabilité à long terme médiocre, bien que des progrès aient été accomplis récemment dans les revêtements des fibres [Bojko et al.,2012].

Il n'y a donc pas a priori de technique idéale, chacune pouvant être intéressante en fonction du type de prélèvement souhaité. Ces techniques peuvent être complémentaires et donc être utilisées simultanément. Les avantages et inconvénients de chaque technique présentée sont récapitulés dans le *tableau I.10*.

	Sacs polymères	Canisters	Cartouches d'adsorbants	SPME
stabilité	quelques heures à 2 semaines selon composé ¹	72h à 1 mois ⁴	3 semaines à 3 mois ⁵	24h ⁸
recouvrement	Variable selon les composés ²	Variable selon les composés et le type de revêtement ⁴	Proche de 100% ⁶	Proche de 100% ³
impuretés	Médiocre ³	Très peu d'impuretés ³	Variable ⁷	Très peu d'impuretés ⁷
répétabilité	Bonne ²	Bonne ²	Bonne ⁶	Médiocre à long terme ⁹

1: Gouronnec,2004, 2: Schiffman et al.,2002, 3: Lestremau et al.,2003, 4: Ochiai et al.,2002, 5: Volden et al.2005, 6: Ras et al.,2009, 7: Baltussen et al.,1999, 8: Davoli et al.,2003, 9: Bojko et al.2012

Tableau I.10 : comparatif de différentes techniques de prélèvements/préconcentration

- Absorption dans un liquide

Le piégeage d'un grand volume de gaz dans un petit volume de solvant adéquat permet de concentrer un échantillon au même titre que l'adsorption sur un solide. Le rendement dépend du coefficient de partage du composé entre la phase gazeuse et la phase liquide, et est donc très variable selon la nature et la polarité du composé [Harper et al.,2000]. Cette technique est ainsi utilisée avec des solvants différents en fonction des familles de composés ciblés et du type d'analyse à effectuer [ADEME,2005] (*tableau I.11*). Pour certaines familles de composés difficilement séparables ou détectables par les techniques chromatographiques, cette étape de prélèvement/préconcentration peut être en même temps une étape de dérivation (*paragraphe I.II.3.4-détection*).

Solvant utilisé	Famille de composés piégés
eau ou solutions acides	amines
eau ou solutions basiques	acides carboxyliques
Solution de 2,4-DiNitroPhénylHydrazine (DNPH)	aldéhydes et cétones
Chlorure mercurique, acétate ou sulfate de cadmium	thiols

Tableau I.11 : exemple de solvants utilisés en fonction du type de composés

L'inconvénient majeur de cette méthode est la nécessité d'utiliser un solvant d'une grande pureté pour l'analyse de composés à l'état de traces pour limiter les interférences. De plus, il est souvent nécessaire de reconcentrer la solution obtenue pour atteindre des limites de détection comparables à celles obtenues par l'adsorption sur solide. Il est possible de reconcentrer la solution avec une extraction liquide-liquide, extraction sur phase solide (SPE), etc. Il est également possible d'absorber l'échantillon gazeux dans un solvant imprégné sur un support solide. Ce dernier se présente souvent sous la forme de cartouche remplie, dans laquelle passe le flux d'air lors du prélèvement. Elle est ensuite généralement désorbée chimiquement, avec un éluant adapté [Camel et al.,2005].

I.2.3.3- Séparation

En ce qui concerne la séparation, les techniques les plus répandues dans le domaine de l'analyse environnementale sont la Chromatographie Gazeuse (GC), la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC), et la Chromatographie Ionique (IC).

I.2.3.3.1- La chromatographie en phase gazeuse

Dans la grande majorité des cas, la séparation est faite par une colonne capillaire de plusieurs dizaines de mètres de longueur dont la surface interne contient une phase stationnaire greffée, par exemple du PolyDiMethylSiloxane (PDMS). On définit l'efficacité d'une colonne grâce à la notion de nombre de plateaux théoriques. Plus ce nombre est grand, plus l'efficacité est grande, et meilleure est la résolution. La GC permet un nombre de plateaux théoriques très supérieur à l'IC ou à l'HPLC. C'est donc la technique la plus indiquée pour un screening. On appelle screening l'analyse d'un échantillon dans sa globalité, en identifiant le maximum de composés. Il est ainsi possible d'identifier potentiellement des centaines de composés sur un seul chromatogramme.

Toutefois, certains composés sont parfois trop réactifs, trop polaires, trop volatils, trop acides, trop basiques, ou trop thermolabiles pour être analysés en GC. C'est le cas

notamment de certaines amines, composés carbonylés et acides carboxyliques [Kataoka et al., 1996].

Pour ces types de composés, on peut alors utiliser une technique de séparation différente, comme l'HPLC ou l'IC. Il est alors nécessaire de solvater l'échantillon gazeux. Cette mise en solution peut être effectuée pendant la phase de prélèvement (par barbotage) ou pendant la désorption (par désorption chimique).

I.2.3.3.2- La chromatographie phase liquide

Le type d'HPLC le plus courant pour l'analyse de COV est l'HPLC en phase inverse. Elle permet d'éluer tout type de composés en fonction de leur polarité. Une phase mobile polaire (eau, acétonitrile, méthanol, etc.) traverse une colonne remplie de particules de phase stationnaire non-polaire (par exemple de l'octadécane – C₁₈). Plus un composé est polaire, moins il sera retenu par la phase stationnaire et plus il sera élué rapidement.

I.2.3.3.3- La chromatographie ionique

La chromatographie ionique peut être utilisée entre autres pour la séparation des acides carboxyliques et des amines. Dans le 1^{er} cas, on utilise la chromatographie à échange d'anions, avec une phase stationnaire basique (souvent de l'ammonium quaternaire) et un gradient d'élution pour rendre la phase mobile plus basique au cours de l'élution (par exemple eau : NaOH ou eau : carbonate). Dans le 2^{ème} cas, on utilise la chromatographie à échange de cations ; la phase stationnaire est acide (ex : acide sulfureux H₂SO₃), et le gradient d'élution rend la phase mobile de plus en plus acide (ex : eau : acide methanesulfonique CH₄O₃S).

I.2.3.4- Détection

I.2.3.4.1 – Détection en GC

La GC peut être couplée à des détecteurs spécifiques à certaines familles de composés ou à des détecteurs universels. Les détecteurs universels les plus répandus sont le Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) et le Spectromètre de Masse (MS). Les détecteurs spécifiques sont nombreux et variés et adaptés au ciblage de certains composés en particuliers.

- Détection universelle

Dans un FID, les composés en sortie de colonne sont ionisés dans une flamme. Les ions créés se déposent sur une électrode collectrice, ce qui génère un signal électrique. Le FID est universel pour les composés organiques seulement, contrairement au spectromètre de masse qui détecte aussi bien les composés organiques qu'inorganiques. Les avantages du FID sont une gamme de linéarité très importante, une bonne stabilité dans le temps, et des seuils de détection très bas.

Dans les MS de type quadripôles commerciaux, les composés sont d'abord fragmentés et ionisés. L'ionisation est le plus souvent électronique : l'échantillon en sortie de colonne est bombardé par un faisceau d'électrons émis par un filament. Les fragments ionisés sont ensuite accélérés par un champ électrique puis soumis à un champ magnétique, qui va donner une trajectoire stable à un ion de masse spécifique et une trajectoire instable aux autres. Les variations des champs magnétiques des 4 pôles du spectromètre de masse permettent un balayage des ions de $m/z = 1$ à $m/z = 500$, m étant la masse moléculaire du fragment et z la charge portée par ce fragment, sachant qu'en pratique, les ions sont monochargés, donc $z = 1$. Chaque molécule se fragmente d'une façon spécifique, et la signature de la fragmentation de dizaines de milliers de molécules est contenue dans une bibliothèque. Le logiciel du spectromètre de masse peut alors trouver dans la bibliothèque le spectre de masse qui ressemble le plus à la signature du composé élué de la colonne et l'identifier comme tel.

Dans le cas de notre étude, ces deux types de détecteurs seront extrêmement intéressants car permettant l'identification de la majorité des COV présents même à l'état de traces (< 1 ppb_v) dans l'échantillon.

- Détection spécifique

Il existe toutefois un inconvénient majeur aux détecteurs universels : il est probable que l'échantillon comporte des centaines de COV différents, certains en quantités importantes ; ces derniers risquent d'interférer avec des COV très minoritaires (par exemple les thiols, qui sont odorants même à des concentrations extrêmement faibles), qui ne seront ainsi pas visibles sur le chromatogramme. Dans ce cas, il pourrait être utile d'avoir recours à des détecteurs spécifiques qui simplifient le chromatogramme (puisque seuls les composés visés y apparaîtront) et la détection des pics. Les détecteurs spécifiques sont en majorité propres à un ou plusieurs hétéro-atome(s). Il en existe notamment spécifiques aux halogénés (ECD), au

phosphore et à l'azote (NPD), au soufre et à l'azote (FPD), au soufre (SCD), etc. De nombreuses études ont porté sur des mesures de composés odorants dans l'environnement utilisant ces détecteurs spécifiques, notamment la détection FPD pour l'analyse de thiols [Wardencki et al., 1998].

I.2.3.4.2- Détection en HPLC

Pour l'HPLC, il existe plusieurs types de détection : la MS, la spectroscopie UV-Visible, la fluorimétrie, etc. La spectroscopie UV-Vis est basée sur le phénomène de l'absorption d'un rayonnement ultraviolet ou visible, c'est-à-dire de longueurs d'ondes comprises entre 200 et 700 nm. En connaissant les intensités lumineuses incidente et transmise, on peut calculer l'absorbance de l'échantillon, laquelle est proportionnelle à sa concentration en composé(s) absorbant(s).

Certains composés sont parfois problématiques pour l'analyse en GC (*paragraphe précédent I.2.3.3- séparation*). Une étape de dérivation peut alors être envisagée. Par exemple, les composés carbonyles (dont l'analyse dans le domaine environnemental, et notamment pour le suivi d'odeurs est très fréquente [Ramel et Nomine, 2000], [Ranau et Steinhart, 2005]), peuvent être dérivés par le 2,4-DiNitroPhénylHydrazine (ou DNPH) pour former des hydrazones (*figure I.15*), puis analysées en HPLC.

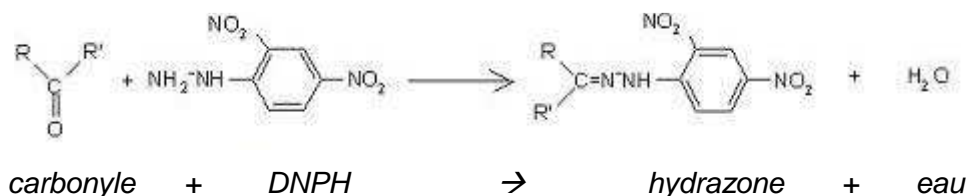


Fig.I.15 : dérivation des composés carbonyles [Camel et al.,2005]

Les dérivations les plus courantes pour l'analyse chromatographique sont la silylation, qui consiste à substituer un groupement •Si-(CH₃)₃ à un atome d'hydrogène, et l'alkylation, qui substitue un groupement •C_nH_{2n+1} à un atome d'hydrogène (*tableau I.12*).

Dérivation	Composés dérivables	Substitution de H• par un groupement
alkylation	acides, amines, thiols, alcools	•C _n H _{2n+1}
acylation	alcools → esters thiols → thioesters amines I → amides	• R-C=O
esterification	acides → esters	R-O•
silylation	acides, amines, thiols	•Si-(CH ₃) ₃

Tableau I.12 : Principaux types de dérivation pour analyse chromatographique
[www.sigmaaldrich.com]

Autre exemple, les amines (elles aussi souvent odorantes, donc fréquemment analysées pour la mesure d'odeurs) n'absorbent pas le rayonnement UV ; une dérivation est nécessaire pour les analyser en HPLC-UV. Une alternative est d'utiliser un autre type de détecteur (par exemple à fluorescence ou à chimiluminescence) [Namiesnik et al.,2003], ou d'utiliser là aussi une technique chromatographique différente : la chromatographie ionique.

I.2.3.4.3- Détection en IC

Pour l'IC, les modes de détection les plus utilisés sont la conductimétrie et la MS. Un conductimètre détermine la conductance d'une solution en mesurant le courant entre deux électrodes immergées dans cette solution. Ce courant varie en fonction de la concentration en ions.

I.2.3.5- Analyse de données issues de l'analyse physico-chimique

Les outils mathématiques les plus répandus pour analyser les données issues de l'analyse physico-chimique sont les méthodes d'analyse multivariée, mais dans le cadre de la mesure de COV sur site récepteur multi-influencé, les modèles sources-récepteurs sont eux-aussi très utiles : ils permettent, à l'instar de l'analyse multivariée de reconnaître des profils de sources, mais aussi et surtout de quantifier simultanément plusieurs sources.

I.2.3.5.1- Analyse multivariée

À l'instar des données issues du nez électronique, l'analyse multivariée est largement utilisée pour les données de l'analyse physico-chimique, comme l'Analyse en Composantes Principales (PCA) et la classification hiérarchique (ou Clusters Analysis) [Davoli et al.,2003], [Rodriguez-Navas et al.,2012], [Fang et al.,2012]. La PCA a été présentée au *paragraphe I.2.2.4.1- Identification des odeurs*. La classification hiérarchique est une méthode non-

supervisée. Il s'agit de regrouper les observations similaires en grappes (« clusters ») afin de minimiser la variance intra-grappe tout en maximisant la variance inter-grappes. La classification peut être ascendante (regroupement d'observations en sous-ensembles, eux-mêmes regroupés en ensembles) ou descendante (division du jeu de données en ensembles, eux-mêmes divisés en sous-ensembles). Dans les deux cas, le résultat est présenté sous la forme d'un arbre de classification (aussi appelé « dendrogramme ») (figure I.16).

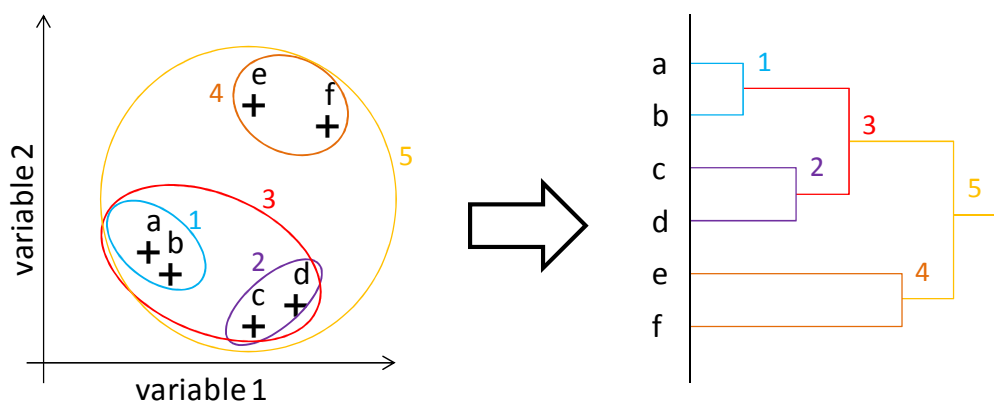


Fig.I.16 : principe de la classification hiérarchique ascendante

1.2.3.5.2- Les modèles sources-récepteur

- Principe des modèles sources-récepteur

Les modèles source-récepteur sont des modèles utilisant des combinaisons linéaires de sources permettant de déterminer la contribution de ces différentes sources sur un site récepteur. Il existe 3 principaux modèles : le CMB (Chemical Mass Balance), le PMF (Positive matrix Factorization), et le Unmix. Ces 3 modèles supposent que les sources ne sont pas modifiées entre les sites émetteurs et récepteurs. Ils ont aussi en commun le principe du calcul de la contribution des sources : ce dernier se fait par optimisation des combinaisons linéaires des différentes sources dans le but de minimiser l'écart entre le modèle et les valeurs expérimentales. Le PMF et le Unmix sont utilisés lorsque les sources sont inconnues, et le CMB lorsque les sources sont clairement définies et quantifiées a priori [Sauvage, 2008]. Dans le cas de nuisances olfactives, les sites émetteurs et récepteurs sont distants de quelques centaines de mètres à quelques kilomètres et la détermination des signatures de sources est généralement possible ; c'est donc le modèle le plus adapté pour cette application. En effet, l'avantage du CMB par rapport aux autres modèles, c'est qu'il nécessite relativement peu d'observations pour être fiable.

- Le modèle CMB : particularités et formalisme mathématique

Le principe du modèle CMB (Chemical Mass Balance) est de relier les concentrations en polluants mesurées sur un site récepteur multi-influencé aux sources dont ces polluants sont issus. Pour cela, il faut :

- Identifier les sources non-colinéaires qui sont à l'origine de la pollution.
- Sélectionner les composés traceurs à intégrer dans le calcul et les quantifier, afin d'établir les profils (ou « signatures ») de chacune des sources
- Estimer les incertitudes associées aux valeurs de concentration, aussi bien pour les profils de sources que pour les teneurs déterminées aux sites récepteurs
- Vérifier que les critères de performance indiquent une bonne robustesse du modèle.

Le modèle CMB est basé sur le fait que la masse est conservée entre les sites émetteurs et récepteurs. Comme il n'y a pas de transformation chimique au sein d'un effluent gazeux de COV, les teneurs en COV d'une même source évoluent de la même façon, en étant dilués dans une masse d'air. La teneur totale en COV au site récepteur est donc la somme des contributions de chacune des sources présentes (*équation 1.6*).

$$C_i = \sum_j F_{ij} \times S_j + \varepsilon \quad \text{Eq.1.6}$$

Avec: C_i = concentration mesurée de l'espèce i (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

F_{ij} = fraction de l'espèce i dans la source j (en %)

S_j = concentration massique totale en COV au site récepteur provenant de la source j (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ε = résidu

- Utilisations du modèle CMB

Le modèle CMB est utilisé dans de nombreuses publications scientifiques, dont un grand nombre concerne la pollution de grandes agglomérations par les COV. Son fonctionnement sera détaillé en détail au *paragraphe 11.2.2.7- Analyse de données physico-chimiques*. Des modélisations CMB effectuées à partir de concentrations en divers COV mesurées par GC-MS ont permis d'identifier les sources majoritaires de COV en zones résidentielles, commerciales ou industrielles, et de quantifier précisément la part de chaque source dans la teneur globale en COV: à titre d'exemple, ces sources majoritaires sont les évaporations de

carburants automobiles et les échappements automobiles à Mumbai [Srivastava et al.,2004] et à Delhi [Srivastava et al.,2005], les gaz d'échappements automobiles et l'utilisation de solvants industriels à Séoul [Na et al.,2007], à Columbus [Mukund et al.,1995], et dans 20 autres zones urbaines des Etats-Unis [Watson et al.,2000]. Le modèle CMB appliqué à des teneurs en COV précurseurs d'ozone collectés à des altitudes de 0 à 200 mètres au dessus du sol a aussi fourni des renseignements sur les processus de formation d'ozone à Mexico. La comparaison des résultats obtenus avec d'autres modèles (Unmix) a néanmoins conclu que le CMB surestimait légèrement certaines contributions de sources par rapport à d'autres [Wöhrenschiimmel et al.,2006]. Des travaux utilisant parallèlement 2 modèles sources-récepteur (CMB et PMF) ont montré des variations minimales entre les résultats, tous deux identifiant les mêmes sources majoritaires d'hydrocarbures précurseurs d'ozone à Milan (véhicules essence et véhicules diesel) [Latella et al.,2005]. Enfin, une étude comparant CMB, PMF et Unmix a conclu à une bonne homogénéité des résultats, les 3 modèles désignant les véhicules essence, les industries pétrochimiques et les véhicules GPL comme principaux contributeurs à la teneur totale en COV à Beijing [Song et al.,2008].

En conclusion, les modèles sources-récepteurs demeurent très répandus dans l'attribution de sources de COV et conduisent à des résultats fiables. Cependant, nous souhaitons appliquer le modèle CMB avec des concentrations de COV dans le cadre de problèmes de nuisances olfactives, ce qui n'a jamais été réalisé auparavant ; c'est donc l'un des points innovants de ce travail de thèse.

I.2.3.6- Avantages et inconvénients de cette approche dans la mesure d'odeur

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 faites de façon ponctuelle ; s'il existe des appareils 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. Enfin, la non-linéarité entre concentration en composés odorants et concentration d'odeur et la non-additivité des odeurs limitent 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.

I.3- COMPARAISONS DES DIFFERENTES APPROCHES DE MESURE D'ODEURS

L'olfactométrie est ainsi la méthode de référence pour la mesure d'odeur dans l'environnement. Les alternatives possibles, faisant l'objet de nombreuses études sont les nez électroniques et les méthodes analytiques. Mais dans quel but recherche-t-on des alternatives ?

Les seules méthodes normalisées pour la mesure d'odeur sont à ce jour (en 2012) des méthodes basées sur l'olfactométrie : NF EN13725 « Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique », et NF X 43-103 « Mesure de l'odeur d'un effluent gazeux - Méthodes supraliminaires ». Or, ces méthodes présentent quelques inconvénients : elles sont coûteuses en temps et en main d'œuvre, et permettent seulement de mesurer des niveaux quantitatifs d'odeurs sans renseigner sur la nature de celle-ci. Si l'on veut identifier une odeur, la seule possibilité est de la comparer à des odeurs de référence. L'obstacle majeur est que l'odeur diluée peut être ressentie différente de l'odeur pure, et un mélange d'odeurs est très difficile à discriminer pour le nez humain : un nez humain entraîné discrimine assez bien un mélange de 2 odeurs, mais rarement plus [*Gardner et Bartlett, 1999*].

La question est donc de savoir si des méthodes « analytiques » et/ou « senso-instrumentales » pourraient être aussi (voire plus) performantes dans la discrimination d'odeurs que les méthodes sensorielles et à moindres coûts. Pour cela, la première étape de ce travail de thèse a donc été de répertorier les études comparant les performances de ces trois méthodes, d'une part sur le site même de l'émission des odeurs, et d'autre part en site récepteur.

I.3.1- Comparaisons de différentes approches sur site émetteur

I.3.1.1- Approche analytique vs approche sensorielle

Plusieurs études ont été menées dans le but de comparer les méthodes analytiques et l'olfactométrie, afin de voir si les premières pouvaient dans certains cas se substituer à la seconde. Afin d'essayer de corrélérer la concentration en composés volatils à l'odeur ressentie par un jury de nez, plusieurs types de sites ont servi de cadres d'études, entre autres: un élevage porcin [Schiffman et al.,2001], une station d'épuration [Gostelow et al.,2001a], un centre d'équarrissage et un centre de compostage [Defoer et al.,2002], un site d'enfouissage de déchets [Dincer et al.,2006], une industrie pétrochimique [Dincer et al.,2005], etc.

Il existe parfois une forte corrélation entre teneur totale en COV et concentration d'odeur ($R^2 = 0,97$ pour 16 observations ; [Defoer et al.,2002], $R^2 = 0,64$ pour 10 observations [Dincer et al.,2006]), mais dans certains cas, les COV non odorants étant majoritaires, cette corrélation n'est pas significative. En revanche, en se limitant aux teneurs en composés pris individuellement ou par familles, quantifiés par GC-MS, des corrélations significatives peuvent parfois être mises en évidence entre ces teneurs et les concentrations d'odeurs :

- entre la concentration d'odeur et les concentrations en CS_2 et en heptanal prises individuellement, les coefficients de corrélation de Pearsons sont respectivement de $R^2=0,650$ et $R^2 = 0,695$ pour $n = 18$ observations [Dincer et al.,2005] ;

- entre les teneurs en esters, aldéhydes, et cétones quantifiées par GC-MS et la concentration d'odeur, $R^2 = 0,96$ pour $n = 10$ [Dincer et al.2006] ;

- entre les teneurs en esters et cétones et la concentration d'odeur, $R^2 = 0,9$ pour $n = 19$ [Defoer et al.,2002].

A l'inverse, les résultats des travaux d'une autre équipe présentent une bonne corrélation entre COV totaux et concentration d'odeur ($R^2 = 0,8$, $n = 29$) sur un centre de compostage, sans qu'aucune corrélation ne soit mise en évidence avec les concentrations d'un composé spécifique [Biasioli et al.,2004]. Une autre approche pour comparer ces 2 méthodes consiste à utiliser les seuils olfactifs pris dans la littérature et calculer un « indice d'impact » pour chaque composé pris individuellement (équation I.7).

$$\begin{aligned} & \text{Indice d'impact du composé } i = \\ & \text{concentration du composé } i / \text{seuil olfactif de ce composé} = C_i / C_{oi} \quad \text{Eq.I.7} \end{aligned}$$

Dans une autre étude [Chen et al., 2000], les odeurs émises par un parc pétrochimique ont été quantifiées, et des corrélations ont été trouvées entre les composés de haut indice d'impact et l'odeur. Ces composés « clés » ont ainsi pu être utilisés comme « traceurs » de l'odeur.

En revanche, lorsque ces indices d'impact sont sommés pour estimer une concentration d'odeur théorique sur un centre de traitement de déchets [Capelli et al., 2008b] aucune corrélation précise n'est mise en évidence entre cette concentration d'odeur théorique et la concentration d'odeur mesurée par olfactométrie dynamique (équation 1.8).

$$\text{odeur théorique} = \sum_i \frac{C_i}{C_{oi}} \quad \text{Eq.1.8}$$

Avec :

C_i = concentration en composé i , en $\mu\text{g} / \text{m}^3$

C_{oi} = seuil olfactif du composé i , en $\mu\text{g} / \text{m}^3$

Les indices d'impact et l'odeur théorique sont des ratios de concentrations, donc des grandeurs sans dimension. Elles peuvent néanmoins s'apparenter à des concentrations d'odeurs, puisque si la concentration est égale au seuil olfactif (par définition, la concentration d'une unité odeur), l'indice d'impact vaut 1.

L'absence de corrélation entre concentration en COV ou concentration d'odeur théorique et concentration d'odeur mesurée par olfactométrie est due à plusieurs facteurs :

- La non-additivité des odeurs : le plus souvent, la concentration d'odeur d'un mélange est inférieure à la somme des concentrations d'odeurs prises individuellement. On parle alors d' « effets de masque » [Patterson et al., 1993]. Plus rarement, il se passe l'inverse : la concentration d'odeur du mélange est plus importante que la somme des concentrations d'odeurs de ses constituants. On parle alors d' « effets de synergie » [Laing et al., 1994].

- Les seuils olfactifs définis dans la littérature sont variables selon les études et possèdent une incertitude importante. Ceci est dû au fait que les seuils olfactifs sont distribués selon une loi gaussienne, avec parfois un facteur 10 entre les individus situés aux extrémités de la courbe de Gauss [Capelli et al., 2008b].

- Enfin, pour certains composés, il n'existe aucune donnée de seuils olfactifs. Ceci rend compte des limites de l'approche analytique : une analyse physico-chimique ne permet pas de

quantifier une odeur. Au mieux, elle peut permettre de quantifier les composés responsables de l'odeur.

En conclusion, la détermination de composés traceurs de l'odeur permet donc dans certains cas de substituer l'analyse physico-chimique à l'olfactométrie. Toutefois, la recherche de ces composés peut s'avérer encore plus coûteuse en temps et en argent que l'olfactométrie. Pour remédier à cela, il serait possible d'utiliser les valeurs renseignées dans la littérature scientifique pour chaque type de site émetteur de nuisance olfactive. Ceci en construisant des bases de données complètes, en procédant de la même façon que pour l'établissement des sources émettrices de COV [Speciate,2012], [Passant,2002]. Cependant, devant la variabilité des composés sur un même type de site, on peut penser que les données recueillies sur un site d'études seraient difficilement transposables à un autre.

1.3.1.2- Approche senso-instrumentale vs approche sensorielle

Lors d'une étude menée en 1994 [Hobbs et al.,1994], les 3 approches - sensorielle, senso-instrumentale, et analytique - ont été utilisées en parallèle pour quantifier des émanations odorantes de bétail. L'olfactométrie s'est révélée être la plus sensible, bien que la sensibilité des appareils chromatographiques et des capteurs à oxydes d'étain utilisés pour cette étude aient progressé depuis 1994. L'olfactométrie a permis une meilleure discrimination des odeurs que l'analyse physico-chimique et que le nez électronique, mais les 3 méthodes ont permis de discriminer l'odeur d'élevages de volailles de celle d'élevages de porcs.

Plus récemment, les suivis réguliers des émanations de sites responsables de nuisances olfactives (une station d'épuration [Stuetz et al.,1998], un centre de compostage [Nicolas et al.,2004], un centre de traitement de déchets [Delgado-Rodriguez et al.,2012] et un élevage porcin [Gralapp et al.,2000]) par GC-MS et réseaux de capteurs a mis en évidence une corrélation significative entre l'intensité des réponses des capteurs et la concentration en certaines familles de COV. Les 2 méthodes utilisées par Nicolas ont ainsi permis de prédire les événements marquants conduisant à des changements d'odeurs (ex : retournement d'andains pour le site de compostage). Néanmoins, dans l'étude de Gralapp, si les résultats issus de l'analyse des COV par GC-MS et ceux issus du nez électroniques sont bien corrélés ($R^2 = 0,81$), il n'en est pas de même pour les résultats issus de l'olfactométrie dynamique ($R^2 < 0,3$).

Enfin, les mesures d'odeur à la fois par olfactométrie dynamique et nez électronique dans un centre de traitement de déchets [Littarru et al.,2006], et dans un élevage de canards

[Fuchs et al.,2008] ont mis en évidence une corrélation entre les intensités des réponses des capteurs et la concentration d'odeur, et donc la possibilité de substituer le nez électronique à l'olfactométrie pour l'analyse quantitative d'odeur, avec de significatives réductions de temps et de coûts.

Par conséquent, on peut se demander pourquoi les études comparatives fournissent dans certains cas des résultats probants et dans d'autres non. Les capteurs n'étant pas spécifiques aux composés odorants, la pertinence des résultats dépendra en grande partie du type de composés responsables de la nuisance olfactive. Si ces composés ne sont pas détectables par les capteurs, ou s'ils sont minoritaires parmi des composés non odorants faisant réagir les capteurs, il sera difficile d'obtenir une signature de l'odeur fiable [Powers et al.,2000]. Le nez électronique (tout comme les méthodes analytiques), bien que ne donnant pas de renseignements directs sur l'odeur, permet donc de reconnaître une « signature » de celle-ci et ainsi de faire par exemple un traçage (ou une cartographie) de la nuisance olfactive sur le site même de l'émission. De plus, le nez électronique permet une mesure in-situ et en temps réel beaucoup plus facilement que l'analyse physico-chimique. Néanmoins, au vu des conclusions diverses des études citées précédemment, il semble prudent de valider les résultats des nez électroniques en utilisant l'olfactométrie dynamique.

1.3.2- Comparaisons de différentes approches sur site récepteur

La majorité des publications traitent des études faites à l'émission c'est-à-dire sur les sources ou à quelques mètres de celles-ci. Les études faites à l'immission, c'est-à-dire sur site récepteur sont plus rares. Ceci est expliqué en partie par le surcroît de difficulté de mesure sur site récepteur par rapport à une mesure sur site émetteur, et ce quelle que soit la technique. La limite de détection pour les nez électroniques et la complexité de la matrice (bruit de fond) pour l'analyse physico-chimique sont des contraintes à l'utilisation de ces méthodes sur un site récepteur. De même, la dilution de l'émanation odorante ou son mélange avec d'autres odeurs peut rendre difficile son étude par olfactométrie. Pourtant, il y a un intérêt certain à étudier l'odeur à la fois sur les sites émetteur(s) et récepteur(s). En effet, lorsque l'on parle de nuisance olfactive, il s'agit d'odeurs gênantes ressenties en zone résidentielle. Il arrive parfois que la concentration d'odeur soit très forte au site émetteur, mais que grâce à un isolement géographique et/ou des conditions atmosphériques favorables, cette odeur ne provoque aucune nuisance. De plus, si l'on souhaite valider un modèle de dispersion atmosphérique des odeurs, il est indispensable de les mesurer à la fois à la source et dans l'environnement. L'idéal est donc de pouvoir mesurer l'odeur directement au site récepteur.

La comparaison entre les réponses d'un nez électronique situé tour à tour sur deux sites émetteurs (un abattoir et un élevage porcin) puis sur un site récepteur (un motel se trouvant à respectivement 1,5km et 5km des sites émetteurs) a permis de désigner l'abattoir comme principale source de nuisance olfactive au site récepteur. Ceci a été confirmé par le fait qu'aux périodes auxquelles l'abattoir était fermé, aucune odeur n'était détectée au site récepteur. L'odeur générée par l'élevage porcin était donc négligeable au site récepteur [Sohn et al.,2009]. Une autre équipe a mené 2 études [Capelli et al.,2008a], [Sironi et al.,2007a] sur l'utilisation des nez électroniques pour la mesure d'odeur conjointement sur sites émetteurs et récepteurs multi-influencés ; dans ces 2 cas, il s'agit d'habitations situées à quelques centaines de mètres d'un site émetteur qui contient plusieurs sources d'odeurs. Ces travaux ont permis de constater que la source majoritaire désignée par les nez électroniques sur sites émetteurs et récepteurs était toujours la même (traitements d'eaux d'égouts dans un cas ([Sironi et al.,2007a]), et compost raffiné dans l'autre [Capelli et al.,2008a]). De plus, ces résultats coïncident avec les ressentis d'odeurs des riverains des sites récepteurs [Sironi et al.,2007a], ou avec les directions de vents [Capelli et al.,2008a], [Sironi et al.,2007c].

Ceci montre qu'il est possible de travailler avec des nez électroniques sur le site récepteur, à condition évidemment d'avoir des concentrations d'odeurs supérieures aux seuils de détection des capteurs. Dans les cas cités ci-dessus, lorsque les nez électroniques détectaient une odeur au site récepteur, ils estimaient leurs concentrations entre 18 et 110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est proche de leur limite de détection. On peut donc suspecter une incertitude importante sur ces valeurs. De plus, le fait que la même odeur était systématiquement largement majoritaire tend à remettre en question le caractère multi-influencé du site. Les deux principales difficultés pour une mesure par nez électronique sur site récepteur sont :

- La dilution de l'échantillon gazeux entre les sites émetteur et récepteur, qui modifie la réponse des capteurs (laquelle est sensible à la concentration d'odeur). Cependant, un apprentissage à teneurs plus faibles qu'à l'émission ne résoudrait pas le problème, car en approchant des limites de détection de l'appareil, les incertitudes sur les réponses des capteurs seraient alors croissantes, et rendraient l'identification de la signature délicate [Capelli et al.,2008a].

- Le pouvoir de discrimination faible lorsque les concentrations sont faibles ; d'où la nécessité de réduire au maximum le nombre de classes dans l'analyse multivariée pour améliorer la discrimination et donc l'identification des sources [Capelli et al.,2008a].

Pour évaluer de façon plus poussée les 3 méthodes d'identification d'odeurs, la même équipe a mené une 3^{ème} étude sur et aux alentours d'une décharge publique [Capelli et al., 2008]. Les sites récepteurs sont des zones résidentielles dans lesquelles les riverains se plaignent fréquemment de nuisances olfactives. Elles sont situées respectivement à 1,2km et 2km des sources d'odeurs. La concentration d'odeur théorique calculée d'après les teneurs en COV ne corrèle pas avec les concentrations d'odeurs mesurées. En revanche, les données du nez électronique ont permis de se rendre compte que les concentrations d'odeurs les plus fortes au site récepteur étaient atteintes lors de conditions météorologiques précises, à savoir lorsque le vent est de force faible et de direction changeante, ce qui limite la dispersion de l'odeur ; le reste du temps, les odeurs n'étaient pas assez intenses pour être détectées par le nez électronique au site récepteur.

Ceci nous permet de constater que :

- L'analyse de la composition chimique de l'odeur est utile pour l'identification de composés traceurs qui permettent d'étudier la dispersion atmosphérique de l'odeur, mais ne peut pas se substituer aux méthodes sensorielles du fait de l'impossibilité de connaître la concentration d'odeur d'un échantillon à partir de sa composition.

- En revanche, le nez électronique permet une surveillance continue des sites émetteurs, voire indirectement des sites récepteurs s'il est combiné aux données météorologiques. Il peut donc théoriquement se substituer à l'analyse sensorielle pour évaluer la nuisance olfactive en continu et à l'analyse physico-chimique pour construire une modélisation de la dispersion de l'odeur.

I.4- ESTIMATION DE LA CONTRIBUTION DE PLUSIEURS SOURCES D'ODEURS A UN SITE RECEPTEUR MULTI-INFLUENCE

Si relativement peu de publications existent sur les mesures d'odeurs sur site récepteur, celles concernant les mesures d'odeurs sur site récepteur multi-influencé sont encore plus rares. Pour évaluer la contribution de différentes sources émettrices sur un site récepteur donné en utilisant des méthodes analytiques, plusieurs approches sont possibles :

- identification et quantification des espèces d'intérêt sur le(s) site(s) émetteur(s), puis estimation de la teneur au(x) site(s) récepteur(s) par une modélisation de la dispersion atmosphérique.

- identification et quantification des espèces d'intérêt sur le(s) site(s) émetteur(s),
identification et quantification des espèces d'intérêt sur le(s) site(s) récepteur(s), puis
application d'un modèle de type « sources-récepteur ».

Dans une étude récente [Barnéou et al.,2012], deux différents modèles de dispersion gaussiens ont été comparés sur un cas de nuisance olfactive sur un site récepteur multi-influencé. Par comparaison avec les ressentis de riverains, il en ressort que le premier modèle sous-estimait en moyenne de 47% la fréquence d'exposition à la nuisance au site récepteur, alors que le modèle second la sous-estimait en moyenne de 66%. A proximité du site, les performances étaient meilleures, avec des surestimations respectivement de 10% pour le premier modèle et de 29% pour le second. Qualitativement, les intervalles de temps aux cours desquels les sources étaient ressenties par les riverains étaient proches de ceux estimés par les deux modèles. Ceci valide l'utilisation de modèles de dispersions atmosphériques pour le diagnostic de nuisances olfactives.

Quant aux modèles sources-récepteurs, il s'agit en général du CMB (Chemical Mass Balance) si l'on connaît la signature des sources ou du PMF (Positive Matrix Factorization) si les sources sont inconnues (*paragraphe 1.2.3.5.2- Les modèles sources-récepteur*) [Badol et al.,2008b].

De nombreux travaux ont été publiés sur l'identification de sources de pollution de l'air (HAP, COV, particules, etc.) en utilisant des techniques analytiques. En revanche, aucune publication n'a été trouvée sur l'utilisation du nez électronique ou de l'analyse physico-chimique pour évaluer la contribution de différentes sources d'odeurs sur un site récepteur. En effet, la majorité des chercheurs étudiant les nuisances olfactives sur sites multi-influencés raisonnent plutôt en terme de durée pendant laquelle une source est ressentie majoritairement au site récepteur, et non la part de chacune des sources à un instant t donné [Sironi et al.,2007a], [Capelli et al.,2008a], [Capelli et al.,2009], [Sohn et al.,2009]. Il existe cependant plusieurs études récentes qui utilisent l'olfactométrie dynamique ainsi qu'une campagne d'observations de riverains pour déterminer les sources de nuisance olfactive d'un site multi-influencé [Sironi et al.,2009], [Nicolas et al.,2010]: dans l'étude de Sironi, l'évaluation de la concentration d'odeurs sur les sites émetteurs (4 centres d'équarrissage distants de quelques km), et la modélisation de la dispersion atmosphérique a permis de déterminer que sur 2 des 3 sites récepteurs, la contribution du centre n°2 est largement majoritaire. Ces résultats ont été corroborés par le fait que le centre n°2 était le seul à ne pas avoir de dispositifs d'abattements adéquats. Dans l'étude de Nicolas, les relevés de la nature

et de l'intensité de l'odeur ressentie par des riverains volontaires sur une période d'un an couplée aux directions et forces de vents à ces périodes a permis d'établir une cartographie précise des nuisances ainsi que leurs origines.

La question est maintenant de savoir s'il serait possible d'obtenir les mêmes résultats en utilisant les autres approches à disposition : analyse de la composition chimique et nez électronique.

I.5- ORIGINALITE DU SUJET DE RECHERCHE, DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET METHODOLOGIE

I.5.1- Originalité du sujet de recherche

Aucune étude n'a été publiée à ce jour (2012) sur la contribution de différentes sources d'odeurs sur un site récepteur par d'autres méthodes que l'olfactométrie, que ce soit par estimation en utilisant un modèle de dispersion atmosphérique ou par comparaison de mesures sur sites émetteur(s) et récepteur(s).

L'objectif de ce travail de thèse est le développement et à la mise en œuvre sur un site expérimental de deux méthodes complémentaires (réseaux de capteurs et caractérisation physico-chimique de la composition en COV) permettant une quantification des sources odorantes dans l'environnement. Le projet s'articule ainsi :

- Application d'un modèle sources-récepteur sur les teneurs en COV afin d'évaluer la contribution relative des différentes sources susceptibles d'être à l'origine de la nuisance olfactive (les odeurs n'ont jamais été considérées dans ce type de modèle). Notre choix d'effectuer des mesures aussi bien sur sites émetteurs que récepteurs et d'utiliser un modèle source-récepteur vient du fait que par cette stratégie, l'estimation de débits d'émissions odorants, qui peut être très complexe dans le cas d'émissions surfaciques, est alors inutile.

- Application d'un modèle d'analyse multivariée aux données issues des réseaux de capteurs (les nez électroniques n'ont jamais été utilisés dans le but de quantifier simultanément plusieurs sources odorantes dans un mélange gazeux).

Ces deux approches sont novatrices, et leurs résultats doivent être confrontés et validés par une 3^{ème} approche normée et largement utilisée, basée sur l'analyse sensorielle. L'objectif

à terme est le développement d'une méthode d'estimation de la contribution relative des différentes sources d'odeurs en site récepteur multi-influencé.

I.5.2- Démarche scientifique et méthodologie

L'objectif dans un premier temps est de choisir un site d'étude générateur de plusieurs odeurs susceptibles de conduire à des nuisances olfactives dans le voisinage, et d'identifier formellement ces sources ; ceci afin de vérifier expérimentalement s'il est possible de reconnaître les signatures de différentes sources d'odeurs. On sait qu'en utilisant des composés purs comme sources d'odeurs et en conditions contrôlées en laboratoire, il est relativement simple pour un nez électronique de reconnaître les sources, et même de les quantifier (*chapitre I.II.2.5 – Caractéristiques métrologiques des nez électroniques*). Il est également aisé de faire de même en utilisant des techniques séparatives telles que la chromatographie. La difficulté principale ici sera d'appliquer cette méthodologie à des échantillons réels, en concentrations très faibles, et dans l'environnement, c'est-à-dire dans des matrices chargées. On va donc rechercher un site d'étude contenant plusieurs sources d'odeurs, si possible de natures assez différentes, et suffisamment concentrées pour être détectables en milieu récepteur. Des installations telles que des sites de traitement de déchets, des stations d'épuration, etc. conviendraient assez bien à la problématique. Ceci est décrit en détails dans le *paragraphe II.1- Choix du site d'étude*.

Concernant l'approche « analyse physico-chimique », comme il est difficilement envisageable de transporter des appareils tels que des GC-MS sur site, il est indispensable d'utiliser des techniques de prélèvement in-situ afin de réaliser l'analyse en laboratoire. Concernant l'approche « réseaux de capteurs », on peut envisager une utilisation aussi bien in-situ qu'en laboratoire. Le nez électronique utilisé dans le cadre de notre étude a été développé et optimisé à l'ULg (université de liège, campus d'Arlon) avant le début de cette thèse. Ceci est décrit en détails dans le *paragraphe II.2- Matériels et méthodes utilisés*.

Pour l'exploitation des résultats de l'analyse physico-chimique, il s'agit idéalement de trouver des composés cibles présents dans une des sources seulement, afin de les utiliser comme traceurs de la source. Dans le cas où peu ou pas de composés ne sont propres à une seule source, il convient d'établir des profils de source : chaque source a une composition différente, ce qui permet de construire son empreinte. Le principe est similaire pour les résultats issus des réseaux de capteurs, à ceci près qu'au lieu d'utiliser des données issues des concentrations en dizaines de composés, il existe seulement 1 donnée pour chaque capteur du réseau, soit 6 données. Dans un premier temps, on établit les profils

des sources pour l'analyse physico-chimique et le réseau de capteurs, puis on teste les réponses du réseau de capteurs à des mélanges réalisés en laboratoire. Enfin, on utilise des échantillons réels sous l'influence de plusieurs sources, c'est-à-dire en milieu récepteur (figure I.17). L'olfactométrie sert à valider les résultats. Tout cela est décrit en détails dans les *chapitres III- Etablissement des profils de source* et *IV- Contribution des sources dans des mélanges ou sur en sites récepteurs*.

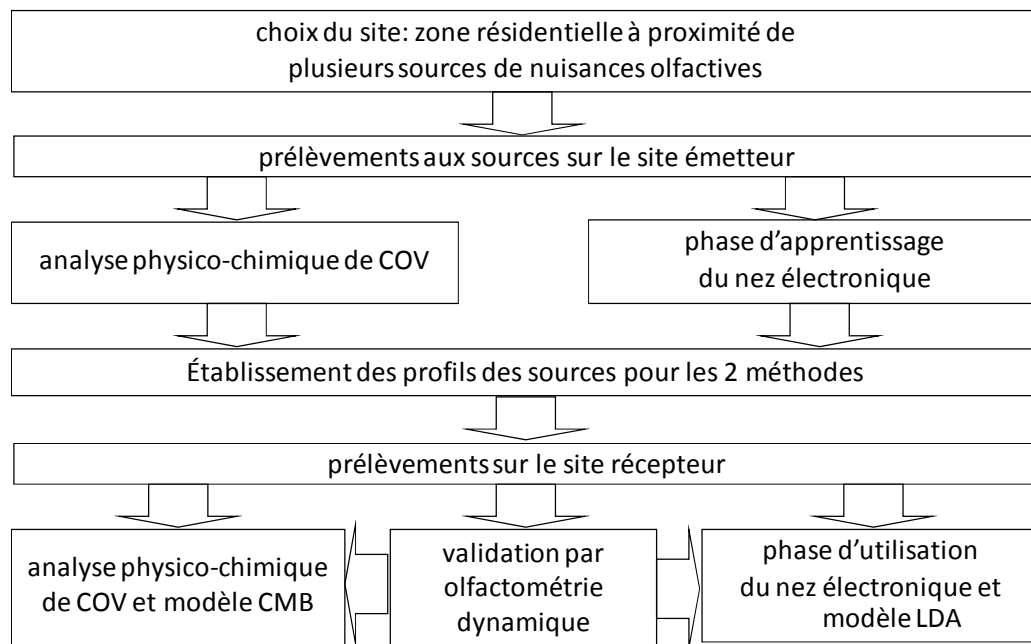


Fig.I.17 : méthodologie adoptée pour déterminer la contribution des sources odorantes

En conclusion, ce premier chapitre a permis tout d'abord de définir les termes qui seront largement utilisés dans la suite de ce manuscrit et d'établir un état de l'art dans le domaine de l'analyse d'odeurs environnementales, puis de positionner le projet de recherche par rapport aux études effectuées pendant les quinze dernières années dans ce domaine. La description détaillée du projet de recherche et de la méthodologie suivie a permis de cadrer le sujet de thèse dans un objectif précis.

CHAPITRE II – Site d'étude, matériels et méthodes utilisés

Le deuxième chapitre de ce manuscrit décrit dans un premier temps les critères de sélection du site d'étude. Il définit ensuite en détail le site choisi (sa localisation et ses caractéristiques) ainsi que l'ensemble des techniques et des méthodes utilisées dans le cadre de ce travail, aussi bien pour les phases de prélèvement, de préconcentration et d'analyse des échantillons, les étalonnage et validations des systèmes analytiques que pour le traitement et l'exploitation des données obtenues.

II.1- CHOIX DU SITE D'ETUDE

II.1.1- Cahier des charges du site d'étude

Nous cherchons ici à mettre au point une méthode applicable sur un cas réel de nuisances olfactives dues à plusieurs sources industrielles. Il s'agit donc de travailler sur un cas simple, avec un nombre limité de sources odorantes, sachant que si la méthode s'avère fructueuse, elle sera sans doute transférable à des cas beaucoup plus complexes.

II.1.1.1- Localisation

En premier lieu, il convient de développer la méthodologie sur un site pour lequel le niveau de pollution ambiant est le plus faible possible. En zone urbaine, de nombreux COV (odorants ou non) peuvent rendre l'identification de composés traceurs de sources plus compliqué. En effet, ces COV sont des interférents potentiels, dont les concentrations peuvent varier de façon importante dans le temps et ne doivent pour cela pas être négligés. Ainsi, il conviendra de chercher de préférence une zone rurale avec un bruit de fond de pollution relativement bas. Dans la mesure du possible, il s'agira d'éviter la proximité d'émetteurs importants de COV (grands axes routiers, stations service, forêt, etc.).

II.1.1.2- Nombre de sources odorantes

Nous souhaitons déterminer la contribution des sources potentielles de nuisances olfactives à un site récepteur soumis à l'influence de ces sources. Il faut donc au minimum 2 sources d'odeurs. Sachant qu'un site émetteur est le plus souvent un site complexe qui peut comporter plusieurs sources d'odeurs, il n'est pas obligatoire de disposer de 2 sites émetteurs. Un seul site à l'origine de nuisances olfactives contenant 2 sources suffisamment différentes pour être distinguées sans ambiguïté sur le plan olfactif est le cas le plus simple imaginable.

II.1.1.3- Critères de sélection secondaires

Pour des raisons de simplicité dans l'organisation des campagnes de mesure, il conviendrait également de préférence d'avoir:

- un accès libre au site (qui est la plupart du temps un site industriel privé sur lequel des autorisations d'accès limitées sont mises en place) ;
- une topographie plane: pas de grands immeubles, collines, ou grands arbres pouvant induire des perturbations dans la dispersion des polluants;
- l'accord des gestionnaires du site pour le raccordement de notre matériel au réseau électrique du site (par exemple pour des pompes de prélèvements non munies de batteries) ;
- un site proche d'habitations pour représenter une nuisance réelle pour les riverains, et pour bénéficier éventuellement du témoignage (voire du raccordement au réseau électrique) de riverains ;
- un site d'étude géographiquement proche des laboratoires de Douai et/ou d'Arlon, pour minimiser les déplacements pour les prélèvements fréquents ;

II.1.2- Description du site choisi

Le site d'étude choisi est un centre de traitement de déchets est situé dans la commune d'Habay-la-neuve, en Belgique. C'est une zone rurale avec peu de grandes agglomérations à proximité : seulement 3 villes de plus de 100 000 habitants dans un rayon de 100 km : Luxembourg (au Luxembourg), Metz (en France), et Trèves (en Allemagne). Dans un rayon de 30 km, Arlon est la seule ville de plus de 20.000 habitants (*figure II.1*). En revanche, le centre est situé à une centaine de mètres seulement de l'axe autoroutier Luxembourg-Bruxelles, dont la circulation est parfois dense. Les principales sources de COV anthropogéniques vont avoir pour origine les sources associées au trafic automobile et à la station-service située à proximité (gaz d'échappements et évaporation de carburant), ainsi que les émissions des camions assurant la livraison des déchets à traiter et des bulldozers fonctionnant quasiment en continu pendant les heures d'ouverture du site.



Fig.II.1 : agglomérations à proximité du site d'étude

Le village le plus proche est Habay-la-Vieille (figure II.2a). Il est situé approximativement à 2,5 km au nord du site, mais les vents dominants allant du sud-ouest vers le nord-est (figure II.2b), les riverains les plus affectés par la nuisance olfactive sont les habitants de la commune d'Hachy à environ 3km à l'ouest du site.

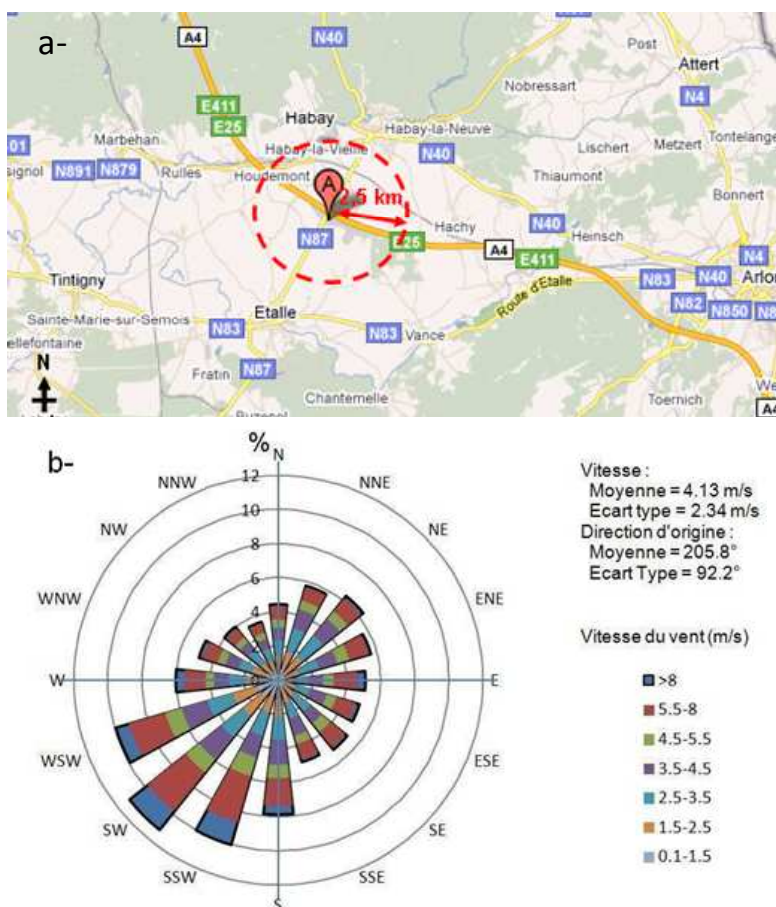


Fig.II.2a : villages à proximité du site d'étude, et II.2b : rose des vents annuelle sur le site d'étude

Le centre de valorisation de déchets d'Habay (aussi appelé par abus de langage « Centre d'Enfouissement Technique », ou « CET ») contient 4 sources d'odeurs :

- 1- une fosse de stockage de déchets ménagers inorganiques
- 2- un hall de séchage de déchets ménager inorganiques broyés
- 3- une dalle de compostage de déchets verts (feuilles mortes, branchages, gazon, etc.)
- 4- une butte d'enfouissement de déchets ménagers produisant du biogaz

NB : Les 2 premières sources d'odeurs sont assez similaires, car issus de mêmes déchets, mais à des stades différents du processus de traitement. Elles sont en revanche très différentes des 3^{ème} et 4^{ème} sources.

Ce site est intéressant, d'une part parce qu'il répond aux critères de sélection définies précédemment, et d'autre part parce que le département « sciences et gestion de l'environnement » de l'ULg l'utilise comme site d'étude depuis déjà plusieurs années : en effet, l'équipe « surveillance de l'environnement » de l'ULg a développé un système de suivi de l'odeur en temps réel autour d'un centre de traitements de déchets. Ce système est composé de 6 nez électroniques situés dans l'enceinte et autour du site. Ainsi, les sources d'odeurs sont déjà identifiées, ainsi que les sources non odorantes potentiellement interférentes, et des réseaux de capteurs y sont déjà installés (*figure II.3*), ce qui nous permet de nous assurer que les capteurs du nez électronique utilisé sont parfaitement adaptés à la mesure de ces sources odorantes.

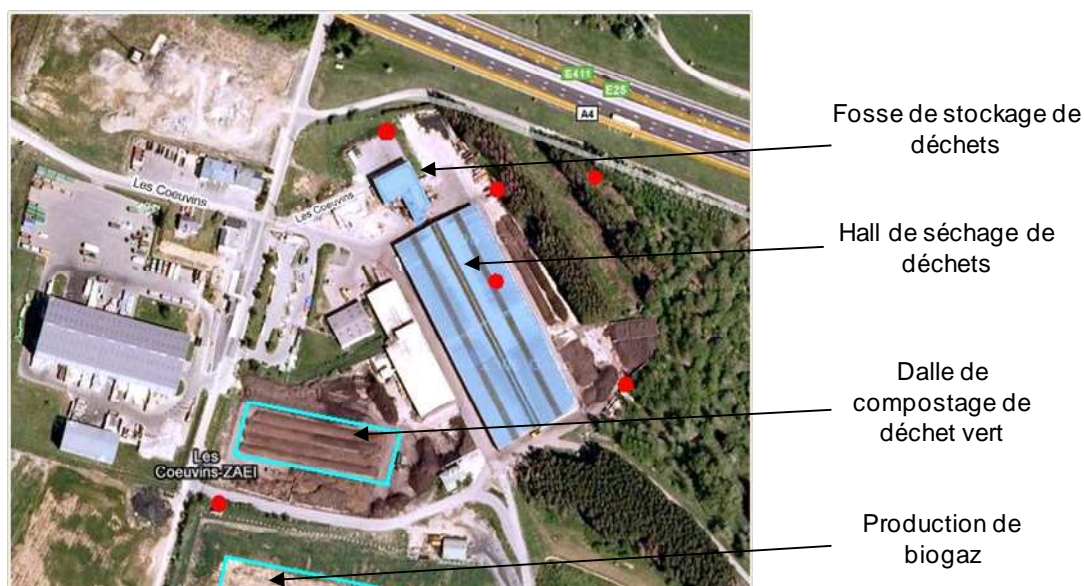


fig.II.3 : Vue aérienne du site d'étude. Les points rouges représentent les emplacements des nez électroniques.

Le principal défaut de ce site d'étude est le fait que la nuisance olfactive occasionnée dans le voisinage est relativement faible du fait de l'éloignement géographique des habitations. Il sera donc difficile de comparer les résultats obtenus avec le ressenti des riverains : en effet, les riverains contactés par les gestionnaires du CET font état de nuisances ponctuelles, avec des odeurs modérées à fortes ressenties de l'ordre de 3 fois par semaine à 1 fois par mois.

Enfin, ce site présente plusieurs avantages pratiques :

- La topographie du terrain est plane et dégagée, ce qui facilite le traçage d'odeur par l'olfactométrie de terrain (*paragraphe 1.2.1.4 - Traçage d'odeur in-situ et détermination du débit d'odeur*) et permet l'usage d'un modèle de dispersion atmosphérique gaussien (*paragraphe 1.2.1.6 - Analyse des données issues de l'olfactométrie : modèles de dispersions atmosphériques*).

- La proximité du laboratoire d'Arlon permet d'effectuer des prélèvements le matin et la mesure par le réseau de capteurs des échantillons prélevés dès l'après midi, ce qui soustrait la contrainte de conservation de l'échantillon. Le laboratoire de Douai est évidemment beaucoup plus éloigné, mais la durée conservation des échantillons prélevés pour l'analyse physico-chimique étant beaucoup plus longue (*paragraphe 11.2.2.2- Prélèvements et préconcentration des échantillons*), ceci n'est pas un problème.

- Les gestionnaires du site ont garanti l'accès au site à toute heure et donné la permission de nous raccorder à leur réseau électrique.

Ce centre de valorisation de déchets correspondant aux critères établis précédemment, il sera donc utilisé comme site d'étude dans le cadre de ce travail de thèse.

II.2- MATERIELS ET METHODES UTILISES

Comme vu au chapitre précédent, les trois approches les plus répandues pour les mesures d'odeurs dans l'environnement sont le nez électronique, l'analyse physico-chimique, et l'olfactométrie. Le présent chapitre présente plus en détails le matériel et les méthodes utilisés lors de cette thèse pour ces trois approches.

II.2.1- Nez électronique

II.2.1.1- *Instrument*

L'instrument utilisé est composé d'une pompe, d'un filtre à particules de 2 μ m de porosité, d'une chambre thermostatée à 55°C contenant 8 capteurs (*figure II.4*) : 6 capteurs MOS commerciaux du fabricant « Figaro », un capteur de température, et un capteur d'humidité, et d'un système de mesure de conductances et d'acquisition et de traitement de données. Il est important que la température dans la chambre reste supérieure à 50°C, compte tenu du fait qu'en-dessous de cette température, la condensation d'eau sur les capteurs modifie fortement leurs signaux. Il est aussi important que cette température soit constante, car une évolution de la température entraîne une évolution de la réponse des capteurs.

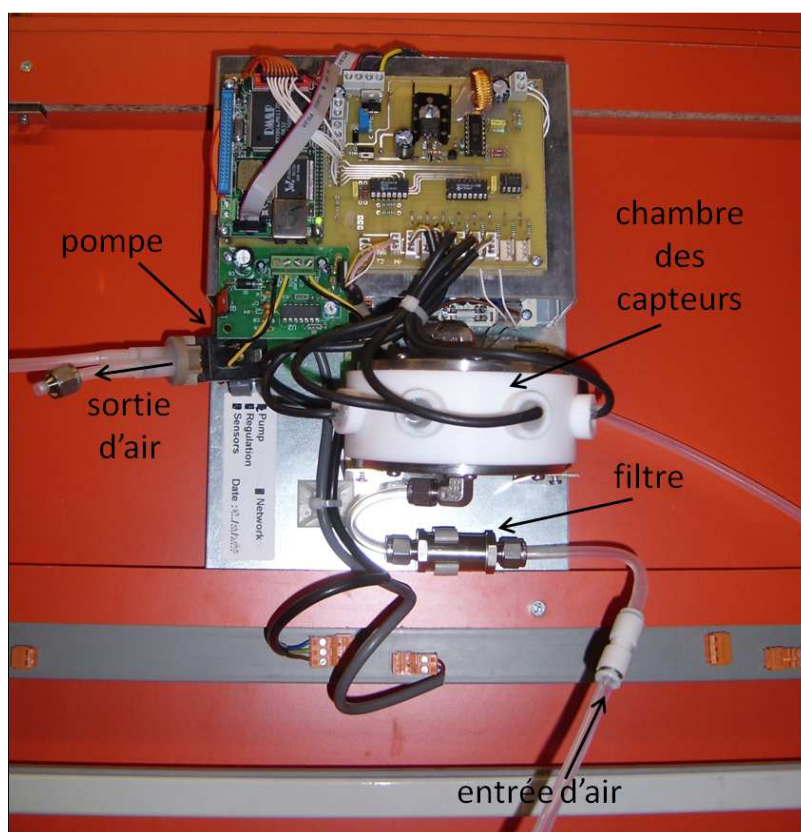


Fig.II.4 : composants du nez électronique

Ces capteurs peu spécifiques ont été sélectionnés en fonction de leurs sensibilités aux différentes familles de composés volatils (*tableau II.1*) et pour être le plus différent possible les uns des autres, afin d'avoir des réponses les moins corrélées possible, et donc d'éviter d'obtenir des informations redondantes (*paragraphe II.2.1.2.5- Traitements des données*).

Nom du capteur	Application préconisée par le fabricant	Gamme de concentration*
TGS822	solvants	50 ppm → 5 000 ppm
TGS2620	alcools et solvants	50 ppm → 5 000 ppm
TGS2180	vapeur d'eau	1 000 ppm → 100 000 ppm
TGS842	méthane	500 ppm → 10 000 ppm
TGS2610	alcanes légers	500 ppm → 10 000 ppm
TGS880	Nombreux gaz volatils, dont vapeur d'eau	10 ppm → 1 000 ppm

Tableau II.1 : Capteurs de gaz du nez électroniques et les composés auxquels ils sont le plus sensibles [www.figarosensor.com]

*Ces concentrations sont celles annoncées par le constructeur pour des gaz pris individuellement. Il a été démontré que ces capteurs pouvaient fournir un signal exploitable à des mélanges dont la somme des concentrations en COV était de l'ordre de quelques centaines de ppb [Nicolas et Romain, 2004], [Pollutions olfactives, ADEME, Editions DUNOD]

Le volume mort (correspondant au volume de la chambre thermostatée et les volumes des tuyaux de connexions et du filtre) étant d'environ 200 ml, et le débit de la pompe fixée à 300 ml/min, en flux continu, le temps de remplissage de l'air dans la chambre est donc de 40 secondes environ (équation II.1). Le temps de renouvellement de l'air (à ne pas confondre avec le temps de remplissage de la chambre) est lui de 3 minutes environ pour un renouvellement de 99% (équation II.2).

$$\tau = V / D = 0,67 \text{ minutes} = 40 \text{ secondes} \quad \text{Eq.II.1}$$

$$t_{99\%} = -\tau \times \ln(1 - C_{99\%}/C_f) = 3,07 \text{ minutes} \quad \text{Eq.II.2}$$

Avec :

τ = constante de temps de en minutes (temps de remplissage de la chambre)

V = volume en ml

D = Débit en ml/minutes

C_f = Concentration finale dans la chambre (concentration de l'échantillon gazeux) en mol/l

$C_{99\%}$ = Valeur de concentration égale à 99% de la concentration finale dans la chambre en mol/l

$t_{99\%}$ = temps auquel $C_{99\%}$ est atteinte en minutes

Cependant, la durée de stabilisation de la réponse des capteurs est plus longue, a fortiori en atmosphère humide. Elle est en général comprise entre 5 et 10 minutes (parfois un peu

plus en cas d'atmosphère très humide) [www.figarosensor.com]. Les variables de sortie des capteurs de gaz sont des conductances brutes, exprimées en μS . On utilisera ce signal moyenné sur 5 valeurs consécutives de conductance stabilisée autour de 15 minutes. Une acquisition est faite toutes les 30 secondes. Ainsi, la valeur de conductance brute utilisée est une valeur moyenne sur une période de 2 minutes, et le temps total de mesure d'un échantillon ne dépasse généralement pas 20 minutes (*figure II.5*).

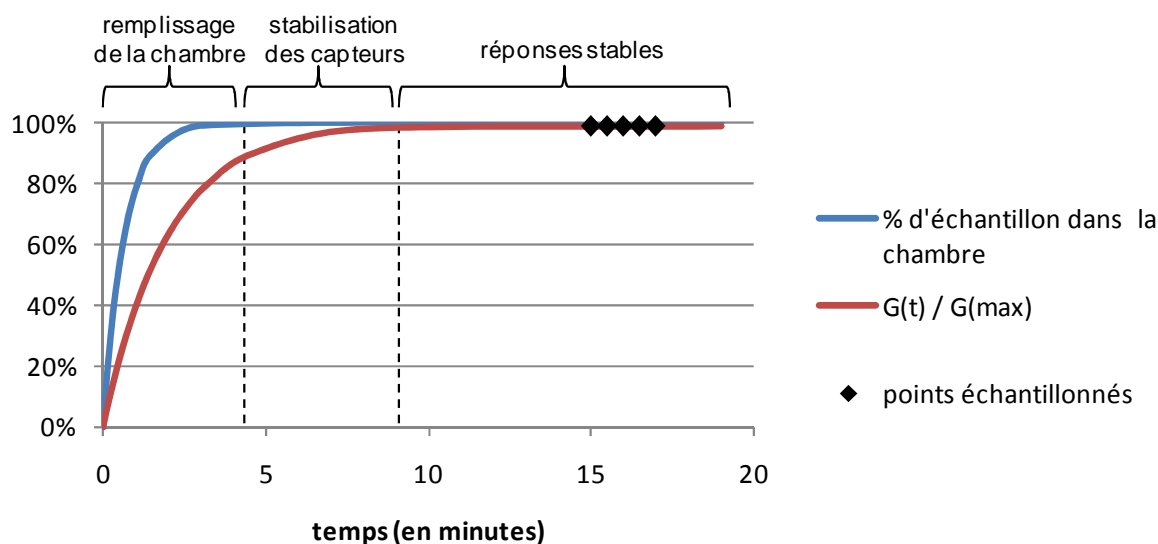


Fig.II.5 : temps de remplissage de la chambre et de stabilisation des capteurs

II.2.1.2- Méthode de mesures d'odeurs avec le nez électronique

II.2.1.2.1- Mesure in situ

Le nez électronique peut être utilisé in-situ, pour des mesures directes à la fois sur sites émetteur et récepteur. Il suffit de placer le nez électronique portable à l'endroit souhaité, et de récupérer ensuite les données recueillies, enregistrées automatiquement sous forme de fichier texte (*.txt) (*annexe II.1 - exemple de données brutes issues du réseau de capteurs*). En revanche, si l'on souhaite mesurer des mélanges d'échantillons odorants dans des proportions connues, un montage réalisé en laboratoire est nécessaire ; il faut donc prélever l'échantillon afin de le ramener au laboratoire.

II.2.1.2.2- Prélèvements pour mesure en laboratoire

Les prélèvements de sources odorantes pour la mesure par le nez électronique sont effectués au moyen de sacs tedlar™ (polyfluorure de vinyle) et/ou nalophan™ (polyéthylène

téréphtalate) d'un volume de 20 à 50 litres. Sachant que lorsque la composition du mélange gazeux change, pour un nez électronique parcouru par un débit de 300 ml/minute, il faut moins de 15 minutes aux capteurs pour se stabiliser (*paragraphe II.2.1.1- Instrument*), 4,5 litres suffisent en théorie. Ainsi, chaque sac échantillon peut être analysé plusieurs fois.

Lors de prélèvements en canister, ce dernier est préalablement mis sous vide secondaire ($<10^{-3}$ mbar) ; ainsi, aucun appareillage additionnel n'est nécessaire in-situ. Lors de prélèvements en sacs polymères, en revanche, une pompe et une chambre à vide sont nécessaires : le sac est inséré dans la chambre, elle-même reliée à la pompe. Cette dernière fait le vide dans la chambre, ce qui permet au sac de se remplir par effet d' « aspiration ». Le sac n'ayant ainsi aucun contact avec la pompe, on évite une éventuelle contamination de l'échantillon (*figure II.6*).

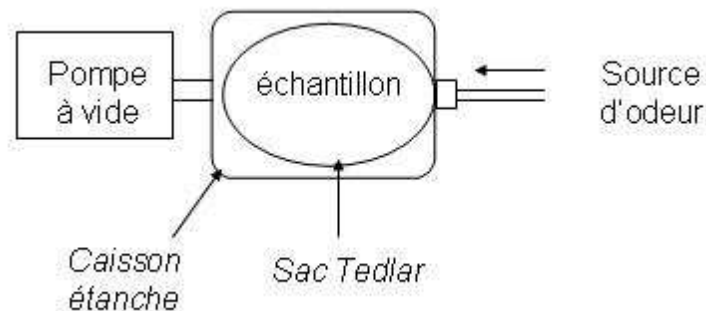


Fig.II.6: principe de prélèvement d'échantillons d'air en sac polymère

Le remplissage du sac polymère se fait à l'aide d'une pompe réglée à un débit de 20 litres/minutes environ : 3 minutes suffisent donc à remplir un sac. Ces temps de prélèvement sont très courts, et sachant que les temps de mesure sont très courts aussi (*paragraphe II.2.1.1- Instrument*), il est possible de réaliser de nombreux prélèvements et mesures d'échantillons dans la même journée. La mesure est donc toujours réalisée dans les 8 heures suivant le prélèvement, ce qui est largement inférieur à la limite de stabilité de l'échantillon, laquelle est de 24h (*paragraphe I.2.3.1- Prélèvements*).

II.2.1.2.3- Mesure en laboratoire

La mesure se fait en cycles : après chaque échantillon, un sac d'air inodore prélevé en amont de vent du site le même jour est analysé, jusqu'à ce que les capteurs soient revenus à la ligne de base. Ainsi, il y n'y a pas de risque « d'effet mémoire » (contamination d'un échantillon par l'échantillon précédent, *figure II.7*). On parle de « retour à la ligne de base » lorsque le signal est revenu à moins de 10% de la valeur de conductance de l'échantillon

précédent et est stabilisé à cette valeur. Comme lors de l'introduction de l'échantillon, le temps de retour des capteurs à la ligne de base lors de l'analyse d'air inodore est d'une dizaine de minutes environ.

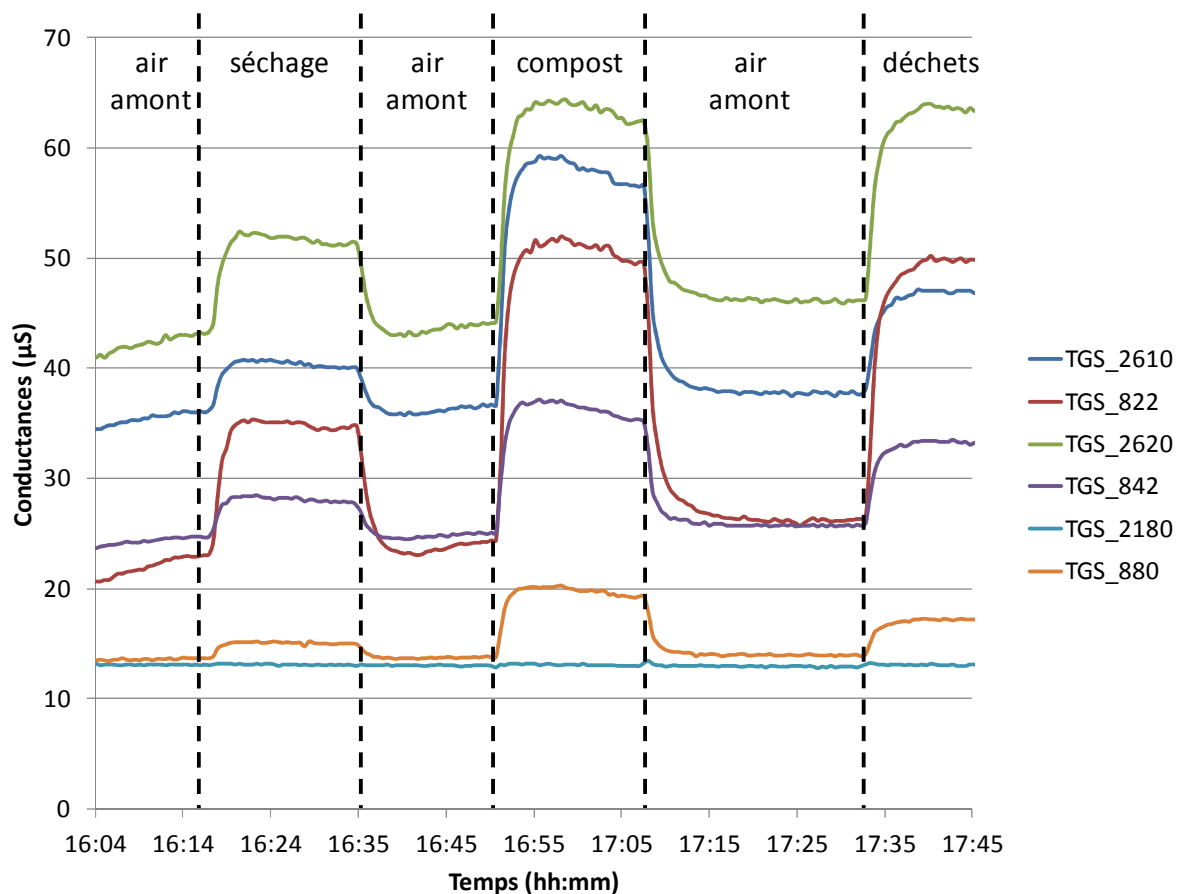


Fig.II.7 : réponses des 6 capteurs du nez en présence d'échantillons odorants prélevés sur le CET d'Habay le 03 mai 2010

La répétabilité du système est satisfaisante : 2 échantillons collectés dans des sacs polymères au même endroit, au même moment, et analysés le même jour conduisent à des variations de conductances comprises entre 2% et 5% selon les capteurs.

II.2.1.2.4- Système de mélanges on-line en laboratoire

Afin d'évaluer la capacité du nez électronique à quantifier un mélange binaire d'odeurs, un montage particulier a été mis au point (*paragraphe IV.2.1- Evaluation du nez électronique comme outil de quantification des mélanges de sources odorantes*). Ce montage permet de réaliser des mesures de mélanges binaires « on-line » par le réseau de capteurs. L'utilisation de caissons étanches permet d'éviter une éventuelle contamination de l'échantillon par la

pompe, en évacuant l'échantillon du sac Tedlar en pressurant ce dernier. Cependant, le débit d'air comprimé entrant dans le caisson n'étant pas proportionnel au débit d'échantillon sortant du sac, il est impossible de placer les régulateurs de débits massiques (RDM) ailleurs qu'entre la source et le réseau de capteurs. Toutefois, la comparaison de signaux avec ou sans RDM intermédiaires n'a révélé aucune modification significative de la réponse des capteurs. Il est également nécessaire de débrancher la pompe du réseau de capteurs. En effet, cette pompe est inutile, car les surpressions créées par l'air comprimé dans les 2 caissons suffisent à fournir des débits suffisants (*figure II.8*). Les RDM sont réglés de telle sorte que la somme des débits des 2 voies soit toujours égale à 300 ml/minute (par exemple, 200ml/min sur la voie 1 et 100ml/min sur la voie 2).

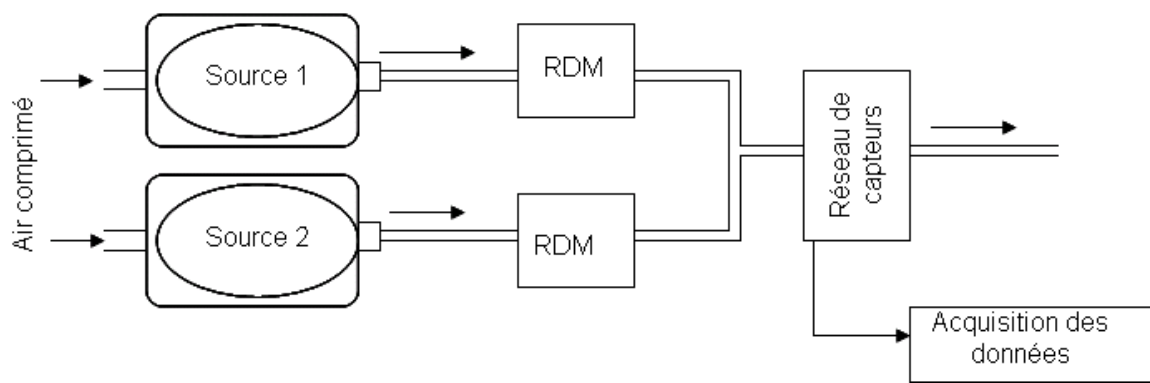


Fig.II.8 : système de mélange de sacs on-line

- Calcul des pourcentages de sources dans le mélange:

Les pourcentages ne sont pas calculés seulement en fonction du volume, mais en tenant compte aussi de la concentration d'odeur de chaque source. Ceci s'explique par le fait que si une des sources est beaucoup plus odorante que l'autre, un mélange 50 :50 en volumes va conduire à une signature très proche de la signature de la source la plus odorante pure. On utilise donc les valeurs de concentration déterminées par la PLS du nez électronique pour déterminer les proportions des 2 sources du mélange (*paragraphe II.2.1.2.5- Traitements des données*). Ainsi, pour obtenir un mélange dans lequel les 2 odeurs sont d'intensités égales, il faut adapter le débit des 2 voies afin d'obtenir l'égalité de l'équation II.3.

$$c_{o1} \times V_1 = c_{o2} \times V_2 \quad \text{éq.II.3}$$

Avec :

V_1, V_2 : les volumes issus des 2 voies

c_{o1}, c_{o2} : les concentrations d'odeurs des 2 sources

II.2.1.2.5- Traitements des données

- Etalonnage de la réponse des capteurs :

Les réponses des capteurs à oxydes métalliques n'étant pas stables dans le temps, il est nécessaire de corriger leur dérive. Pour cela, on utilise des échantillons gazeux d'éthanol à une concentration certifiée de 12,5 ppm dans du diazote. Le réseau de capteurs est d'abord purgé par passage d'air zéro à 50% d'humidité relative pour s'assurer de l'absence de contamination des capteurs. Puis l'étalon d'éthanol est mesuré par le réseau de capteurs. Cette procédure est répétée à intervalles réguliers (plusieurs fois par mois). Les valeurs de conductances sont suivies et un facteur correctif est appliqué. Cette méthode a un défaut majeur : la dérive d'un capteur vis-à-vis de l'éthanol n'est pas forcément la même que celle d'un autre composé. Cependant, il n'est pas concevable de suivre les dérives de centaines de composés présents dans les mélanges gazeux, et l'ajout d'un facteur correctif dépendant de la mesure d'éthanol à intervalles réguliers compense partiellement la dérive des capteurs [Romain et al.,2002].Le choix de l'éthanol est justifié par sa faible toxicité, son prix peu élevé, et sa forte volatilité (possibilité de l'évaporer facilement dans les conditions habituelles de température et de pression).

- Pré-traitement des données :

Ces valeurs de conductance sont ensuite normalisées : la valeur de conductance de chaque capteur est divisée par la moyenne quadratique des conductances des capteurs (*annexe II.2 - jeu de données complet des mesures aux sources par nez électronique*). Cette normalisation permet de s'affranchir partiellement de la concentration d'odeur de l'échantillon ; ceci afin d'éviter que le modèle classe les échantillons selon leur concentration d'odeur plutôt que selon la nature de l'odeur : 2 échantillons de natures différentes concentrés sont parfois plus proches que 2 échantillons de même nature, l'un concentré, l'autre pas.

- Analyse qualitative et quantitative des données :

Enfin, pour l'analyse qualitative de données, nous utilisons 2 techniques d'analyses multivariées très répandues : l'analyse en composantes principales (PCA), et l'analyse linéaire discriminante (LDA). Le logiciel utilisé est « Statistica™ ».

Concernant la LDA, les coefficients bruts de l'analyse canonique seront utilisés pour créer une représentation graphique de la séparation en classes dans un espace à 1 ou 2

dimensions (ces dimensions étant appelées « racines canoniques » ou « facteurs »). Les fonctions de classification seront utilisées uniquement dans le cadre de la validation croisée. Cette validation croisée est indispensable pour s'assurer des bonnes performances du modèle : en effet, la LDA étant une méthode supervisée, le risque de sur-modélisation existe, de même que le risque de construire un modèle non représentatif, car contenant par exemple un nombre trop réduit d'échantillons. Il est alors possible de regrouper artificiellement des échantillons en différentes classes sans que ces dernières n'aient un sens physique. On peut faire l'analogie entre valider un modèle LDA avec les données utilisées dans la construction de ce même modèle, et étalonner une balance avec des poids dont les masses ont été déterminées par cette même balance. Afin de vérifier la pertinence du modèle, il existe plusieurs méthodes, dont la plus utilisée est la validation croisée: il s'agit de diviser le jeu de données en 2 parties, l'une servant à construire le modèle, et la seconde à le vérifier. Dans le cadre de notre étude, on dispose d'un jeu de données peu important, et le fait de réduire le nombre d'observations risque de détériorer le modèle. On a donc recours à un cas particulier de validation croisée: le « Leave-One-Out-Cross-Validation » (LOOCV). Comme son nom l'indique, il s'agit de retirer une seule observation du jeu de données : un modèle est construit avec toutes les données à l'exception d'une seule. Cette dernière servira à valider le modèle (ou à l'infirmier si sa classification est erronée). C'est une méthode itérative : cette étape sera répétée afin que chaque observation soit utilisée une fois comme donnée de validation. Le pourcentage de classifications correctes est alors un indicateur non biaisé de la robustesse du modèle. Le logiciel « MatlabTM » est utilisé pour la validation croisée « Leave One Out ».

L'analyse quantitative de données est effectuée par évaluation de la concentration d'odeur du nez électronique utilise la méthode des moindres carrés partiels (Partial Least Square ou PLS) appliquée aux conductances brutes des capteurs. L'étalonnage a été réalisé avant le début de cette thèse par comparaison avec les valeurs de l'olfactométrie dynamique [Nicolas et al.,2006].

II.2.2 - Analyse physico-chimique

II.2.2.1- Etude bibliographique des sources odorantes rencontrées sur site

Afin de réaliser les prélèvements et analyses les plus adaptés compte tenu du site d'étude, il est nécessaire d'identifier quelles familles de COV sont présentes dans l'air

ambiant, sur les sites stockage de déchets ménagers, sur les sites de compostages de déchets verts, et sur le site de production de biogaz.

II.2.2.1.1- Source « compost »

Trois études portant sur la composition des émissions de compost de déchets verts concluent à une prédominance des terpènes, mais à la présence d'autres familles de COV en quantités variables, telles que les aldéhydes, cétones, alcools, hydrocarbures aliphatiques (à 5 atomes de carbone et plus) et aromatiques [Komilis et al.,2004], [Staley et al.,2006], [Persoons et al.,2010]. Une autre étude portant elle aussi spécifiquement sur les émissions de compost de déchets verts conclut au contraire à une forte prédominance d'alcools (en particulier méthanol, éthanol, et propanol), et à une minorité d'autres COV oxygénés, dont des acides et des esters, ainsi qu'une minorité de terpènes [Kumar et al.,2012]. Ces variations de compositions d'émissions gazeuses s'expliquent non seulement par la nature du compost, mais aussi par le stade de maturation du compost. Il existe en effet 3 phases successives : la phase mésophile, puis thermophile, puis de refroidissement, au cours desquelles les COV émis seront différents [Baca et al.,1993]. Lors de la phase mésophile, les produits de dégradation aérobique incomplète sont majoritairement des COV oxygénés : alcools, aldéhydes, cétones, esters, éthers. Lors de la phase mésophile, une mauvaise aération conduit à des conditions anaérobiques propices à la formation de COV soufrés : dimethylsulfure, diméthylsulfure, thiols [DeFoer et al.,2002].

II.2.2.1.2- Sources « broyage de déchets » et « séchage de déchets »

D'après deux études menées sur des centres d'enfouissement technique de déchets ménagers, les compositions chimiques des émissions varient selon la saison [Zou et al.,2003], [Dincer et al.,2006a]. Certains travaux menés sur ce type de centres font la distinction entre les déchets frais et les déchets âgés, car la composition chimique des déchets évolue au fil des semaines [Davoli et al.,2003], [Pierucci et al.,2004], [Sadowska et al.,2009], [Scaglia et al.,2011]. Les compositions chimiques diffèrent aussi selon la nature des déchets. Néanmoins, des similitudes apparaissent entre toutes ces émissions : forte présence d'hydrocarbures aromatiques, dont une majorité de BTEX, et de COV oxygénés, en grande partie des aldéhydes, cétones, esters, alcools, dioxolanes. Enfin, une minorité d'hydrocarbures aliphatiques et de composés chlorés.

Concernant les COV émis par le séchage aérobie de déchets ménagers, là aussi les concentrations varient en fonction du stade de maturation. Durant les 4 premiers jours

d'aération, les émissions de COV sont plus importantes [He et al.,2010]. Ces émissions sont composées majoritairement de terpènes, d'hydrocarbures aromatiques, et de composés carbonylés, chlorés (dichlorométhane), et soufrés (dimethylsulfure et dimethyldisulfure).

II.2.2.1.3- Source « biogaz »

Trois études indépendantes portant sur la caractérisation physico-chimique du biogaz concluent qu'outre le méthane, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, qui constituent la plus grande partie du biogaz [Meres et al.,2004], les composés majoritaires sont des hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures aliphatiques peu volatils (c.-à-d. à 6 atomes de carbone ou plus) et des terpènes [Davoli et al.,2003], [Takuwa et al.,2009], [Sadowska et al.,2009]. D'autres travaux [Chiriac et al.,2009] détectent les mêmes familles de composés, auxquels s'ajoutent des alcools, cétones et esters détectés en quantité importante dans le biogaz. Ceci vient du fait qu'à l'instar du compost ou du bio-séchage de déchets, la production de biogaz se fait par étapes successives : l'acidogénèse, au cours de laquelle les alcools fermentent et sont transformés en acides, puis l'acétogénèse, où ces acides conduisent à la formation d'esters ; enfin, la méthanogénèse, étape finale du processus, où ces COV oxygénés sont dégradés en méthane et en CO₂ [Chiriac et al.,2011]. La composition du biogaz issu de centres d'enfouissements techniques peut sembler proche de celle des déchets avant enfouissement, mais les transformations anaérobies qui ont lieu après enfouissement modifient sensiblement cette composition. Par exemple, les travaux de Davoli montrent que les terpènes sont présents dans les deux sources, mais que le limonène est majoritaire dans les émissions de déchets et le p-cymène dans le biogaz. Il est donc possible d'utiliser ces deux molécules comme traceurs des sources « déchets » et « biogaz » respectivement.

II.2.2.1.4- Air ambiant rural

De nombreuses études traitent de la composition en COV de l'air ambiant rural dans plusieurs pays industrialisés : en Espagne [Parra et al.,2006], en France et en Finlande [Detournay,2010], en Angleterre [Derwent et al.,2000], aux Etats-Unis [Hageman et Aleja,1997], et en Suède [Mowrer et Lindstog,1991]. Les familles de COV détectées majoritairement dans ces études sont les hydrocarbures aromatiques monocycliques, en particulier les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes), les hydrocarbures aliphatiques légers (contenant entre 2 et 6 atomes de carbone) et des composés carbonylés légers (contenant entre 2 et 6 atomes de carbone). De nombreux autres composés sont détectés à l'état de traces, tels que des acides, phénols, composés chlorés et azotés, furanes,

composés carbonylés, esters, et terpènes [Parra et al.,2006]. A titre d'exemple, l'air ambiant rural français présente des quantités inférieures à la ppb pour les BTEX et les terpènes [Detournay,2011].

II.2.2.1.5- Conclusions

Pour toutes les études citées ci-dessus à l'exception de l'air rural ambiant, les gammes de concentrations des COV individuels sont de l'ordre de quelques centaines de ppt à plusieurs centaines de ppb. A l'exception des composés carbonylés et des acides, les composés visés se prêtent bien à l'analyse par GC-MS. Nous effectuons donc des criblages exhaustifs (aussi appelés « screenings »), analyses qui visent à avoir la vue la plus exhaustive possible de l'échantillon quant à sa composition en COV. Nous choisissons d'utiliser comme technique de prélèvement des cartouches d'adsorbants. Nous utilisons des cartouches de tenax TA®, pour leur polyvalence. Le tenax retenant assez mal les composés les plus légers, nous utilisons aussi des canisters pour pouvoir analyser quantitativement les hydrocarbures les plus légers. Les canisters sont en effet adaptés pour le prélèvement de tous types de composés à l'exception des composés très polaires. Pour le prélèvement de composés très polaires et très volatils (dont certains solvants comme le méthanol ou l'acétone), aucune de ces deux techniques de prélèvement n'est adaptée ; ces quelques espèces ne pourront donc pas être quantifiées. Pour identifier et quantifier plus spécifiquement les composés carbonylés, nous choisissons d'utiliser des cartouches de DNPH, qui piègent spécifiquement les composés contenant une fonction carbonyle $RR'C=O$. Enfin, parmi les familles de composés restants (composés chlorés, acides carboxyliques, esters, alcools), tous sont bien élués en GC hormis les acides, qui ont tendance à former des pics asymétriques et/ou élargis. Leur quantification reste néanmoins possible.

Ces 3 techniques de prélèvement-préconcentration et d'analyse permettent d'identifier et de quantifier de nombreux COV émis sur le site d'étude. Les canisters permettent l'identification et la quantification des COV les plus volatils, les cartouches de DNPH celles des composés carbonylés, et les cartouches de tenax TA® permettent une vision globale de l'échantillon.

II.2.2.2- Prélèvements et préconcentration des échantillons

II.2.2.2.1- Dispositif de prélèvement « ACROSS »

Le dispositif pour prélèvement sur cartouches utilisé est le préleveur « ACROSS » (Automatic Clean ROom Sampling System) fabriqué par la société « Tera environnement ». Il est conçu pour effectuer des prélèvements automatiques et programmés d'échantillons gazeux sur support solide, aussi bien en air intérieur qu'en air extérieur.

L'ACROSS est composé de 4 voies de prélèvement : les voies « A » et « C » sont équipées de pompes supportant des débits maximum de 2000 ml/min maximum, et les voies « B » et « D » sont équipées de pompes supportant des débits maximum de 200 ml/min maximum. L'ensemble des débits est contrôlé par 4 régulateurs de débits massiques (RDM).

Les durées de prélèvements sont fixés à 30 minutes, ce qui correspond à des volumes d'air échantillonnés respectivement de 6 litres pour les voies B et D et de 60 litres pour les voies A et C. Les cartouches de Tenax n'étant pas adaptées à des débits de prélèvements supérieurs à 200 ml/min, elles sont positionnées sur les voies B et D. Les cartouches de DNPH sont elles adaptées à des débits de 2 000 ml/min, et sont positionnées sur la voie A et C (*paragraphe II.2.2.2.3- Prélèvements sur cartouches de DNPH*). L'utilisation de deux voies simultanément permet d'évaluer la répétabilité de deux mesures réalisées en parallèle (*figure II.9*).

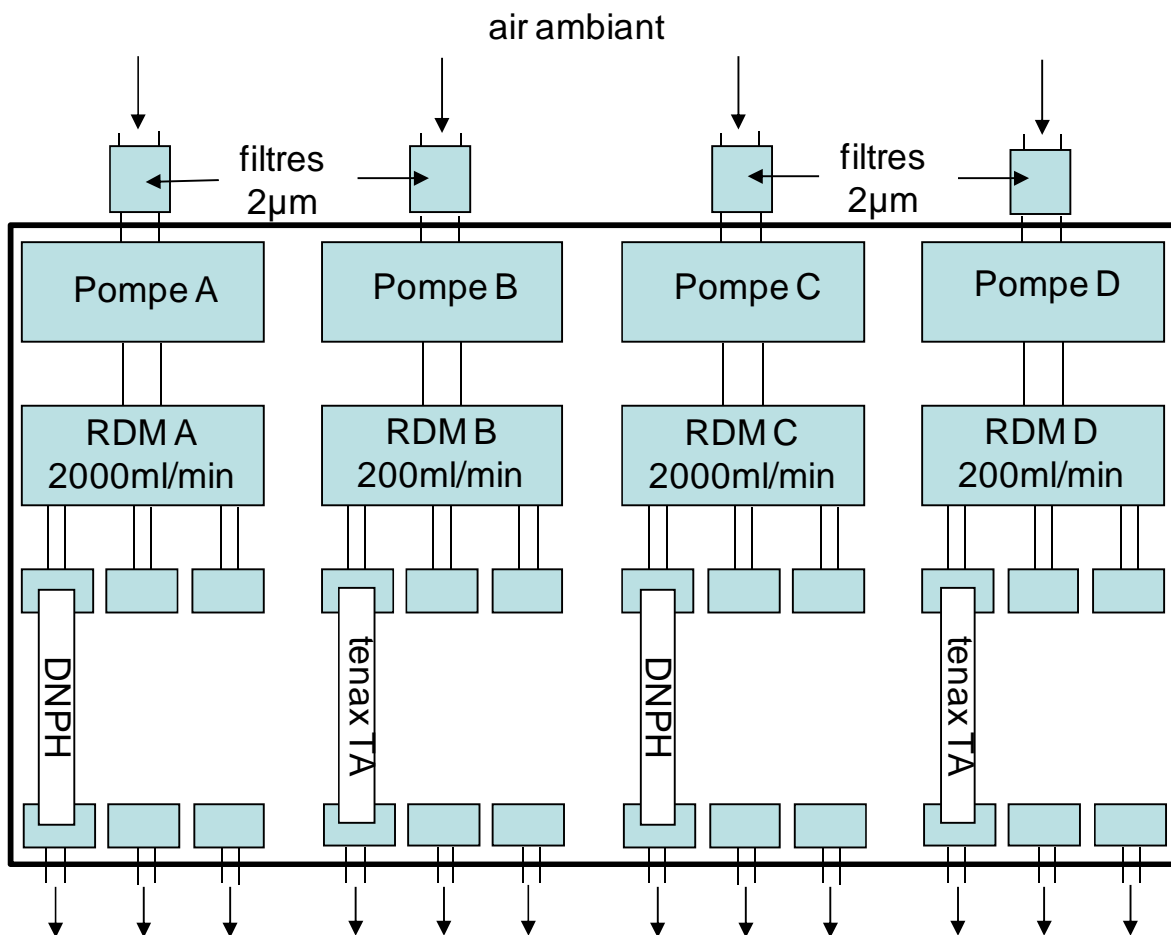


Fig.II.9 : Le système de prélèvement « ACROSS »

Les voies B et D sont équipées d'un module de refroidissement par effet Peltier permettant de prélever à température sub-ambiante (jusqu'à +1°C, car la solidification de vapeur d'eau dans le système pourrait perturber son bon fonctionnement). Ceci permet de piéger des molécules plus volatiles sur les cartouches de tenax, mais aussi d'uniformiser les prélèvements entre les campagnes été (ou la température ambiante peut atteindre 25°C environ) aux campagnes hiver (ou la température descend jusqu'à 0°C environ). Le module de refroidissement Peltier permet ainsi une meilleure reproductibilité de la mesure. Il a été dans notre cas choisi d'utiliser une température de fonctionnement constante de +5°C, afin d'obtenir un rendement maximal des composés légers tout en s'assurant de l'absence de gel.

Afin d'éviter une contamination des cartouches par le système ACROSS, ce dernier est systématiquement balayé par de l'air zéro à 50% d'humidité relative sur chacune des voies pendant plusieurs heures, et les débits vérifiés à l'aide d'un débitmètre étalonné. Ces deux précautions sont systématiquement prises avant chaque campagne de prélèvement.

II.2.2.2- Prélèvements sur cartouches de Tenax TA

Les trois critères principaux de sélection d'adsorbants sont : l'hydrophobicité, la gamme de COV piégés, et la surface spécifique. Si en théorie, les cartouches d'adsorbants multi-lits Carbo-pack C / Carbo-pack B / Carbo-sieve SIII piègent mieux les COV les plus volatils que les cartouches de Tenax, notre choix s'est malgré tout porté sur le Tenax TA pour son hydrophobicité, qui est un atout dans le cas de prélèvements en air extérieur fortement humide. Les cartouches utilisées sont des cartouches commerciales de Tenax TA en acier inoxydable de la marque Supelco. Elles sont fermées hermétiquement et conservées à température ambiante, ce qui est le mode de conservation recommandé pour le Tenax TA [Volden *et al.*,2005]. Les cartouches sont ensuite analysées dans les 4 semaines suivant le prélèvement, ce qui est inférieur à la durée maximale de conservation [Volden *et al.*,2005].

NB : Des tests ont été réalisés à l'aide de cartouches d'adsorbants multi-lits Carbo-pack C / Carbo-pack B / Carbo-sieve SIII afin de cibler les COV légers et polaires. De même, des tests de mesure d'acides gras volatils par barbotage dans de l'eau et analyse par IC-MS ont été réalisés. Devant le manque de reproductibilité de ces tests et les contraintes de délais, ces techniques de prélèvement/préconcentration/analyse ont été abandonnées. Les acides seront donc quantifiés par GC-FID/MS malgré l'asymétrie des pics obtenus, et les composés très volatils et très polaires tels que le méthanol ou l'acétonitrile ne seront pas mesurés.

II.2.2.3- Prélèvements sur cartouches de DNPH

Les cartouches de DNPH sont à usage unique et ne nécessitent pas de conditionnement préalable au prélèvement. En revanche, elles doivent être conservées en permanence à une température inférieure à 0°C. Elles sont donc disposées dans le congélateur, transportées à l'aide de glacières lors des campagnes de prélèvements, puis immédiatement remises au congélateur. Les cartouches sont ensuite analysées dans les 15 jours suivant le prélèvement, ce qui est inférieur à leur durée maximale de conservation [Possanzini *et al.*,1996]. Elles doivent en outre être laissées à température ambiante 30 minutes avant d'être désorbées. Les cartouches utilisées dans le cadre de cette thèse sont des cartouches commerciales de type Sep-pak™, du fabricant Waters.

II.2.2.4- Prélèvements par canisters

L'intérêt des canisters est dans notre cas principalement dû au fait que les cartouches d'adsorbants utilisés lors de cette étude retiennent mal les composés les plus volatils à température ambiante sur site. Les canisters permettent de prélever l'échantillon et de procéder à la préconcentration en laboratoire à température sub-ambiante, en utilisant généralement de l'azote liquide. Les canisters sont systématiquement nettoyés avec de l'air zéro humide et pompés sous vide secondaire ($<10^{-3}$ mbar) un à deux jours avant le prélèvement.

NB : Le choix d'utiliser des canisters plutôt que des sacs polymères est justifié par le fait que les prélèvements pour l'analyse physico-chimique ont une finalité différente des prélèvements pour les réseaux de capteurs. Il faut ici que l'échantillon soit stable pendant une période de temps beaucoup plus grande, et que le contenant soit le plus inerte et engendre le moins d'artefacts possibles. En effet, la difficulté principale lors de l'analyse de gaz odorant va être l'identification des composés responsables de l'odeur, souvent minoritaires au sein d'une matrice complexe. De plus, au vu de la durée d'analyse de chaque échantillon, il est impossible de tous les analyser dans les 24 heures comme c'est le cas pour la mesure par nez électronique. On préférera ainsi les canisters aux sacs Tedlar ou Nalophan pour l'analyse physico-chimique.

II.2.2.3- Séparation, identification, et quantification des composés

II.2.2.3.1- Analyse de COV par GC-FID/MS

La chaîne analytique utilisée pour le criblage non-ciblé de COV est une GC-FID/MS de modèle Agilent 6890/5975 équipée d'un thermo-désorbeur de la marque Gerstel et d'un passeur automatique de cartouches.

- Thermodésorption des cartouches :

La température initiale du thermodésorbeur (TDS) est fixée à 15°C. La thermodésorption se fait graduellement de 15°C à 300°C (température maximale recommandée pour la désorption des cartouches de Tenax), à la vitesse de +60°C / minute. Pour assurer la désorption complète des cartouches, la température de 300°C est maintenue pendant 10

minutes. Afin de permettre une « injection flash » des COV thermodésorbés, ces derniers sont focalisés dans un injecteur CIS (Cooled Injection System), contenant un adsorbant (5 mg de carbopack B). L'injecteur CIS est maintenu à une température de -100°C à l'aide d'azote liquide pendant toute la durée de désorption de la cartouche (soit 15 minutes) puis chauffé à la vitesse de +12°C / seconde jusqu'à 300°C, et maintenu à cette température pendant 15 minutes. La ligne de transfert du TDS au CIS est maintenue en permanence à 280°C.

Le débit de thermodésorption de la cartouche est fixé à 50 ml/min. Le mode utilisé (solvent vent) permet un transfert quantitatif de l'échantillon sur le CIS tout en permettant un débit plus important que le mode split, puisque la fuite est située en aval du CIS.

- Séparation :

La colonne capillaire utilisée, de dimensions 105 m x 320 µm x 1,50 µm contient une phase stationnaire greffée de 100% polydiméthylsiloxane (PDMS) de marque Restek. Le détail de la programmation de température du four est décrit dans la *figure II.10*. Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium, à un débit de 2,2 ml / minute.

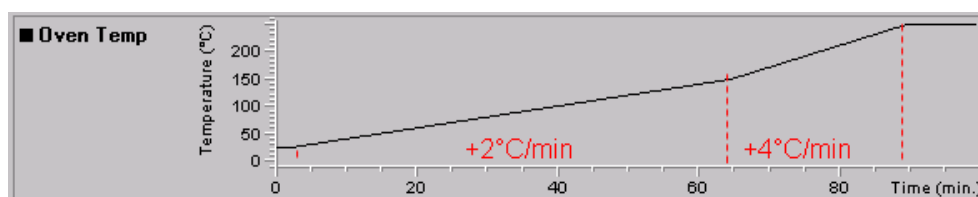


Fig.II.10: Rampe de température du four de la GC-MS

Les composés élués sur le chromatogramme sont systématiquement identifiés d'après leurs spectres de masse et leurs temps de rétention, puis quantifiés.

- Détection :

Les paramètres des détecteurs FID et MS sont les suivants:

FID : 250°C

MS: Mode scan entre 25 et 250 uma

H₂ : 45 ml / minute

T° quadripôle : 180°C

Air : 400 ml / minute

T° source d'ionisation : 230°C

Make-up flow N₂ : 15 ml / minute

Solvent delay : non

NB : La liste exhaustive des COV détectés est présente en *annexe II.3 - liste des espèces détectées par TD-GC-FID/MS*.

II.2.2.3.2 - Analyse d'hydrocarbures légers par GC-FID

L'outil analytique utilisé pour l'analyse des canisters est un modèle « Chrompack CP9001 » équipé d'un préconcentrateur « Microscale Purge & Trap » de type « Entech P7100 ».

- Préconcentration :

Le préconcentrateur est composé de 3 pièges successifs appelés M1, M2 et M3. Le premier piège élimine l'eau, le 2^{ème} piège élimine le dioxyde de carbone, et le 3^{ème} piège focalise l'échantillon en vue d'une injection flash (*tableau II.3*).

Piège	Nature du piège	But	Paramètres
M1	Billes de verre	Elimination de H ₂ O	Refroidissement : T = -120°C
			1 ^{ère} désorption : T = +10°C
			2 ^{ème} désorption : T = +30°C
M2	tenax	Elimination de CO ₂	Refroidissement : T = -50°C
			Désorption : T = +200°C
M3	Tube de cryofocalisation Mégabore	Focalisation de l'échantillon pour une injection flash	Refroidissement : T = -198°C
			Désorption : T = +60 à +90°C

Tableau II.3 : Paramètres de préconcentration pour l'analyse de canisters en GC-FID

L'élimination de l'eau est nécessaire, car l'eau, en grande quantité, a tendance à bloquer les pièges et les lignes de transfert en se condensant. Elle peut aussi perturber la flamme du FID, voire l'éteindre. Enfin, l'eau condensée peut solubiliser des COV polaires, ce qui peut perturber leur élution, et conduire à un décalage des temps de rétention. L'utilisation de membranes Nafion® ou de sels hydrophiles comme desséchant n'est pas recommandé, car ils tendent à piéger non pas seulement l'eau, mais aussi des COV polaires. Au lieu de cela, le P7100 contient un piège froid qui, par sa géométrie et la température de désorption basse empêche la grande majorité de l'eau condensée de se revaporiser. L'élimination du CO₂ est nécessaire, car le dernier piège étant refroidi à -198°C, le CO₂ s'y solidifierait, ce qui pourrait conduire à bloquer le piège. Le 2^{ème} piège, en refroidissant à -50°C retient la grande majorité des COV tout en excluant le CO₂, dont la température de sublimation est de -78°C.

- Séparation :

La ligne de transfert vers la GC est chauffée à 75°C. La séparation est effectuée par 2 colonnes, nommées A et B, d'abord reliées en série, puis en parallèle. Ceci permet de séparer les composés légers (moins de 6 atomes de carbone dans la chaîne carbonée) des lourds (6 atomes de carbone ou plus) : l'injection se fait dans la colonne B. Les composés légers étant très peu retenus, ils traversent la colonne en quelques minutes et entrent dans la colonne A. La commutation a lieu au bout de 9 minutes. Les colonnes sont alors ne sont alors plus reliées en série, mais en parallèle, chacune restant connectée à un détecteur FID. Lors de la commutation, les composés légers viennent de pénétrer dans la colonne A, les lourds sont encore retenus dans la colonne B. Avec une seule colonne, il serait très difficile d'obtenir à la fois une bonne résolution sur toute la gamme de composés étudiés (de l'éthane au décane) et un temps d'analyse raisonnable ; soit les composés les plus légers seraient co-élués, soit, les composés lourds seraient excessivement retenus.

Les caractéristiques des colonnes sont les suivantes :

Colonne A : CP-SIL-5CB 100% PDMS

Colonne B : PLOT Al₂O₃/KCl

50m x 0,32mm x 1,2µm

25m x 0,32mm x 5µm

Gaz vecteur : He ; débit : 20,2ml/min

Gaz vecteur : He ; débit : 20,2ml/min

Temps de commutation : 9 minutes

La programmation de température du four est détaillée en *figure II.11*.

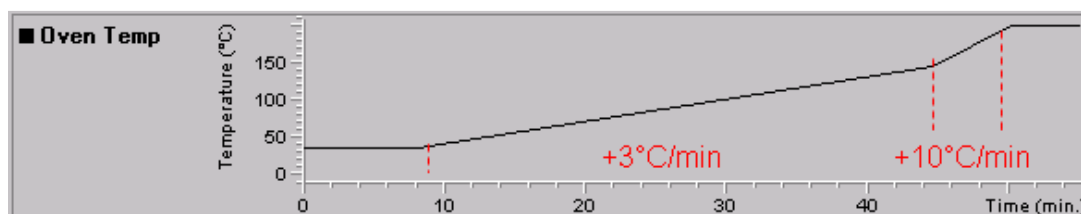


Fig.II.11: Rampe de température du four de la GC-FID

- Détection :

Les paramètres des détecteurs FID sont les suivants:

Voie A:

Voie B :

T°: 250°C

T°: 250°C

H₂: 30 ml/minute

H₂: 30 ml/minute

Air : 250 ml/minute

Air : 250 ml/minute

Make-up flow N₂: 30 ml/minute

Make-up flow N₂: 30 ml/minute

II.2.2.3.3- Analyse de composés carbonylés par HPLC-UV

La chaîne analytique utilisée pour l'analyse des cartouches de DNPH est une HPLC de type « Waters 2695 » munie d'un dégazeur et d'un détecteur UV « dual λ 2487 ». L'HPLC fonctionne phase inverse, c'est-à-dire en utilisant une phase stationnaire apolaire et un gradient d'élution de phase mobile polaire à polarité décroissante.

- Désorption des cartouches :

La désorption des cartouches de DNPH est chimique. Les hydrazones formées sont éluées avec environ exactement 3 ml d'acétonitrile. L'éluat est ensuite filtré sur filtre de 0,2 μ m de porosité, mis en vial, puis 20 μ l sont injectés dans l'HPLC.

- Séparation :

La colonne utilisée, de dimensions 25 cm x 4,6 mm x 5 μ m, contient une silice greffée C₁₈.

On utilise une phase mobile ternaire à élution par gradient acétonitrile : tétrahydrofurane : eau (tableau II.4). Le débit de phase mobile est de 1,5 ml / minutes.

	acétonitrile	THF	eau
mélange initial (t=0minutes)	30%	20%	50%
évolution progressive (de t=0minutes à t=15minutes)	65%	5%	30%
hold 12 minutes (de t=15minutes à t=27minutes)	65%	5%	30%

Tableau II.4: Gradient d'élution utilisé pour l'analyse des cartouches de DNPH

- Détection :

La détection UV est faite selon une seule longueur d'onde λ = 365 nm.

II.2.2.4- Etalonnage et contrôle qualité

II.2.2.4.1- Etalonnage du TD-GC-FID/MS pour le criblage exhaustif de COV

- Vérification des « blancs système » :

Le passeur automatique d'échantillons permet la création de séquences d'échantillons permettant des analyses de cartouches de manière automatique. Avant chaque séquence d'échantillons est analysé un « blanc système ». Il s'agit d'une cartouche vide. Ce « blanc système » vérifie l'absence de contaminants dans le système analytique (TDS, CIS, colonne, etc.). Le blanc de référence est défini par un test de répétabilité portant sur 6 analyses consécutives d'une cartouche vide. A partir de la 3^{ème} analyse, les niveaux de blancs sont constants et peuvent servir de « niveaux de référence ». Si un « blanc système » contient trop d'impuretés ou que la ligne de base n'est pas stable, des blancs sont répétés jusqu'à obtention de niveaux d'impuretés proches des niveaux de référence (c.à.d. un facteur inférieur à 2 entre les aires de pics de l'analyse et ceux de référence). Les cartouches vides sont préférées aux cartouches de Tenax, même bien conditionnés, car ces dernières contribuent aussi à la contamination du système du fait de la dégradation du Tenax, qui provoque plusieurs artefacts, notamment du benzène, du benzaldéhyde, du phénol, et de l'acide benzoïque. Les limites de détection seront estimées au *paragraphe II.2.2.5.2 – Validation de la méthode d'analyse de COV par TD-GC-FID/MS*.

- Vérification des « blancs cartouches » :

Les cartouches de Tenax conditionnées sont thermodésorbées à 300°C quelques jours avant le prélèvement et analysées. Ceci afin de vérifier que les niveaux de blancs sont acceptables, c'est-à-dire comparables aux niveaux de blancs de référence (*annexe II.4 - chromatogrammes TD-GC-FID/MS d'un blanc cartouche vide, d'un blanc Tenax, et d'un étalon 100ng/tube*). Comme pour les « blancs système », l'analyse successive de 6 cartouches conditionnées de Tenax permet de définir un « blanc cartouche de référence ». S'il y a un facteur 2 ou plus entre les aires des pics des cartouches conditionnées et les aires de pics des blancs de référence, les cartouches sont thermodésorbées à nouveau, jusqu'à ce que les aires de pics des blancs soient acceptables. Néanmoins, l'aire des pics artefacts mentionnés au paragraphe précédent est très variable et empêche toute quantification précise du benzène, du benzaldéhyde, du phénol, et de l'acide benzoïque. Cette précaution concernant les blancs est nécessaire pour ne pas interférer de manière significative avec les pics des composés d'intérêt, et donc pour ne pas augmenter de façon drastique les limites de détection et de quantification du système.

- Solutions étalons :

Le spectromètre de masse est utilisé pour l'identification des pics, et le détecteur à ionisation de flamme pour la quantification des composés présents. L'étalonnage d'un composé est réalisé sur 5 points de concentrations répartis sur toute la gamme de mesure, c.à.d. correspondant à des concentrations réparties entre $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. On utilise pour cet étalonnage une solution commerciale contenant 50 COV à des concentrations d'environ $100 \mu\text{g}/\text{ml}$. Ces COV sont des alcanes de 6 à 16 atomes de carbone (C_6 à C_{16}), des hydrocarbures aromatiques de C_6 à C_{10} , des alcools de C_2 à C_{14} (ethanol à di-tert-butyl phénol), des aldéhydes et cétones de C_3 à C_{11} (acétaldéhyde à undécانونe), des esters de C_6 à C_{16} (ethylacétate à ethylhexanoate), des chlorés de C_2 à C_6 (trichloroéthylène à chlorobenzène...), et des terpènes (limonène, et α - et β -pinènes, cymène...). Or, les échantillons collectés peuvent contenir plus d'une centaine de composés différents, et comme il y a une grande diversité de composés selon les échantillons et selon les sources, il y a au total plus de 250 composés différents identifiés. Il serait très couteux en temps et peu utile de préparer une solution étalon contenant les 250 composés présents dans les échantillons. Sachant que certains composés ne sont présents que dans un seul échantillon, il est essentiel d'étalonner en priorité les composés présents systématiquement ou presque dans au moins une source. Pour quantifier les autres composés, on a recours aux coefficients de réponse théoriques de ces composés, déterminés d'après la théorie du « nombre de carbone effectif » [Tranchant, 1982], [Detournay, 2010].

Pour quantifier un composé sans utiliser d'étalonnage externe, on peut utiliser un étalon d'un composé dont la structure est proche, par exemple, comportant les mêmes fonctions, mais avec une chaîne carbonée contenant un atome de carbone en moins. Ceci est possible du fait de la proportionnalité entre la réponse du FID et le nombre d'atomes de carbone aliphatiques constituant la molécule. Cette notion est appelée « nombre de carbone effectif ». Pour les carbones non-aliphatiques et les hétéro-atomes, il n'y a pas proportionnalité, mais il est possible d'estimer leur contribution avec des coefficients (*tableau II.5 et annexe II-5 - liste des espèces présentes dans la solution étalon et la solution ajout pour l'analyse par TD-GC-MS*).

atome	type	contribution au nombre de carbone effectif
C	aliphatique	1
C	aromatique	1
C	oléfinique	0,95
C	acétylénique	1,3
C	carbonyle	0
C	nitrile	0,3
H	pour tout composé	0
O	ether	-1
O	alcool primaire	-0,6
O	alcool secondaire	-0,75
O	alcool tertiaire ou ester	-0,25
Cl	2 ou plus sur un même atome de C	-0,12 chacun
Cl	aliphatique	0,05
N	amine	comme pour O dans le cas des alcools

Tableau II.5 : Contribution des atomes au nombre de carbone effectif d'une molécule

- Cartes de contrôle du TD-GC-FID/MS:

Avant chaque séquence d'échantillons est analysé un étalon commercial contenant 50 COV à teneurs certifiées (figurant en gras dans l'annexe II.3). La stabilité des temps de rétention est vérifiée pour toutes les espèces, afin de vérifier l'absence de décalage de temps de rétentions sur toute la durée de l'analyse, et les coefficients de réponse sont vérifiés pour 14 composés à des temps de rétention variés : ces 14 composés sont le toluène, éthylbenzène, m,p-xylènes, o-xylène) et les alcanes de C₇ à C₁₆. Les coefficients de réponse sont consignés dans une carte de contrôle (figure II.12 et annexe II.6 – cartes de contrôle du TD-GC-FID/MS), et lorsque la dérive est jugée trop importante, c.à.d. lorsque les coefficients de réponses ne sont plus inclus dans l'intervalle défini autour de la valeur de référence, l'étalonnage est effectué à nouveau. Cet intervalle varie entre 5% et 30% suivant la stabilité et le rendement d'adsorption et de thermodésorption des différentes espèces.

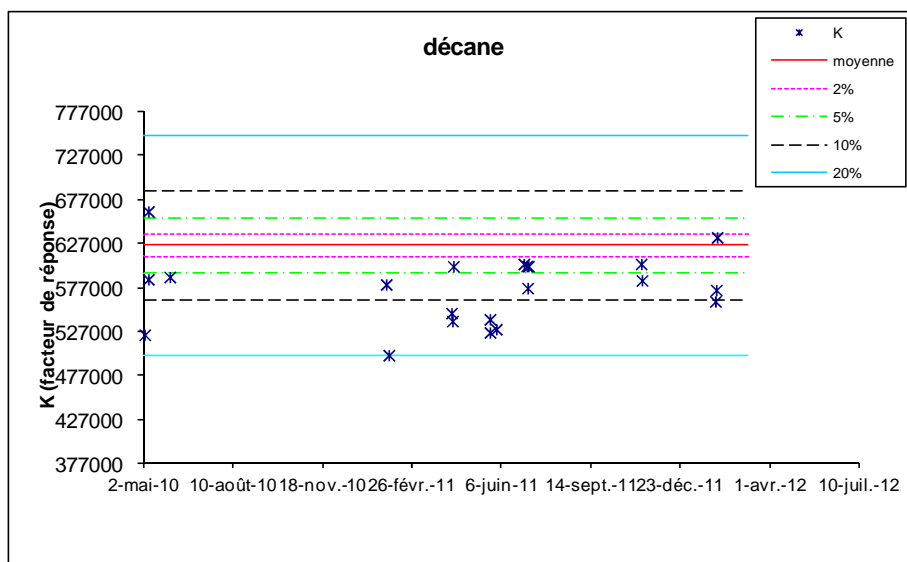


Fig.II.12 : exemple de carte de contrôle du TD-GC-FID/MS (décane)

Parmi les familles de composés détectées dans nos échantillons, les alcènes, les alcynes, les acides, les thiols, les furanes et les composés azotés ne sont pas présents dans la solution étalon. A la solution commerciale s'ajoute donc une solution contenant 28 composés (alcènes, acides, thiols, et furanes, mais aussi alcools et composés carbonylés ayant des structures éloignées des composés de la solution commerciale, donc ayant potentiellement des coefficients de réponses très différents (*annexe II.5*). À ces 28 composés s'ajoute le toluène, pour pouvoir comparer la réponse du système lors de l'analyse de cette solution à la réponse du système lors de l'analyse de la solution commerciale. Le toluène joue alors le rôle d' « étalon interne » (c.-à-d. introduit dans le mélange). Ainsi, d'après le *tableau II.5*, en connaissant par exemple la réponse du détecteur FID à 1 mole d'hexane (C_6H_{14}), on peut estimer la réponse à 1 mole d'heptane (C_7H_{16}), qui correspond à 7/6 de la réponse d'une mole d'hexane, ou encore la réponse à 1 mole de hexan-1-ol ($C_6H_{14}-OH$), qui correspond à 5,4/6 de la réponse d'une mole d'hexane.

II.2.2.4.2- Etalonnage du GC-FID pour l'analyse d'hydrocarbures

- Etalonnage qualitatif (temps de rétention): un étalon gazeux contenant les 50 hydrocarbures (*annexe II.7 - liste des espèces détectées par GC-FID*) est utilisé pour vérifier la stabilité des temps de rétention. Cet étalon n'étant pas quantifié de façon précise, il n'est utilisé que pour la validation qualitative du système.

- Etalonnage quantitatif (facteurs de réponses): une bouteille de propane certifiée COFRAC de concentration nominale 1000,0 ppb diluée 200 fois (soit une concentration de 5,0

ppb) est analysé tous les 3 mois afin de vérifier la stabilité du système en terme de facteurs de réponses. Les coefficients de réponse théorique pour chacun des 50 composés sont calculés en utilisant le nombre de carbone effectif de la molécule en fonction de la réponse du propane. Enfin, un blanc (ou plusieurs si nécessaire) est (sont) analysé(s) systématiquement avant chaque séquence d'échantillons (*annexe II.8 - chromatogrammes GC-FID : blanc canister, étalon 3ppb*).

- Cartes de contrôle du GC-FID:

Pour la vérification périodique du système, un étalon gazeux contenant 31 hydrocarbures est analysé toutes les 3 à 4 semaines et les aires de pics consignées dans une carte de contrôle (*figure II.13 et annexe II.9 – cartes de contrôle du GC-FID*).

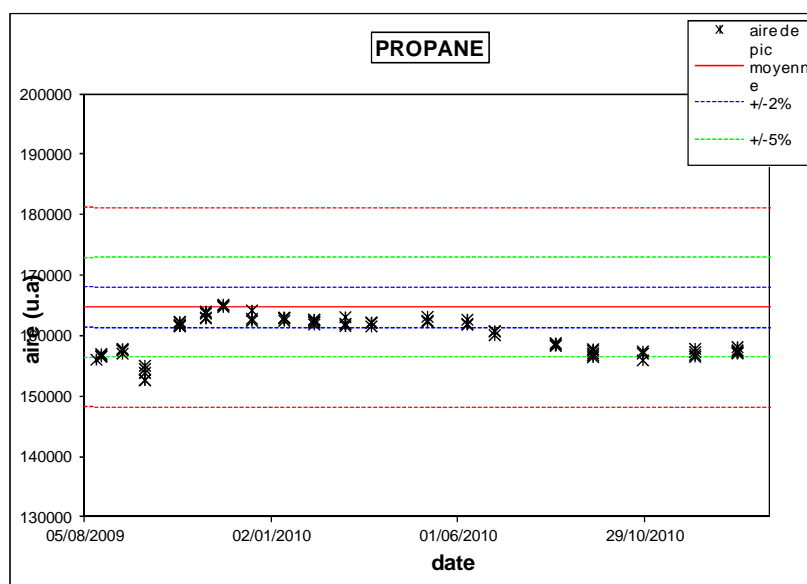


Fig.II.13 : exemple de carte de contrôle du GC-FID (propane)

II.2.2.4.3- Etalonnage de l'HPLC-UV pour l'analyse de composés carbonylés

L'étalonnage complet sur 5 points de la gamme de concentrations a été effectué pour les 20 composés en 2007 (*annexe II.10 - liste des espèces détectées par HPLC-UV*), et la stabilité des coefficients de réponse est vérifiée systématiquement.

- Cartes de contrôle de l'HPLC:

Lors de l'analyse de chacune des séries d'échantillons est analysée une solution commerciale certifiée contenant 15 des 20 composés analysés (en gras dans l'*annexe II.10*).

Les valeurs sont consignées dans une carte de contrôle (*figure II.14 et annexe II.11 – cartes de contrôle de l'HPLC*), et en cas de dérive importante, une maintenance du système est effectuée.

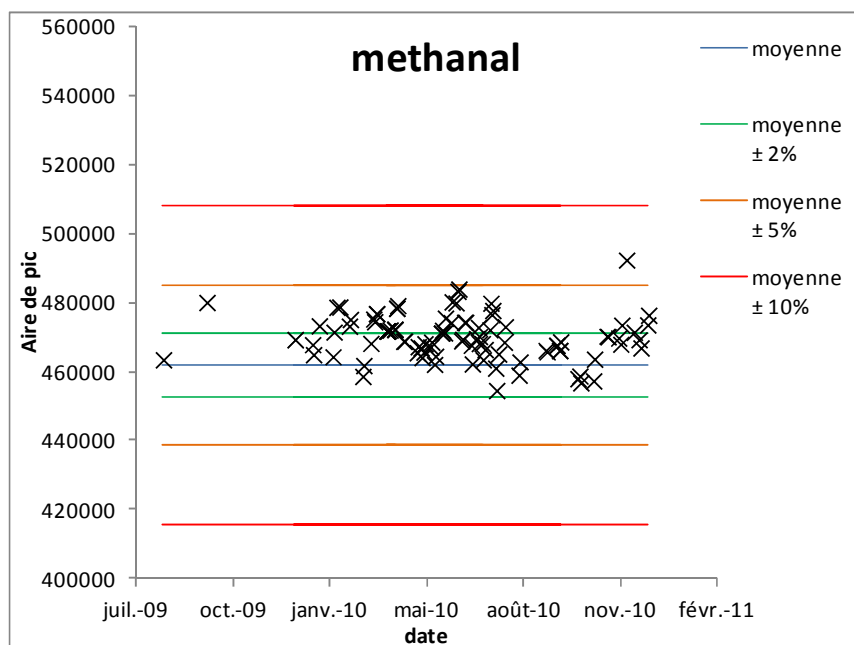


Fig.II.14 : exemple de carte de contrôle de l'HPLC (méthanal)

La stabilité des temps de rétention est vérifiée à l'aide d'une autre solution, non certifiée, mais contenant l'intégralité des 20 composés analysés. 8 blancs sont analysés sur chaque lot de cartouche DNPH afin d'estimer les teneurs moyennes en composés carbonylés. Les aires de pics des blancs sont moyennées et retranchées aux valeurs brutes des aires des pics des échantillons (*annexe II.12- chromatogrammes HPLC : blanc cartouche DNPH, étalon équivalent 40 µg/m³*).

II.2.2.5- Pré-traitement des données issues de l'analyse physico-chimique

Comme 4 sources odorantes ont été identifiées sur le site, il y a donc 4 profils de sources à définir : compost de déchets verts, broyage de déchets, séchage de déchets, et biogaz. A ces quatre profils s'ajoute un cinquième, qu'on appellera « air amont ». En effet, il existe des sources non odorantes mais néanmoins émettrices de COV autour du site, notamment une station service et une autoroute, mais aussi des forêts, sources de COV biogéniques et des champs cultivés. Il faut aussi prendre en compte le « bruit de fond » de l'air ambiant. Bien que situé en zone rurale, le site n'est pas exempt de polluants transportés sur de longues distances, à concentrations certes faibles, mais non négligeables. Il semble ainsi difficile de « modéliser » toutes ces sources de COV susceptibles d'interférer dans le

modèle CMB. Ce dernier devant être capable de quantifier les contributions de l'intégralité des sources odorantes dans la nuisance globale sur site récepteur. Pour cela, il a été décidé de réaliser des mesures d'air en amont du site selon la direction du vent durant chaque campagne de prélèvement et de traiter ces COV comme provenant d'une seule et unique source.

Au total, 290 COV ont été identifiés par TD-GC-FID/MS, auxquels s'ajoutent 50 HydroCarbures Non-Methaniques (NMHC) identifiés par canister-GC-FID et 20 composés carbonylés identifiés par HPLC-UV.

II.2.2.5.1- Doublons

Certains COV sont identifiés par 2 techniques analytiques différentes. Les reproductibilités sur les cartes de contrôle (*paragraphe II.2.2.4- Etalonnage et contrôle qualité*) nous indiquent que la quantification des composés carbonylés est plus précise en HPLC qu'en GC-MS. Des composés tels que la butanone, bien qu'identifiés par GC-MS, ne sont donc pas quantifiés par cette technique. De même pour les hydrocarbures aliphatiques légers (c.-à-d. contenant moins de 7 atomes de carbone), dont le piégeage sur Tenax est peu précis, alors que leur prélèvement par canister l'est beaucoup plus. En revanche, il a été mis en lumière une forte adsorption des hydrocarbures aromatiques lourds sur les parois des canisters. De plus, la très grande quantité d'espèces présentes dans les échantillons conduit à de nombreuses coélutions empêchant une quantification précise des espèces sans l'utilisation de la spectrométrie de masse. Les hydrocarbures lourds (7 atomes de carbone et plus) ne sont donc pas quantifiés par canister-GC-FID ; on lui préfère l'analyse par TD-GC-FID/MS.

II.2.2.5.2- Interférents

Les composés issus de la dégradation du Tenax TA à haute température sont difficilement quantifiables du fait de leur présence dans les blancs cartouches. Il s'agit de composés contenant un noyau benzénique (le benzène, le phénol, le benzaldéhyde, l'acétophénone et l'acide benzoïque). Dans une moindre mesure des traces d'ethylhexanol, de dodécane, de dodécène, et de naphthalène sont détectés dans les blancs cartouches. De même, lors de l'analyse HPLC, un pic interférent récurrent est coélué avec l'acroléine et empêche sa quantification. Il n'est donc difficilement envisageable de sélectionner ces espèces dans les profils de sources.

II.2.2.5.3- Composés ayant des mauvaises répétabilité

Les prélèvements par cartouche Tenax ont été faits en double, sur le même préleveur, et simultanément. Les COV présents dans un échantillon et non dans l'autre, ou présentant un ratio d'un facteur supérieur à 10 d'une cartouche à l'autre sont donc soit issus de contamination de matériel, soit trop instables et dégradés avant l'analyse (il s'agit entre autres du nonanal, des acides carboxyliques à 5 atomes de carbone, de l'octène, du pyrrole, du camphre). Quoi qu'il en soit, la quantification de ces espèces n'est pas suffisamment précise : ils doivent donc être écartés. Il en va de même pour les composés les plus légers, en particulier des solvants (acétonitrile, tetrachlorométhane), dont la reproductibilité du prélèvement est mauvaise, probablement à cause d'un perçage de la cartouche.

II.2.2.6- Validation des méthodes

II.2.2.6.1- Validation du système de prélèvement ACROSS

Vérification des débits et des blancs avant chaque campagne de prélèvement:

Les débits de consigne de l'ACROSS et les débits affichés sur les voyants de l'ACROSS sont comparés aux débits mesurés par un débitmètre massique étalonné, et sont recalibrés en conséquence.

L'ACROSS prélève dans les mêmes conditions expérimentales que lors d'une campagne de prélèvement de l'air zéro à 50% d'humidité relative afin de contrôler les niveaux de blanc du système. Les blancs obtenus par l'ACROSS ne sont pas significativement différents des blancs matrice des cartouches.

Vérification des rendements d'adsorption et de l'absence de contaminations dues à l'ACROSS :

La validation du système de prélèvement est effectuée sur toutes les voies indépendamment. Des bouteilles d'étalons gazeux commerciaux à teneurs certifiées en COV (15 composés carbonyles pour valider les voies A et C, et 15 hydrocarbures aliphatiques et aromatiques pour les voies B et D) sont diluées à des concentrations proches de celles des échantillons. Ce système de dilution est connecté à l'ACROSS afin de réaliser des dopages de cartouches « on-line ». Des cartouches de DNPH sont utilisées pour la validation des voies A et C et des cartouches de tenax TA sont utilisées pour la validation des voies B et D. Ces

dopages sont réalisés dans les mêmes conditions que des prélèvements, c'est-à-dire à débits, temps de prélèvements, et température équivalents. Les cartouches dopées à l'aide de l'ACROSS sont comparées à des cartouches dopées directement en sortie du système de dilution.

Pour les composés carbonylés, testés sur les voies A et C, le rendement d'adsorption est proche de 100%, avec des écarts inférieurs à 10% pour tous les composés à l'exception de l'acétone (16%) et de l'acroléine (23%). Pour les hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) testés sur les voies B et D, le rendement d'adsorption est là aussi proche de 100% avec des écarts inférieurs à 10% à l'exception des composés à moins de 7 atomes de carbone (benzène et cyclohexane, avec des écarts de respectivement de 50% et de 300%) (*annexe II.13- validation de l'ACROSS: rendements d'adsorption et absence de contamination*).

II.2.2.6.2- Validation de la méthode d'analyse de COV par TD-GC-MS

Les rendements d'adsorption et de thermodésorption des cartouches Tenax pour l'ensemble des composés d'intérêt sont renseignés dans la littérature : le risque de perçage sur Tenax TA est négligeable pour les composés ayant une température d'ébullition de 100°C ou plus (ce qui correspond à la volatilité du n-heptane). L'adsorption sur Tenax n'est donc pas quantitative pour les COV très légers (« Very Volatile Organic Compounds », ou « VVOC ») [Gallego *et al.*,2010]. Ceci est vérifié expérimentalement : pour les alcanes de 6 à 16 atomes de carbone, les facteurs de réponse obtenus concordent avec les facteurs de réponses théoriques pour l'ensemble des composés contenant entre 7 et 15 atomes de carbone (écart < 10%). En revanche, pour l'hexane, l'écart est de près de 20%, ce qui dénote un perçage de la cartouche. Enfin, pour l'hexadécane, l'effet inverse se produit : l'hexadécane est bien adsorbé par le Tenax, mais mal thermodésorbé ; une partie de l'échantillon reste dans la cartouche, et l'écart entre facteur de réponse obtenu et facteur de réponse théorique est de 30% (*annexe II-6 - cartes de contrôle du TD-GC-FID/MS*).

L'analyse de 4 cartouches successives de tenax dopées avec un étalon gazeux permet de vérifier la répétabilité du système chromatographique. La répétabilité, réalisée sur les BTEX, est jugée satisfaisante pour tous les composés à l'exception du benzène, avec des coefficients de variations inférieurs à 4%. Le passage de cartouches dopées par des solutions étalons vaporisées (dopage liquide) et par des étalons gazeux (dopage gaz) par des opérateurs différents en des jours différents permettent de vérifier la reproductibilité. La reproductibilité est jugée satisfaisante pour les composés moins volatiles que le n-heptane, avec des coefficients de variations inférieurs à 10% (*annexe II-6 - cartes de contrôle TD-GC-*

FID-MS). La linéarité sur la même gamme de concentrations que celles mesurées dans les échantillons est aussi vérifiée grâce aux dopages de cartouches par des solutions étalons plus ou moins diluées (par un étalonnage sur 5 valeurs de concentrations). Sur les 60 espèces étalonnées, seules 4 présentent un coefficient de corrélation R^2 inférieur à 0,99 : l'heptane ($R^2 = 0,989$), l'acétonitrile ($R^2 = 0,973$), le tétrachlorure de carbone ($R^2 = 0,925$), et le chloroforme ($R^2 = 0,983$). Enfin, la limite de détection (LoD) est définie comme 3 fois la valeur du bruit de fond du chromatogramme, ce qui correspond à une concentration dans l'air ambiant collecté de l'ordre de $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La limite de quantification (LoQ) est définie comme 10 fois la valeur du bruit de fond, soit environ $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (*annexe II.14- validation de la méthode TD-GC-FID/MS : répétabilité, linéarité, limites de détection*).

II.2.2.6.3- Validation de la méthode d'analyse de COV par canister-GC-FID

La méthode utilisée est basée sur celle décrite par l'agence de protection de l'environnement américaine dans le document « determination of VOC in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography » [*norme US EPA TO-14A*]. Son adaptation au laboratoire COV du département chimie & environnement de l'Ecole des Mines de Douai a fait l'objet d'une validation sur la répétabilité, la reproductibilité, la stabilité, la robustesse vis-à-vis de l'humidité relative et de la pression de sortie de la bouteille étalon, l'efficacité d'extraction (ou rendement d'extraction), le contrôle des niveaux de blancs, la limite de détection (LoD) et de quantification (LoQ), et la linéarité [*rapport LCSQA décembre 2000, étude n°10*] :

- Les tests de répétabilités sont effectués en utilisant 8 étalons consécutifs contenant 31 COV. Ces tests sont réalisés à plusieurs niveaux de concentrations, entre 50 ppt_v et 10 ppb_v. Pour des valeurs de concentration supérieures à 100 ppt_v, les coefficients de variation sont toujours inférieurs à 3%. Ils atteignent jusqu'à 8% pour des valeurs de concentration de 50 ppt_v, qui est une valeur proche de la limite de quantification de la méthode. Cette dernière est déterminée à 30 ppt_v. La limite de détection est quant à elle de 20 ppt_v.

- Les tests de reproductibilité sur 8 étalons contenant 31 COV conduisent à des résultats équivalents aux tests de répétabilité, avec des coefficients de variation inférieurs à 3%, à l'exception d'un composé (l'acétylène), qui semble être plus instable que les autres avec un coefficient de variation de 7%.

- Les tests de stabilités sont réalisés avec des étalons contenant 31 COV sur une période de 6 mois. Seul l'acétylène ne reste pas compris dans un écart de $\pm 5\%$ autour de la valeur de départ, avec des écarts maximum toutefois inférieurs à 10%.

- Les analyses réalisées avec des pressions de sortie de bouteille étalon contenant 31 COV comprises entre 15 psi et 25 psi ne révèlent pas d'influence de cette pression sur les résultats. L'effet de l'humidité sur les mêmes étalons est considéré comme nul entre 0% et 68% d'humidité relative, sauf pour 3 composés : le butane, le 1,2,3-triméthylbenzène, et le 1,2,4-triméthylbenzène.

- L'analyse de « blancs système » conduisent à des concentrations supérieurs à la LoD pour seulement 2 composés : l'éthane et l'éthylène, dont les pics correspondent à des concentrations de respectivement 0,1 ppb_v et 0,3 ppb_v. L'analyse de blancs après un étalon de 10ppb_v confirme l'absence d' « effet mémoire ».

- La linéarité, établie sur des étalons de 31 COV entre 0,25 et 10 ppb_v, fournit des coefficients de corrélation R² toujours supérieurs à 0,998.

II.2.2.6.4- Validation de la méthode d'analyse de composés carbonylés par HPLC-UV

La méthode utilisée est basée sur celle décrite par l'agence de protection de l'environnement américaine dans le document « determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography » [*norme US EPA TO-11A*]. La méthode utilisée pour la détection du formaldéhyde a été adaptée pour l'analyse de nombreux composés carbonylés par Possanzini [*Possanzini et al., 1996*]. La justesse et la précision de la méthode ont été validées : les cartouches analysées ont présenté des rendements supérieurs à 90% [*Possanzini et al., 1996*]. D'autres tests ont été réalisés par Garcia-Alonso et Perez-Pastor : la linéarité a aussi été validée, avec un coefficient de détermination R² supérieur à 0,999 sur une gamme de 4 à 200 ng/ml, de même que la répétabilité, le contrôle des niveaux de blancs, la LoD, et la stabilité temporelle : 6 échantillons consécutifs ont présenté un coefficient de variation inférieur à 4%. La LoD a été estimée entre 22 ng/cartouche à 105 ng/cartouche suivant les composés. Enfin, les tests de conservations ont démontré une dégradation des niveaux de blancs très rapide quand les cartouches étaient conservées à température ambiante, mais aucune dégradation pendant les 3 premières semaines quand conservées au réfrigérateur [*Garcia-Alonso et Perez-Pastor, 1998*].

II.2.2.7- Analyse de données physico-chimiques

A l'instar de l'analyse de données du réseau de capteurs, les PCA pour l'analyse de données physico-chimiques seront réalisées avec le logiciel « Statistica ». Les modélisations CMB seront quant à elles effectuées avec le logiciel CMB v8.0.

II.2.2.7.1- Données à entrer dans le logiciel CMB v8.0

Les données d'entrée du modèle CMB sont les profils de chaque source et leurs incertitudes associées, ainsi que les concentrations mesurées sur site récepteur et leurs incertitudes associées. Un profil de source est composé de nombreuses espèces, chaque espèce étant représentée en pourcentage de la masse totale en COV mesurée à cette source. Pour l'ensemble des espèces présentes dans les profils de source, des mesures sont réalisées sur site récepteur et les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La détermination des incertitudes associées aux profils de source et des incertitudes associées aux concentrations aux sites récepteurs seront détaillées au *paragraphe IV.3.3.2.1- Détermination des profils de source*.

II.2.2.7.1- Données de sortie du modèle CMB

Les résultats d'une modélisation CMB se présentent sous la forme d'une feuille de calcul contenant des données de sorties globales, c'est-à-dire concernant l'ensemble des espèces, et des données de sortie spécifiques à chaque espèce (*annexe II.15 - exemple de feuille de calcul CMB*).

- Données de sortie globales :

Il s'agit des contributions des sources au site récepteur estimées par le modèle et les erreurs-types qui y sont associées : **SCE**, **Std Err**, **Tstat**, ainsi que les critères de performance du modèle : **R²**, **Chi²**, et **%m**. Tous ces critères sont détaillés ci-dessous :

SCE (Source Contribution Estimate) est la contribution d'une source à la concentration totale en COV sur site récepteur. Elle est exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Std Err (Standard Error) est l'écart-type associé à la contribution d'une source à la concentration totale en COV sur site récepteur. Il est lui-aussi exprimé en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tstat est le ratio de la concentration totale en COV calculée pour une source divisée par son incertitude (*équation II.3*). Un Tstat supérieur à 2 indique une contribution de source significative. Il est sans unité.

$$\text{Tstat} = \text{SCE} / \text{Std Err}$$

Eq.II.3

DF (Degrees of Freedom) est le degré de liberté du modèle. Il est égal au nombre d'espèce moins le nombre de sources (équation II.4). Un degré de liberté supérieur à 5 est nécessaire pour obtenir un modèle stable et robuste. C'est un nombre sans unité.

$$DF = \text{nombre d'espèces} - \text{nombre de sources} \quad \text{Eq.II.4}$$

(dans notre cas : $DF = 57 - 5 = 52$)

%m (PERCENTMASS) est le pourcentage de masse expliqué par le modèle. Il s'agit de la somme des contributions calculée par le modèle divisé par la masse totale en COV mesurée (équation II.5). Une valeur de $100\% \pm 20\%$ est considérée comme satisfaisante. Toutefois, ce critère peut être trompeur : il peut y avoir des espèces très sous-estimées et d'autres très surestimées, qui vont se compenser pour conduire à un %m proche de 100% malgré une mauvaise modélisation. Ce critère est donc à utiliser en complément des 2 autres critères de performance, et en cas de doutes, il peut être intéressant de se rapporter aux critères de performances spécifiques détaillés pour chacune des espèces.

$$\%m = \text{SCE} / \sum_i C_i \quad \text{Eq.II.5}$$

Avec: C_i = concentration mesurée de l'espèce i (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

R² est la variance dans les échantillons « site récepteur » expliquée par le modèle. Il est par définition égal à 1 – la variance inexpliquée. Cette dernière devant préféablement tendre vers 0, le R² doit, lui, tendre vers 1. La variance inexpliquée est définie comme la somme des carrés des écarts entre concentrations mesurées et calculées, divisés par la somme des concentrations mesurées (équation II.6). Un R² supérieur à 0,8 indique une bonne modélisation.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (C_i - \sum_j F_{ij} \times S_j)^2}{\sum_i C_i^2} \quad \text{Eq.II.6}$$

Avec: C_i = concentration mesurée de l'espèce i (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), F_{ij} = fraction de l'espèce i dans la source j (en %), et S_j = concentration massique au site récepteur provenant de la source j (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Chi² est un critère de performance similaire à R², mis à part qu'il prend aussi en compte l'incertitude associée aux concentrations calculées. Il s'agit de la somme des carrés des écarts entre concentrations mesurées et calculées, divisée par la somme des variances des concentrations calculées et mesurées (équation II.7). Ainsi, un Chi² égal à 0 indique une modélisation parfaite, un Chi² supérieur à 4 indique que les concentrations calculées diffèrent de plus de 2 intervalles d'incertitude par rapport aux concentrations mesurées. Un Chi² compris entre 0 et 4 indique une modélisation correcte. Cependant, si les incertitudes

définies par l'utilisateur sont surestimées, le Chi² indiquera à tort une modélisation satisfaisante.

$$\chi^2 = \frac{\sum_i (C_i - \sum_j F_{ij} \times S_j)^2}{\sigma_{Ci}^2 + \sum_j S_j \times \sigma_{Fj}^2} \times DF \quad \text{Eq.II.7}$$

Avec:

C_i = concentration mesurée de l'espèce i (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

σ^2 = incertitude

F_{ij} = fraction de l'espèce i dans la source j (en %)

S_j = concentration massique au site récepteur provenant de la source j (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

DF = degré de liberté

- Données de sortie spécifiques :

Il s'agit de résultats intermédiaires, détaillant les contributions calculées et mesurées de chaque espèce sur site récepteur : **CALC** et **MEAS**, ainsi que les critères de performances associés à chacune des espèces **CALC/MEAS** et **R/U**.

CALC: concentration calculée d'une espèce donnée, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

MEAS: concentration mesurée d'une espèce donnée, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

CALC/MEAS: concentration calculée divisée par concentration mesurée pour une espèce donnée. Un ratio C/M de 1 indique une modélisation parfaite. Un ratio compris entre 0,5 et 2 indique une modélisation satisfaisante. C'est un nombre sans unité.

R/U: résidu divisé par l'incertitude. Le résidu est défini comme la différence entre la concentration calculée et mesurée pour une espèce donnée (*équation II.8*). Un R/U supérieur à 2 ou inférieur à -2 indique un résidu significatif, et donc une espèce mal expliquée par le modèle. La somme des carrés des R/U sur la totalité des espèces incluses dans la modélisation fournit le Chi². R et U s'expriment en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Le ratio R/U est donc un nombre sans unité.

$$R = \text{CALC} - \text{MEAS} \quad \text{Eq.II.8}$$

II.2.3- Analyse sensorielle

Dans le cadre de cette thèse, 2 méthodes sont utilisées : l'olfactométrie dynamique et l'olfactométrie de terrain. Les autres méthodes décrites dans le *paragraphe I.2.1- L'analyse*

sensorielle (c.à.d. GC-O, champ des odeurs, olfactométrie de terrain par maillage du site) n'ont pas été jugées utiles dans le cadre de notre étude pour les raisons suivantes :

- L'analyse des COV par méthodes chromatographiques a pour intérêt la recherche de composés traceurs de sources, que ces derniers soient odorants ou non. Ainsi, la GC-O n'apporte en ce sens aucune information supplémentaire par rapport à la GC-MS.
- Le champ des odeurs est une méthode plus qualitative que quantitatives : elle permet de définir des odeurs par des termes précis, et ainsi éviter toute confusion entre les panélistes. Toutefois, les panelistes utilisés dans la mesure d'odeur sur site sont exclusivement des techniciens familiers avec les odeurs présentes sur le site du fait de nombreux prélèvements antérieurs. Il n'y avait alors aucune ambiguïté quant à l'identification des sources odorantes.
- Enfin, le maillage du site récepteur est une méthode utilisée pour estimer la fréquence d'épisodes de nuisances olfactives sur un site récepteur étendu géographiquement, qui est une problématique différente de la notre. Les paragraphes suivants décrivent donc les 2 méthodes basées sur la mesure d'odeurs par des nez humains utilisées dans le cadre de cette thèse : l'olfactométrie dynamique et la mesure d'intensité d'odeur in-situ.

II.2.3.1- Olfactométrie dynamique

La méthode de prélèvement pour la mesure par olfactométrie dynamique est identique à celle pour la mesure par le nez électronique. Ceci est dû au fait que les mesures par olfactométrie servant à valider les valeurs obtenues par nez électronique, il faut que les échantillons soient identiques selon les 2 approches. La réalisation d'une mesure par olfactométrie dynamique nécessite entre 4 et 6 personnes pour constituer le jury plus un opérateur. L'olfactomètre utilisé est de la marque « Odile », fabriquée par la société « Odotech ». Un système de dilution pouvant diluer un échantillon gazeux d'un facteur maximum de 200.000 nous permet de mesurer des échantillons à des concentrations comprises entre 1 et 200.000 unités odeur. Chacun des 6 postes contient 3 ports de flairage dont 1 libère l'échantillon dilué et 2 de l'air inodore. Si l'un des membres du jury détecte l'odeur à des concentrations anormalement basses ou anormalement élevées par rapport aux autres membres du jury (s'il existe un facteur supérieur ou égal à 2 entre sa valeur et les autres valeurs), sa mesure est écartée.

II.2.3.2- mesure d'intensité d'odeur in-situ

Pour l'olfactométrie de terrain, le seul matériel nécessaire est un GPS, afin d'indiquer la position exacte de la mesure d'odeur lors de la recherche du panache odorant. Pour l'estimation de l'intensité odorante ressentie, les notes données par 2 à 3 panelistes selon la

méthode décrite au *paragraphe 1.2.1.4- Traçage d'odeur in-situ et détermination du débit d'odeur* sont moyennées. Les panelistes ont pris toutes les précautions habituelles afin d'éviter tout biais dans l'estimation de l'odeur : être à jeun depuis 30 minutes ou plus, ne pas se parfumer, ne pas être enrhumés, etc.

II.2.4- Conclusion

Les techniques et méthodes décrites dans ce chapitre vont nous permettre de réaliser de nombreuses mesures d'échantillons odorants à partir de 3 approches différentes aussi bien sur le site émetteur d'odeurs choisi que sur des sites récepteurs alentours.

L'établissement des profils des 4 sources à l'aide de l'analyse physico-chimique et du nez électronique fera l'objet du 3^{ème} chapitre, puis les résultats obtenus par chacune de ces méthodes ainsi que par l'olfactométrie seront détaillés dans le 4^{ème} chapitre. Enfin, les résultats suivant les 3 méthodes seront confrontés entre eux dans un 5^{ème} et dernier chapitre afin de conclure quant à leurs performances respectives.

CHAPITRE III: Etablissement des profils de source

L'objectif ici est d'établir des profils reconnaissables pour chacune des sources odorantes du site, ceci afin de pouvoir ensuite déterminer la contribution de chacune de ces sources dans un échantillon en contenant plusieurs. Cet échantillon composite peut correspondre aussi bien à des mélanges réalisés en laboratoire à partir d'échantillons prélevés aux différentes sources que directement sur le terrain, dans des zones multi-influencées.

III.1- NEZ ELECTRONIQUE

Il est avant tout nécessaire de vérifier que le nez électronique est capable d'identifier et de séparer parfaitement toutes les sources. Une fois cette phase de vérification terminée, une phase de validation sera effectuée en utilisant des échantillons « composites » (mélangés en laboratoire à partir d'échantillons prélevés sur le terrain) contenant des proportions connues de chacune des sources pour tester la capacité du nez électronique à quantifier simultanément plusieurs sources dans un mélange (*paragraphe IV.2.1 – Evaluation du nez électronique comme outil de quantification des mélanges de sources odorantes*). Enfin, une phase de mesure dans l'environnement, sur un site récepteur sous l'influence de plusieurs sources odorantes sera mise en œuvre (*paragraphe V.2.2- Contributions des sources en milieu récepteur déterminées par le nez électronique*).

III.1.1- Jeu de données

Les campagnes de terrain sur site émetteur pour l'évaluation du nez électronique ont eu lieu entre avril 2010 et juillet 2010. A chaque journée de prélèvement, un sac de chaque source et un minimum de 2 sacs d'air inodore sont prélevés. Les échantillons d'air non odorant sont prélevés en amont du vent par rapport aux sources odorantes, les mêmes jours aux mêmes heures et dans les mêmes conditions que les échantillons odorants. On peut donc les qualifier de « blancs terrains ». L'absence d'odeur est vérifiée systématiquement par l'opérateur avant le prélèvement. Cet opérateur est formé à la reconnaissance olfactive des sources et en cas de ressenti d'odeur, ou même de doute, un lieu de prélèvement différent est choisi. Ces échantillons non odorants sont utilisés comme blancs afin de vérifier le bon fonctionnement et l'absence de contamination des capteurs avant usage, ainsi que pour nettoyer le système entre 2 échantillons pour s'assurer de l'absence d'effet mémoire. Au total, 37 échantillons odorants (10 de compost, 9 de déchets, 10 de séchage, et 8 de biogaz) et 49 échantillons non odorants sont collectés sur le site.

Les trois campagnes de terrain sur site récepteur ont été effectuées parallèlement pour le nez électronique et pour l'analyse physico-chimique afin de pouvoir confronter les résultats. Elles sont décrites en détail au *paragraphe IV.1- Campagnes de mesures effectuées sur site récepteur*.

III.1.2- Etablissement de la limite de résolution et de la gamme de linéarité du système

Afin de s'assurer de la bonne représentativité des échantillons, la gamme de linéarité des capteurs est étudiée: les échantillons odorants dont les réponses sont inférieures à la limite de résolution du nez électronique (*paragraphe I.2.2.5.1- Limites de détection et de résolution*) ne sont pas considérés comme suffisamment odorants pour être représentatifs d'une source et sont donc écartés. Cette limite de résolution est variable selon le type d'odeur mesurée, et ne doit pas être confondue avec la limite de détection des capteurs individuellement, laquelle est très inférieure. A l'opposé, des échantillons trop concentrés vont sortir de la zone de linéarité des capteurs et donc être incorrectement interprétés par le modèle. Il est même possible qu'il y ait à hautes concentrations une saturation des capteurs, mais cela n'a jamais été observé dans cette étude. La gamme de linéarité des capteurs est estimée expérimentalement par dilutions successives d'un échantillon odorant très concentré: un échantillon de compost estimé par le modèle PLS à 2 000 uo est dilué à différents niveaux : 2x, 4x, et 10x. La *figure III.1* confirme que les réponses des capteurs sont linéaires sur la gamme de 200 à 2000 uo.

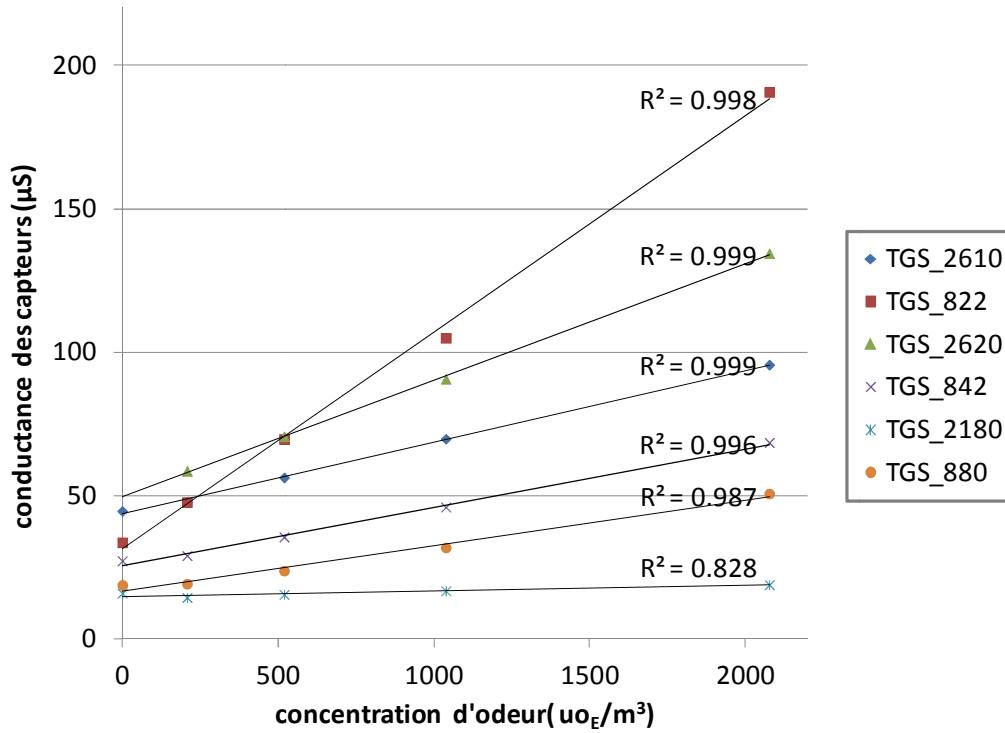


Fig.III.1 : linéarité des capteurs

Pour observer plus en détail le comportement des capteurs aux concentrations faibles sur l'ensemble des sources, une PCA est effectuée en utilisant tous les échantillons collectés, odorants ou non (figure III.2). La variance expliquée totale sur la figure 2 est de 85% (63% de la variance est expliquée par le facteur 1 et 22% par le facteur 2).

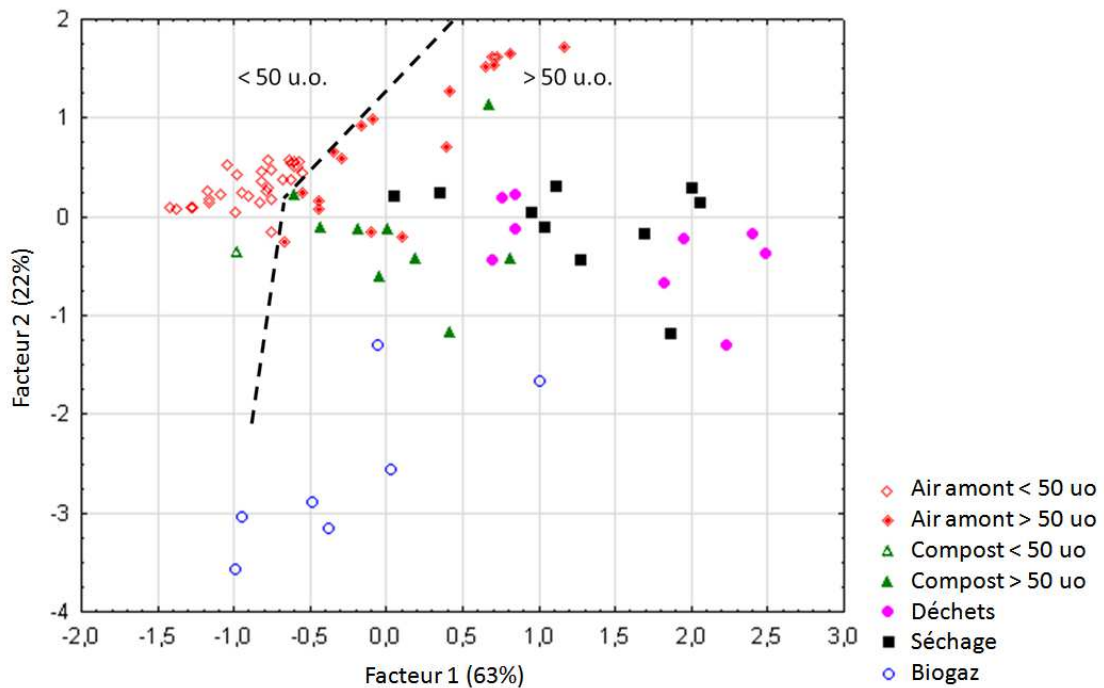


Fig.III.2 : PCA avec les observations air amont >50 uo et de compost <50 uo

On remarque que les échantillons d'air amont sont regroupés en haut à gauche du graphe, mais que les échantillons d'air amont dont la concentration d'odeur dépasse 50 uo ont une signature différente des autres : ils se décalent sur la droite selon le facteur 1 et tendent à se confondre avec les échantillons des sources « compost », « déchets », et « séchage ». Ils sont représentés par les losanges rouges pleins à gauche de la ligne pointillée. A l'inverse, le seul échantillon odorant dont la concentration d'odeur est inférieure à 50 uo est un échantillon de compost situé au sein de l'amas d'observations d'air amont inodore (lesquels sont représentés par les losanges rouges creux à droite de la ligne pointillée). Le seul échantillon dont la concentration d'odeur dépasse 2 000 uo est un échantillon de biogaz qui n'apparaît pas sur la *figure III.2* tant ses coordonnées sont éloignées des autres. Ceci permet donc de délimiter le domaine d'utilisation du modèle PLS : la limite de résolution est ainsi empiriquement estimée à 50 uo et la gamme de linéarité connue comprise entre 50 uo et 2 000 uo.

III.1.3- Elimination des observations en dehors de la gamme

Les valeurs seuils de 50 uo et de 2 000 uo sont donc basées sur l'observation des échantillons et sont spécifiques à cette étude. La valeur de 50 uo est en outre approximativement la valeur minimale estimable non seulement par nez électronique, mais aussi par olfactométrie dynamique (*paragraphe II.2.3.1 – olfactométrie dynamique*). En effet, en dessous de cette valeur, les résultats fournis par l'olfactométrie dynamique deviennent très approximatifs du fait de l'impact de l'utilisation des sacs polymères utilisés lors des prélèvements, lesquels ne sont pas parfaitement inertes (*paragraphe I.2.3.1- Prélèvement*).

Au total, un seul échantillon odorant (de compost) est en dessous du seuil de 50 uo, 20 échantillons d'air amont présentent des concentrations au-delà de ce seuil, et un échantillon de biogaz présente une concentration supérieure à 2 000 uo. Ces 22 échantillons sont écartés. Le jeu de données final utilisé pour cette étude est donc composé de 35 échantillons odorants (9 de compost, 9 de déchets, 10 de séchage, et 7 de biogaz) et de 29 échantillons non odorants.

III.1.4- Etablissement des profils de sources

Une fois les données non significatives écartées, les profils de sources sont établis. Afin d'étudier la colinéarité des sources, une matrice de corrélation est calculée, en utilisant comme variables les conductances normalisées des capteurs et comme observations l'intégralité du jeu de données final (*tableau III.1*), et les profils de sources associés sont présentés en *figure III.3*.

	air amont	compost	déchets	séchage	biogaz
air amont	1.000	0.961	0.800	0.845	0.904
compost		1.000	0.932	0.957	0.951
déchets			1.000	0.997	0.868
séchage				1.000	0.891
biogaz					1.000

Tableau III.1 : matrice de corrélations des sources d'après leurs profils déterminés par le nez électronique

On constate d'après le *tableau III.1* que toutes les sources sont fortement corrélées (facteur de corrélation $\geq 0,8$). Ceci n'est pas surprenant du fait que les capteurs du nez électronique sont tous des capteurs à oxydes métalliques à base de SnO₂. Toutefois, des écarts minimes entre les réponses des capteurs peuvent suffire à différencier deux sources. Les sources les plus différenciées sont « air amont » et « déchets ». Les plus semblables sont « déchets » et « séchage ».

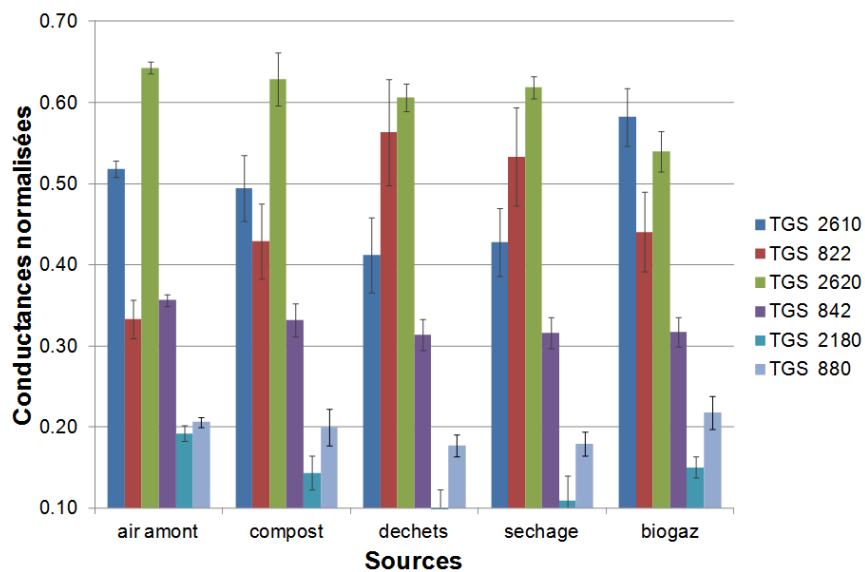


Fig.III.3 : profils de sources déterminés par les conductances normalisées du réseau de capteurs

On peut déjà remarquer sur la *figure III.3* que les capteurs TGS_2610 et TGS_822 sont ceux qui différencient le plus les sources, les conductances normalisées des 4 autres capteurs étant moins variables. La source « biogaz » semble très différente des autres : c'est la seule pour laquelle la conductance normalisée du capteur TGS_2610 est prépondérante. Le TGS_2610 étant spécifique aux alcanes légers (*paragraphe II.2.1.1 - Instrument*), il est logique qu'il réagisse fortement aux vapeurs de biogaz, car ce dernier est composé en majorité de méthane, et dans une moindre mesure d'hydrocarbures aliphatiques très volatils (*paragraphe II.2.2 – Analyse physico-chimique*). Les autres sources sont caractérisées par une réponse du capteur TGS_2610 inférieure à la réponse du TGS_2620, laquelle est globalement constante. On remarque aussi que les sources « déchets » et « séchage » présentent des profils très similaires, avec notamment une forte réponse du TGS_822 et risquent donc d'être difficiles à différencier par le nez électronique. Les capteurs TGS_822 et TGS_2620 sont spécifiques aux solvants et alcools. Ces familles de composés sont retrouvées dans les émanations de déchets renseignées dans la littérature scientifique, ainsi que dans les analyses physico-chimiques menées dans le cadre de cette thèse (*paragraphe III.2.5 - Comparaison des sources avec la bibliographie*), ce qui confirme les tendances décrites par le réseau de capteurs. Enfin, la source compost présente des caractéristiques à mi-chemin entre de l'air amont et les sources « déchets » et « séchage », et ce pour les 6 capteurs du réseau.

Afin de vérifier que les profils de source sont bien distincts, une autre PCA est réalisée en utilisant comme observations les conductances normalisées des capteurs avec le jeu de données final (*figure III.4*).

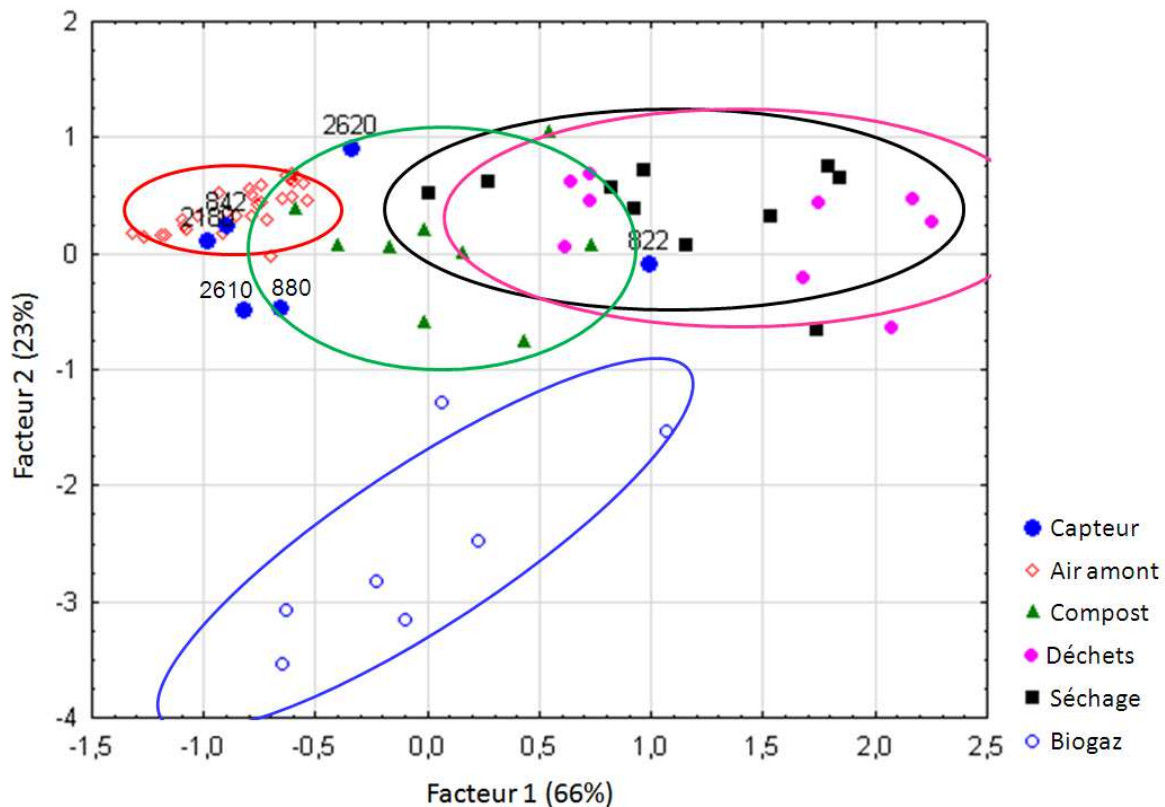


Fig.III.4 : PCA réalisée sur les conductances normalisées des 6 capteurs ; les ellipses représentent des écarts de $\pm 2\sigma$ autour du centre de gravité pour chaque source

Le facteur 1 représente 66% de la variance expliquée et le facteur 2 en représente 23%. La PCA explique donc en totalité 89% de la variance. Les points bleus représentent les positions des variables superposées aux observations dans l'espace de la PCA. La PCA confirme les tendances prédites par l'étude des profils de source : la classe « biogaz » est la plus différenciée des autres, notamment selon le facteur 2, les 4 autres classes étant différenciées seulement selon le facteur 1. Les observations de la source « compost » se situent entre les classes « air amont » et « déchets » et « séchage » ; ces 2 dernières étant mal différenciées. Là encore, on voit que les capteurs TGS_842 et TGS_2180 réagissent peu aux différentes sources odorantes. Les réponses du capteur TGS_880 sont très corrélées avec celles du TGS_2610 et semblent bien répondre au biogaz, car décalés selon le facteur 2 par rapport aux TGS_842 et TGS_2180, contrairement aux capteurs TGS_2620 qui répond plutôt à la source « compost » et TGS_822 qui répond bien aux sources « déchets », et « séchage ». En visualisant les conductances brutes des capteurs TGS_2180 et TGS_842, on remarque que celles du premier restent relativement constantes, car le capteur est sensible principalement à la vapeur d'eau, alors que celles du second augmentent de façon significative dans toutes les sources odorantes, mais que ses conductances normalisées sont pour ainsi dire constantes. Ceci est surprenant, du fait que le capteur TGS_842 est spécifique au méthane, et que pour cette raison, on pouvait a priori

supposer que ses réponses seraient beaucoup plus fortes pour la source « biogaz » que pour les sources « compost », « déchets » et « séchage », ce qui n'est pas le cas.

En conclusion, à l'exception des sources « déchets » et « séchage », les sources odorantes définies sur le site présentent des profils de sources bien différenciés, et la détermination de leurs contributions respectives dans des mélanges par le nez électronique devraient être possible.

III.2- ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

III.2.1- Jeu de données

Les campagnes de mesure sur site émetteur (c.-à-d. aux sources) ont été effectuées entre janvier 2010 et juin 2011. Les campagnes sur site récepteur entre juin 2011 et janvier 2012 (*tableau III.2*).

source	2010												2011												2012	
	jan	feb	mar	apr	may	jun	jui	aug	sep	oct	nov	dec	jan	feb	mar	apr	may	jun	jui	aug	sep	oct	nov	dec	jan	feb
air amont	x		x	x	x		x	x		x	x	x		x										x		
compost	x		x	x	x	x	x			x	x	x		x												
déchets	x		x	x	x					x	x	x		x												
séchage	x		x	x	x	x				x		x		x												
biogaz ambient						x	x							x												
biogaz conduit								x		x		x				x										
site récepteur																	xxxxx			xxxxx				xxxxx		

Tableau III.2 : chronologie des campagnes sur sites émetteur et récepteur

Les prélèvements non pris en compte dans les profils de sources apparaissent en rouge dans le *tableau III.2*. Diverses raisons justifient ces décisions : les prélèvements de biogaz dans l'air ambient conduisant à des concentrations très faibles, il a été décidé de ne prendre en compte que le biogaz très concentré prélevé dans le conduit pour avoir des signatures de sources plus précises (*paragraphe III.2.5 - Comparaison des sources avec la bibliographie*). De plus, le premier prélèvement de biogaz dans le conduit (en août 2010) était trop concentré et les échantillons se trouvaient hors de la limite de linéarité des détecteurs. D'autres prélèvements ont été écartés pour causes de problèmes techniques : la campagne d'avril 2010, pour laquelle les RDM étaient hors d'usage, et donc les volumes prélevés non contrôlés, et la campagne d'octobre 2010, pour laquelle un nouveau préleveur Across a été

utilisé, dans lequel les tuyaux étaient en caoutchouc et non en téflon. Le caoutchouc n'étant pas inerte envers certains COV, les résultats obtenus ne sont pas fiables et sont donc écartés. Dès ces problèmes détectés, tous les tuyaux ont été remplacés par des tuyaux en téflon, et les débits étaient systématiquement vérifiés à l'aide d'un débitmètre externe. Enfin, deux prélèvements ont été écartés du fait qu'ils n'étaient pas représentatifs de leur source : les échantillons d'air amont et de compost lors de la campagne de prélèvements de janvier 2010. L'étude de la représentativité des échantillons sera détaillée au *paragraphe III.2.4- Homogénéité et représentativité des profils de sources*, puis confirmée par un test de sensibilité lors de l'utilisation du modèle CMB au *paragraphe IV.3.3.4- Validation et tests de sensibilité du modèle*.

III.2.2- Sélection des composés à intégrer aux profils de sources

III.2.2.1- Composés très minoritaires et/ou très occasionnels

Après avoir vérifié la pertinence des espèces identifiées et quantifiées lors des prélèvements aux sources et écarté les valeurs aberrantes dues aux interférents ou aux composés pour lesquels les méthodes analytiques étaient inadaptées (*paragraphe II.2.2.5- Pré-traitement des données issues de l'analyse physico-chimique*), nous pouvons sélectionner plus en détail les composés traceurs de chaque source. Il n'est pas nécessaire pour l'emploi du modèle CMB d'utiliser autant de composés, d'autant que sur les 230 COV identifiés, nombreux sont ceux très minoritaires dans les échantillons prélevés aux sources : nombre d'entre eux sont présents à des concentrations inférieures à la dizaine de $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et ne sont donc pas détectables au site récepteur. En effet, les concentrations au site récepteur peuvent être inférieures de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux concentrations aux sources.

Certains composés sont présents de façon sporadique dans les échantillons, et ne peuvent donc pas être définis comme traceurs d'une source, puisque absents de cette source la plupart du temps (butanedione, coumaranone, acides butenoïque et hexanoïque, phénylfuranes, divers composés chlorés). Il est possible qu'il s'agisse là aussi d'une contamination du système, même si le composé est retrouvé dans les 2 cartouches de Tenax. En effet, les 2 cartouches ont pu être contaminées en même temps lors du stockage, de même pour le système de prélèvement, dont les 2 voies indépendantes ont pu être contaminées par le prélèvement précédent. Cependant, au vu de la grande variabilité

temporelle des sources, il peut aussi s'agir de composés présents épisodiquement dans l'échantillon.

III.2.2.2- Regroupement d'isomères

Les isomères d'une même molécule présentent toujours le risque d'être mal identifiés par la MS et sont donc regroupés en un nom générique ; c'est le cas des 2 isomères du méthylfurane, des m- et p-xylènes, des 3 triméthylbenzène, des 4 diméthylstyrènes, des 3 butènes (trans-2-, cis-2-, et 1-butène), des 2 méthylpentanes. Pour des raisons de complexité, des espèces fortement ramifiées comme par exemple le diméthyl-octane, regroupant 15 isomères, et pouvant être identifiées comme l'un des 4 isomères du méthyl-nonane (du fait de leurs temps de rétention proches et de leur spectres de masses similaires) seront regroupées sous l'appellation « alcanes ramifiés à 10 atomes de carbone ». Cependant, en regroupant de nombreux pics ayant une aire peu importante, les incertitudes associées à ces concentrations sont très importantes. Il est donc généralement préférable de sélectionner l'alcane linéaire ayant le même nombre d'atomes de carbone, qui est de toute façon souvent fortement majoritaire. Les concentrations nulles sont remplacées par des valeurs de LoD/2 (avec la limite de détection LoD telle que calculée dans le *paragraphe II.2.2.6 – Validation des méthodes*).

III.2.3- Etablissement des profils de sources

Ceci nous amène à utiliser une liste de 57 COV, certes non exhaustive, mais dépourvue d'ambiguïté, à des teneurs suffisamment élevées pour utiliser le modèle CMB dans de bonnes conditions. Ces 57 COV majoritaires représentent à eux seuls en moyenne 77% de la teneur massique totale en COV dans l'échantillon, ce qui indique une bonne représentativité des sources : ils représentent ainsi entre 69% et 95% de la source compost, entre 53% et 95% de la source déchets, entre 61% et 66% de la source biogaz. En revanche, l'air ambiant inodore est mal représenté, les COV sélectionnés correspondant à 26% à 82% de la masse totale en COV. Ceci s'explique par la grande quantité de composés minoritaires retirés du jeu de données au vu de la difficulté de les quantifier sur site récepteur. Les résultats de l'ensemble des campagnes de mesures moyennés source par source sont compilés dans le *tableau III.3*.

famille	composé	air amont (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	com post (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	déchets (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	séchage (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	biogaz (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
aliphatiques légers	éthane	1,8	1,9	2,9	2,2	130
	éthylène	0,7	1,1	1,3	1,9	100
	propane	1,3	1,4	140	11	450
	propène	0,1	1,1	4,4	1,3	1000
	acétylène	0,7	0,4	68	0,9	0,0
	isobutane	0,3	0,5	180	17	3800
	n-butane	0,5	0,9	360	41	4100
	butènes	0,1	0,4	8,8	0,7	3300
	isobutène	0,1	0,8	0,6	1,0	410
	isopentane	0,4	0,4	6,1	5,6	2100
	n-pentane	0,2	0,5	29	6,4	220
	1,3-butadiène	0,0	0,0	0,0	0,2	110
	methylpentane	0,6	1,0	7,7	2,2	53
	n-hexane	0,1	0,1	0,9	0,8	11500
aliphatiques lourds	n-heptane	0,2	0,4	16	2,2	1400
	n-nonane	0,7	2,1	19	4,2	8400
	methylpropylcyclohexane	0,2	0,2	7,0	1,0	0,2
	n-decane	0,2	0,8	42	8,3	16100
	n-undecane	0,3	0,7	26	6,4	8300
aromatiques	toluene	0,9	3,5	21	7,7	21300
	ethylbenzene	0,2	0,4	17	3,9	10400
	m,p-xylenes	2,6	5,8	39	12	15700
	o-xylene	0,3	0,4	9,6	3,3	5700
	trimethylbenzene	0,2	0,2	19	7,5	8200
	dimethylstyrene	1,2	1,6	6,3	5,6	1700
alcools	butan-2-ol	0,2	3,3	33	5,3	1700
	propanol	0,2	0,2	33	9,1	0,2
acides	acide propanoïque	0,2	19	1,7	5,3	590
	acide butanoïque	0,2	28	1,7	5,3	0,2
	acide nonanoïque	2,7	12	0,3	2,4	890
	acide decanoïque	4,9	21	3,0	3,0	620
aldéhydes et cétones	isobutanal	0,4	4,1	0,2	2,6	270
	methylbutanal	0,2	5,5	5,0	6,6	520
	hexanal	0,5	7,9	2,7	4,3	220
	nonanal	3,4	0,2	0,2	19	0,2
	acétaldéhyde	3,1	15	42	21	64
	acétone	3,3	18	65	62	13700
esters	butanone	0,8	9,9	50	33	11000
	ethylacetate	0,2	0,3	45	9,5	330
furanes	butylacetate	0,2	0,3	21	5,8	0,2
	methylfurane	0,2	0,4	0,2	0,4	13800
terpènes	dimethylfurane	0,2	0,2	0,2	0,2	9800
	α -pinene	0,2	83	27	9,4	11900
	camphene	1,3	25	1,5	1,1	100
	β -myrcene	0,2	13	9,7	3,1	0,2
	β -pinene	0,2	51	12	1,5	0,2
	δ -carene	0,2	74	3,4	0,6	6000
	cymene	0,2	31	28	8,0	15300
	limonene	0,4	220	320	160	41500
	fenchone	0,2	23	1,0	0,2	0,2
	α -thujone	0,2	39	0,4	0,2	0,2
	β -thujone	0,6	11	0,2	0,2	0,2
	carvacrol	0,6	18	0,7	0,2	0,2
	cuparene	0,2	6,3	0,8	0,2	0,2
	cadaline	0,3	9,8	0,3	0,2	0,2
	soufrés	butanethiol	0,2	0,2	0,2	0,2
dimethyldisulfure		0,2	0,2	4,0	2,2	6000
COV totaux		39	790	1740	540	276000

Tableau III.3 : concentrations mesurées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à chacune des sources

Les teneurs totales des sources sur les 57 COV suivis sont en moyenne de $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'air amont, $790 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le compost, $1740 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le broyage de déchets, 540 pour le séchage de déchets et $276.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le biogaz. Ce dernier étant du biogaz pur prélevé directement dans le conduit. Les échantillons prélevés à proximité des conduits, où

l'odeur de biogaz était néanmoins clairement perçue ont une teneur totale moyenne d'environ $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est relativement faible comparativement aux niveaux de concentration de l'air amont pour établir un profil de source précis. Seules les mesures effectuées dans le conduit sont prises en compte dans l'établissement du profil de la source biogaz. Les quantités mesurées au site récepteur sont de l'ordre de 120 à $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les campagnes de septembre 2011 et de janvier 2012, mais seulement de l'ordre de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les données de juin 2011, ce qui est de l'ordre de grandeur des teneurs mesurées en air amont (*cf. tableau IV.6*). L'odeur ressentie en juin 2011 à l'immission était certes peu intense, mais néanmoins présente.

NB : Les émissions possédant des valeurs de concentrations très diverses selon les sources (le biogaz en particulier est extrêmement concentré par rapport aux autres sources), les profils de sources, pour être comparables, doivent être relativisés : la valeur de concentration de chaque composé est donc divisée par la concentration totale en COV dans l'échantillon. Les échantillons provenant d'une même source sont ensuite moyennés pour former un profil de source.

III.2.4- Homogénéité et représentativité des profils de sources

A présent que les profils de sources sont définis, il est nécessaire de s'assurer de l'homogénéité et de la représentativité des observations. Dans cette optique, comme pour les données du nez électronique, une PCA est effectuée en utilisant les 57 proportions massiques des profils de sources comme variables. La *figure III.5* présente la représentation graphique de la PCA selon les 2 composantes principales, lesquelles expliquent respectivement 15% et 11% de la variance totale.

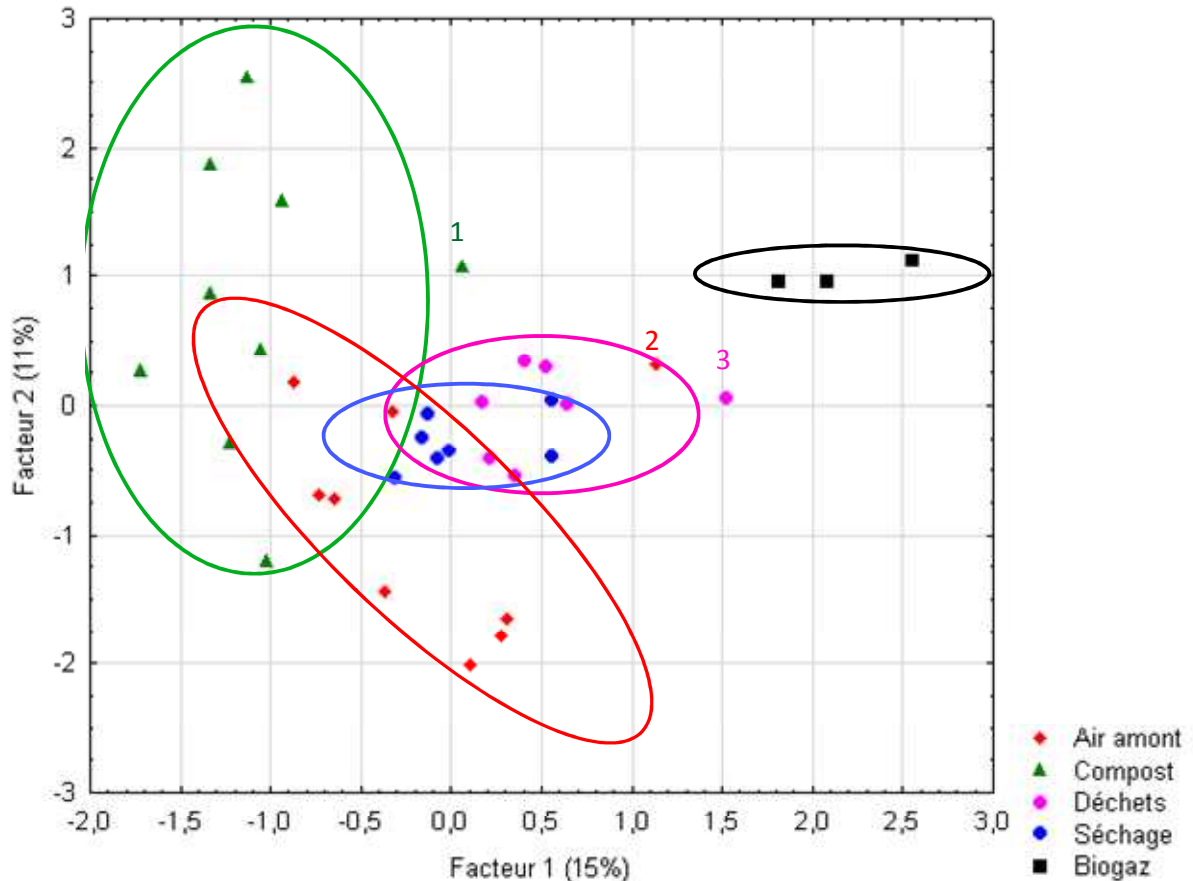


Fig.III.5 : PCA effectuée avec les 57 proportions massiques en COV comme autant de variables ; les ellipses représentent des écarts de $\pm 2\sigma$ autour des moyennes de chaque source

On remarque sur la figure III.5 que chaque source se regroupe en amas plus ou moins diffus : la source « compost » est la plus étendue, mais est bien discriminée des autres. Une seule mesure sur les 8 s'écarte de plus de 2 écart-types du centre de la classe. Il s'agit d'un échantillon de compost largement plus concentré que les autres (c.-à-d. d'au moins un facteur 5 par rapport aux autres) : il est noté « 1 » sur la figure 1. La source « biogaz » est elle aussi bien distincte des autres. La source « air amont » également, à l'exception d'une observation, notée « 2 ». Les classes « déchets » et « séchage » sont elles bien regroupées, avec un seul échantillon en dehors de l'intervalle de ± 2 écart-types des centres de gravité des classes (noté « 3 » sur la figure 1). Ces deux amas d'observations sont en revanche très proches l'un de l'autre, et donc mal discriminés. Les 3 observations non-contenues dans les intervalles de $\pm 2\sigma$ autour des centres de gravité des classes ne devraient pas être prises en compte pour l'établissement des profils de sources moyennés ; toutefois, avant d'écarter définitivement ces 3 échantillons, une phase de test préliminaire du modèle CMB confirmera ou infirmera la non-représentativité de ces derniers (paragraphe IV.3.3.4.1- Représentativité des sources et capacité à les discriminer).

Le grand nombre de variables (57, contre seulement 6 pour le nez électronique) fait que la variance cumulée expliquée par les 2 composantes principales dans la figure 1 n'est que de 26%, et l'étude des 3 composantes principales suivantes n'apporte pas de meilleure séparation en classes. De plus, la visualisation de profils de sources contenant 57 variables n'est pas évidente, et pour des raisons de clarté, il pourrait être avantageux de réduire ce nombre de variables en regroupant les espèces par similarités. On réduit alors le nombre de variables en regroupant les composés par familles de COV : les profils de sources établis sur 9 familles de 57 COV (hydrocarbures aliphatiques légers, hydrocarbures aliphatiques lourds, hydrocarbures aromatiques, composés carbonylés, terpènes, acides carboxyliques, alcools&esters, COV soufrés, et furanes) et moyennés sur toutes les observations sont illustrés en *figure III.6*.

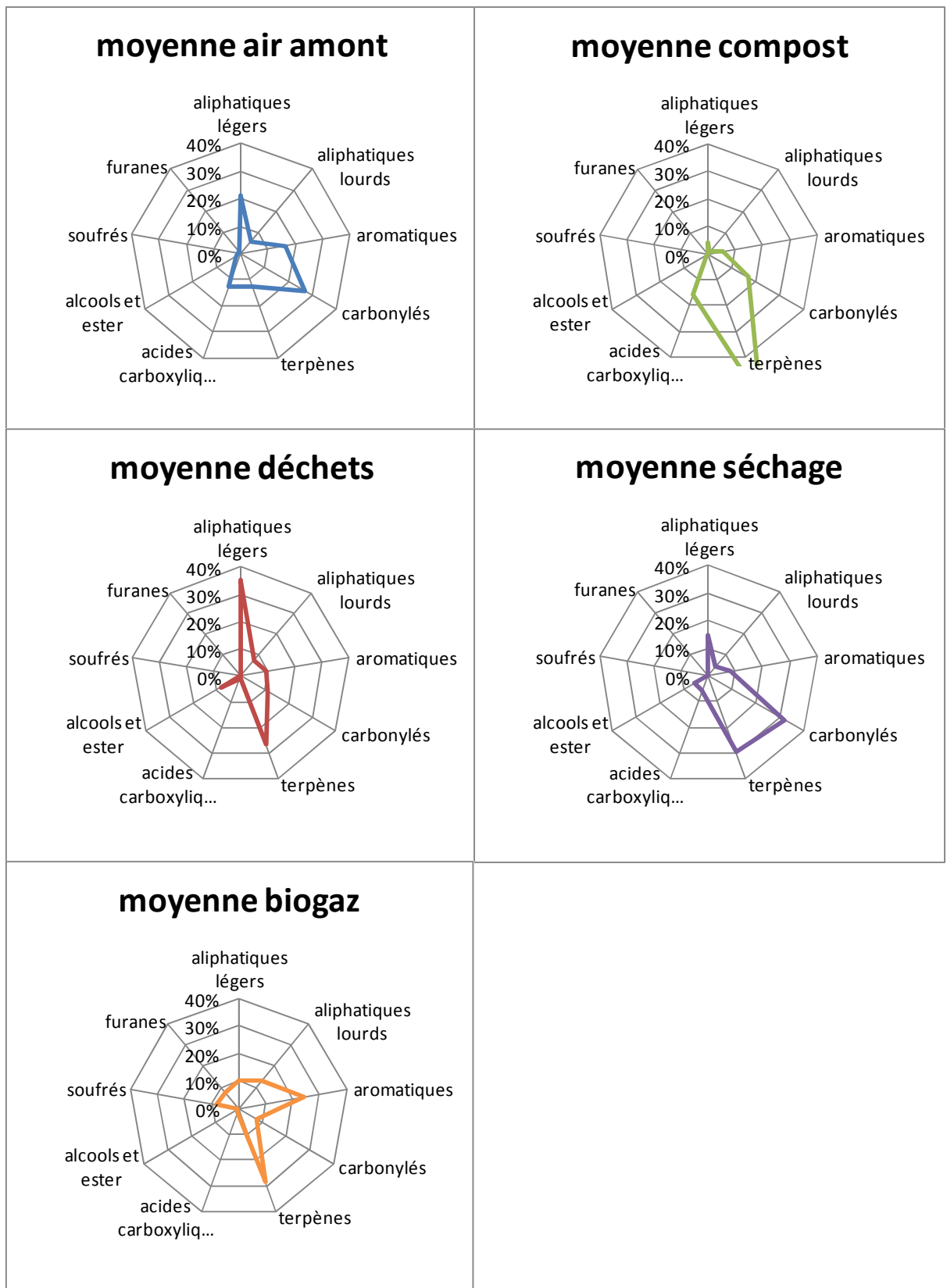


Fig.III.6 : profils pour les 5 sources présentes sur le site, par familles de composés

Les signatures des 5 sources sur la figure 6 apparaissent très distinctes les unes des autres. Néanmoins, il faut garder à l'esprit qu'il s'agit de signatures de sources moyennes.

En tenant compte de la grande variabilité des sources ainsi que de l'incertitude sur les mesures, l'identification des sources peut s'avérer délicate. Enfin, compte tenu de la grande variabilité de la source « compost », qui est en partie due à la différence de végétation composant le compost en été et en hiver (par exemple, des tontes de gazon dans le premier cas et des élagages d'arbres dans l'autre), une éventuelle saisonnalité a été étudiée. Toutefois, aucune différence nette n'a été mise en évidence, la nature des COV émis par le compost étant plus différente suivant le stade de maturation du compost que suivant les saisons. Ainsi deux échantillons de compost prélevés à 2 semaines d'intervalle peuvent présenter des profils complètement différents.

Ce regroupement par familles de composés ne conduit pas à une discrimination optimale entre les sources : les composés dont les structures sont proches ne sont pas nécessairement émis par les mêmes sources, donc l'agrégation de composés en familles conduit forcément à une perte d'information qui peut être préjudiciable. Afin de souligner les dissemblances entre sources, il est donc nécessaire de regrouper les composés qui sont très corrélés entre eux afin de supprimer les informations redondantes avec le minimum de perte d'information utile.

Une manière rapide et simple de déterminer quels composés rassembler afin d'éviter les redondances est d'effectuer une analyse de clusters (*paragraphe 1.2.3.5.1 – Analyse multivariée*). Les résultats de l'analyse sont présentés sur la *figure III.7*.

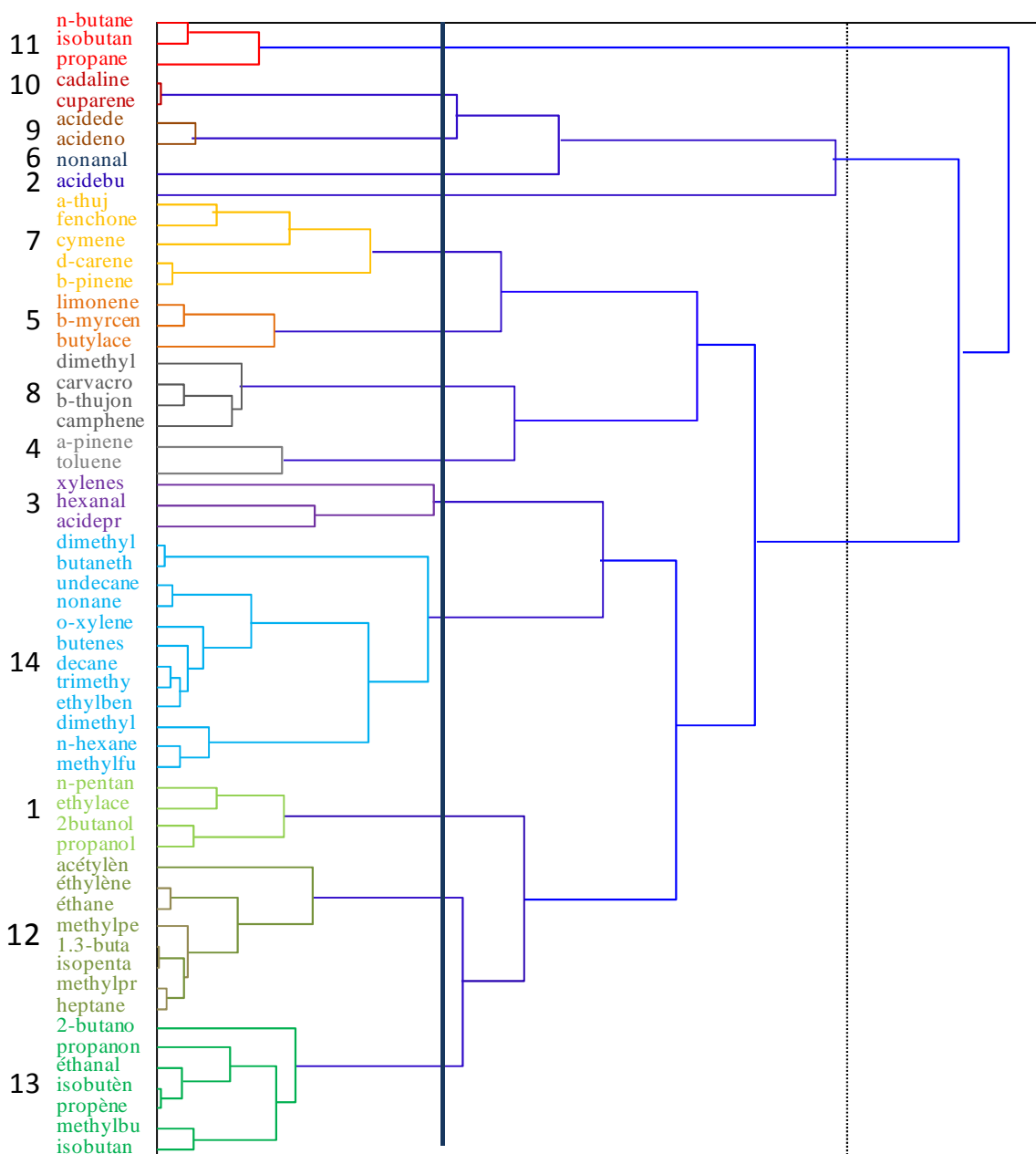


Fig.III.7 : Arbre de classification de l'analyse de clusters

Il s'agit d'une analyse hiérarchique ascendante. La progression de l'agglomération est représentée de gauche à droite sur la *figure III.7*. En stoppant le regroupement de composés au niveau de la ligne noire verticale, on obtient 14 groupes de COV, qui peuvent représenter autant de variables. Une PCA est donc réalisée en utilisant ces 14 variables (*figure III.8*).

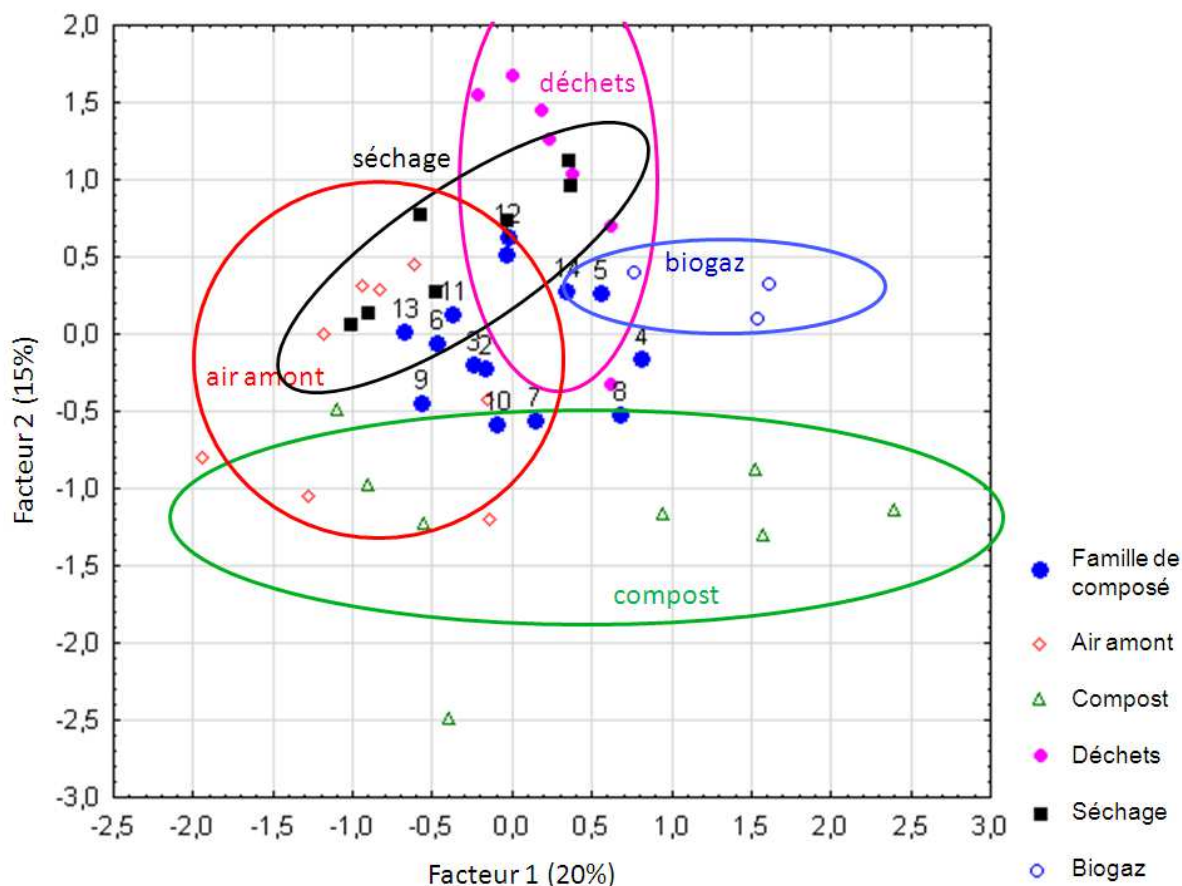


Fig.III.8 : PCA effectuée sur les 14 groupes de composés

Les observations sont représentées en fonction de leur classe d'appartenance. A l'instar de la PCA réalisée avec les 57 composés, on remarque que les observations se regroupent plutôt bien par classes, mais que les limites de ces dernières ne sont pas parfaitement définies. Ceci s'explique en partie par le fait que la variance expliquée est de 35% seulement (20% selon le premier facteur et 15% selon le deuxième). En d'autres termes, les 14 groupes de COV ne sont pas suffisamment corrélés entre eux pour permettre à la PCA de réduire le nombre de dimensions de 14 à 2 sans induire de perte d'information importante. Toutefois, cette PCA permet de mettre en évidence les composés marqueurs de sources : les points bleus sur le graphe de la PCA représentent les 14 variables (ou « poids »), superposés aux observations. Ainsi, les groupes 7, 8, 9 et 10 (contenant le diméthylstyrène ainsi que tous les terpènes à l'exception du limonène, de l' α -pinène et du β -myrcène) sont des traceurs de la source « compost ». Les groupes 5 et 14 sont plutôt spécifiques au biogaz. Ils contiennent des composés tels que le limonène, le β -myrcène, l'acétate de butyle, les butènes, les furanes, les composés soufrés, les alcanes lourds, et plusieurs composés aromatiques). Le groupe 4 (toluène et α -pinène) n'est pas propre à une seule source, mais réparti entre les sources « compost » et « biogaz ». Les groupes 1 et 12 sont spécifiques aux sources

« déchets » et « séchage ». Il s'agit de l'acétate d'éthyle, du propane, butane, isobutane, pentane, et des alcools. Quant aux groupes 2, 3, 6, 11, 13, ils se situent à l'intersection des classes « air amont », « déchets », et « séchage » et ne semblent pas provenir d'une source en particulier. Ces tendances sont à considérer avec précautions du fait de la faible variance expliquée et devront être confirmées par les résultats de l'étude bibliographique des profils de source (*paragraphe III.2.5 – Comparaisons des sources avec la bibliographie*).

Enfin, pour vérifier que les sources sont linéairement indépendantes, une matrice de corrélation des sources est calculée à partir des teneurs des 57 COV pris individuellement (*tableau III.4*).

	air amont	compost	déchets	séchage	biogaz
air amont	1.000	0.176	0.118	0.292	0.029
compost		1.000	0.520	0.754	0.516
déchets			1.000	0.795	0.543
séchage				1.000	0.626
biogaz					1.000

Tableau III.4 : matrice de corrélations des sources d'après leurs profils déterminés par l'analyse physico-chimique

On constate que les sources définies par leurs teneurs en COV sont moins corrélées que celles déterminées par le nez électronique : tous les facteurs de corrélation sont inférieurs à 0,8. La non-colinéarité des sources, qui a une importance relative pour les données issues du réseau de capteurs (les capteurs étant peu spécifiques, leur réponse sera toujours légèrement corrélée) est ici cruciale : le modèle CMB possède comme postulat de départ que les sources renseignées doivent être linéairement indépendantes. Dans le cas contraire, les performances du modèle sont fortement détériorées.

III.2.5- Comparaison des sources avec la bibliographie

Pour évaluer la pertinence de ces résultats, les profils de sources réalisés à partir de la liste exhaustive des COV (soit les 230 composés validés, et non seulement les 57 sélectionnés pour la modélisation CMB) sont comparés à ceux issus de la littérature scientifique des 10 dernières années (*paragraphe II.2.2 – Analyse physico-chimique*). Pour chaque espèce, la concentration individuelle exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ est divisée par la concentration totale en COV afin d'obtenir des teneurs relatives. Ceci permet de standardiser

les données, et donc de comparer les profils de sources indépendamment de leurs intensités.

III.2.5.1- Air ambiant

L'étude bibliographique effectuée sur les teneurs dans l'air ambiant rural indique comme familles majoritaires de COV les BTEX et les hydrocarbures aliphatiques légers [Guo et al.,2004], [Parra et al.,2006], que l'on retrouve dans les échantillons prélevés à proximité du C.E.T. d'Habay respectivement à hauteur de 10% et de 24% de la teneur totale en COV. En revanche, les acides carboxyliques et les composés carbonylés, que l'on retrouve respectivement à hauteur de 13% et de 45% dans nos échantillons sont présents en quantités équivalentes dans l'air ambiant mesuré en France [Detournay,2010], mais sont très minoritaires dans l'air ambiant rural mesuré en Espagne [Parra et al.,2006] et ne sont pas mentionnés dans l'air ambiant rural mesuré en Chine [Guo et al.,2004]. En effet, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (notamment les BTEX) étant majoritaires dans l'air ambiant rural, de nombreuses études portent sur la mesure uniquement d'hydrocarbures non-méthaniques (NMHC) dans l'air ambiant, sans mesurer les autres familles de COV (y compris les aldéhydes et cétones qui peuvent pourtant représenter une part non négligeable de la teneur en COV totaux dans l'air ambiant). Il est dans ces conditions difficile de comparer des profils de source ; on peut néanmoins comparer les concentrations obtenues pour les NMHC majoritaires issus de nos campagnes de mesures à celles issues de la bibliographie (tableau III.3).

	concentrations (en ng/m ³)							
	Notre étude	Angleterre	Chine	Etats-Unis	Suède	Espagne	Finlande	France
éthane	2160	2610	2600	1450	3680	1040	2020	1670
éthylène	820	1070	1920	770	740	310	400	430
propane	1570	2290	3690	2920	2880	690	1170	1170
propène	280	1070	380	400	ND*	ND*	110	180
acétylène	1220	2970	2950	630	1170	410	420	310
isobutane	370	880	1910	690	1140	ND*	ND*	400
n-butane	830	2250	3890	1560	2060	460	530	690
n-heptane	460	200	1360	NM*	NM*	320	110	70
toluène	940	2260	21330	670	NM*	1290	NM*	500
éthylbenzène	200	690	3790	110	NM*	NM*	NM*	150
m,p-xylène	2590	1650	4210	380	NM*	NM*	NM*	330
o-xylène	290	870	1630	100	NM*	NM*	NM*	280
TOTAL	11730	18810	49660	9680	11670	4520	4760	6180

*ND = Non Détecté; *NM= Non Mesuré

Tableau III.3 : comparaison des concentrations en NMHC mesurées dans l'air ambiant rural belge avec celles de la bibliographie

Le *tableau III.3* nous indique que nos valeurs sont cohérentes avec celles de la bibliographie: les concentrations détectées dans l'air ambiant rural d'Habay sont dans la moyenne comparativement aux études effectuées en Angleterre [Derwent et al.,2000], aux Etats-Unis [Hagerman et Aneja,1997], en Suède [Mowrer et Lindstog,1991], en Espagne [Detournay,2010], en Finlande [Detournay,2010], en France [Detournay,2010]. Seules les teneurs relevées en Chine [Guo et al.,2006] sont largement supérieures. En relatif, les proportions de chacune des espèces sont cohérentes avec les autres études, avec des hydrocarbures aliphatiques à 2 et 3 atomes de carbone prépondérants par rapport aux composés plus lourds.

III.2.5.2- Compost

Les familles de composés majoritaires dans les échantillons de compost de cette étude sont les terpènes (46% de la masse totale en COV), suivis des aldéhydes et cétones (27%), puis des acides carboxyliques (13%), et des hydrocarbures aliphatiques (dont la chaîne carbonée contient entre 5 et 12 atomes de carbone) et aromatiques (respectivement 6% et 7%). Ces résultats sont confrontés à ceux de quatre publications traitant de la mesure des émissions de compost de déchets verts [Persoons et al.,2010], [Komilis et al.,2004], [Staley et al.,2006], [Kumar et al.,2012]. Cependant, là aussi des limitations surviennent quant à la comparaison de profils de sources. En effet, les techniques analytiques utilisées diffèrent selon les études, et cela a un impact sur les teneurs quantifiées : le mode de prélèvement utilisé lors de notre étude ainsi que de celle de Komilis n'est pas quantitatif pour les composés très polaires et très légers comme le méthanol (*paragraphe II.2.2.5.3- Composés ayant des mauvaises répétabilités*). Kumar et al. utilisent les mêmes techniques analytiques, mais en y ajoutant un spectromètre infrarouge pour quantifier spécifiquement le méthanol, l'éthanol et l'acide acétique. Les fortes teneurs en ces espèces quantifiées par Kumar changent drastiquement la signature de la source. L'absence de quantification de composés présents dans les sources n'est pas un problème en soi, puisque dans le cadre de cette thèse, le but n'est pas d'établir des profils de sources exhaustifs, mais d'obtenir des teneurs précises en un nombre suffisant d'espèces afin de construire une signature de la source identifiable et quantifiable au site récepteur. Le *tableau III.4* compare seulement les espèces communes à toutes les études, regroupées par familles.

	moyenne compost	Persoons et al.,2010	Komilis et al.,2004	Staley et al.,2006		Kumar et al.,2012, corrigé*
				anaérobie	aérobie	
hydrocarbures aliphatiques (>C ₄)	6%	0%	20%	3%	1%	2%
hydrocarbures aromatiques	7%	0%	20%	5%	25%	1%
alcools	1%	5%	1%	8%	1%	80%
acides	13%	0%	0%	1%	3%	4%
composés carbonylés	27%	3%	15%	45%	50%	1%
terpènes	46%	90%	40%	40%	20%	12%
autres (esters, éthers, composés soufrés et chlorés, furanes)	0%	2%	4%	0%	0%	0%

*sans les espèces non mesurées par les autres études : méthanol, éthanol, acide acétique

Tableau III.4 : comparaison des teneurs en COV mesurées aux andains de compost et celles de la bibliographie

Les profils de sources obtenus par Persoons, Komilis et Staley sont semblables aux nôtres. Les valeurs avancées par *Staley et al.* sont assez proches des nôtres, à l'exception des composés carbonylés plus importants et des acides carboxyliques plus faibles dans leur cas. Toutefois, acétone et butanone représentent la grande majorité des composés carbonylés mesurés par Staley, ce qui est cohérent avec nos données. Quant aux valeurs de *Persoon et al.*, les taux de terpènes sont beaucoup plus importants que dans les autres études, mais de très fortes majorités de terpènes ont parfois été observées dans nos échantillons aussi, notamment en été.

Seuls les profils de source obtenus par Kumar se distinguent clairement des autres, du fait des très importantes quantités de propanol détectés. Toutefois, le propanol mis à part, si l'on compare les teneurs en COV mesurées par Kumar et les nôtres, les différences sont alors faibles : les terpènes (en particulier le limonène et l' α -pinène) sont alors prépondérants, suivis des acides carboxyliques (acides propanoïque et butanoïque), puis des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (*tableau III.5*). Seules les teneurs en composés carbonylés diffèrent, avec notamment une proportion beaucoup plus faible d'acétone dans les profils de source de Kumar que dans les nôtres.

	moyenne compost	Kumar et al.,2012, SANS ALCOOLS
hydrocarbures aliphatiques (>C ₄)	6%	10%
hydrocarbures aromatiques	7%	5%
alcools	-	-
acides	13%	20%
composés carbonylés	27%	5%
terpènes	46%	60%
autres (esters, éthers, composés soufrés et chlorés, furanes)	0%	0%

Tableau III.5 : comparaison des teneurs en COV mesurées aux andains de compost et celles de la bibliographie

III.2.5.3- Déchets

Sur les échantillons prélevés près du hall de réception et de broyage de déchets solide du C.E.T d'Habay, les familles de COV majoritaires sont les hydrocarbures aliphatiques, présents à hauteur de 40% de la teneur totale en COV. Ces composés sont en proportions bien supérieures aux hydrocarbures aromatiques, qui représentent 10% de la teneur totale en COV. Ceci peut paraître en contradiction avec la bibliographie : dans l'intégralité des publications consultées, les quantités d'hydrocarbures aromatiques (notamment BTEX) sont supérieures ou égales aux quantités d'hydrocarbures aliphatiques [Zou et al.,2003], [Davoli et al.,2003], [Dincer et al.,2006a], [Dincer et al.,2006b], [Sadowska et al.,2009], [Gallego et al.,2012], [Ying et al.,2011], [Fang et al.,2012]. Cependant, lors de toutes ces études, les prélèvements ont été réalisés par cartouches d'adsorbants et/ ou SPME, lesquels ne piègent que très mal les hydrocarbures aliphatiques les plus légers (c.à.d. plus volatils que l'hexane). Ainsi, en excluant de nos profils de sources ces espèces, les proportions d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques sont très proches : respectivement 15% et 14% de la masse totale en COV (tableau III.6).

	moyenne déchets	Zou et al.,2003	Davoli et al.,2003	Dincer et al.,2006a	Dincer et al.,2006b	Sadowska et al.,2009	Gallego et al.,2012	Ying et al.,2011	Fang et al.,2012 corrigé*
hydrocarbures aliphatiques (>C ₅)	15%	0 à 5%	20 à 25%				25%		
hydrocarbures aromatiques	14%	50 à 85%	10 à 25%	10 à 20%	30%	5%	15%	40%	20%
alcools	6%		0 à 5%			75%	10%		
acides	1%			10%			2%	3%	10%
composés carbonylés	23%	0 à 5%	0 à 3%	40 à 60%	55%		10%		35%
composés chlorés	3%	5 à 25%	0 à 2%	5 à 10%	5%		3%	45%	
esters	6%			10%			15%		
terpènes	32%	10 à 15%	10 à 55%			20%	10%		
autres (soufrés, éthers, furanes...)			15 à 30%				10%	10%	35%

* sans l'acide acétique, qui représente à lui seul près de la moitié de la teneur totale en COV

Tableau III.6 : comparaison des teneurs en COV mesurées au hall de réception et de broyage de déchets solides et celles de la bibliographie

Les autres familles de composés détectées sont les terpènes, représentant 21% de la source « déchets », les composés carbonylés (15%), puis les acides carboxyliques, les alcools, les COV chlorés, et les esters représentant tous moins de 5% de la masse totale en COV. Toutes ces valeurs sont en accord avec la bibliographie.

Concernant les teneurs en hydrocarbures aliphatiques, s'il n'est pas possible de comparer leurs teneurs avec les teneurs mesurées dans les études mentionnées dans le *tableau III.5*, il est en revanche possible de les confronter à des bases de données renseignant les profils de sources émettrices de COV [*Speciate,2012*], [*Passant,2002*]. La base de données « Speciate » de l'USEPA (United States Environment Protection Agency) renseigne les sources « stockage de déchets ménagers » comme contenant des hydrocarbures aliphatiques à hauteur de 48%, dont une grande majorité plus volatils que l'hexane. La base de données « Passant » en revanche, renseigne ces mêmes sources comme contenant 33% d'hydrocarbures aliphatiques, dont une grande majorité est moins volatile que l'hexane. La variabilité de ces sources est donc importante, et ces valeurs sont compatibles avec les données collectées sur le site d'Habay.

NB : Il est intéressant de remarquer que ces mêmes bases de données identifient les hydrocarbures aliphatiques légers (notamment éthane, éthylène, acétylène, propane, propène, butane, et butène) comme des traceurs typiques de sources automobiles. Le C.E.T. d'Habay étant situé à la fois à proximité d'une autoroute, d'une station service, et de nombreux camions et bulldozers sillonnant le site en continu, le risque existe que les espèces quantifiées proviennent de ces sources, et non des déchets eux-mêmes. Toutefois, les prélèvements sur les andains de compost, situés à une moins d'une centaine de mètres des sources de broyage et séchage de déchets n'ont révélé que des concentrations très basses en hydrocarbures aliphatiques légers, ce qui laisse à supposer que ces sources

automobiles n'ont pas d'impact significatif sur les prélèvements, et que tous les hydrocarbures quantifiés ont bien pour origine les déchets entreposés sur le C.E.T.

III.2.5.4 Séchage

Le bio-séchage de déchets est une pratique consistant à éliminer l'eau en vue d'une meilleure valorisation des déchets, par combustion ou par production de biogaz. L'inconvénient est qu'en éliminant l'eau par soufflage d'air sec, on volatilise en même temps de nombreux COV, dont certains sont odorants [He et al.,2009]. Les échantillons prélevés dans le hall de séchage des déchets solides présentent une majorité de composés carbonylés, de terpènes, et d'hydrocarbures aliphatiques (composant respectivement 33%, 24%, et 22% de la masse totale en COV émis). Il est difficile de conclure quant à la pertinence de ces résultats par rapport aux études effectuées précédemment, car elles présentent des signatures de sources très différentes [He et al.,2009], [Zhang et al.,2012]. L'étude de He et al. confirme les fortes teneurs en terpènes (particulièrement en limonène et en α - et β -pinènes), indépendamment de l'avancement du processus, mais conclut à des proportions de composés carbonylés sensiblement plus faibles que les nôtres, bien que les deux espèces majoritaires soient les mêmes : l'acétone, et la butanone. D'importantes quantités de composés soufrés (en grande partie du DMDS) sont aussi mesurées à tous les stades de processus, ce qui va à l'encontre des mesures réalisées au C.E.T. d'Habay. De plus, à l'instar des émissions de la source « broyage de déchets » (paragraphe précédent), les teneurs en hydrocarbures aromatiques sont largement supérieures à celles en hydrocarbures aliphatiques. A l'inverse, Zhang confirme les fortes teneurs en alcanes et alcènes (et notamment en pentane), mais ne détecte que de faibles quantités de terpènes (limonène, camphène, et α -pinène principalement) (tableau III.7).

	moyenne séchage	He et al.,2009				Zhang et al.,2012	Pierucci et al.,2004
		0-4 jours	5-8 jours	9-12 jours	13-16 jours		
hydrocarbures aliphatiques (>C ₄)	11%					15 à 65%	*
hydrocarbures aromatiques	9%	45%		20%	5%	0 à 20%	*
alcools	3%					0 à 10%	
acides	6%						
composés carbonylés	39%	5%	15%	10%		0 à 45%	
composés chlorés	1%			5%	45%	10 à 20%	*
esters	4%					0 à 25%	
terpènes	28%	35%	75%	50%	35%	0 à 5%	*
soufre		15%	10%	15%	15%		

Tableau III.7: comparaison des teneurs en COV mesurées au hall de séchage de déchets solides et celles de la bibliographie

Cependant, ces deux publications révèlent des résultats très éparés, même au sein de campagnes de mesures espacées de quelques jours seulement. Une 3^{ème} étude [Pierucci et al.,2004] identifie comme familles majoritaires les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les COV chlorés et les terpènes, mais sans les quantifier. Enfin, aucune de ce 3 publications ne mentionne les acides gras volatiles, alors qu'ils sont présents à hauteur de 6% e la masse totale de COV dans les échantillons collectés sur le C.E.T d'Habay.

En conclusion, nos profils de source sont là encore conservés tels quels malgré les divergences mineures relevées avec l'étude bibliographique.

III.2.5.5- Biogaz

Les composés majoritaires en masse détectés dans le biogaz sont des hydrocarbures aliphatiques (33%) et aromatiques (16%), des composés carbonylés (26%), et des terpènes (15%). Ceci confirme en tous points les valeurs trouvées dans la littérature scientifique, à l'exception des composés carbonylés, qui sont en teneur beaucoup plus basses dans les publications consultées [Davoli et al.,2003], [Sadowska et al.,2009], [Takuwa et al.,2009], [Chiriac et al.,2011], et des hydrocarbures aromatiques, qui sont, eux, en teneur beaucoup plus élevés (tableau III.8).

	moyenne biogaz	Davoli et al.,2003	Takuwa et al.,2009	Sadowska et al.,2009	Chiriac et al.,2011	
					récent	ancien
hydrocarbures aliphatiques (>C ₅)	26%	20%	15 à 35%	3%	10%	50%
hydrocarbures aromatiques	17%	45%	45 à 75%	30%	30%	40%
alcools	0%	2%		7%	10%	
acides	1%					
composés carbonylés	28%	3%			10%	
composés chlorés	1%		0 à 5%			
esters	0%				5%	
furanes	5%					
terpènes	16%	5%	0 à 20%	60%	35%	10%
autres (soufrés, oxygénés divers)	5%	25%				

Tableau III.8: comparaison des concentrations en COV mesurées au hall de séchage de déchets solides et celles de la bibliographie

Néanmoins, devant l'hétérogénéité des COV oxygénés présents dans les effluves de biogaz renseignés dans la bibliographie, nos résultats ne semblent pas incohérents. En effet, Davoli a détecté en majorité des dioxolanes, Chiriac en majorité des alcools, esters, aldéhydes et cétones, Sadowska uniquement des alcools, et Takuwa pratiquement aucun

COV oxygénés. Ces écarts importants proviennent du fait que la composition du biogaz change de façon importante selon la phase de maturation, en particuliers pour les composés oxygénés [Chiriac et al.,2011]. Concernant les hydrocarbures aromatiques, les composés majoritaires identifiés par Davoli sont les BTEX et les hydrocarbures aromatiques ramifiés à 9 atomes de carbone. Chiriac mesure en majorité l'éthylbenzène et les méthyl-isopropylbenzènes. Dans les profils de sources établis par Takuwa, en revanche, les BTEX représentent près de 90% de la masse totale en hydrocarbures aromatiques, ce qui est plus en accord avec les teneurs mesurées à Habay.

Cette comparaison révèle des écarts non-négligeables pour certaines familles d'espèces entre les différentes études, mais ceci est dû à la variabilité de la composition du biogaz selon la nature et l'âge des déchets: aucune donnée n'est jugée « aberrante », et les profils de source « biogaz » sont donc conservés.

En conclusion, en dépit de variations mineures, les profils de sources déterminées sur le C.E.T d'Habay sont en accord avec l'étude bibliographique réalisée. En effet, les sources n'étant pas composées des mêmes déchets (du fait par exemple de la différence de végétation en ce qui concerne la source « compost »), leurs effluents diffèrent légèrement aussi. De plus, les études portant sur l'évolution de sources dans le temps (aussi bien la maturation du compost de déchets verts [Kumar et al.,2012] que le processus de bioséchage de déchets [He et al.,2009]) montrent que les sources émettrices de COV odorants peuvent avoir une grande variabilité, même à l'échelle de quelques jours. Cette diversité et variabilité des sources expliquent les divergences de profils de sources entre nos mesures et la bibliographie.

Conclusion

Les profils de source ont été rigoureusement établis aussi bien pour le nez électronique que pour l'analyse physico-chimique. L'objectif du travail consiste à présent à réaliser des mesures sur sites récepteurs à l'aide de ces 2 méthodes, puis de reconnaître ces signatures de sources sur sites récepteurs et, dans la mesure du possible de les quantifier toutes. Ceci fera l'objet du *chapitre IV*. Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre, ces résultats obtenus selon les deux méthodes seront comparés et validés par la méthode de référence, qui est l'analyse olfactive.

CHAPITRE IV - Contributions des sources dans des mélanges ou en sites récepteurs

Après avoir présenté dans le chapitre 2 l'ensemble des approches mises en œuvre dans ce travail de thèse, et détaillé dans le chapitre 3 l'établissement des profils de sources à partir des mesures effectuées par nez électronique aussi bien que par l'analyse physico-chimique, nous décrivons dans ce 4^{ème} chapitre tout d'abord la stratégie adoptée pour réaliser des mesures sur site récepteur multi-influencé.

Puisque le nez électronique n'a jamais été validé comme outil de quantification de sources odorantes dans un mélange, une évaluation en laboratoire sera effectuée avant utilisation du nez électronique sur site récepteur. Cette évaluation a fait l'objet d'une communication orale dans une conférence internationale: « *Identification of the different sources responsible for olfactory annoyance, using an e-nose* » [ISOEN 2011, New-York].

Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus par différentes méthodes de traitement de données sur site récepteur avec le nez électronique, puis par différentes méthodes de traitement de données sur site récepteur avec l'analyse physico-chimique, et notamment le modèle CMB. Ces résultats ont fait l'objet d'une seconde communication orale en colloque international « *Application of Chemical Mass Balance methodology to identify the different sources responsible for the olfactory annoyance at a receptor-site* » [NOSE2012, Palermo].

IV.1- CAMPAGNES DE MESURES EFFECTUEES SUR SITE RECEPTEUR

Les échantillons « site récepteur » ont été collectés au cours de 3 campagnes de mesure de 5 jours chacune, durant les mois de juin 2011, septembre 2011, et janvier 2012. Nous avons donc à disposition 15 mesures sur site récepteur, par analyse sensorielle, par nez électronique, et par analyse physico-chimique. En parallèle ont été effectués une mesure par nez électronique à chacune des sources en septembre 2011 et 4 mesures pour chacune des sources en janvier 2012 (une par journée de prélèvement à l'exception du 11 janvier). Les emplacements des mesures réalisées sont présentés sur la *figure IV.1*.

Comme précisé au *paragraphe II.2- matériels et méthodes utilisés*, les échantillons pour l'analyse physico-chimique sont prélevés à l'aide de canisters, de cartouches de Tenax et de cartouches de DNPH, et les échantillons pour le nez électronique et l'olfactométrie dynamique respectivement par sacs Nalophan et sacs Tedlar. L'olfactométrie de terrain est effectuée par les opérateurs sur le site et ne nécessite par définition aucun prélèvement d'échantillon. Tous les types de prélèvements ont été systématiquement réalisés au même endroit et simultanément à l'analyse sensorielle.

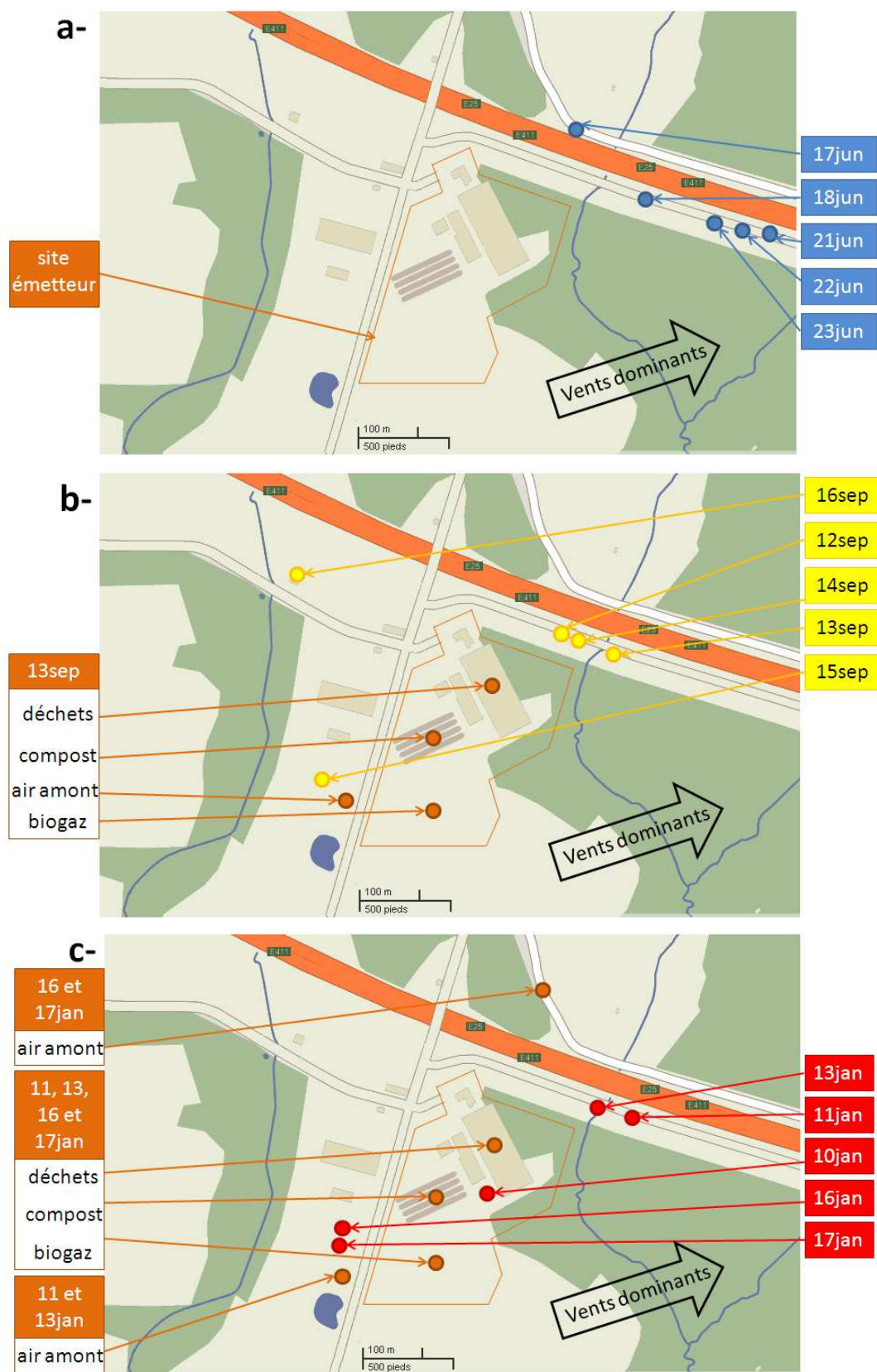


Fig.IV.1 : emplacement des prélèvements des 3 sources odorantes, de l'air amont, et des 5 points de mesure « site récepteur » pour les campagnes de juin 2011 (fig.IV.1a), septembre 2011 (fig.IV.1b), et janvier 2012 (fig.IV.1c)

Les emplacements apparaissant sur la *figure IV.1* ont été choisis avec précaution en fonction des directions de vent (*annexe IV-1 – données météo Habay*) et de l'intensité de l'odeur ressentie : l'emplacement optimal est celui où le plus grand nombre de sources odorantes est perçu simultanément (afin de renforcer le caractère multi-influencé du site récepteur), et où l'intensité de cette odeur est stable et forte. En effet, l'intensité de l'odeur doit être stable, car le prélèvement pour le nez électronique comme l'analyse physico-chimique est intégré sur plusieurs minutes, et non instantané comme le ressenti olfactif. De plus, l'odeur doit être suffisamment intense afin de limiter les cas de figure où la concentration d'odeur est inférieure à 50 uo, qui est approximativement la valeur seuil de quantification de l'olfactométrie dynamique ainsi que la limite de résolution du nez électronique. Au vu de la faible nuisance occasionnée par le site du fait de sa récente rénovation (notamment le confinement du hall de séchage de déchets), laquelle a provoqué une réduction des émissions, le site récepteur choisi était souvent à proximité du site émetteur, et non en zones résidentielles voisines, car ces dernières sont trop éloignées du site émetteur pour être quotidiennement impactées. Il ne s'agit donc pas à proprement parler de site récepteur, mais d'un site toutefois suffisamment éloigné des sources pour être multi-influencé.

IV.2- CONTRIBUTION DES SOURCES DANS DES MELANGES ET SUR DES SITES RECEPTEURS PAR LE NEZ ELECTRONIQUE

Une fois les profils de sources établis (*Chapitre III – Etablissement des profils de source*), l'objectif est de quantifier simultanément ces sources sur un site récepteur multi-influencé. Les nez électroniques n'ayant jamais été utilisés dans ce type d'application, une évaluation de leur capacité à discriminer plusieurs sources odorantes simultanément sera effectuée au préalable, à l'aide de mélanges de sources odorantes en proportions connues réalisés en laboratoire. Cette phase d'évaluation ne sera pas nécessaire pour l'analyse physico-chimique : bien qu'aucune autre étude ne soit parue sur la quantification simultanée d'odeurs sur site récepteur, plusieurs travaux ont prouvé l'efficacité de l'analyse physico-chimique pour quantifier simultanément des sources de COV sur site récepteur (*Paragraphe I.2.3.5.2- Les modèles sources-récepteur*).

IV.2.1- Evaluation du nez électronique en laboratoire comme outil de détermination de contributions de sources odorantes

Afin de mettre au point les mélanges gazeux, le montage présenté en *figure II.8* (*paragraphe II.2.1.2.4- Système de mélanges on-line en laboratoire*) est utilisé. On nomme « ratio réel » le ratio des sources dans le mélange en tenant compte de la concentration d'odeur des deux sources respectives (*paragraphe II.2.1.2.4- Système de mélanges on-line en laboratoire*). L'expression de ces ratios réels est définie selon l'équation IV.1.

$$\%source1(réel) = \frac{C_{source1} \times F_{source1}}{\sum_{i=1}^n C_{source i} \times F_{source i}} \times 100 \quad Eq.IV.1$$

Avec :

$C_{source i}$ = concentration d'odeur de la source i déterminé par le modèle PLS du nez électronique (en uo)

$F_{source i}$ = débit de la source i (en ml/min)

Ce « ratio réel » sera comparé à un « ratio estimé », qui sera le ratio prédit par des outils mathématiques appliqués aux réponses des capteurs (*paragraphe IV.2.1.1- description du modèle journalier*). La proximité des ces 2 valeurs indiquera le niveau de performance du nez électronique pour la quantification simultanée de sources dans un mélange. Nous utiliserons pour cette évaluation uniquement des mélanges binaires de sources odorantes.

Au total, 35 mélanges binaires gazeux sont réalisés de façon dynamique, à flux constants, et chacun d'entre eux est mesuré « on line » par le nez électronique. L'ensemble des mélanges réalisés et leurs concentrations d'odeurs sont résumés dans le *tableau IV.1*.

mélanges "compost : déchets"		
Concentrations d'odeurs (uo)	Débits (ml/min)	Ratios réels (%)
420 : 2200	150 : 150	16% : 84%
830 : 1400	100 : 200	23% : 77%
150 : 380	150 : 150	28% : 72%
550 : 1800	180 : 120	31% : 69%
830 : 1400	160 : 140	40% : 60%
150 : 380	200 : 100	44% : 56%
150 : 1000	260 : 40	49% : 51%
360 : 1000	220 : 80	50% : 50%
830 : 1400	220 : 80	62% : 28%
550 : 1800	260 : 40	66% : 34%
830 : 1400	260 : 40	79% : 21%

mélanges "compost : séchage"		
Concentrations d'odeurs (uo)	Débits (ml/min)	Ratios réels (%)
830 : 830	60 : 240	20% : 80%
550 : 1000	130 : 170	30% : 70%
420 : 700	150 : 150	37% : 63%
830 : 830	120 : 180	40% : 60%
360 : 450	160 : 140	48% : 52%
250 : 250	150 : 150	50% : 50%
830 : 830	180 : 120	60% : 40%
830 : 830	240 : 60	80% : 20%

mélanges "biogaz : compost"		
Concentrations d'odeurs (uo)	Débits (ml/min)	Ratios réels (%)
550 : 500	100 : 200	35% : 65%
550 : 500	200 : 100	69% : 31%

mélanges "déchets : séchage"		
Concentrations d'odeurs (uo)	Débits (ml/min)	Ratios réels (%)
2200 : 700	150 : 150	76% : 24%
460 : 720	120 : 180	30% : 70%
320 : 470	120 : 180	31% : 69%
2300 : 1300	150 : 150	59% : 41%
460 : 720	160 : 140	42% : 58%
320 : 470	180 : 122	50% : 50%
460 : 720	200 : 100	56% : 44%
320 : 470	220 : 76	67% : 33%
460 : 720	240 : 60	72% : 28%

mélanges "biogaz : déchets"		
Concentrations d'odeurs (uo)	Débits (ml/min)	Ratios réels (%)
500 : 1000	250 : 50	71% : 29%
500 : 1000	140 : 160	30% : 70%
550 : 1100	200 : 100	50% : 50%
350 : 550	220 : 74	64% : 36%
350 : 550	150 : 150	39% : 61%

Tableau IV.1 : Mélanges binaires gazeux réalisés

Ainsi, les 35 mélanges binaires réalisés le sont à des ratios de source variant de 16% :84% à 50% :50%. Le jeu final de mélanges de sources odorantes est de 11 échantillons « compost + déchets », 9 mélanges « déchets + séchage », 8 « compost + séchage », 2 « biogaz + compost », et 5 « biogaz +déchets ».

Pour évaluer l'aptitude du nez électronique à déterminer les proportions de sources dans un mélange odorant, deux approches différentes ont été développées, toutes deux visant à estimer la proximité entre le mélange et les sources le composant. La première approche est l'utilisation d'un modèle journalier, dans lequel aucune analyse multivariée n'est utilisée pour le traitement des données : la proximité du mélange à une source est estimée via le calcul de la distance euclidienne les séparant dans l'espace des réponses normalisées des capteurs. La seconde approche est l'utilisation d'un modèle global, dans lequel des analyses linéaires discriminantes sont utilisées.

IV.2.1.1- description du modèle journalier

Pour la 1^{ère} approche, un espace à 6 dimensions est établi : chaque axe représente la conductance normalisée d'un capteur. Les coordonnées du mélange et les coordonnées des sources utilisées pour générer ce mélange sont comparées dans cet espace à 6 dimensions. La proximité entre le mélange et une source est estimée en calculant la distance euclidienne qui les sépare en utilisant le théorème de Pythagore (équation IV.2a et IV.2b). Aucune analyse multivariée n'est nécessaire. Ce modèle est dit « journalier » car les réponses normalisées des capteurs à un mélange sont comparées uniquement aux réponses normalisées des capteurs aux 2 sources qui ont servi à réaliser le mélange, mesurées le même jour.

$$d_{source1} = \sqrt{\sum_{j=1}^6 (G_{mélange j} - G_{source1j})^2} \quad Eq.IV.2a$$

$$d_{source2} = \sqrt{\sum_{j=1}^6 (G_{mélange j} - G_{source2j})^2} \quad Eq.IV.2b$$

Avec:

d = distance euclidienne entre un mélange et l'une de ses sources dans l'espace des 6 capteurs

G = conductances normalisées

j = capteur (de 1 à 6)

Ensuite, le ratio de sources dans le mélange est calculé en utilisant ces distances euclidiennes. Cette valeur est nommée le ratio estimé (équation IV.3).

$$\%source1(estimé) = \frac{d_{source2}}{d_{source1} + d_{source2}} \times 100 \quad Eq.IV.3$$

Avec: d = distance euclidienne entre un mélange et l'une de ses sources dans l'espace des 6 capteurs

L'écart entre la proportion estimée par le modèle et la proportion réelle de la source 1 dans le mélange est calculé en soustrayant la première par la deuxième (équation IV.4).

$$Ecart = |\%source1(réel) - \%source1(estimé)| \quad Eq.IV.4$$

IV.2.1.2- description du modèle global

Pour le modèle global, comme pour le modèle journalier, les distances euclidiennes sont utilisées pour estimer la proximité d'un mélange à ses composants. Mais dans le modèle global, ce sont les distances entre les coordonnées LDA du mélange et les coordonnées LDA du centre de gravité du nuage de points des sources qui sont calculées. Un à deux facteur(s) (ou racine(s) canonique(s)) étant extrait(s) lors de l'analyse canonique de la LDA, le référentiel est donc ici en 1 ou 2 dimension(s) au lieu de 6. Les observations sont regroupées en classes selon leurs sources, et pour chaque classe, le centre de gravité C est déterminé comme la moyenne arithmétique du nuage de points dans l'espace canonique (c'est-à-dire la représentation graphique) de la LDA. A cette moyenne est ajoutée un écart-type σ . Ainsi, tous les mélanges dont les coordonnées sont comprises entre $C - 2\sigma$ et $C + 2\sigma$ seront considérés comme contenant une seule source. Ceci sera développé plus en détail dans le *paragraphe IV.2.1.4- résultats obtenus avec le modèle global*.

IV.2.1.3- résultats obtenus avec le modèle journalier

Les résultats obtenus par la première approche sont illustrés en *figure IV.2*. L'axe horizontal représente le ratio réel de source 1, déterminée par l'*équation IV.1*. L'axe vertical représente le ratio estimé de source 1 d'après l'*équation IV.3*. Les valeurs expérimentales sont représentées par les losanges sombres. La ligne grise représente une correspondance parfaite où $y = x$. Les lignes en pointillées autour de la ligne grise représentent un intervalle de $\pm 20\%$ entre le ratio réel et le ratio estimé. Cette valeur a été choisie car c'est la limite haute des écarts communément considérés comme acceptables dans la majorité des publications décrivant la quantification simultanée de sources dans des mélanges binaires. Ces valeurs varient entre 5% et 20% [Szczurek et al., 1999], [Capone et al., 2001], [Abbas et al., 1999].

On observe une bonne corrélation entre les ratios réels et estimés : les écarts entre valeurs réelles et estimées ne dépassent jamais 20% pour les mélanges de sources « compost » et « déchets » (*figure IV.2a*). Pour les mélanges de « compost » et « séchage », les écarts ne dépassent 20% pour seulement 2 mélanges sur 9 (*figure IV.2b*). Pour les mélanges de « déchets » et « séchage », les écarts sont inférieurs à 20% pour 7 des 9 valeurs (*figure IV.2c*). Pour les mélanges de « biogaz » et « déchets », parmi les 5

mélanges, 4 conduisent à des ratios estimés proches des ratios réels (c.-à-d des écarts inférieurs à 20%) (figure IV.2d). Enfin, pour les mélanges de « biogaz » et de « compost », les 2 valeurs de ratios estimées présentent des écarts avec les ratios réels inférieurs à 10% (figure IV.2e).

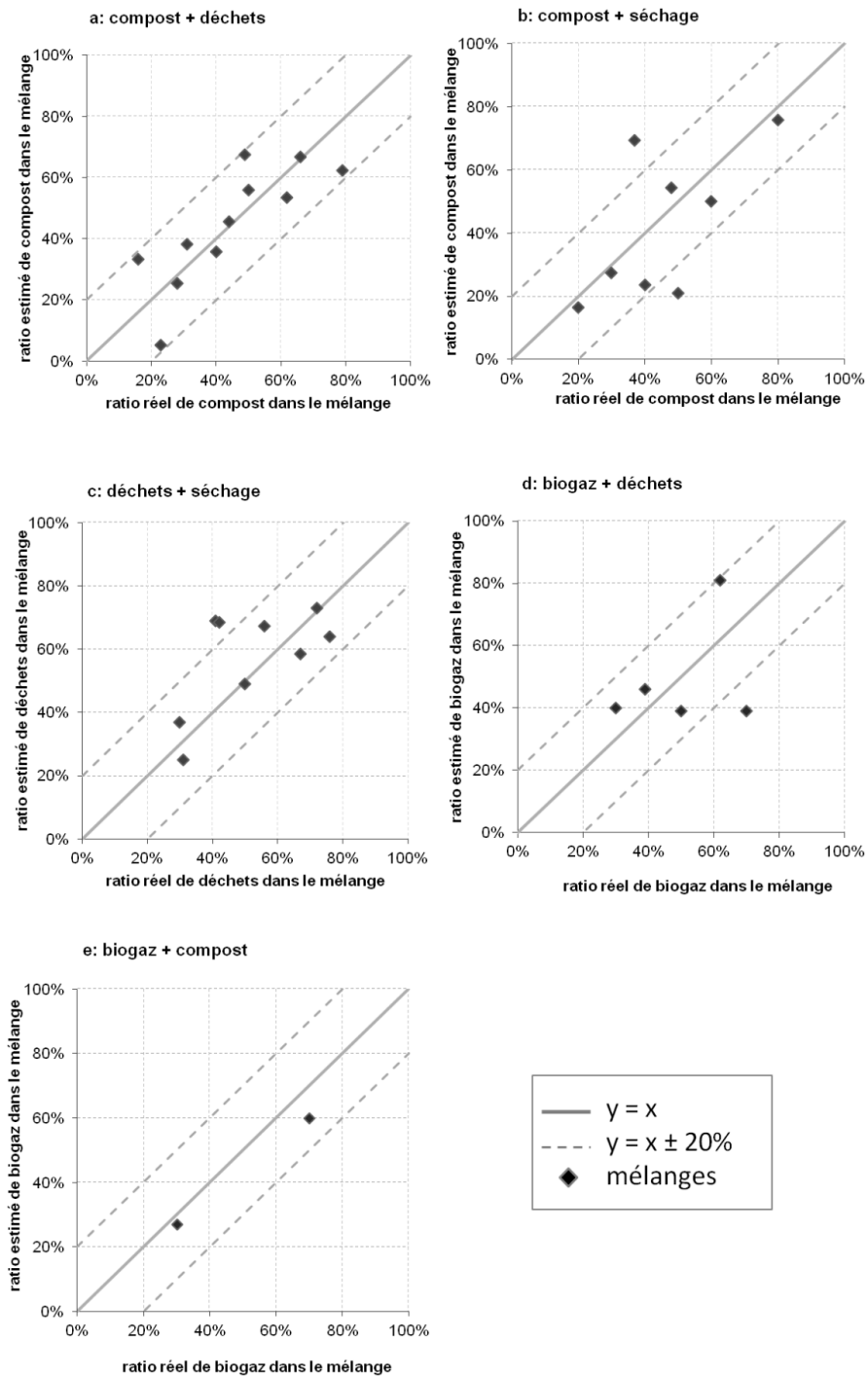


Fig.IV.2 : ratios estimés par le modèle journalier comparés aux ratios réels pour les

mélanges binaires de « compost + déchets » (2a), « compost + séchage » (2b), « déchets + séchage » (2c), « biogaz + déchets » (2d), et « biogaz + compost » (2e)

Ce modèle journalier fournit des résultats intéressants : l'erreur moyenne sur les ratios est de 12%, ce qui sans être extrêmement précis est suffisant pour identifier la source majoritaire dans le mélange avec certitude. Ceci prouve qu'en comparant les réponses normalisées des capteurs à un mélange binaire d'odeurs aux réponses des capteurs à des odeurs prises individuellement, il est possible d'évaluer les ratios de chacune des sources dans le mélange sans l'aide d'analyse multivariée. Ces bons résultats s'expliquent par le fait qu'en mélangeant deux sources odorantes en laboratoire, la variabilité des sources n'est pas prise en compte. Cependant, cette approche nécessite d'effectuer systématiquement des mesures aux sources à chaque mesure de mélange, ce qui est coûteux en terme de temps d'analyse, et non applicable pour une utilisation en temps réel du nez électronique.

IV.2.1.4- résultats obtenus avec le modèle global

Pour la 2^{nde} approche, 2 analyses LDA sont établies, en utilisant les sources odorantes. D'abord, une classification en 2 groupes « biogaz ou autres sources » est effectuée. Puis, les échantillons étant classés dans la catégorie « autres sources » sont introduits dans une seconde classification LDA séparant les sources « compost », « déchets », et « séchage ». Ce modèle en deux étapes a été choisi car les échantillons de biogaz ont une signature très différente des autres sources. Ceci est dû au fait que le capteur TGS_842 répond de façon importante aux fortes concentrations de méthane contenues dans les échantillons de biogaz [Meres et al., 2004]. Ce capteur est en effet spécifique à la détection de méthane. En utilisant une seule classification LDA, celle-ci tend à discriminer le biogaz des autres sources, et conduit ainsi à une mauvaise discrimination entre les échantillons de compost, déchets, et séchage.

a- Validation du modèle par une validation croisée de type « Leave-One-Out »

Le test « Leave-One-Out » conduit à 100% de classifications correctes pour la première LDA, et à 89% de classifications correctes pour la 2^{nde} LDA. En d'autres termes, le biogaz se distingue parfaitement des 4 autres sources, mais ces 4 autres sources sont parfois légèrement confondues: 2 échantillons de compost sont classés comme respectivement « déchets » et « air ambiant », et les classes « déchets » et « séchage » apparaissent très similaires, avec des centres de gravité proches et 4 observations sur 19 incorrectement

classées. Néanmoins, dans les deux LDA, le taux de classifications correctes est très élevé, ce qui permet de valider la robustesse du modèle.

b- Utilisation du modèle

La représentation graphique de la LDA pour la séparation « biogaz / autres sources » apparaît en *figure IV.3*. Les lignes en pointillés bleus et rouge représentent respectivement les centres des classes « biogaz » et « autres sources ». Les zones colorées représentent les dispersions de $\pm 2\sigma$ autour des moyennes de chaque classe. Etant donné que pour n classes, le nombre maximal de facteurs extraits par l'analyse LDA est de $n-1$, la discrimination s'effectue ici selon un seul facteur.

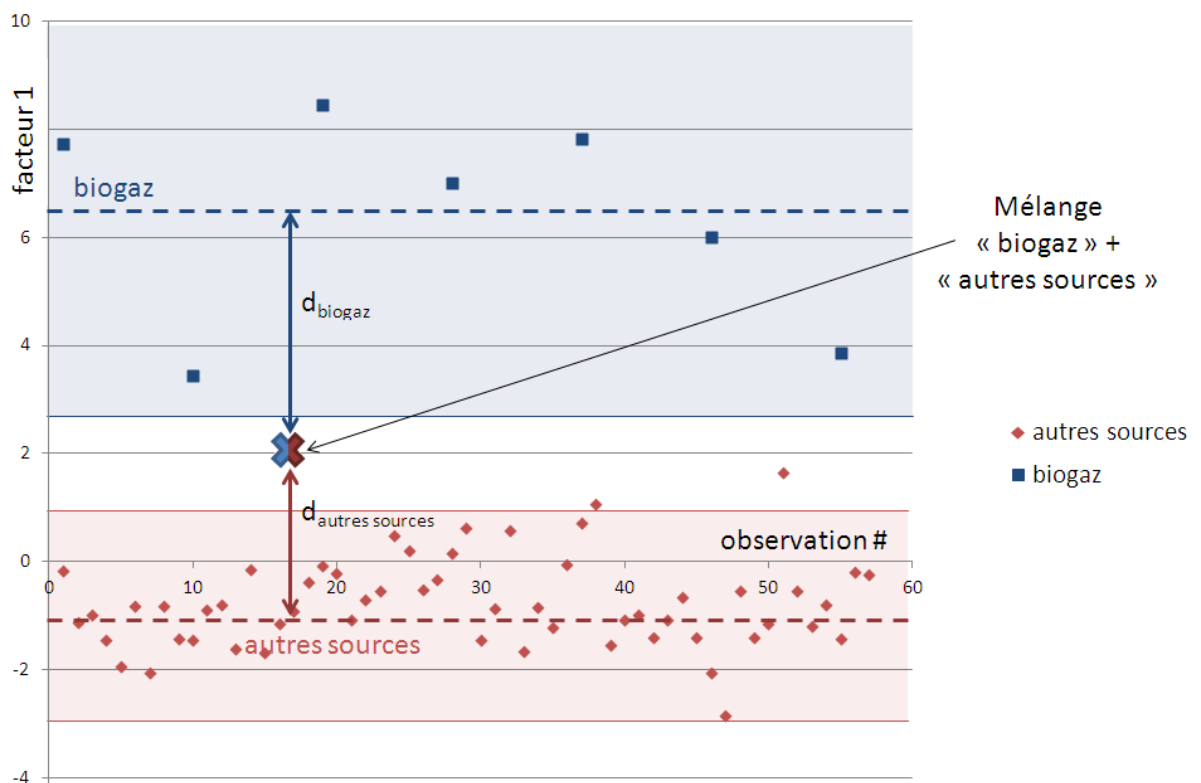


Fig.IV.3 : LDA a 1 dimension pour la discrimination de la source « biogaz » des autres sources

NB : La croix bicolore représente un mélange binaire de « biogaz + autre source », et n'était pas incluse dans la construction du modèle. Elle a été positionnée a posteriori sur le graphe, à des fins pédagogiques, afin d'illustrer l'explication.

D'après la *figure IV.3*, les classes sont dans ce cas totalement séparées, et toutes les observations sont correctement classées.

La représentation graphique de la LDA pour la séparation des sources « compost », « déchets », « séchage » et « air ambiant » est illustrée en *figure IV.4*. L'axe horizontal représente le 1^{er} facteur discriminant de la LDA, c.-à-d. le facteur conduisant à la meilleure discrimination entre classes. L'axe vertical représente le 2nd facteur discriminant de la LDA perpendiculaire au 1^{er}. Les croix représentent les centres de gravités de chaque classe, et les ellipses la dispersion à $\pm 2\sigma$ autour de ces centres de gravité. On remarque que le facteur 1 isole les classes « déchets » et « séchage » des autres classes, alors que le facteur 2 sépare la classe « compost » des 3 autres.

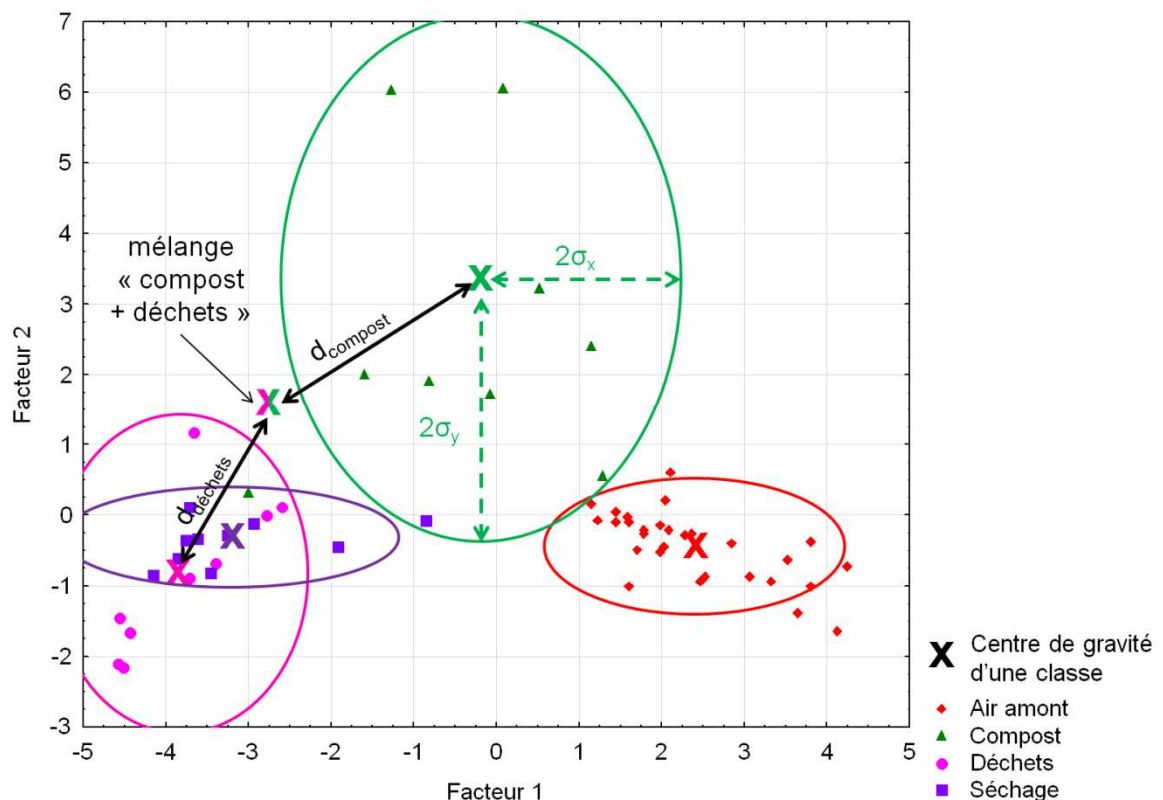


Fig.IV.4 : LDA à 2 dimensions pour la discrimination des sources « air amont », « compost », « déchets », et « séchage »

NB : La croix bicolore représentée sur le graphe représente un mélange « compost + déchets », ajouté a posteriori sur le graphe à des fins pédagogiques, afin d'illustrer

l'explication; ce mélange n'est bien entendu pas inclus dans la construction du modèle. La distance euclidienne qui le sépare des centres des classes est calculée en appliquant le théorème de Pythagore à ses coordonnées et à celles des centres des classes dans l'espace canonique de la LDA.

Les classes ne se recoupent pas, exception faite des classes « déchets » et « séchage », dont les réponses des capteurs sont pratiquement identiques. Ceci est dû au fait qu'il s'agit des mêmes déchets, à deux stades différents du processus de traitement, donc leurs compositions chimiques doivent être proches. Ceci sera confirmé par l'analyse physico-chimique des COV, au *paragraphe IV.3- Contributions des sources en milieu récepteur déterminées par l'analyse physico-chimique des COV*. Il apparaît également clairement sur la *figure IV.4* que la source « compost » présente une dispersion très supérieure aux autres sources. Ceci s'explique par le fait que les effluents de compost sont sensibles aux variations climatiques, et en particulier à la température et à l'humidité relative. Le stade de maturation et la fréquence de retournement du compost, ainsi que la nature et l'âge des déchets solides sont des paramètres influençant les émissions odorantes, et donc la réponse des capteurs. Les émissions biogéniques sont, de par leur nature variable, difficiles à caractériser : la variabilité du type de végétation, mais aussi les cycles saisonniers modifient fortement leurs émissions.

Les ratios estimés obtenus en utilisant le modèle global sont présentés et confrontés aux ratios réels en *figure IV.5*.

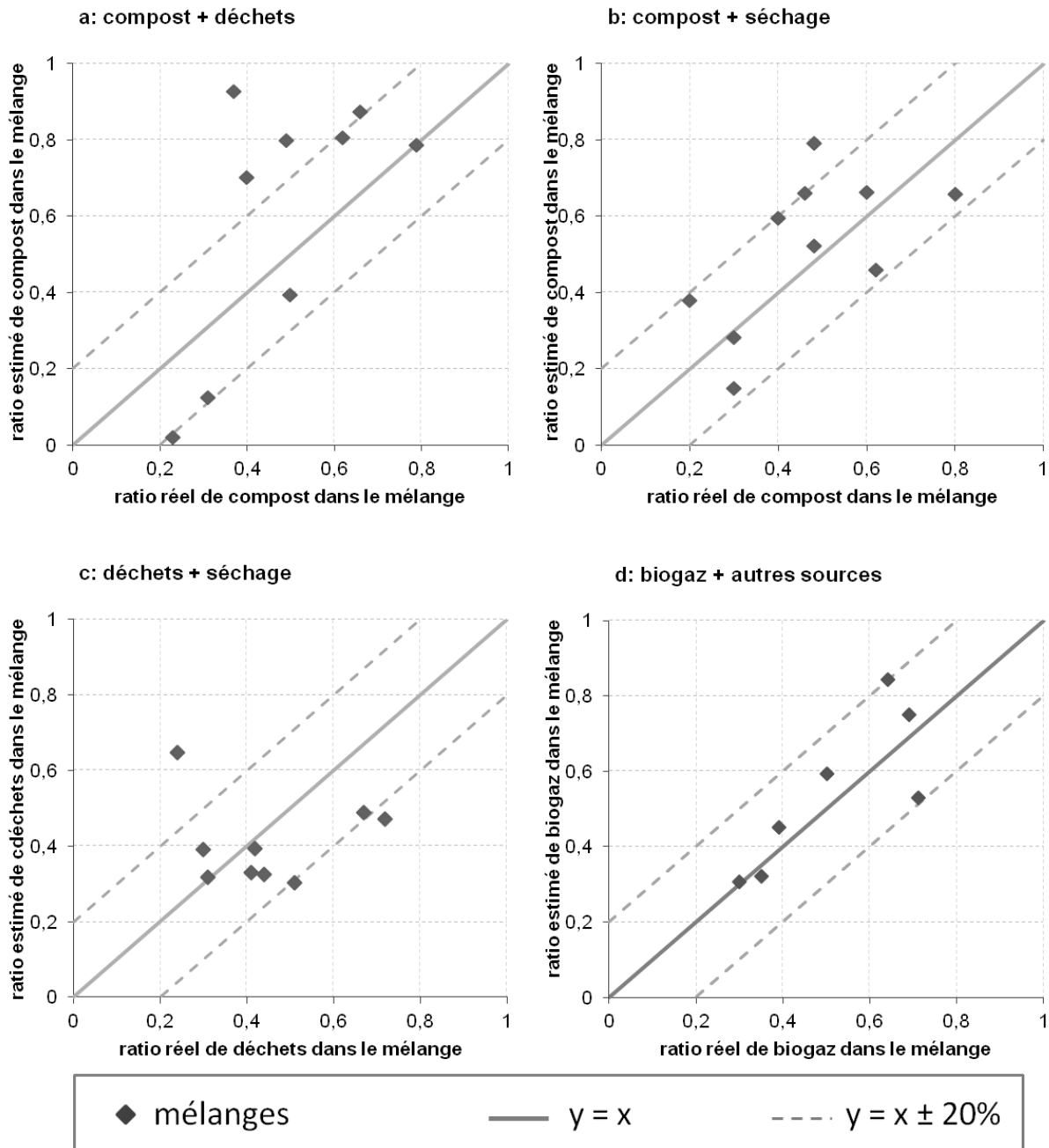


Fig.IV.5 : ratios estimés par le modèle global comparés aux ratios réels pour les mélanges binaires de « compost + déchets » (5a), « compost + séchage » (5b), « déchets + séchage » (5c), « biogaz + autres sources » (5d)

Le modèle global conduit à des résultats moins bons que le modèle journalier. L'écart moyen entre ratios réels et estimés est ici de 17%, alors qu'il était de 12% dans le modèle journalier. Le problème majeur rencontré ici est l'importante dispersion des observations et les erreurs apparemment systématiques : les mélanges « compost + déchets » sont la plupart du temps surestimés (figure IV.5a), et les mélanges « déchets + séchage » (figure IV.5c), très souvent sous-estimés.

A l'exception des mélanges contenant du biogaz, la quantification simultanée des sources est imprécise à l'aide du modèle global. Ceci est causé par la grande dispersion des données, malgré le fait que la majorité des ratios estimés soit compris dans l'intervalle de $\pm 20\%$ autour des valeurs des ratios réel (*figure IV.5*). Les capteurs ne sont pas à remettre en cause, car comme mentionné précédemment, ce sont plutôt les sources qui varient fortement au fil du temps. Pour les mélanges binaires contenant du biogaz, les 7 mélanges sont correctement identifiés ; le modèle prédit des proportions de source compris dans l'intervalle de $\pm 20\%$ des valeurs réelles, ceci grâce à la bonne différenciation de la signature du biogaz par rapport aux autres sources, en partie du fait de sa forte teneur en méthane.

L'objectif du modèle global est de diminuer le nombre de prélèvements nécessaires aux sources. En effet, mesurer une source odorante à chaque mesure de mélange gazeux contenant cette source est chronophage, et constitue un obstacle à l'utilisation du nez électronique comme un outil de mesure de l'odeur en temps réel sur site récepteur : le principal avantage du nez électronique par rapport aux autres méthodes d'évaluation d'odeurs réside justement dans sa simplicité d'utilisation et sa capacité à effectuer des mesures en temps réel. Il est ainsi possible d'éviter cette étape de mesure aux sources quotidienne en comparant les données du mélange gazeux à une moyenne de données « sources », ceci en établissant un modèle de classification par méthode supervisée (LDA). Le problème alors rencontré est une incertitude accrue due à la variabilité des sources.

IV.2.2- Utilisation du nez électronique en milieu récepteur comme outil de détermination de contributions de sources odorantes

Nous allons maintenant appliquer la même méthodologie, non plus avec des mélanges réalisés à ratios connus, en laboratoire, mais avec des prélèvements sur site récepteur multi-influencé, donc contenant diverses sources en proportions inconnues.

IV.2.2.1- Estimation des concentrations d'odeurs sur sites récepteurs

Avant de procéder à l'analyse qualitative des données par l'utilisation de modèles PCA et/ou LDA, il est judicieux de procéder à l'analyse quantitative de ces données par l'utilisation du modèle PLS intégré au nez électronique. Ces résultats sont résumés dans le *tableau IV.2*.

date	17 juin	18 juin	21 juin	22 juin	23 juin
concentration d'odeur (en $uo_{\underline{E}}/m^3$) par modèle PLS	96	364	178	31	6
date	12 sept	13 sept	14 sept	15 sept	16 sept
concentration d'odeur (en $uo_{\underline{E}}/m^3$) par modèle PLS	55	0	0	11	88
date	10 janv	11 janv	13 janv	16 janv	17 janv
concentration d'odeur (en $uo_{\underline{E}}/m^3$) par modèle PLS	-	0	0	20	151

Tableau IV.2 : concentrations d'odeurs estimées par la PLS du nez électronique sur sites récepteurs

Comme expliqué dans le chapitre précédent (*III.1.2- Etablissement de la limite de résolution et de la gamme de linéarité du système*), en dessous de 50 $uo_{\underline{E}}$, le nez électronique ne distingue pas le signal d'une source du bruit de fond produit par l'air ambiant. On peut donc conclure que les données des 22 et 23 juin, des 13, 14 et 15 septembre et des 11, 13, et 16 janvier sont donc à des niveaux de concentrations trop faibles pour être exploitées par l'analyse multivariée. Il est néanmoins intéressant d'utiliser ces données dans les modèles établis pour l'analyse qualitative afin de vérifier si la source majoritaire identifiée est bien l'air amont, ou si le modèle utilisé permet malgré tout d'identifier une source majoritaire ; le cas échéant, cette identification devra être comparée aux résultats issus de l'analyse sensorielle pour être validée.

IV.2.2.2- Identification des sources odorantes majoritaires sur sites récepteurs

Il s'agit à présent de tester ces modèles développés à l'aide de mélanges réalisés en laboratoire sur un site récepteur, dans un cas de nuisance olfactive réel. Les deux difficultés qui s'ajoutent alors sont les concentrations qui seront au moins un ordre de grandeur plus faible, et donc proches des limites de résolution du nez électronique, et la méconnaissance des ratios de sources présents. En ce qui concerne l'analyse qualitative par le nez électronique, compte tenu des résultats obtenus, 3 stratégies différentes ont été appliquées pour les 3 campagnes de mesure successives:

- La campagne de juin 2011 utilise le modèle LDA global établi en 2010 (*paragraphe IV.2.1- Evaluation du nez électronique en laboratoire comme outil de détermination de*

contributions de sources odorantes). Les mesures sur site récepteur sont simplement classées grâce au modèle pour obtenir une estimation des ratios de chacune des sources dans l'échantillon.

- Constatant le manque de reproductibilité du modèle LDA global à long terme, pour les mesures de septembre 2011, des facteurs correctifs sont appliqués aux réponses des capteurs à l'aide de mesures d'étalons d'éthanol gazeux à concentrations connues; ceci dans le but d'atténuer une potentielle dérive des capteurs. Ces réponses corrigées sont ensuite classées par le modèle global de la même façon que les données de juin 2011.

- Enfin, en janvier 2012, à l'instar des modèles journaliers établis en 2010, on utilise une approche spécifique à chaque journée de prélèvement (modèle journalier), ce qui implique des prélèvements simultanés sur site récepteur et aux sources de façon quotidienne.

On décompose ainsi le problème pour arriver au cas le plus élémentaire : modèle LDA global, puis modèle LDA global corrigé de la dérive, puis modèles PCA journaliers. L'interprétation des résultats est alors simplifiée, mais la quantité de mesures nécessaires multipliée. Cette démarche et les résultats obtenus sont présentés plus en détails dans les 3 paragraphes suivants.

IV.2.2.2.1- 1^{ère} campagne de mesure sur sites récepteurs : juin 2011

Le modèle global développé en 2010 pour la classification des sources du C.E.T. d'Habay (*paragraphe IV.2.1.2- description du modèle global*) est réutilisé ici à l'identique, à l'exception des sources « broyage de déchets » et « séchage de déchets » qui ont été regroupées en une classe « déchets » unique. Ce choix est justifié par l'important chevauchement de ces deux classes qui empêche la discrimination de ces sources. Les conductances normalisées des échantillons odorants prélevés au site récepteur sont classées par une première LDA discriminant le biogaz des autres sources. Dans les cas où le biogaz n'est pas majoritaire, ces données sont classées par une seconde LDA discriminant les sources « compost », « déchets » et « air amont ». La première LDA séparant les échantillons en 2 classes, une seule racine canonique (appelée « facteur 1 » sur la *figure IV.6*) est extraite, et sa représentation graphique est dans un espace à une dimension ; la seconde LDA séparant les échantillons en 3 classes, deux racines canoniques sont extraites (appelées « facteur 1 » et « facteur 2 » sur la *figure IV.7*), et sa représentation graphique est dans un espace à deux dimensions.

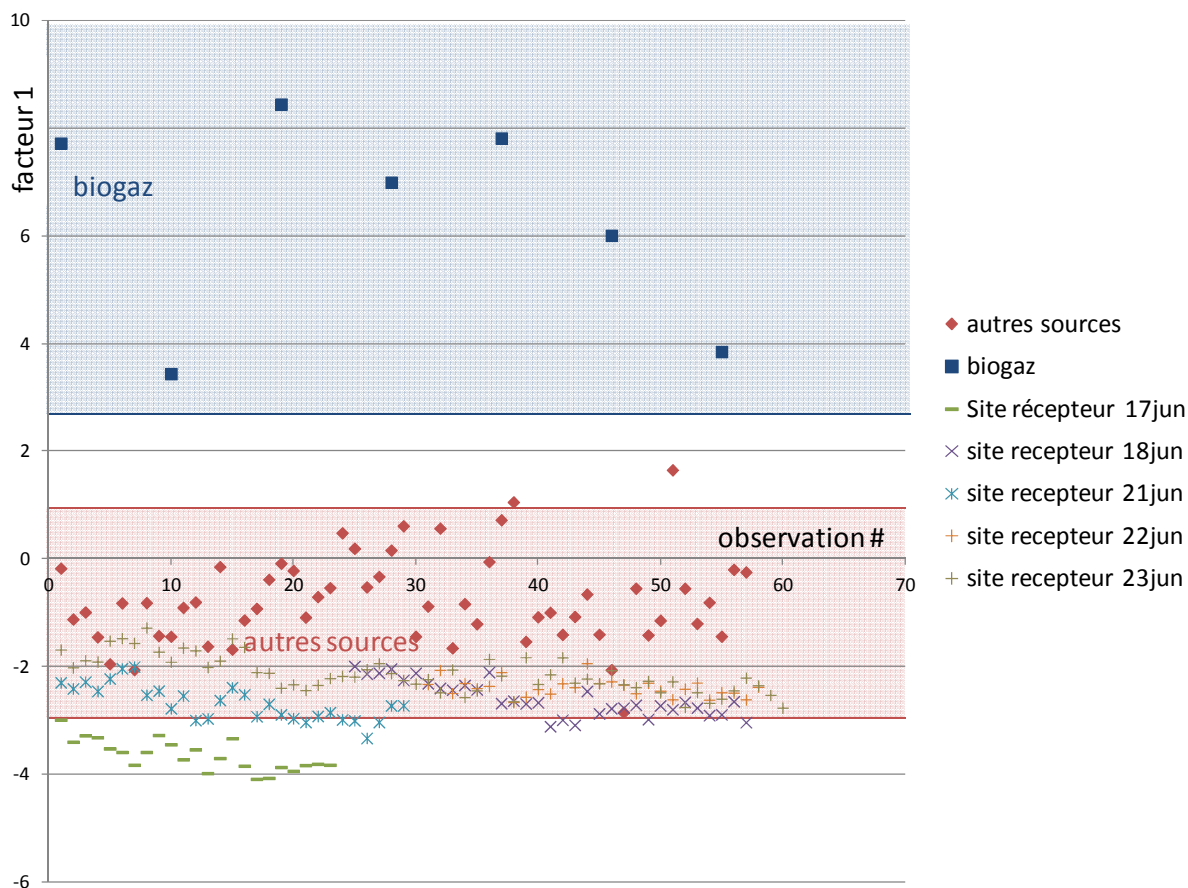


Fig.IV.6: données « sites récepteurs » sur la LDA à 1 dimension pour la classification « biogaz – autres sources » ; les zones colorées correspondent à des écarts de $\pm 2\sigma$ autour des centres de gravité des classes

Les résultats obtenus à l'aide de la première LDA mettent en évidence le fait que l'intégralité des données collectées sur site récepteur se classe près du groupe « autres sources », à l'exception des observations du 17 juin, qui est légèrement en dehors de l'intervalle de $\pm 2\sigma$ autour de la classe « autres sources ». Les observations du 17 juin sont néanmoins beaucoup plus proches de la classe « autres sources » que de la classe « biogaz ». Ces résultats suggèrent que la participation de la source « biogaz » à l'odeur ressentie aux sites récepteurs peut être considérée comme négligeable, voire nulle pour l'ensemble des échantillons collectés au site récepteur en juin 2011.

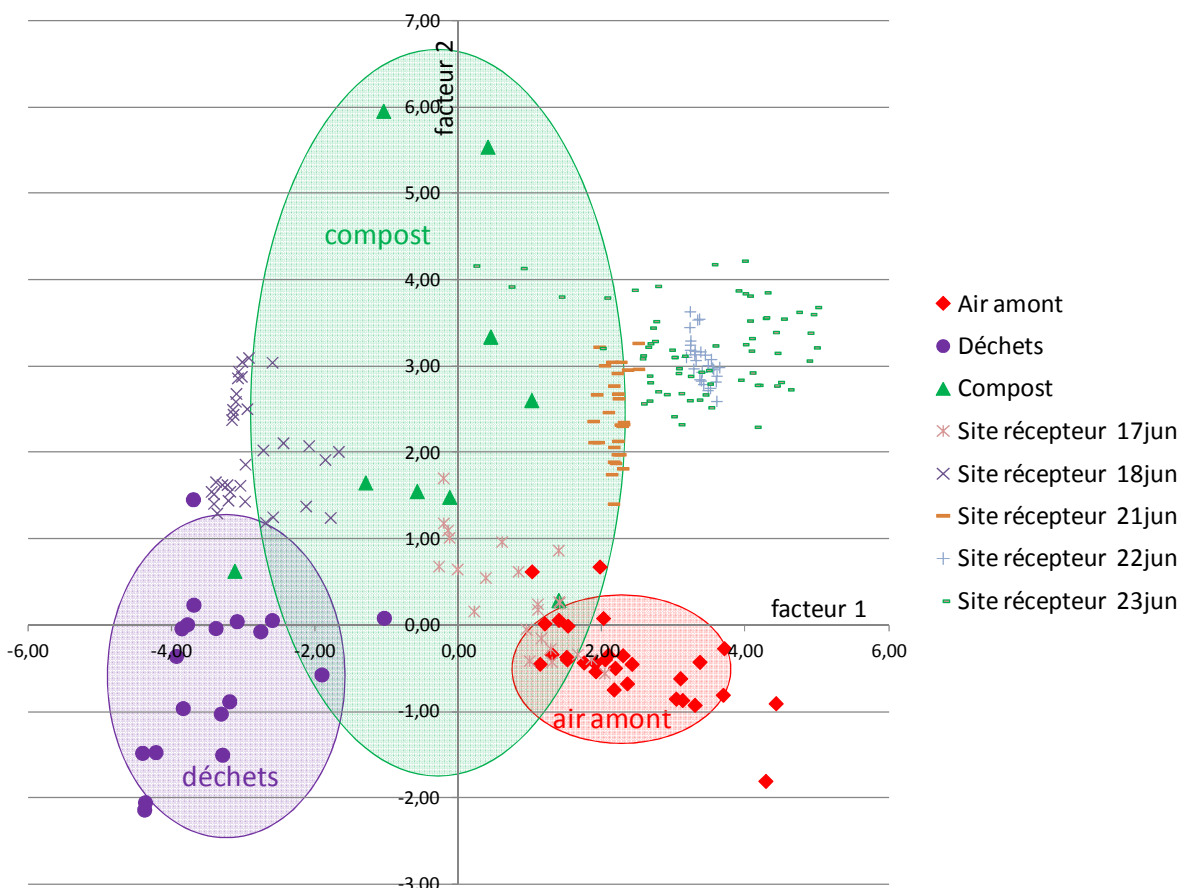


Fig.IV.7: données « sites récepteurs » sur la LDA à 2 dimensions pour la classification « compost-déchets-air amont » ; les ellipses représentent des écarts de $\pm 2\sigma$ autour des centres de gravité des classes

La seconde LDA (figure IV.7) met en évidence que l'échantillon du 17 juin est situé entre les groupes « air amont » et « compost », et que l'échantillon du 18 juin est situé entre les groupes « compost » et « déchets ». Ceci pourrait signifier que l'échantillon du 17 juin est composé à la fois d'air amont et de compost, et que celui du 18 juin est composé d'un mélange de déchets et de compost en proportions comparables. L'échantillon du 21 juin est inclus dans l'intervalle $\pm 2\sigma$ du centre de la source « compost », et est donc identifié comme tel. On remarque que les échantillons des 22 et 23 juin sont assez proches de celui du 21 juin, mais leurs signatures ne ressemblent à aucune des sources définies dans le modèle. Ils ne sont pas situés près du nuage de points des observations d'air amont comme l'on pouvait s'y attendre au vu des faibles concentrations, mais pas non plus à proximité d'une des sources odorantes. Une explication possible est que le modèle LDA développé en 2010 ne soit plus applicable en 2011, ce qui confirmerait la tendance dégagée par l'évaluation du nez électronique effectuée précédemment (paragraphe IV.2.1- Evaluation du nez électronique en laboratoire comme outil de détermination de contributions de sources odorantes) : le nez est capable de quantifier simultanément plusieurs sources dans un mélange à condition que

celles-ci soient bien définies et constantes. La potentielle variabilité temporelle des sources risque donc d'être un problème majeur. Afin de vérifier cette variabilité, il est nécessaire de revalider le modèle en le testant avec des échantillons prélevés aux sources en 2011. Cette précaution n'ayant pas été prise en juin, elle ne pourra être appliquée qu'à partir de la campagne de septembre 2011.

IV.2.2.2- 2^{ème} campagne de mesure sur sites récepteurs : septembre 2011

En plus des 5 mesures sur site récepteur, un échantillon de chaque source est prélevé (air amont, compost, déchets, et biogaz) le 13 septembre. Leurs coordonnées dans l'espace canonique de la première LDA (« biogaz / autres sources ») sont calculées et reportées en *figure IV.8*, celles de la seconde LDA (« compost / déchets / air amont ») sont calculées et reportées en *figure IV.9*.

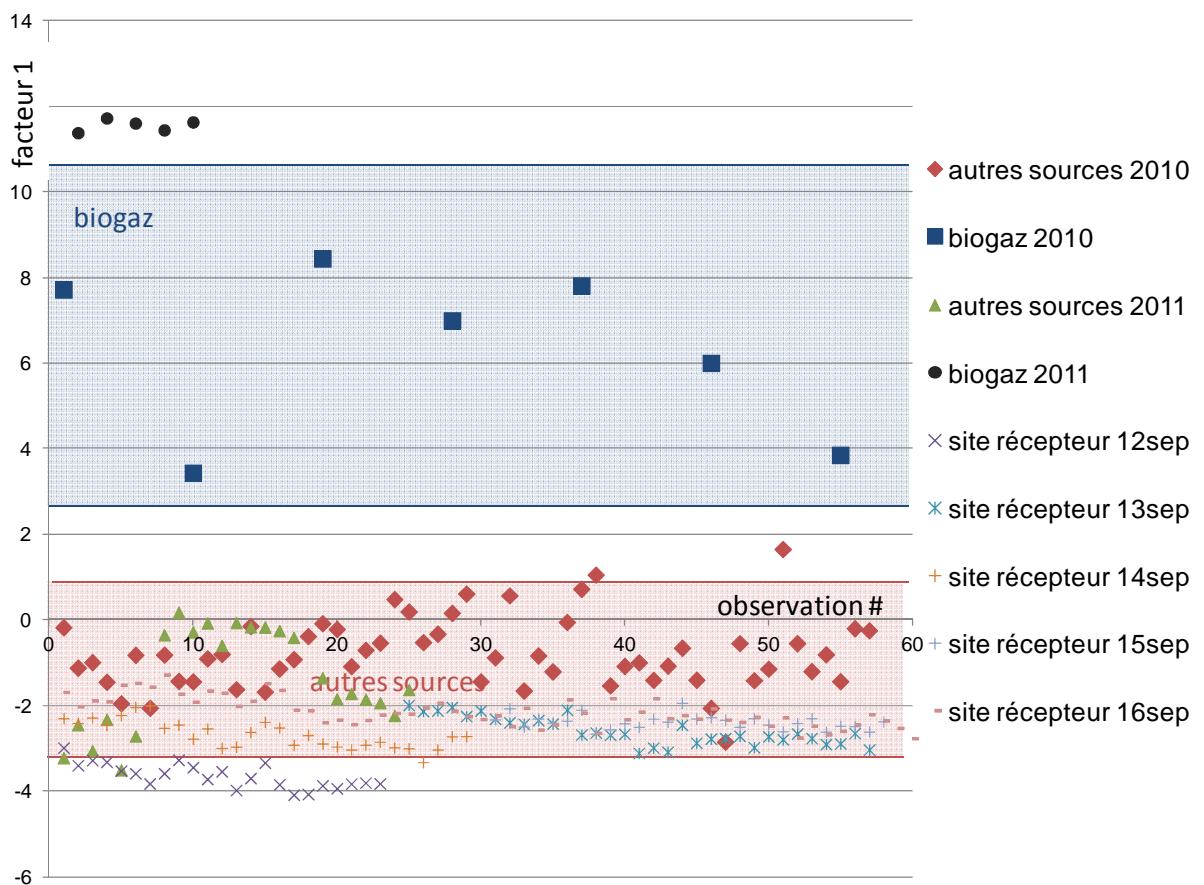


Fig.IV.8 : données sources de 2011 et données « sites récepteurs » sur la LDA à 1 dimension pour la classification « biogaz – autres sources »

Bien que l'échantillon de biogaz prélevé en septembre 2011 ne soit pas compris dans l'intervalle $\pm 2\sigma$ autour du centre de gravité de la classe « biogaz », cet écart est faible et la

séparation entre la source biogaz et les autres sources est toujours très nette. Cet écart peut être dû soit à une dérive temporelle de la réponse des capteurs, soit à une évolution de la nature même de la source. Cependant, les placements corrects des autres sources confirment la validité de cette première LDA du modèle global de 2010. Il est donc possible d'y classer aussi, a posteriori, de nouvelles observations collectées aux sites récepteurs (figure IV.8). Le positionnement des observations « sites récepteurs » dans la classe « autres sources », à l'exception de la mesure du 12 septembre, très légèrement en dehors, mais néanmoins beaucoup plus proche de la classe « autres sources » que de la classe « biogaz » suggère que la source « biogaz » est toujours très minoritaire dans l'odeur ressentie aux sites récepteurs lors du mois de septembre. L'intégralité des observations collectées sur le site récepteur en septembre 2011 sont donc introduites dans la 2nde LDA (figure IV.9).

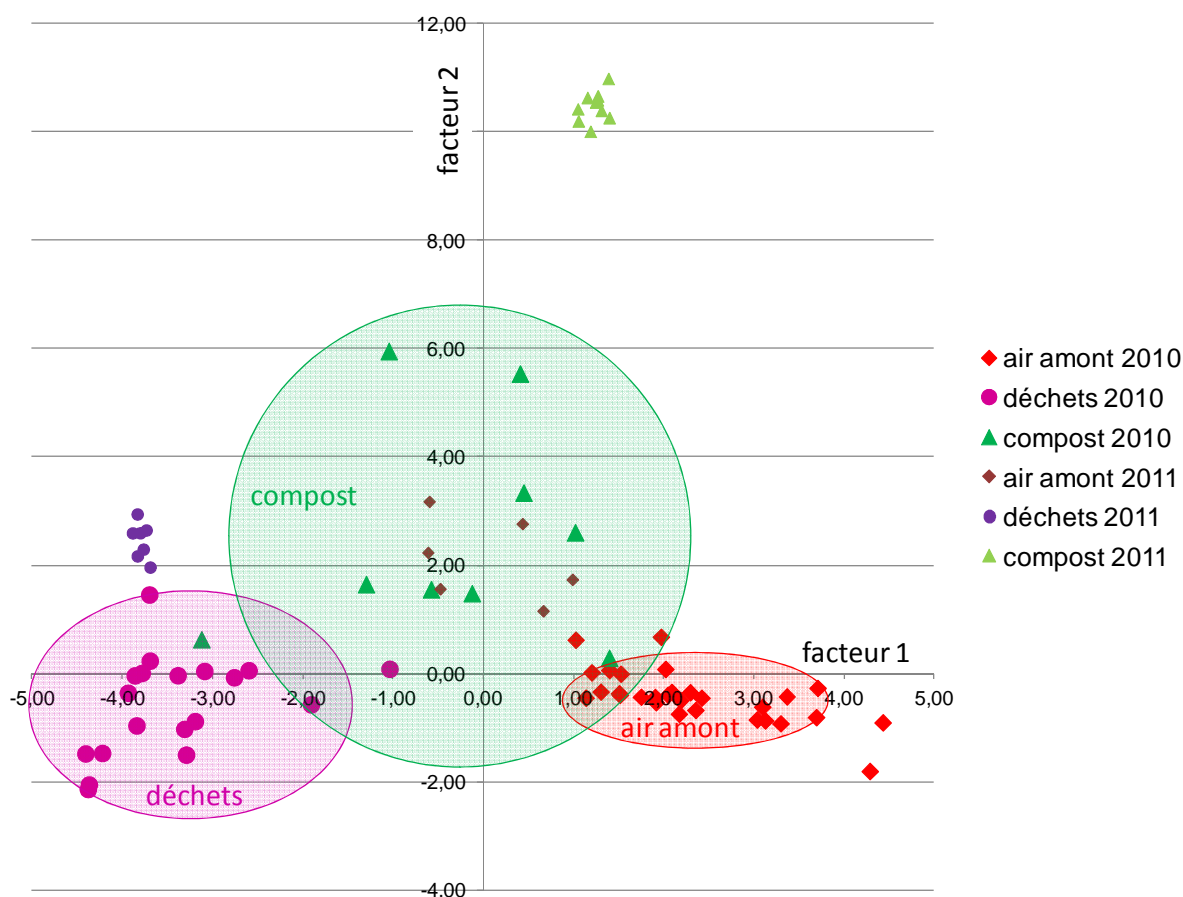


Fig.IV.9 : données sources de 2011 sur la LDA à 2 dimensions pour la classification « compost-déchets-air amont »

Concernant la 2nde étape de classification, on s'aperçoit que les échantillons aussi bien de déchets, de compost, que d'air amont collectés et mesurés en 2011 ne se placent pas dans les intervalles de $\pm 2\sigma$ autour des centres de gravité des classes définies en 2010. Ceci

met en évidence de façon beaucoup plus flagrante le manque de fiabilité du modèle sur le long terme. Comme mentionné dans le paragraphe précédent, ce manque de fiabilité est dû soit à un changement de composition des sources soit à une dérive des capteurs. Dans la première hypothèse, il semble difficile de résoudre ce problème sans effectuer un nouvel apprentissage (c.à.d. un nouveau modèle de classification), car les nouveaux échantillons de sources connues se comportent comme une source non renseignée dans le modèle. Dans la seconde hypothèse en revanche, il est possible d'appliquer un facteur multiplicatif sur chacun des capteurs afin de corriger cette dérive. On remarque sur la *figure IV.9* que les 3 échantillons classés a posteriori subissent approximativement le même décalage par rapport aux groupes initiaux. Afin de superposer les nuages de points des données sources 2011 à ceux des données sources du modèle réalisé en 2010, un étalon d'éthanol à concentration précise est mesuré à intervalles réguliers par le nez électronique. Le ratio des réponses brutes des capteurs à cet échantillon d'éthanol mesuré en mai 2010 et en septembre 2011 permet de corriger la dérive des ces capteurs entre ces deux dates: les facteurs correctifs décrits dans le *tableau IV.3* correspondent à la dérive des capteurs entre mai 2010 (date de création du modèle LDA) et septembre 2011 (date d'utilisation du modèle LDA).

TGS_2610	TGS_822	TGS_2620	TGS_842	TGS_2180	TGS_880
1,22	1,45	1,11	1,17	0,87	1,29

Tableau IV.3 : facteurs correctifs appliqués aux données brutes du réseau de capteurs

Les données collectées aux sources en septembre 2011 sont alors multipliées par ces valeurs avant normalisation et intégration dans le modèle LDA (*figure IV.10a*). Puis la même démarche est effectuée pour les données collectées aux sites récepteurs en septembre 2011 (*figure IV.10b*).

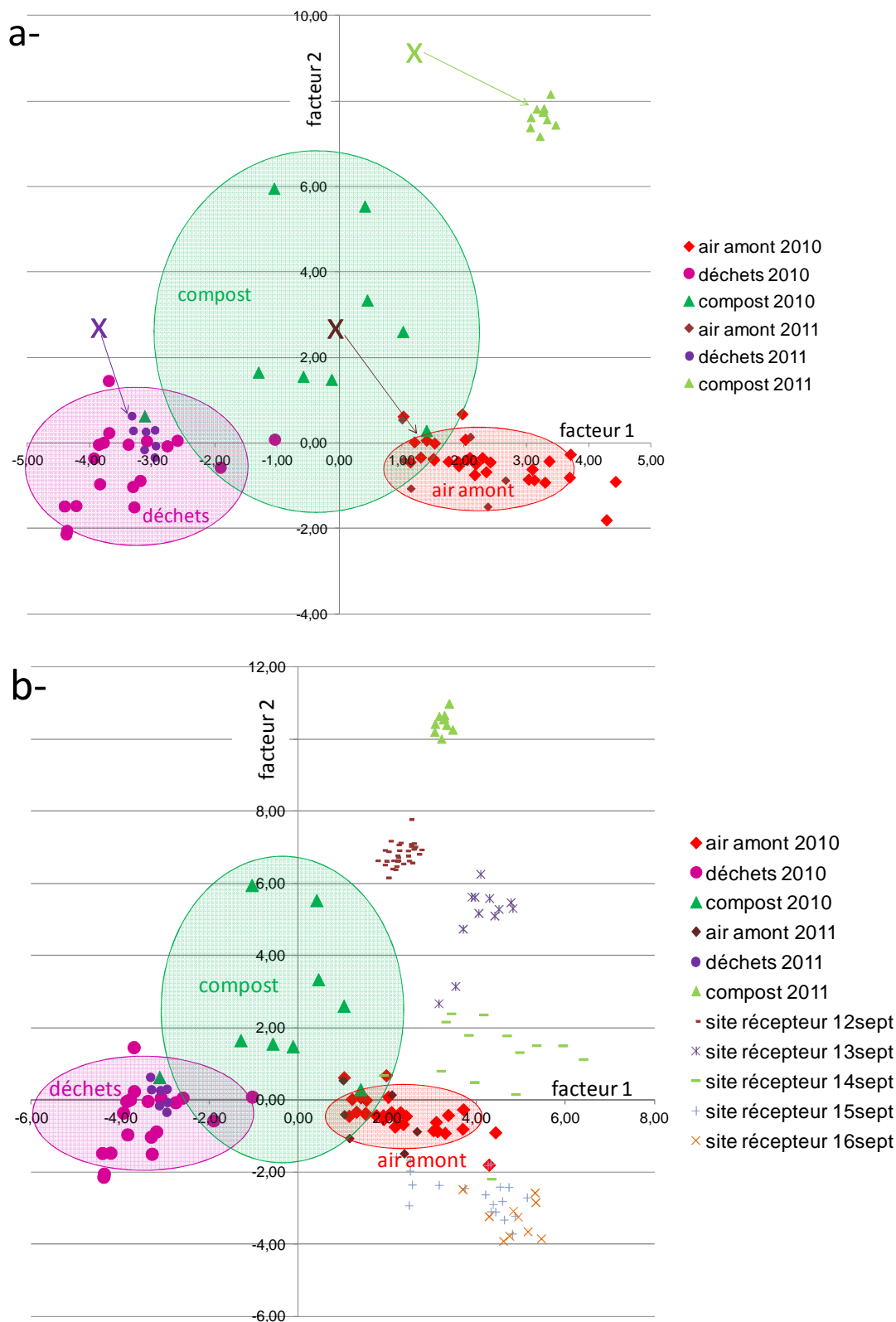


Fig.IV.10a : données sites récepteurs corrigés de la dérive sur la LDA à 2 dimensions pour la classification « compost-déchets-air amont » ; les croix représentent les positions des échantillons sans correction de la dérive ; fig.IV.10b : données sites récepteurs appliqués sur le même graphe

On remarque tout d'abord que si les sources « déchets 2011 » et « air amont 2011 » sont alors bien repositionnées par rapport aux classes établies en 2010, il n'en est pas de même pour la source « compost 2011 », toujours fortement excentrée par rapport aux coordonnées des échantillons de « compost 2010 ». Ceci laisse supposer que :

- soit la correction de la dérive des capteurs a un impact partiel ou approximatif sur la qualité de la classification, du fait que la dérive des signaux des capteurs n'est pas identique pour l'éthanol et pour les COV mesurés ;

- soit les sources (et en particulier la source « compost ») sont différentes entre mai 2010 et septembre 2011, du fait d'une grande variabilité saisonnière.

Dans les 2 cas, le modèle développé en mai 2010 n'est pas adapté à l'analyse des échantillons de septembre 2011. Concernant les observations « sites récepteurs », les échantillons des 12 et 13 septembre sont situés entre les échantillons « compost 2011 » et la classe « compost 2010 ». On peut raisonnablement supposer que le compost est ainsi la source majoritaire sur site récepteur à ces dates. Les données des 14, 15, et 16 septembre sont décalées par rapport aux données sources ; leur positionnement est plus proche de la classe « air amont » que des autres classes, mais la source majoritaire reste malgré tout impossible à déterminer avec certitude. Ces résultats s'avèrent peu satisfaisant du fait des concentrations d'odeurs déterminées par PLS au début de ce chapitre : les échantillons des 13, 14, et 15 septembre devraient, au vu leurs faibles concentrations d'odeurs, se situer près des échantillons d'air amont, ce qui n'est pas le cas.

NB : Puisque les facteurs de corrections de dérive ont été appliqués aux conductances brutes des échantillons prélevés aux sources en septembre 2011 pour la 2^{nde} LDA, il est nécessaire de s'assurer que l'application de ces facteurs correctifs aux conductances brutes ne perturbe pas la classification de la 1^{ère} LDA (*figure IV.11*).

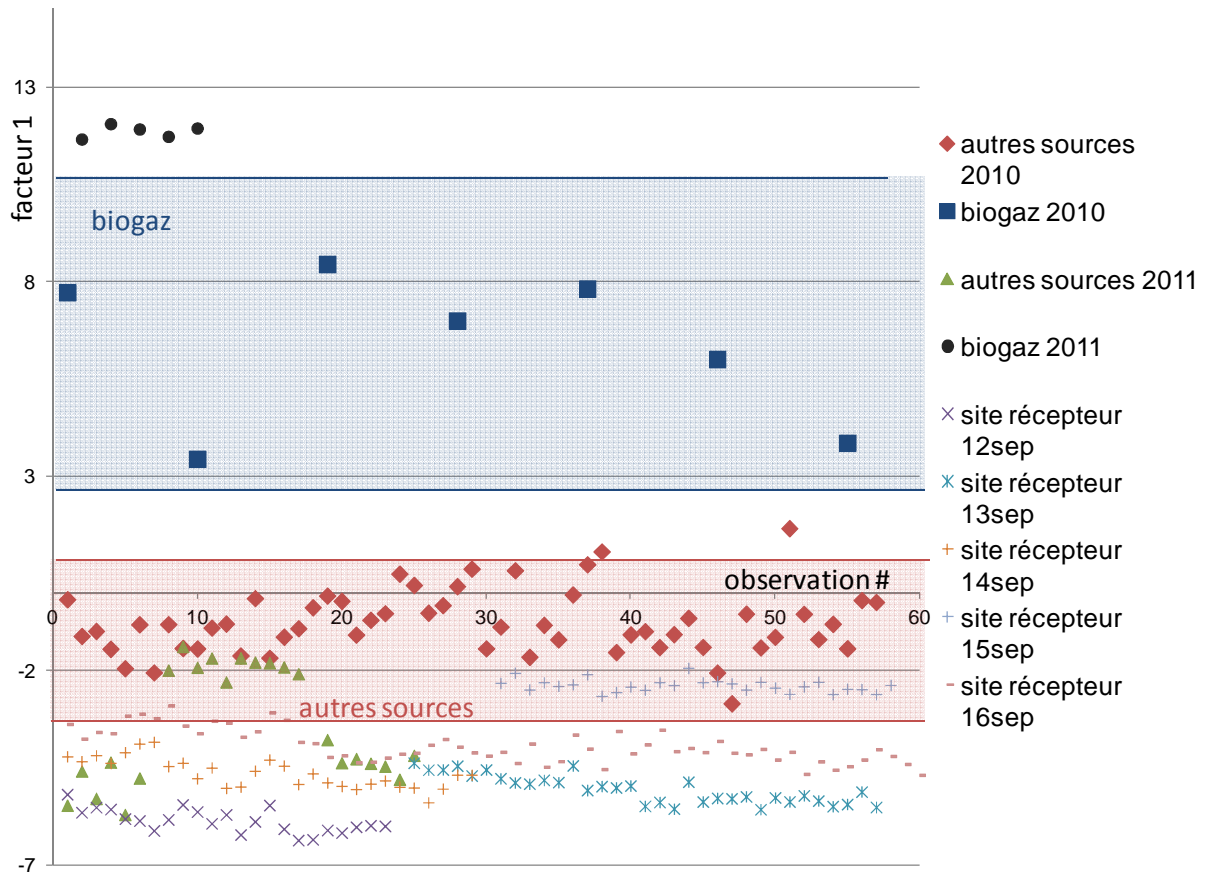


Fig.IV.11 : données sources de 2011 sur la LDA à 1 dimension pour la classification « biogaz – autres sources » avec correction de la dérive

On remarque que contrairement à ce qu'il se passe pour la 2nde LDA, les facteurs correctifs ont un impact limité sur la classification de la 1^{ère} LDA. On peut néanmoins apercevoir un décalage des données « autres sources 2011 » ainsi que des données « site récepteur » en dehors de la classe « autres sources 2010 », ce qui tend à confirmer la correction approximative ou incomplète de la dérive par les étalons d'éthanol gazeux.

Pour exploiter les données recueillies lors de la campagne de janvier 2012, il s'avère donc impératif d'utiliser une autre approche ; à l'instar de l'approche adoptée pour estimer les proportions de sources dans les mélanges réalisés en laboratoire (*paragraphe IV.2.1-Evaluation du nez électronique en laboratoire comme outil de détermination de contributions de sources odorantes*), on décide d'établir un modèle quotidiennement, afin d'améliorer la précision de l'estimation de contributions de sources au site récepteur.

IV.2.2.2.3- 3^{ème} campagne de mesure sur sites récepteurs : janvier 2012

En janvier 2012, en plus des 4 prélèvements en sites récepteurs, un échantillon de compost, de déchets, et d'air amont par jour a été collecté afin de pouvoir comparer les données « sites récepteurs » aux données sources recueillies le jour même, afin de s'affranchir de la variabilité des sources. Aucun échantillon de biogaz n'a été collecté du fait que le modèle LDA développé en 2010 est toujours valide pour la séparation entre le biogaz et les autres sources, et ce modèle est donc toujours utilisé pour cette 3^{ème} campagne de mesures. Les résultats de la quantification en biogaz aux sites récepteurs sont présentés en figure IV.12.

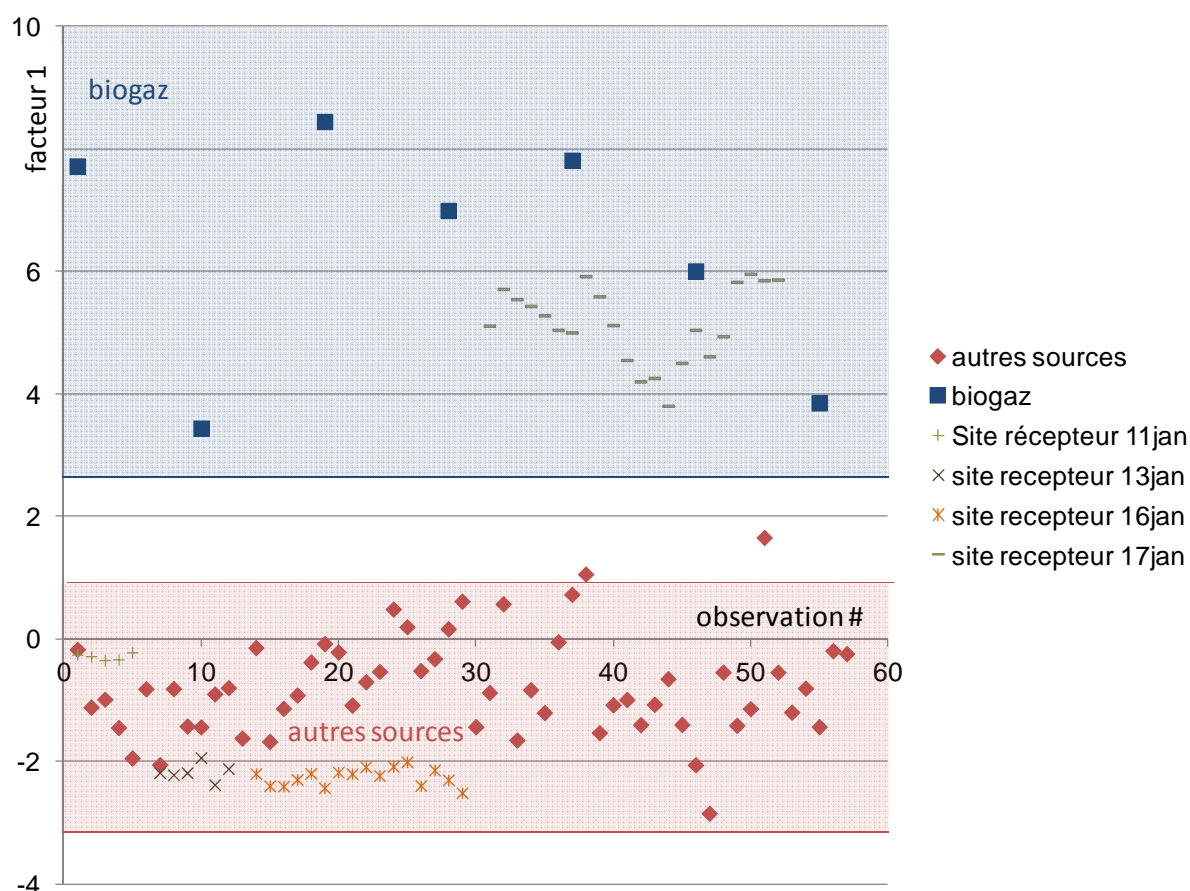


Fig.IV.12 : données « sites récepteurs » sur la LDA à 1 dimension pour la classification « biogaz – autres sources »

D'après la figure IV.12, parmi les 4 mesures sur site récepteur, seule celle du 17 janvier contient une majorité de biogaz ; les 3 autres n'en contiennent pas. Ces 3 mesures sont alors placées sur le modèle suivant, discriminant les sources « air amont », « compost » et « déchets » (figure IV.13). L'échantillon du 17 janvier, bien qu'ayant été identifié comme

biogaz par la 1^{ère} LDA, est lui-aussi classé par le 2^{nde} LDA, afin d'étudier la possibilité d'identifier une source secondaire.

La *figure IV.13* présente les résultats des modèles PCA journaliers établis à partir des données collectées simultanément aux sources et aux sites récepteurs en janvier 2012.

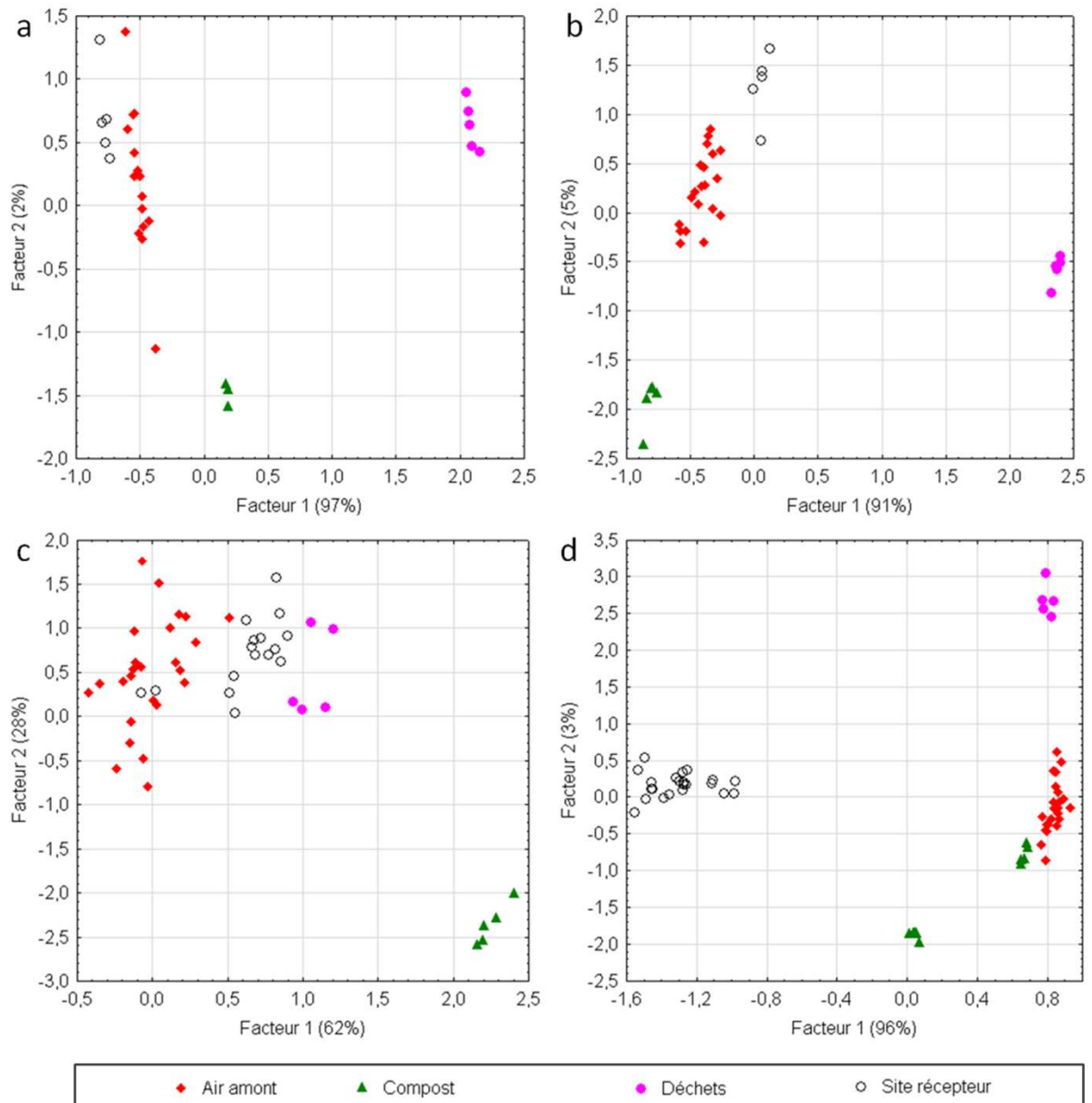


Fig.IV.13 : PCA des mesures du 11 janvier (IV.13a), du 13 janvier (IV.13b), du 16 janvier (IV.13c), et du 17 janvier (IV.13d)

On remarque sur la *figure IV.12* que pour l'ensemble des modèles, la variance des données est largement représentée selon le facteur 1 (entre 62% et 97%). Les sources sont bien regroupées en groupes distants les uns des autres, ce qui permet une estimation de la

contribution relativement précise des sources responsables de l'odeur au site récepteur. Les échantillons prélevés au site récepteur les 11 et 13 janvier présentent ainsi des signatures proches de l'air amont, et celui du 16 janvier présente une signature intermédiaire entre l'air amont et la source « déchets ». Etant équidistant de ces 2 sources, il devrait donc être composé de source « déchets » et de source « air amont » dans des proportions comparables, puisque la distance euclidienne entre les classes est une estimation relativement fiable des proportions des sources. Ces résultats corroborent les concentrations d'odeurs faibles estimées par PLS pour ces 3 échantillons. L'échantillon du 17 janvier contenant en majorité du biogaz, il n'est pas possible d'estimer les proportions de sources minoritaires présentes par cette approche, les coordonnées de l'échantillon du 17 janvier étant fortement éloigné de toutes les classes.

IV.2.2.3- Conclusions

Les résultats issus de l'analyse qualitative par PCA ou LDA et quantitative par PLS sont résumés dans le *tableau IV.4*. En ignorant les échantillons dont la source majoritaire est indéterminée (représentés par « ND » sur le *tableau IV.4*), et ceux dont la concentration d'odeur estimée est inférieure à 50 uo, il reste 5 échantillons exploitables : ceux des 17 juin, 18 juin, 21 juin, 12 septembre, et 17 janvier.

date	17 juin	18 juin	21 juin	22 juin	23 juin
odeur majoritaire selon modèle global LDA	air amont / compost	compost / déchets	compost	ND*	ND*
concentration d'odeur (en uo _E /m ³) par modèle PLS	96	364	178	31	6

date	12 sept	13 sept	14 sept	15 sept	16 sept
odeur majoritaire selon modèle global LDA corrigé de la dérive	compost	compost	ND*	ND*	ND*
concentration d'odeur (en uo _E /m ³) par modèle PLS	55	0	0	11	88

date	10 janv	11 janv	13 janv	16 janv	17 janv
odeur majoritaire selon modèle journalier PCA	-	air amont	air amont	air amont / déchets	biogaz
concentration d'odeur (en uo _E /m ³) par modèle PLS	-	0	0	20	151

*ND = Non Déterminée

Tableau IV.4 : récapitulatif des résultats nez électronique sur site récepteur

Les résultats de ces 5 mesures seront donc confrontés aux données météorologiques (annexe IV.1) ainsi qu'aux résultats d'analyses olfactométriques et physico-chimiques afin de conclure quant à la capacité du nez électronique à estimer des contributions d'odeurs sur site récepteur multi-influencé (Chapitre V : confrontation des résultats selon les 3 méthodes, conclusions, perspectives).

IV.3- CONTRIBUTIONS DES SOURCES EN MILIEU RECEPTEUR DETERMINEES PAR L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES COV

Il existe de nombreuses méthodes de reconnaissance et d'estimation de contribution de sources de pollution sur un site récepteur. Les plus répandus sont sans doute l'étude de ratios de composés et l'analyse multivariée (paragraphe 1.2.3.5- Analyse de données issues de l'analyse physico-chimique). Les modèles sources-récepteur sont aussi amplement utilisés dans le cas de pollution particulaire ou de pollution par les COV. A notre connaissance, aucune étude n'a utilisé de modèle sources-récepteur pour estimer les contributions de sources odorantes sur un site multi-influencé. Les paragraphes suivants présentent les

résultats obtenus par analyse de ratios, par analyse en composantes principales, puis par le modèle CMB.

IV.3.1- Etude de ratios de composés traceurs

Le suivi de composés traceurs de sources est la technique la plus simple et la plus intuitive pour estimer les proportions de plusieurs sources sur un site récepteur multi-influencé. Elle peut dans certains cas simples suffire à obtenir une estimation fiable des ratios de sources [Chiriac et al.,2009]; nous commencerons donc par cette technique. Nous disposons de 4 sources, dont les profils, établis par nos soins, sont composés de 57 espèces (*tableau IV.8*). Il s'agit dans la mesure du possible de sélectionner une espèce ou un groupe d'espèces majoritaires, spécifiques à une seule source odorante, et possédant une faible incertitude dans le profil de cette source. Les composés traceurs spécifiques d'une source ont été déterminés au *paragraphe III.2.4- Homogénéité et représentativité des profils de sources* : pour rappel, les traceurs de la source « compost » sont les groupes numérotés 7, 8, 9 et 10 dans l'analyse hiérarchique, les traceurs de la source « déchets » sont les groupes 1, 5 et 12, et ceux de la source « biogaz » ceux du groupe 14. Toutefois, nombre de ces composés ne sont pas traceurs d'une source exclusivement mais sont présents dans plusieurs sources à des proportions variables. Pour cette étude de ratios, nous ciblerons dans la mesure du possible les composés les plus discriminants de source, c.-à-d. ceux dont le pourcentage massique est strictement supérieur à 1% dans une source et strictement inférieur à 1% dans toutes les autres (*tableau IV.5*).

traceurs de source	n° de groupe	composé	air amont MOY	compost MOY	déchets MOY	biogaz MOY	air amont MOY ramené à 100%	compost MOY ramené à 100%	déchets MOY ramené à 100%	biogaz MOY ramené à 100%
traceurs compost	7	α-thujone	0,5%	4,7%	0,2%	0,0%	5%	22%	2%	0%
		fenchone	0,5%	3,9%	0,3%	0,0%	5%	18%	4%	0%
		cymene	0,5%	4,3%	1,4%	5,5%				
		δ-carene	0,5%	3,2%	0,3%	2,1%				
		β-pinene	0,5%	2,3%	0,5%	0,0%	5%	11%	6%	0%
	8	diméthyl styrene	2,9%	2,5%	0,6%	0,6%				
		carvacrol	1,6%	3,6%	0,1%	0,0%	17%	17%	1%	0%
		β-thujone	1,5%	1,9%	0,0%	0,0%				
	9	camphene	3,4%	2,3%	0,7%	0,0%				
		acide nonanoïque	4,5%	2,3%	0,6%	0,5%				
	10	acide decanoïque	7,3%	5,4%	0,7%	0,3%				
		cuparene	0,5%	2,3%	0,1%	0,0%	5%	11%	1%	0%
		cadaline	0,7%	3,0%	0,1%	0,0%	7%	14%	1%	0%
somme 6 terpènes			4,3%	19,8%	1,5%	0,0%	47%	93%	16%	0%
traceurs déchets	1	n-pentane	0,7%	0,2%	1,6%	0,1%	8%	1%	17%	1%
		éthylacétate	0,5%	0,1%	2,5%	0,3%	5%	1%	26%	1%
		propanol	0,5%	0,1%	1,7%	0,0%	5%	0%	18%	0%
		2butanol	0,5%	0,6%	1,4%	0,5%	5%	3%	15%	2%
	12	éthane	5,5%	0,7%	0,5%	0,1%				
		éthylène	2,2%	0,4%	0,3%	0,1%				
		acétylène	2,0%	0,2%	0,9%	0,0%				
		isobutane	0,8%	0,2%	4,8%	1,4%				
		isopentane	1,1%	0,1%	0,8%	0,8%				
		1,3-butadiène	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%				
		méthylpentane	1,6%	0,4%	0,5%	0,0%				
		heptane	0,7%	0,1%	0,7%	0,5%				
	somme 4 VVOC			2,3%	1,0%	7,2%	1,0%	24%	5%	76%
traceurs biogaz	5	limonene	1,5%	18,0%	21,8%	15,0%				
		b-myrcene	0,5%	0,8%	0,5%	0,0%				
		butylacétate	0,5%	0,1%	1,4%	0,0%				
	14	méthylfuran	0,5%	0,1%	0,1%	6,7%	5%	1%	1%	29%
		diméthylfuran	0,5%	0,1%	0,0%	2,7%	5%	0%	0%	12%
		butanethiol	0,5%	0,1%	0,0%	5,5%	5%	0%	0%	24%
		diméthyldisulfure	0,6%	0,1%	0,2%	2,4%	7%	0%	2%	10%
		nonane	2,3%	0,5%	1,2%	3,3%				
		butènes	0,2%	0,2%	0,2%	1,1%	2%	1%	3%	5%
		n-hexane	0,3%	0,1%	0,1%	3,9%	3%	0%	1%	17%
		éthylbenzène	0,7%	0,2%	1,0%	4,1%				
		o-xylène	1,1%	0,2%	0,6%	2,2%				
		triméthylbenzène	0,6%	0,1%	1,1%	3,1%				
		decane	0,6%	0,2%	2,2%	6,3%				
undecane	1,8%	0,2%	1,5%	2,9%						
somme 2 furanes, 2 soufrés, 2 hydrocarbures			2,7%	0,6%	0,7%	22,3%	29%	3%	8%	96%
TOTAL			9,3%	21,4%	9,4%	23,3%	100%	100%	100%	100%

Tableau IV.5 : composés traceurs de sources

Les composés présents en quantité importante dans une seule source et quasiment absents des autres sont les suivants :

- dans la source « compost » : 6 terpènes (β-pinène, fenchone, α-thujone, carvacrol, cuparène, cadaline) ;
- dans la source « déchets » : propanol, butanol, acétate d'éthyle, pentane ;
- dans la source « biogaz » : butènes, hexane, les furanes (méthylfuran et diméthylfuran) et les composés soufrés (butanethiol et diméthylsulfure).

Pour une meilleure lecture, on nommera dans la suite du paragraphe les composés traceurs de la façon suivante : les 6 terpènes traceurs de la source « compost » seront nommés « terpènes ». Les traceurs de la source « déchets » étant tous très volatils, ils

seront nommés « VVOC » (pour « Very Volatile Organic Compounds »). Enfin les traceurs de la source « biogaz » seront nommés « furanes, soufrés, hydrocarbures » (*tableau IV.5*).

Le calcul des ratios de chaque groupe de composés traceurs figure dans l'équation IV.5 :

$$\%terpènes = \frac{\sum C_{terpènes}}{\sum C_{terpènes} + \sum C_{VVOC} + \sum C_{furanes, soufrés, hydrocarbures}} \times 100 \quad Eq.IV.5$$

Ainsi, le pourcentage de « terpènes » est supérieur à 90% dans la source « compost » et inférieur à 20% dans les sources « biogaz » et « déchets ». De même pour le pourcentage de « VVOC », qui, si supérieur à 75% désigne la source « déchets », et si inférieur à 5% désigne la source « compost » ou « biogaz ». Enfin, le pourcentage de « furanes, soufrés, hydrocarbures » signale la présence de biogaz s'il est supérieur à 90% et de l'une des autres sources à l'exception de l'air amont s'il est inférieur à 10%. En effet, dans l'air amont, les proportions de chaque source sont du même ordre de grandeur. Ces valeurs sont récapitulées dans le *tableau IV.6*.

	air amont	compost	déchets	biogaz
% terpènes	47% ± 15%	93%	16%	0%
% VVOC	24% ± 8%	5%	76%	4%
% furanes, soufrés, hydrocarbures	29% ± 12%	3%	8%	96%
TOTAL	100%	100%	100%	100%

Tableau IV.6 : signature de sources odorantes en fonction des ratios des composés traceurs

Ainsi, lorsque le pourcentage de « terpènes », de « VVOC » ou de « furanes, soufrés, hydrocarbures » dans un échantillon n'est pas inclus dans une fourchette de ± 1 écart-type autour de la proportion moyenne de terpènes dans l'air amont, on considère que cet échantillon n'est pas exclusivement composé d'air amont, et que d'autres sources sont présentes.

En appliquant cette méthodologie aux données collectées aux sites récepteurs, on obtient le *tableau IV.7*.

date	% terpènes	% VVOC	% furanes, soufrés, hydrocarbures	source identifiée comme majoritaire	concentration mesurée au site récepteur ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
17-juin	52%	31%	17%	ND*	57
18-juin	57%	23%	20%	ND*	32
21-juin	41%	41%	18%	déchets	44
22-juin	48%	22%	31%	ND*	54
23-juin	41%	43%	16%	déchets	34
12-sept	69%	20%	11%	compost	104
13-sept	32%	40%	28%	déchets	90
14-sept	24%	60%	16%	déchets	71
15-sept	86%	11%	3%	compost	111
16-sept	32%	58%	9%	déchets	96
10-janv	11%	72%	16%	déchets	279
11-janv	12%	72%	17%	déchets	64
13-janv	7%	49%	44%	déchets/biogaz	106
16-janv	34%	31%	35%	ND*	27
17-janv	37%	32%	32%	ND*	48

*ND = Non Déterminée

Tableau IV.7 : sources majoritaires aux sites récepteurs en fonction des ratios de composés traceurs

Il apparaît que 8 des 15 échantillons présentent des caractéristiques de source « déchets », 2 échantillons semblent contenir une majorité de compost, et un seul une majorité de biogaz. Pour les 5 échantillons restants, dans lesquels aucun ratio n'est nettement supérieur aux autres, on ne peut pas conclure, car cette valeur « moyenne » peut être due soit au fait que les trois sources sont présentes en quantités semblables soit au fait qu'aucune d'elle n'est présente, et donc qu'il s'agit presque exclusivement d'air amont. Il est alors nécessaire de se reporter à la teneur totale en COV détectée au site récepteur pour conclure. On remarque ainsi que les 5 observations dont la source majoritaire n'a pas pu être identifiée présentent tous des concentrations totales en COV inférieures à $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, c.-à-d. non significativement supérieures aux échantillons d'air inodore prélevés en amont de vent du site. Ces échantillons, bien que légèrement odorants, contiennent des quantités de COV trop faibles pour permettre de tirer une conclusion définitive quant à l'origine de l'odeur.

En résumé, cette première approche d'analyse de données s'est révélée rapide et simple pour l'analyse qualitative, c.-à-d. l'identification de la source majoritaire dans l'échantillon odorant. Néanmoins, pour une analyse quantitative plus poussée (dans le but de déterminer des contributions de plusieurs sources), il est nécessaire d'utiliser des outils statistiques plus complexes, tels que la PCA ou le CMB.

NB : Lors de la confrontation des résultats obtenus par ces 3 approches, au vu des faibles concentrations en COV mesurées des échantillons dont la source majoritaire est non déterminée (ND), on raisonnablement considérer que la source majoritaire identifiée par l'étude de ratios dans ces derniers est la source « air amont ».

IV.3.2- Analyse en Composantes Principales

A l'instar des données issues du réseau de capteurs de gaz, les données issues de l'analyse physico-chimique peuvent être interprétées à l'aide d'analyses multivariées telles que la PCA. Les concentrations des 57 espèces composant les profils de sources forment 57 variables, et les 34 mesures effectuées aux sources forment 34 observations (*figure IV.13a*). La représentation graphique en 2 dimensions de la PCA permet d'identifier aisément les sources majoritaires dans les échantillons mesurés aux sites récepteurs : en effet, la source dont la signature est la plus proche de la signature de l'échantillon site récepteur, c.-à-d. celle à proximité sur le graphe (*paragraphe IV.2.1.1- description du modèle journalier*), est identifiée comme celle étant majoritaire.

Le placement a posteriori de données collectées au site récepteur sur l'espace de la PCA est illustré en *figure IV.14b*. Les ellipses sur les *figures IV.14a et IV.14b* représentent 2 écart-types autour des centres de gravité de chaque classe. Les 2 composantes principales représentent ensemble 27% de la variance totale.

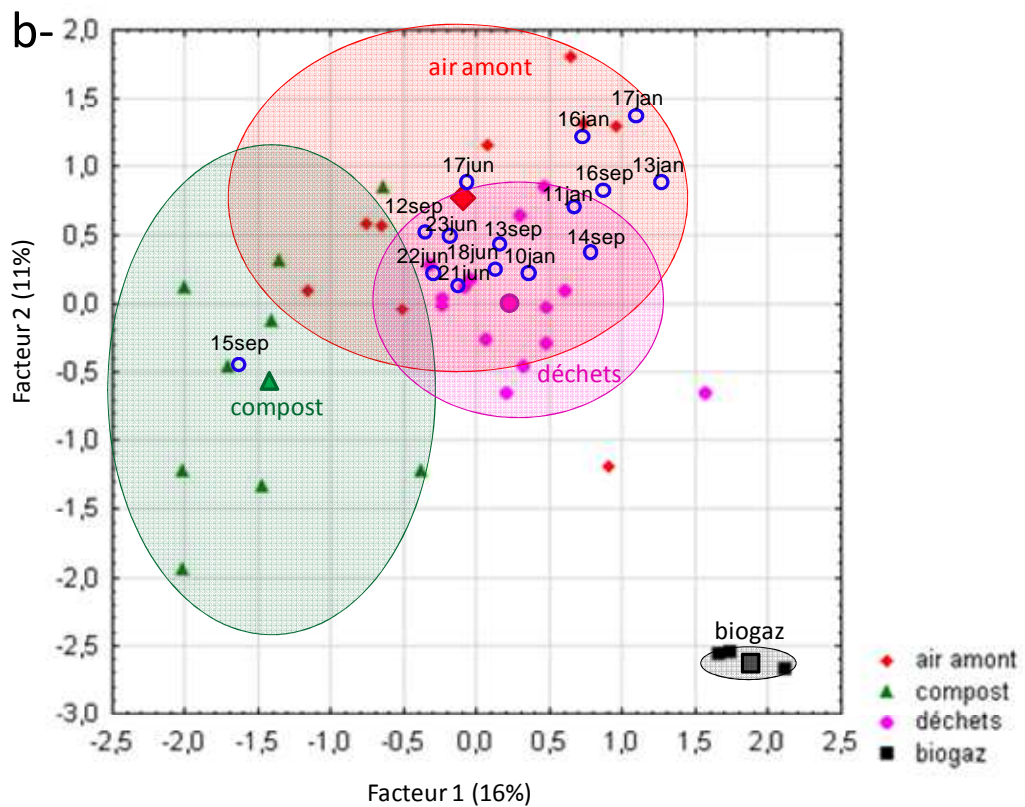
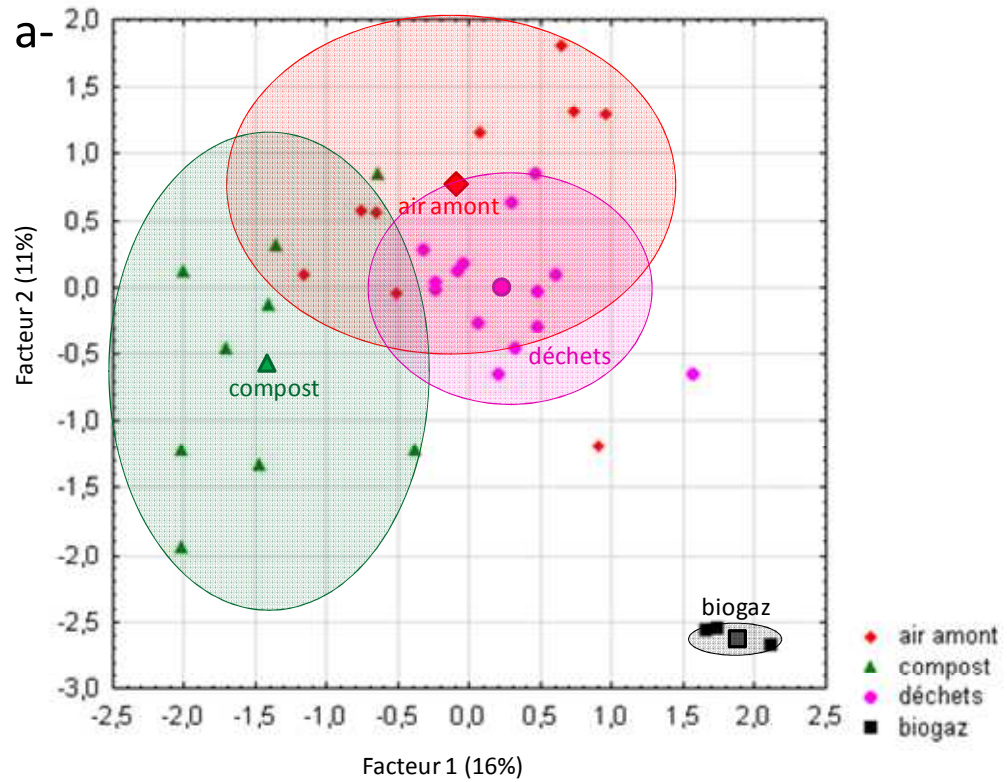


Fig.IV.14a : PCA utilisant les concentrations en 57 COV comme 57 variables ;
 fig.IV.14b : observations « sites récepteurs » reportés sur le même graphe

On remarque que les classes « air amont », « compost », et « déchets » se recoupent et que la classe « biogaz » se distingue nettement des 3 autres. Lors de l'ajout des données « sites récepteurs », on s'aperçoit que ces dernières sont toutes situées à l'intersection entre les groupes d'observations « déchets » et « air amont », à l'exception de l'observation du 15 septembre, qui est située au sein du groupe « compost ». Aucune d'entre elle ne se situe à proximité de la source « biogaz ».

Compte tenu de la faible variance expliquée par les deux composantes principales (27%), les 3 composantes suivantes sont explorées, mais leur étude amène au même constat : la discrimination entre les classes « air amont », « compost », et « déchets » est faible, les données de biogaz sont isolées du reste des observations, et aucun échantillon « site récepteur » ne se place à proximité de la classe « biogaz ».

Compte tenu de ces premiers résultats, et afin d'obtenir une séparation en classes plus nettes, une seconde PCA est réalisée sans prendre en compte les observations de biogaz (*figure IV.15*). Les mêmes espèces sont utilisées comme variables, et les mêmes échantillons comme observations, à l'exception des 3 observations de biogaz (*figure IV.15a*). Le placement a posteriori de données collectées au site récepteur sur l'espace de la PCA est illustré en *figure IV.15b*. Les ellipses sur les *figures IV.15a et IV.15b* représentent 2 écart-types autour des centres de gravité de chaque classe.

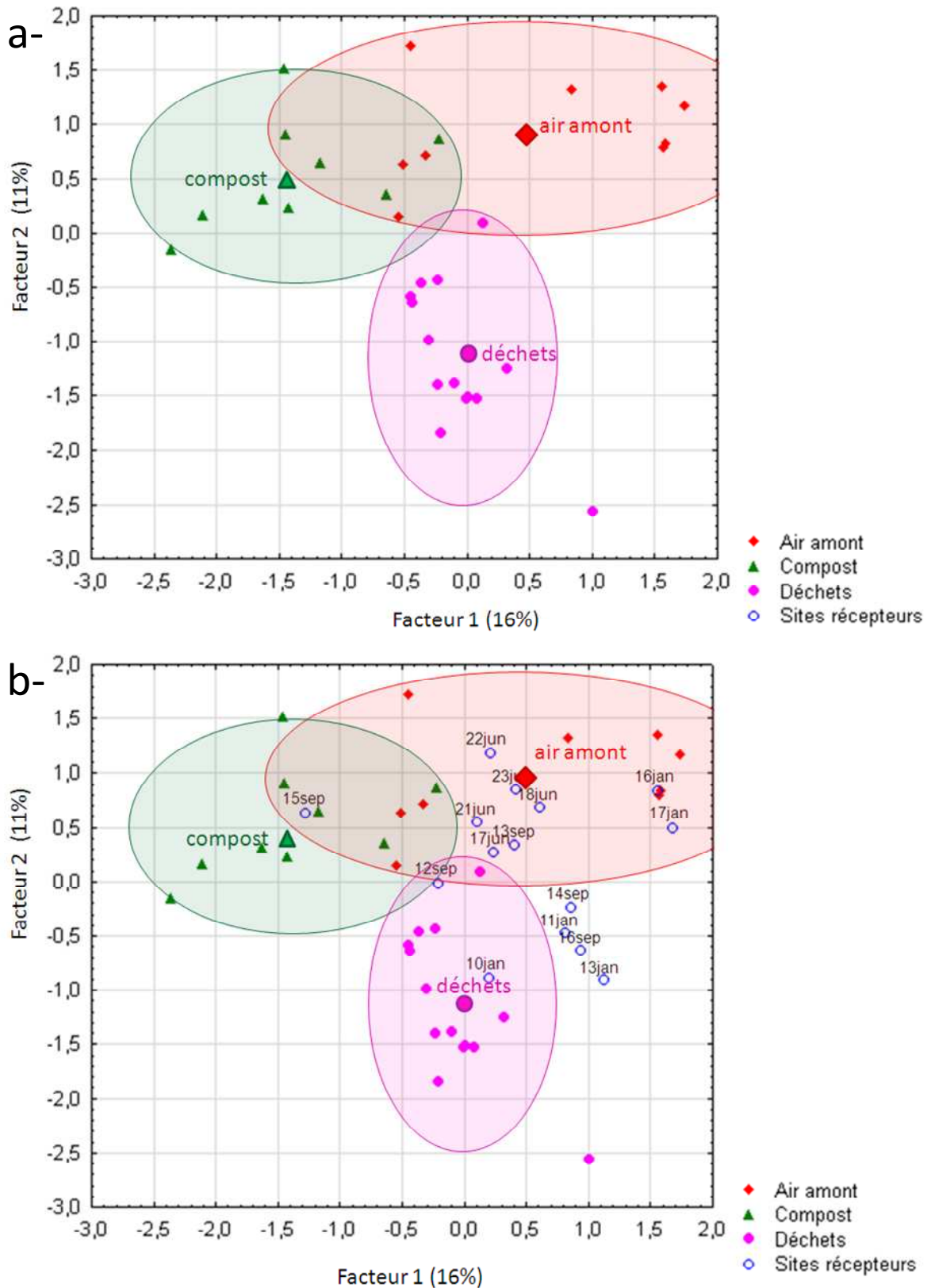


Fig.IV.15a : PCA avec les concentrations en 57 COV comme 57 variables, sans prendre en compte la source « biogaz » ; fig.IV.15b : observations « sites récepteurs » reportés sur le même graphe

La seconde PCA conduit à des classes légèrement mieux séparées (*figure IV.14a*). La variance expliquée par les 2 composantes principales reste faible (27%), donc il peut là encore y avoir un biais induit par la perte d'information importante lors de la réduction du nombre de dimensions. Là encore, les 3 composantes suivantes sont explorées, mais ces dernières n'apportent pas d'informations intéressantes supplémentaires par rapport aux 2 premières.

On peut néanmoins retenir plusieurs informations de la *figure IV.14b*: les 5 échantillons de la campagne de juin sont assimilés à des échantillons d'air amont. Ceci concorde avec les très faibles teneurs totales en COV détectées lors de cette campagne (*annexe IV-x - concentrations en 57 COV aux sites récepteurs*). Il en est de même pour les échantillons « 13 septembre », « 22 juin » et « 23 juin ». L'échantillon « 15 septembre », prélevé lors d'un retournement d'andains de compost, montre une signature typique de compost pur. L'échantillon « 12 septembre » est à l'intersection des trois classes, donc devrait contenir approximativement la même quantité de COV issus des sources « déchets » et « compost ». Quant aux échantillons « site récepteur » restants (« 18 janvier », « 21 janvier », « 14 septembre », et « 16 septembre »), ils ne sont pas situés dans un intervalle de 2 écart-types des centres de gravités des nuages de points, donc sont statistiquement différents des sources pures. Etant positionnés entre les classes « air amont » et « déchets », il peut éventuellement s'agir de source « déchets » dilués dans de l'air amont.

On remarque que l'on peut par des outils d'analyse relativement basiques, tels que l'étude des ratios ou la PCA, obtenir des informations qualitatives et semi-quantitatives intéressantes sur les mesures d'odeurs sur site récepteur. En revanche, il est beaucoup plus délicat de quantifier précisément la répartition des sources dans un échantillon prélevé sur un site récepteur. L'utilisation du modèle CMB va ainsi permettre de procéder à une analyse plus approfondie des teneurs mesurées aux sites récepteurs.

IV.3.3- Analyse CMB

IV.3.3.1- Applicabilité du modèle CMB aux données issues de l'analyse physico-chimique

Le modèle CMB est utilisable à condition de respecter les 5 conditions suivantes :

1- Les sources ne sont pas modifiées entre les sites émetteurs et récepteurs : la réactivité des composés et les dépôts humides sont négligeables pour les espèces sélectionnées. Dans le cadre de notre étude, cette condition est respectée, car :

- même les COV les plus réactifs, comme l'isoprène, ont une durée de vie dans l'atmosphère d'environ 1h, ce qui est très supérieur au temps nécessaire pour parcourir la distance entre sites émetteur et récepteur, même par vents faibles (~1m/s).

- Les concentrations des COV émis sont suffisamment faibles (inférieures à la ppm) pour que les réactions entre eux soient négligeables sur cette même période de temps.

- Seuls les dépôts humides peuvent poser problème dans le cas de COV polaires, donc hydrosolubles, comme les acides carboxyliques et les alcools. Pour cette raison, il est préférable de ne pas réaliser de prélèvements lorsque le taux d'humidité relatif est très important (par temps de pluie ou de brouillard par exemple).

2- Toutes les sources ayant une contribution potentielle au site récepteur ont été identifiées et caractérisées. Dans notre cas, le site est situé en zone rurale ; les sources susceptibles d'interférer sont faibles mais néanmoins présentes : une autoroute et une station service, toutes deux sources d'hydrocarbures, et une forêt, source de terpènes peuvent fausser les profils de source. Afin d'éviter cela, l'air en amont de vent du site est systématiquement prélevé, et toutes les sources de COV proches ou lointaines en amont du site forment un profil « air amont ».

3- Le nombre de sources est strictement inférieur au nombre d'espèces. Nous sommes ici en présence de 57 espèces et de 5 sources, le problème ne se pose donc pas.

4- Les compositions des sources sont linéairement indépendantes. Nous avons rencontré ici un problème : après vérification, il est apparu que 2 sources avaient des profils similaires et étaient difficilement différenciables : les sources « déchets » et « séchage ». Elles ont donc été « fusionnées » en une seule source composite. Toutefois, des tests seront effectués avec le modèle CMB afin de vérifier cette co-linéarité de sources.

5- Les incertitudes sont aléatoires et non corrélées. Dans notre cas, les incertitudes sont principalement liées à la variabilité des sources (pour l'établissement des profils de source) et à l'incertitude de mesure (pour les analyses sur site récepteur).

Le modèle CMB peut tolérer des déviations légères parmi certains de ces cinq postulats, mais plus on s'éloigne des conditions idéales, plus la modélisation sera dégradée.

IV.3.3.2- Détermination des données d'entrée pour le logiciel CMB v8.0

IV.3.3.2.1- Détermination des profils de source

A chaque profil de source à inclure dans le modèle CMB est associée une incertitude. Cette dernière est définie comme l'écart-type de tous les échantillonnages réalisés pour caractériser cette source, et ce pour chaque espèce (*annexe IV-2 - profils de sources sur 57 COV détaillés par mois*). Les fractions massiques des composés au sein d'une source sont notées PR (pour « PRofiles »), et leurs incertitudes associées sont notées U(PR) (pour « Uncertainty ») (*tableau IV.8*).

famille	composé	air amont MOY	air amont U	compost MOY	compost U	déchets MOY	déchets U	biogaz MOY	biogaz U
acides	acide propanoïque	0,5%	0,3%	2,9%	4,6%	1,2%	2,6%	0,3%	0,6%
	acide butanoïque	0,5%	0,3%	5,0%	12,5%	0,9%	2,9%	<0,1%	<0,1%
	acide nonanoïque	4,5%	6,2%	2,3%	3,8%	0,6%	2,1%	0,5%	0,8%
	acide decanoïque	7,3%	12,3%	5,4%	5,4%	0,7%	1,2%	0,3%	0,6%
alcools	propanol	0,5%	0,3%	<0,1%	<0,1%	1,7%	2,5%	<0,1%	<0,1%
	2butanol	0,5%	0,3%	0,6%	1,1%	1,4%	1,9%	0,5%	0,5%
hydrocarbures aliphatiques	heptane	0,7%	0,4%	<0,1%	0,1%	0,7%	0,6%	0,5%	0,4%
	nonane	2,3%	2,1%	0,5%	0,4%	1,2%	1,0%	3,3%	0,8%
	decane	0,6%	0,4%	0,2%	0,2%	2,2%	1,8%	6,3%	1,2%
	undecane	1,8%	3,4%	0,2%	0,2%	1,5%	1,3%	2,9%	0,6%
	éthane	5,5%	4,0%	0,7%	0,7%	0,5%	0,8%	<0,1%	0,1%
	éthylène	2,2%	2,1%	0,4%	0,4%	0,3%	0,2%	<0,1%	0,1%
	propane	4,1%	3,4%	0,5%	0,6%	4,2%	5,1%	0,2%	0,4%
	propène	0,5%	0,6%	0,4%	0,5%	0,2%	0,3%	0,5%	0,8%
	acétylène	2,0%	2,4%	0,2%	0,2%	0,9%	2,7%	<0,1%	<0,1%
	isobutane	0,8%	0,9%	0,2%	0,3%	4,8%	5,4%	1,4%	0,7%
	n-butane	1,6%	1,7%	0,4%	0,5%	10,3%	12,7%	1,5%	0,5%
	butenes	0,2%	0,5%	0,2%	0,2%	0,2%	0,5%	1,1%	0,9%
	isobutène	0,2%	0,2%	0,3%	0,2%	0,1%	0,1%	0,2%	0,1%
	isopentane	1,1%	1,1%	0,1%	0,2%	0,8%	0,8%	0,8%	0,2%
	n-pentane	0,7%	0,8%	0,2%	0,2%	1,6%	2,9%	0,1%	0,2%
	1,3-butadiène	<0,1%	0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%
	methylpentane	1,6%	1,6%	0,4%	0,5%	0,5%	0,6%	<0,1%	0,1%
n-hexane	0,3%	0,4%	<0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	3,9%	3,5%	
hydrocarbures aromatiques	toluene	2,4%	1,3%	0,6%	0,3%	2,3%	2,7%	8,1%	1,0%
	ethylbenzene	0,7%	0,4%	0,2%	0,4%	1,0%	0,9%	4,1%	0,9%
	xylenes	8,6%	10,6%	1,7%	1,5%	3,3%	2,7%	6,0%	1,0%
	o-xylene	1,1%	1,7%	0,2%	0,2%	0,6%	0,3%	2,2%	0,4%
	methylpropylcyclohexane	0,5%	0,3%	<0,1%	<0,1%	0,3%	0,3%	<0,1%	<0,1%
	trimethylbenzene	0,6%	0,4%	<0,1%	<0,1%	1,1%	0,8%	3,1%	0,6%
	dimethyl styrene	2,9%	4,5%	2,5%	1,0%	0,6%	0,6%	0,6%	0,3%
composés carbonylés	isobutanal	1,4%	1,3%	1,5%	2,0%	0,2%	0,3%	0,1%	0,3%
	methylbutanal	0,5%	0,3%	1,5%	2,6%	0,7%	0,9%	3,6%	0,9%
	hexanal	1,7%	3,5%	1,2%	2,1%	0,7%	1,3%	0,1%	0,2%
	nonanal	6,0%	10,8%	<0,1%	<0,1%	2,9%	6,8%	<0,1%	<0,1%
	éthanal (acétaldéhyde)	7,8%	3,9%	4,2%	4,7%	3,8%	2,7%	<0,1%	<0,1%
	propanone (acétone)	7,6%	4,5%	5,5%	4,6%	8,2%	5,1%	3,9%	4,8%
	2-butanone (éthylméthylcétone)	2,1%	3,9%	2,8%	2,2%	5,2%	4,8%	3,2%	3,9%
esters	ethylacetate	0,5%	0,3%	0,1%	0,2%	2,5%	2,4%	0,3%	0,6%
	butylacetate	0,5%	0,3%	<0,1%	0,1%	1,4%	2,2%	<0,1%	<0,1%
furanes	methylfuran	0,5%	0,3%	0,1%	0,1%	<0,1%	0,1%	6,7%	3,5%
	dimethylfuran	0,5%	0,3%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	2,7%	2,4%
soufrés	butanethiol	0,5%	0,3%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	5,5%	5,3%
	dimethyldisulfure	0,6%	0,5%	<0,1%	0,1%	0,2%	0,3%	2,4%	3,5%
terpènes	a-pinene	0,6%	0,4%	5,9%	5,3%	1,7%	1,2%	5,7%	5,1%
	camphene	3,4%	5,0%	2,3%	1,7%	0,7%	2,1%	<0,1%	0,1%
	b-myrcene	0,5%	0,3%	0,8%	0,9%	0,5%	0,5%	<0,1%	<0,1%
	b-pinene	0,5%	0,3%	2,3%	3,4%	0,5%	0,5%	<0,1%	<0,1%
	d-carene	0,5%	0,3%	3,2%	5,0%	0,3%	0,4%	2,1%	0,7%
	cymene	0,5%	0,3%	4,3%	4,8%	1,4%	1,4%	5,5%	1,0%
	limonene	1,5%	1,6%	18,0%	12,5%	21,8%	13,1%	15,0%	3,1%
	fenchone	0,5%	0,3%	3,9%	2,3%	0,3%	1,1%	<0,1%	<0,1%
	a-thujone	0,5%	0,3%	4,7%	3,1%	0,2%	0,7%	<0,1%	<0,1%
	b-thujone	1,5%	2,7%	1,9%	1,4%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%
	carvacrol	1,6%	3,1%	3,6%	2,5%	0,1%	0,4%	<0,1%	<0,1%
cuparene	0,5%	0,3%	2,3%	3,3%	0,1%	0,3%	<0,1%	<0,1%	
cadaline	0,7%	0,5%	3,0%	4,4%	0,1%	0,4%	<0,1%	<0,1%	

Tableau IV.8 : profils des 4 sources et de l'air amont établis pour les 57 composés sélectionnés

On remarque d'après le *tableau IV.7* que les incertitudes associées aux pourcentages massiques sont très importantes, parfois supérieures à 100%. Ceci vient du fait que les observations ont été effectuées sur une période de plus d'un an, à différentes saisons, différentes heures de la journée... ce qui conduit naturellement à des paramètres extrêmement variables : température, taux d'humidité, etc. La saisonnalité a aussi un effet sur la nature même des déchets : végétation différente pour le compost, et habitudes de consommation différentes pour les déchets. La source « biogaz » est ainsi moins impactée par cette saisonnalité, et son incertitude relative est plus faible.

IV.3.3.2- Détermination des données « air ambiant au site récepteur »

Les données « air ambiant au site récepteur » sont exprimées dans le modèle CMB en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et non en fraction massique. Les concentrations sont notées AD (pour « Ambient Data »), et les incertitudes associées aux concentrations sont notées U(AD) (pour « Uncertainty »). Pour estimer l'incertitude, il est possible de calculer la reproductibilité des étalons pour chaque composé à l'aide des cartes de contrôle utilisées pour le suivi des performances du système analytique (*paragraphe II.2.2.4- Etalonnage et contrôle qualité*). L'écart-type relatif des étalons est compris entre 5% et 30% du coefficient de réponse de l'appareil (*annexe IV-3 - concentrations en 57 COV aux sites récepteurs*).

IV.3.3.4- Validation et tests de sensibilité du modèle

Pour valider les données de sortie du CMB, nous avons décidé de procéder en 2 étapes successives :

- vérification de la représentativité des sources et de la capacité du modèle CMB à les reconnaître ;
- test de robustesse afin de vérifier dans quelle mesure des variations des incertitudes liées aux profils de source et aux concentrations aux sites récepteurs influencent de façon significative les données de sortie du modèle CMB ;

IV.3.3.4.1- Représentativité des sources et capacité à les discriminer

L'intérêt de ce travail est de vérifier la représentativité des échantillons prélevés aux sources et d'évaluer la capacité du modèle CMB à reconnaître ces sources. En effet, dans le *paragraphe III.2.4 - Homogénéité et représentativité des profils de sources*, on a conclu que les sources « déchets » et « séchage » étaient très similaires et qu'il était particulièrement

difficile de les distinguer l'une de l'autre. Nous allons donc confirmer ce résultat en réalisant ce test.

Il s'agit ici d'effectuer un test de vérification de la représentativité et de la discrimination des échantillons prélevés aux sources. Chaque mesure de COV à la source est utilisée comme un « Ambient Data » dans le modèle CMB, c'est-à-dire comme s'il s'agissait d'un échantillon prélevé sur site récepteur. L'observation sélectionnée contient les mêmes espèces, exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et l'incertitude associée est la même que celle associée aux mesures sur sites récepteurs (*paragraphe IV.3.3.2- Détermination des données d'entrée pour le logiciel CMB v8.0*). La modélisation CMB est répétée pour toutes les observations d'air amont, de compost, de broyage de déchets, de séchage de déchets, et de biogaz. En données de sortie, on considère qu'une source contribue de façon significative à la teneur totale quand sa concentration est supérieure au double de son erreur standard associée, ce qui correspond à un facteur Tstat supérieur à 2. L'ensemble des résultats est présenté dans le *tableau IV.9*. Un « OUI » signifie que la source pure possède un facteur Tstat supérieur ou égal à 2 et que toutes les autres sources présentent un Tstat inférieur ou égal à 2. Ces 2 conditions signifient que la source pure a été identifiée comme telle ; si une ou plusieurs de ces conditions n'est pas respectée, cela signifie que la source a été identifiée soit comme une source différente, soit comme un mélange de plusieurs sources. Dans ce cas, un « NON » est affiché.

source	échantillon #								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
air amont	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
compost	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
déchets	NON	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	NON		
séchage	NON	NON	NON	NON	NON	OUI	OUI		
biogaz	OUI	OUI	OUI						

Tableau IV.9 : représentativité des sources

Il en ressort que sur les 9 échantillons de compost, un seul n'est pas perçu par le CMB comme du compost pur, mais comme un mélange de sources. Il est ainsi considéré comme non représentatif de la source compost, et n'est pas pris en compte dans le profil de source moyen. On procède de même pour l'air amont : 1 mesure sur les 9 n'est pas représentative et est écartée du profil de source « air amont ». La non-représentativité de cet échantillon d'air amont provient d'une erreur de manipulation : il s'agit du premier échantillon prélevé (en janvier 2010), qui a été collecté après les prélèvements de sources odorantes, lesquelles ont pu contaminer le matériel d'échantillonnage, et donc les échantillons suivants. Pour toutes les campagnes de prélèvements suivantes, l'échantillon le moins concentré (en l'occurrence

celui d'air amont) était collecté en premier afin d'éviter ce phénomène (appelé « effet mémoire »). Les 3 échantillons de biogaz sont identifiés correctement. Enfin, 8 échantillons de broyage de déchets et de séchage de déchets sur 14 sont perçus comme des mélanges de ces deux sources, ce qui confirme que ces sources ont des compositions physico-chimiques très similaires.

Cette confusion entre les sources « déchets » et « séchage » confirme les conclusions tirées de l'analyse multivariée de données issues de l'analyse physico-chimique ainsi que les résultats issus du nez électronique. Ces deux sources seront dorénavant rassemblées en une seule source « déchets ». Une fois ces sources rassemblées et les observations de compost et d'air amont jugées aberrantes écartées, le même travail est recommencé, et tous les échantillons prélevés aux sources utilisés comme « ambient data » conduisent à des identifications positives des sources pures.

Grâce à ce travail préliminaire, on a acquis la certitude que nos profils de sources sont homogènes au sein d'une source et que toutes les sources sélectionnées sont facilement identifiables par rapport aux autres. De plus, ce test confirme ce qui avait déjà été observé lors de l'étude des échantillons prélevés aux sources par la PCA et l'analyse de clusters au « *paragraphe III.2.4- Homogénéité et représentativité des profils de sources* », à l'exception d'un échantillon de source « déchets », qui, bien que non inclus dans un intervalle de $\pm 2\sigma$ autour du centre de gravité de la source « déchets » est ici identifié par le modèle CMB comme tel. Cet échantillon sera donc conservé. En revanche, l'échantillon de compost et celui d'air amont qui avaient été jugés non représentatifs de leurs sources par la PCA sont aussi ici jugés non-représentatifs et donc écartés.

Cette étape de validation est nécessaire, mais pas suffisante ; il faut à présent vérifier la robustesse du modèle sur des échantillons prélevés au site récepteur.

IV.3.3.4.2- Robustesse du modèle (variations de U(AD) et U(PR))

L'objectif de cette étape de validation est de vérifier que le choix des incertitudes U(PR) et U(AD) n'a pas une incidence critique sur les données de sortie du modèle CMB. Autrement dit, que notre modèle est robuste.

Les valeurs données à U(PR) et U(AD) varient selon les études et les auteurs, et sont parfois grossièrement estimées. Néanmoins, diverses valeurs sont couramment utilisées, telles que celles décrites dans le *tableau IV.10*.

Auteurs	Expression de U(AD)	Valeur de U(AD)	Expression de U(PR)	Valeur de U(PR)
Badol et al.,2008	Précision analytique du système	10%	Coefficient de variation de la source (CV)	15%
Mukund et al.,1996	Précision analytique du système	10%	Profils de sources pris dans la littérature (valeur arbitraire)	20%
Latella et al.,2005	Reproductibilité analytique (CV) + lod	CV = 10% lod = 0,05 ppb _v	Coefficient de variation de la source (CV) + lod	CV = 10% lod = 0,05 ppb _v
Fujita et al.,1995	$U = \sqrt{(2 \times lod)^2 + (CV \times c)^2}$	CV = 10% lod = 0,2 ppb _c	$U = \sqrt{(2 \times lod)^2 + (CV \times c)^2}$	CV = 20% lod = 0,2 ppb _c
Hellen et al.,2003	$U = \sqrt{(2 \times lod)^2 + (CV \times c)^2}$	CV = 15% lod = 0,1 µg/m ³	Incertitude analytique	15%

Tableau IV.10 : incertitudes définies dans quelques études bibliographiques

Dans notre cas, utiliser une valeur d'incertitude U(PR) correspondant à un écart-type est un choix discutable, car métrologiquement parlant, on considère en général qu'une incertitude inférieure à 2 écart-types n'est pas significative. Ce choix a été motivé par un nombre limité d'observations et une grande variabilité des sources. Ces deux facteurs conduisent à une valeur de 1σ relativement importante par rapport aux autres études publiées (tableaux IV.7 et IV.9). De la même façon, utiliser la reproductibilité des étalons de la carte de contrôle est une approximation acceptable pour établir l'incertitude U(AD), puisqu'on pondère les espèces en attribuant une incertitude importante aux composés les moins reproductibles sur la carte de contrôle, qui sont pour la plupart aussi ceux qui seront peu reproductibles dans les échantillons prélevés au site récepteur. La majorité des autres études publiées (tableau IV.9) procède de la même façon.

En revanche, l'incertitude analytique ne représente qu'une partie de l'incertitude totale (laquelle est composée de l'incertitude analytique et de l'incertitude liée au prélèvement). L'incertitude U(AD) telle que définie ci-dessus est donc sous-estimée. Elle met toutefois en évidence les espèces les plus reproductibles, puisque l'intérêt de définir une incertitude pour chaque espèce est de permettre au modèle CMB de converger vers les espèces contenant des incertitudes faibles ; c'est donc les incertitudes relatives des composés les uns par rapport aux autres qui sont importantes, plus que leurs valeurs absolues. Il est cependant intéressant de pratiquer des tests de robustesse du modèle en faisant varier les données de U(AD) et U(PR). On procède alors à des tests en utilisant des valeurs de U(AD) de 1σ , 2σ et 3σ , et des valeurs de U(PR) de $0,5\sigma$, 1σ et 2σ . On utilise pour ce test de robustesse des valeurs de U(AD) de 2 à 3σ du fait que la valeur de 1σ choisie est une estimation basse de l'incertitude réelle, et des valeurs de U(PR) de $0,5\sigma$ à 2σ car la valeur de 1σ retenue est une estimation haute de l'incertitude réelle.

Cette 2^{ème} phase de validation ne sera réalisée que pour une seule des trois campagnes de mesure : celle de septembre 2011. En effet, une validation sur 5 observations avec 3 valeurs de U(AD) et 3 valeurs de U(PR) correspond à 45 modélisations différentes, ce qui semble suffisant pour observer les variations des données de sorties du modèle CMB en fonction des incertitudes. Les résultats sont consignés dans le *tableau IV.11*. Les 3 lignes représentent les données de sortie du modèle CMB pour des valeurs d'incertitudes sur les profils de source de $0,5\sigma$, 1σ , et 2σ . Les 3 colonnes représentent les données de sortie du modèle CMB pour des valeurs d'incertitudes sur les concentrations au site récepteur de 1σ , 2σ , et 3σ . Les contributions des sources y sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et les critères de performance sans unités.

		U(AD) = 1σ					U(AD) = 2σ					U(AD) = 3σ							
		dates	12/9	13/9	14/9	15/9	16/9	dates	12/9	13/9	14/9	15/9	16/9	dates	12/9	13/9	14/9	15/9	16/9
U(PR) = $0,5\sigma$	amont	17	21	29	-1	40	amont	17	18	25	3	30	amont	15	17	21	5	24	
	compost	19	-1	-1	100	3	compost	9	0	-1	67	2	compost	5	0	-1	50	1	
	dechets	42	46	27	14	73	dechets	33	35	23	14	72	dechets	32	25	23	14	69	
	biogaz	0	1	2	1	0	biogaz	1	1	2	1	1	biogaz	1	1	2	1	2	
	R ²	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	R ²	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	R ²	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	
	%m	75	73	79	102	122	%m	57	60	69	76	110	%m	50	49	62	62	100	
	chi ²	3,1	2,3	2,5	1,7	2,2	chi ²	2,1	1,7	1,9	1,3	1,7	chi ²	1,5	1,4	1,5	1	1,4	
U(PR) = 1σ	amont	13	22	30	-1	46	amont	16	19	28	0	41	amont	19	18	27	2	36	
	compost	26	-1	-1	113	4	compost	21	-1	-1	99	3	compost	12	-1	-1	80	2	
	dechets	51	50	37	17	76	dechets	41	47	32	15	74	dechets	34	43	28	15	74	
	biogaz	0	2	1	1	-2	biogaz	0	2	1	1	-1	biogaz	1	2	2	1	0	
	R ²	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	R ²	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	R ²	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7	
	%m	87	81	93	116	129	%m	75	74	85	103	122	%m	63	68	78	88	116	
	chi ²	1,0	1,0	0,8	0,6	0,7	chi ²	0,9	0,7	0,7	0,5	0,6	chi ²	0,7	0,5	0,6	0,4	0,5	
U(PR) = 2σ	amont	14	30	34	3	47	amont	13	24	31	0	45	amont	14	22	30	0	43	
	compost	28	-1	-2	111	5	compost	27	-2	-2	112	4	compost	25	-2	-1	106	3	
	dechets	53	49	41	18	76	dechets	49	50	39	18	76	dechets	44	49	37	17	76	
	biogaz	1	1	0	1	-2	biogaz	1	1	0	1	-2	biogaz	1	1	1	1	-2	
	R ²	0,6	0,4	0,6	0,6	0,7	R ²	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	R ²	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	
	%m	91	87	102	120	132	%m	86	82	97	117	129	%m	80	78	93	112	126	
	chi ²	0,3	0,5	0,2	0,3	0,2	chi ²	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	chi ²	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	

Tableau IV.11 : robustesse du modèle en fonction des incertitudes choisies ; les contributions des sources sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et les critères de performance sans unités

Le *tableau IV.10* nous indique que les sources identifiées comme contribuant majoritairement aux concentrations au site récepteur sont toujours les mêmes lorsque U(AD) et U(PR) varient. La source compost représente pour l'échantillon du 15 septembre entre 50

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $113 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en fonction des valeurs d'incertitudes choisies, mais est toujours fortement majoritaire. Pour l'échantillon du 14 septembre, les sources déchets et air amont sont équivalentes, à des concentrations comprises entre $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$, et le ratio de la source « air amont » par rapport à la source « déchets » varie de 0,8 : 1 à 1,1 : 1 selon l'incertitude choisie. Enfin, pour les 3 échantillons restants (12, 13, et 16 septembre), la source déchets est toujours largement majoritaire, à des concentrations respectivement comprises entre 32 et $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le premier, 25 et $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le 2^{ème}, et 69 et $76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le 3^{ème}.

On remarque ensuite que pour les 5 échantillons étudiés, le critère de performance R^2 n'évolue pas en fonction des différentes valeurs attribuées à $U(\text{AD})$ et $U(\text{PR})$: 40 valeurs de R^2 sur 45 sont comprises entre 0,6 et 0,7. Quant aux valeurs des critères de performance %m et Chi^2 , elles varient artificiellement lorsque l'incertitude augmente, car leur calcul dépend de la valeur attribuée aux incertitudes : le facteur %m augmente quand $U(\text{PR})$ augmente et quand $U(\text{AD})$ diminue. Quant au facteur Chi^2 , il s'améliore (donc décroît) si l'on augmente $U(\text{AD})$ et $U(\text{PR})$.

Ceci démontre la bonne robustesse du modèle et que le choix de l'incertitude associée aux fractions massiques des profils de sources et aux concentrations au site récepteur a des effets seulement limités sur les données de sortie du modèle CMB, à condition que les incertitudes des espèces gardent leur proportions relatives les unes par rapport aux autres. Il convient néanmoins de choisir ces incertitudes avec précautions du fait qu'une incertitude sur-évaluée sur des profils de source va induire une colinéarité de ces sources. En effet, des profils de sources différents, mais avec des incertitudes très grandes peuvent être mal identifiées par le modèle : ceci conduirait le modèle à rejeter une ou plusieurs sources dans le calcul. De même, des incertitudes sous-estimées peuvent devenir un critère trop restrictif et ainsi empêcher le modèle de converger vers la moindre source. Ceci ne s'est pas produit dans notre cas particulier : le modèle CMB a pris en compte toutes les sources et a pu fournir des données de sortie pour les 9 combinaisons d'incertitudes (*tableau IV.11*). Les valeurs définies précédemment de $U(\text{PR}) = 1\sigma$ et $U(\text{AD}) = 1\sigma$ sont donc conservées.

IV.3.3.5- Mise en œuvre du modèle CMB

La modélisation CMB validée avec les données de la campagne de mesure de septembre 2011 est appliquée aux deux autres campagnes de mesures, à savoir juin 2011 et janvier 2012. Le *tableau IV.12* recense les sources dont la contribution aux teneurs sur site récepteur est supérieure à l'incertitude qui y est associée, c'est-à-dire celles possédant

un indice Tstat supérieur à 1. Chaque échantillon contient entre 1 et 3 sources contribuant à la teneur au site récepteur. Ces sources majoritaires sont explicitées exprimées à la fois en teneurs absolues ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) et relatives (%) dans le *tableau IV.12*.

Date	Source 1			Source 2			Source 3			C totale calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	nom	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	%	nom	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	%	nom	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	%		
juin 2011	17	air amont	41,7	78%	déchets	12,7	24%	-	-	-	53,7
	18	air amont	17,1	60%	compost	4,7	17%	déchets	4,5	16%	28,5
	21	déchets	16,1	51%	air amont	7,6	24%	compost	7,5	24%	31,3
	22	air amont	25,3	66%	compost	6,5	17%	déchets	4,1	11%	38,1
	23	air amont	21,7	71%	compost	6,1	20%	-	-	-	30,5
sept 2011	12	déchets	51	57%	compost	26	29%	air amont	13,1	15%	90,3
	13	déchets	49,5	68%	air amont	22,3	31%	biogaz	2,1	3%	72,5
	14	déchets	36,6	55%	air amont	30,4	46%	-	-	-	66,5
	15	compost	113,1	87%	déchets	16,6	13%	-	-	-	129,7
	16	déchets	75,5	61%	air amont	45,6	37%	-	-	-	123,5
janv 2012	10	déchets	316,4	94%	-	-	-	-	-	-	336,3
	11	déchets	50,7	66%	air amont	31,1	41%	-	-	-	76,6
	13	déchets	91,3	70%	air amont	48,1	37%	-	-	-	129,9
	16	air amont	29	83%	déchets	4,2	12%	-	-	-	34,9
	17	air amont	41	66%	déchets	15,4	25%	-	-	-	61,8

Tableau IV.12 : résultats de l'analyse CMB

Le *tableau IV.12* montre que pour 11 des 15 échantillons mesurés sur site récepteur, la source odorante majoritaire est la source « déchets ». Dans les 4 autres échantillons, il s'agit de la source « compost ». La source « biogaz » est quant à elle totalement absente des mesures sur site récepteur à l'exception d'une présence très minoritaire (~3%) dans un échantillon de la campagne de septembre. On remarque aussi que les concentrations totales en COV au site récepteur en juin présentent des concentrations extrêmement basses, de l'ordre des échantillons d'air amont, et que les contributions des sources odorantes en juin sont très faibles. En outre, 4 des 5 échantillons mesurés en juin 2011 présentent l'air amont comme source majoritaire. Pour l'échantillon restant (celui du 21 juin), la source majoritaire est la source « déchets », mais à une teneur de seulement $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pour expliquer de tels écarts avec les échantillons de septembre et janvier, il sera nécessaire de comparer ces valeurs aux données olfactométriques et météorologiques sur ces périodes. Ceci sera développé plus en détails dans le *chapitre V*. Quant aux critères de performance pour les données de juin 2011 et de septembre 2012, ils figurent dans le *tableau IV.13*. On y remarque qu'à l'instar des données de septembre 2012 (*tableau IV.11*), le coefficient de corrélation R^2 est toujours médiocre, le pourcentage de masse globalement acceptable, et le χ^2 toujours satisfaisant. Le modèle CMB présente donc des critères semblables pour les données de juin 2011, de septembre 2011, ou de janvier 2012. La médiocrité du paramètre

de performance R^2 peut s'expliquer par la gamme de concentrations mesurée sur sites récepteurs très faible, laquelle introduit un écart relatif entre valeurs calculées et mesurées important, bien que l'écart absolu soit faible.

	17 juin	18 juin	21 juin	22 juin	23 juin
R^2	0,58	0,70	0,53	0,60	0,65
%m	93	88	71	71	90
Chi^2	0,9	0,6	1,1	1,0	0,6

	10 janvier	11 janvier	13 janvier	16 janvier	17 janvier
R^2	0,79	0,75	0,41	0,83	0,54
%m	121	120	122	127	128
Chi^2	0,3	0,4	1,7	0,3	1,5

Tableau IV.13 : critères de performance pour les mesures de juin 2011 et septembre 2012

IV.3.3.6- Applicabilité du modèle CMB pour l'analyse de données issues du réseau de capteurs

Si le modèle CMB fournit des résultats fiables et robustes pour la quantification de sources au site récepteur avec les données issues de l'analyse physico-chimique, pourquoi ne pas appliquer le CMB aux données issues du réseau de capteurs ? En théorie, le modèle CMB, bien que conçu pour utiliser comme données d'entrée des concentrations exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, est capable d'attribuer des contributions de sources à partir de n'importe quelles données, pourvu que ces dernières fournissent des signatures bien différenciées et reconnaissables selon chaque source. A un détail près: pour des données de sortie de modèle CMB cohérentes, le degré de liberté du système d'équations, qui représente la différence entre le nombre de variables (c.-à-d. de capteurs) et le nombre de sources doit être supérieur à 5 pour des performances du modèle optimales. De plus, les variables doivent être les moins colinéaires possible, ce qui est rarement le cas dans un réseau de capteurs dont tous les capteurs sont basés sur la même technologie. Ainsi, dans le cadre de notre étude, en utilisant un nez électronique contenant au minimum 10 capteurs de natures différentes, donc produisant des données peu corrélées, il serait possible de quantifier précisément et simultanément les sources présentes dans un mélange complexe en utilisant le modèle CMB. Ceci n'était en revanche pas envisageable pour un réseau contenant seulement 6 capteurs à oxydes métalliques peu spécifiques.

IV.3.4- Comparaisons des approches « étude de ratios », « PCA », et « CMB »

Afin de confronter les résultats issus du modèle CMB à ceux obtenus par l'étude de ratios et par la PCA, les résultats issus des trois différentes méthodes d'analyse de données sont compilés dans le *tableau IV.14*.

date	étude de ratios	PCA	CMB	
			source majoritaire	source secondaire
17 juin	amont	amont	amont	déchets
18 juin	amont	amont	amont	compost
21 juin	déchets	amont	déchets	amont
22 juin	amont	amont	amont	compost
23 juin	déchets	amont	amont	compost
12 sept	compost	compost + déchets + amont	déchets	compost
13 sept	déchets	amont	déchets	amont
14 sept	déchets	déchets+amont	déchets	amont
15 sept	compost	compost	compost	déchets
16 sept	déchets	déchets+amont	déchets	amont
10 janv	déchets	déchets	déchets	-
11 janv	déchets	déchets+amont	déchets	amont
13 janv	déchets + biogaz	déchets+amont	déchets	amont
16 janv	amont	amont	amont	déchets
17 janv	amont	amont	amont	déchets

Tableau IV.14 : comparaison des 3 approches de traitement de données pour l'analyse des COV

Les résultats obtenus par les 3 méthodes sont cohérents en termes d'identification de la source principale pour 10 des 15 échantillons. La source « déchets » ressort selon les 3 types d'analyse de données comme majoritaire. Du fait des concentrations faibles mesurées aux sites récepteurs, la signature « air amont » est aussi logiquement souvent présente. La source « compost » est fréquemment minoritaire, et la source « biogaz » le plus souvent totalement absente.

Les faibles variations obtenues entre les résultats issus du CMB, de la PCA, et de l'étude de ratios viennent du fait que l'étude de ratios n'utilise que 16 espèces sur les 57 mesurées, et les résultats de la PCA sont incertains du fait la perte d'information découlant de la réduction des dimensions. De plus, le CMB, à l'opposé des 2 autres méthodes, tient compte des incertitudes sur les concentrations de chaque espèce. Ceci confirme néanmoins la pertinence des résultats obtenus par le modèle CMB, avec 10 résultats sur 15 identiques selon les 3 méthodes.

Mais l'intérêt principal du CMB par rapport aux autres outils statistiques, ne réside pas seulement dans la possibilité d'identifier la source majoritaire, mais aussi et surtout dans la possibilité de quantifier précisément plusieurs sources dans un mélange gazeux.

Cependant, les données issues de l'analyse physico-chimique utilisées étant de même nature, si ces dernières sont erronées ou insuffisantes en termes de description de l'environnement étudié, tous les résultats sont cohérents entre eux, mais néanmoins biaisés. Il est donc impératif de confronter ces résultats à d'autres types de données, en l'occurrence celles issues de la méthode de référence dans la mesure d'odeurs : l'olfactométrie.

IV.4- CONTRIBUTION DES SOURCES EN MILIEU RECEPTEUR DETERMINEES PAR ANALYSE SENSORIELLE

Bien que le nez humain étant par définition l'outil le plus fiable pour identifier une odeur, il n'en est pas forcément de même pour quantifier cette odeur, ni pour discriminer les « ingrédients » constituant cette odeur. La confrontation des résultats des l'analyse sensorielle avec les autres approches est donc intéressante.

Les résultats aussi bien quantitatifs que qualitatifs, obtenus par olfactométrie dynamique et par olfactométrie de terrain, sont résumés dans le *tableau IV.15*.

date	olfactométrie de terrain				olfactométrie dynamique
	source majoritaire	intensité source majoritaire ¹	source secondaire	intensité source secondaire ¹	concentration odeur (en uo)
17 juin	déchets	2	-	0	160
18 juin	déchets	2	compost	1	ND ²
21 juin	déchets	2	biogaz	1	ND ²
22 juin	déchets	1	-	0	ND ²
23 juin	déchets	2	compost / biogaz	1	140
12sept	déchets	3	compost / biogaz	2	ND ²
13sept	déchets	2	-	0	ND ²
14sept	déchets	3	compost	1	ND ²
15sept	compost	3	déchets	1	ND ²
16sept	déchets	2	compost / biogaz	1	N/A
10janv	déchets	3	compost	3	42
11janv	déchets	2	compost	1	44
13janv	déchets	3	-	0	ND ²
16janv	compost	3	déchets	1	25
17janv	compost	2	déchets	1	ND ²

1: mesure d'intensité utilisée : échelle de 0 à 6 (tableau I.6 : échelle d'intensité d'odeur); 2:ND = Non Déterminé

Tableau IV.15 : résultats de l'analyse olfactométrique

Pour des raisons logistiques, seules 5 mesures d'odeurs par olfactométrie dynamique ont pu être réalisées (manque de personnel formé et indisponibilité de l'olfactomètre pour maintenance en septembre). Il n'apparaît pas de concordance évidente entre la concentration d'odeur et l'intensité ressentie sur le terrain, mais ceci s'explique par la non-linéarité de l'odeur, détaillée au *paragraphe 1.1.2- Les nuisances olfactives*. De plus, l'intensité odorante ressentie est une notion subjective, donc peu reproductible, et le caractère hédonique de l'odeur peut aussi biaiser l'évaluation de l'intensité ressentie : à concentrations d'odeurs égales, une odeur désagréable est en général ressentie plus intense qu'une odeur agréable.

On remarque aussi que l'intensité ressentie n'était jamais forte, avec des indices allant de 0/6 à 3/6. Ceci confirme les faibles concentrations détectées par les méthodes physico-chimiques (*annexes IV-x - concentrations en 57 COV mesurées aux sites récepteurs*) et les faibles concentrations d'odeurs estimées par le modèle PLS du nez électronique. Concernant la nature de l'odeur ressentie sur le site, la source « déchets » est quasiment toujours majoritaire, à l'exception du 15 septembre et des 16 et 17 janvier. Les 15 septembre

et 16 janvier, les prélèvements sur site récepteur ont été effectués pendant un retournement d'andains de compost, ce qui explique la prédominance de l'odeur de compost. Le 17 janvier, il n'y a pas d'explication particulière à la présence d'odeur de compost sur le site récepteur, si ce n'est que l'emplacement du site récepteur est légèrement plus proche de la source « compost » que de la source « déchets » ce jour-là du fait de la direction de vent inhabituelle (*figure IV.1c et annexe IV-1 - météo Habay*). L'influence des conditions extérieures sera étudiée plus en détails dans le *chapitre V : confrontation des résultats selon les 3 méthodes, conclusions, perspectives*.

En conclusion, si les résultats obtenus par le nez électronique semblent difficilement interprétables du fait des teneurs trop faibles sur site récepteurs (proches de la LoD des capteurs), l'analyse physico-chimique et l'olfactométrie se sont révélées être des outils adaptés pour la quantification de sources odorantes sur site récepteur. Néanmoins, leur confrontation au chapitre suivant permettra de définir les limitations et les possibilités d'amélioration de chacune de ces trois méthodes.

CHAPITRE V - Confrontation des déterminations de ratios de sources en site récepteur selon les 3 méthodes

Les résultats aussi bien qualitatifs que quantitatifs des mesures réalisées sur les sites récepteurs selon les 3 approches ont été exploités. Il s'agit à présent de confronter ces approches entre elles, afin de déterminer si toutes sont cohérentes ou non, et si non, pourquoi. Ceci permettra aussi de mettre en évidence les avantages et inconvénients de chaque approche, et leurs complémentarités éventuelles. Une fois cette comparaison effectuée, nous serons en mesure d'imaginer les perspectives possibles dans le domaine de la mesure d'odeur sur site récepteur multi-influencé avec ces deux outils que sont l'analyse physico-chimique et les nez électroniques. L'approche sensorielle exploitée dans le cadre de cette thèse n'est pas novatrice, et a été utilisée uniquement à des fins de validation des deux autres méthodes: pour rappel, les méthodes sensorielles appliquées ont été l'olfactométrie dynamique [*norme européenne NF EN 13725*], et l'olfactométrie de terrain via l'identification des sources odorantes associée à l'estimation de l'intensité de l'odeur sur site (notée sur une échelle de 0 à 6) [*norme allemande VDI 3940*] par les opérateurs.

V.1- CONFRONTATION DES RESULTATS ISSUS DU NEZ ELECTRONIQUE ET DE L'OLFACTOMETRIE : IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES SOURCES MAJORITAIRES

Suite à l'analyse des données en site récepteur, en ce qui concerne le nez électronique, parmi les 15 relevés effectués, seuls 5 résultats sont exploitables car au-dessus du seuil de 50 uo constituant la limite de résolution du nez électronique. En effet, 10 d'entre eux ont été écartés, soit parce qu'aucune source n'était identifiable, soit parce qu'ils présentaient des concentrations d'odeurs inférieurs à 50 uo. Or, comme expliqué au *paragraphe III.1.2- Etablissement de la limite de résolution et de la gamme de linéarité du système*, il n'est pas rare que l'air amont parfaitement inodore mesuré par le nez électronique présente des concentrations d'odeurs proches de 50 uo_E/m³. Ceci est dû aux fluctuations de la composition de l'air ambiant, de la température, de l'humidité relative, ainsi qu'aux fluctuations des conductances des capteurs : à ces concentrations, le rapport du signal issu des conductances des capteurs sur le bruit intrinsèque aux capteurs est trop faible pour permettre une identification de l'odeur.

Les 5 résultats qualitatifs « sites récepteurs » exploitables fournis par le nez électronique (*paragraphe IV.2.2.2- Identification des sources odorantes majoritaires sur sites récepteurs*) sont confrontés à ceux obtenus par analyse sensorielle (*tableau IV.1*).

date	source majoritaire	
	olfactométrie de terrain	nez électronique
17juin	déchets	air amont/compost
18juin	déchets	compost/déchets
21juin	déchets	compost
12sept	déchets	compost
17janv	compost	biogaz

Tableau V.1 : résultats de l'analyse qualitative sur sites récepteurs obtenus par nez électronique et par analyse sensorielle de terrain

Concernant la nature des sources présentes au site récepteur, on remarque qu'aucune concordance n'est mise en évidence entre les résultats fournis par le nez électronique et ceux fournis par l'olfactométrie de terrain. Bien que les résultats d'identification et de contribution de sources aient été satisfaisants avec les mélanges réalisés en laboratoire, il apparaît que les résultats issus du réseau de capteurs avec des échantillons collectés en site récepteur ne sont pas aussi concluants, même en effectuant une phase d'apprentissage quotidienne (*paragraphe IV.2.2.3- Conclusion*). Une interprétation possible est que les signaux générés par les capteurs du nez électronique lors de mesures sur sites récepteurs sont trop faibles pour pouvoir identifier et/ou quantifier la source majoritaire.

En revanche, il est possible de comparer les concentrations d'odeurs déterminées par la PLS du nez électronique aux concentrations d'odeurs déterminées par olfactométrie dynamique ou à l'intensité odorante ressentie sur site. Les 5 résultats quantitatifs « sites récepteurs » fournis par le nez électronique pour les 3 différentes campagnes de mesure sont confrontés à ceux obtenus par ces deux types d'analyses sensorielles (*tableau IV.2*).

date	nez électronique (uo/m ³)	olfactométrie dynamique (uo/m ³)	olfactométrie de terrain	
			source majoritaire	source secondaire
17 juin	96	160	2	0
18 juin	364	-	2	1
21 juin	178	-	2	1
12sept	55	-	3	2
17janv	151	-	2	1

Tableau V.2 : résultats de l'analyse quantitative sur sites récepteurs obtenus par nez électronique et par analyse sensorielle

Les concentrations d'odeurs déterminées par le nez électronique ne sont pas corrélées avec l'intensité odorante ressentie sur site récepteur. L'intensité odorante n'est pas théoriquement linéaire par rapport à la concentration, mais on pourrait s'attendre à ce que les deux grandeurs évoluent dans le même sens, ce qui ne semble pas être le cas ici. Cependant, pour conclure quant à une éventuelle corrélation entre intensité odorante et concentration d'odeur déterminée par la PLS du nez électronique, il serait nécessaire de disposer d'un plus grand nombre d'observations et d'intensités relevées plus hétérogènes (c.-à-d. sur une gamme de variation plus grande, car les intensités ressenties sont ici comprises entre 1 et 3, sur une échelle allant de 0 à 6). Nous étudierons dans la partie « perspectives » les zones d'investigations possibles afin d'améliorer les performances du nez électronique pour la quantification simultanée de plusieurs odeurs sur un site récepteur.

V.2- CONFRONTATION DES RESULTATS ISSUS DE L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE ET DE L'OLFACTOMETRIE : IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES SOURCES MAJORITAIRES ET SECONDAIRES

Il est aussi intéressant de confronter les résultats de l'analyse physico-chimique à l'analyse sensorielle, aussi bien qualitativement (en comparant les sources désignées comme majoritaires et secondaires par les 2 approches) que quantitativement (en étudiant une éventuelle corrélation entre les teneurs en COV aux intensités d'odeurs ressenties sur le terrain).

Dans un premier temps, les sources majoritaires et leurs contributions au site récepteur estimées par les modélisations CMB appliquées aux données de l'analyse physico-chimique sont confrontées aux ressentis olfactifs recueillis sur le terrain. Les résultats sont consignés dans le *tableau V.3*.

date	olfactométrie de terrain		analyse physico-chimique + CMB	
	source majoritaire	intensité source majoritaire	source odorante majoritaire	contribution (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
17 juin	déchets	2	déchets	13
18 juin	déchets	2	compost	5
21 juin	déchets	2	déchets	16
22 juin	déchets	1	compost	6
23 juin	déchets	2	compost	6
12sept	déchets	3	déchets	51
13sept	déchets	2	déchets	49
14sept	déchets	3	déchets	37
15sept	compost	3	compost	113
16sept	déchets	2	déchets	75
10janv	déchets	3	déchets	316
11janv	déchets	2	déchets	51
13janv	déchets	3	déchets	91
16janv	compost	3	déchets	4
17janv	compost	2	déchets	15

Tableau V.3 : confrontation des résultats qualitatifs obtenus avec les 2 méthodes

Les sources majoritaires identifiées sont identiques suivant les 2 méthodes dans 10 cas sur 15. Dans les 5 cas restants (identifiés en rouge dans le tableau V.2), la divergence peut être expliquée par les faibles teneurs de COV : pour ces 5 cas pour lesquels il n'y a pas de cohérence entre olfactométrie de terrain et analyse physico-chimique quant à l'identification de la source majoritaire, les contributions de la source majoritaire sont toujours inférieures à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Etant donné que, parmi les 7 mesures où les contributions des sources majoritaires sont inférieures à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'identification par le modèle CMB est erroné pour 5 d'entre elles, on peut envisager que les 2 identifications correctes sont le fruit du hasard, puisque il n'y a que 3 sources odorantes: le modèle n'est donc statistiquement pas plus performant qu'un tirage aléatoire. Toutefois, il s'agit de garder en mémoire que l'analyse physico-chimique détermine les concentrations en 57 COV, certains très odorants, certains peu odorants, voire complètement inodores. Sachant que les composés traceurs de la source « compost » sont pour la plupart des terpènes relativement odorants, alors que de nombreux traceurs de la source « déchets » sont des composés aliphatiques ou aromatiques peu ou pas odorants, une teneur exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ légèrement plus importante pour la source « déchets » ne signifie en aucun cas que l'odeur de déchets sera prépondérante au site récepteur. Cependant, ce phénomène ne peut expliquer que partiellement l'écart très important entre l'odeur ressentie et les teneurs en COV mesurés les 16 et 17 janvier. En revanche, parmi les mesures où les contributions sont supérieures à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, il y a 100% de correspondance entre le modèle CMB et le ressenti terrain.

Concernant les 8 échantillons dont les sources majoritaires contribuent à hauteur de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ou plus au site récepteur, ces sources majoritaires sont identifiées sans ambiguïté. Il est alors possible de confronter les résultats des analyses sensorielles et physico-chimiques pour l'identification de source(s) secondaire(s).

Les contributions des sources « déchets », « compost », et « biogaz » déterminées par le modèle CMB sont comparées aux intensités odorantes ressenties pour chacune de ces sources pour les 8 observations sur les 15 réalisées dont les teneurs sont suffisamment élevées pour être exploitables (*tableau V.4*).

date	olfactométrie de terrain (intensité ressentie)			analyse physico-chimique + CMB (teneurs en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	déchets	compost	biogaz	déchets	compost	biogaz
12sept	3	2	2	51	26	0
13sept	2	0	0	49	0	2
14sept	3	1	0	37	0	0
15sept	1	3	0	17	113	0
16sept	2	1	1	75	0	0
10janv	3	3	0	316	0	0
11janv	2	1	0	51	0	0
13janv	3	0	0	91	0	0

Tableau V.4 : confrontation des résultats quantitatifs obtenus avec les 2 méthodes : analyses sensorielle et physico-chimique

Les contributions en air amont inodore déterminées par le CMB ne sont pas prises en compte. Elles servent simplement à expliquer la contribution au site récepteur qui ne provient d'aucune des trois sources odorantes identifiées.

Les sources secondaires du 12 et 15 septembre sont correctement identifiées par le modèle CMB. Le 13 septembre, une seule odeur avait été ressentie sur site récepteur, et la source secondaire identifiée par le modèle CMB est celle de biogaz, mais avec une contribution de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ seulement. On peut donc supposer que cette contribution, bien que statistiquement différente de 0, est si minime qu'elle reste sous le seuil de perception olfactif. Le 13 janvier, une seule odeur était perçue, et le CMB n'identifie aucune source secondaire. Ces quatre résultats témoignent d'une bonne corrélation entre les méthodes olfactométriques et analytiques. En revanche, les quatre autres présentent la même anomalie : la source secondaire identifiée par olfactométrie est toujours la source « compost », laquelle n'est jamais identifiée par le CMB, qui n'identifie alors aucune

contribution de source secondaire au site récepteur. Une explication possible est le caractère instantané du ressenti olfactif, opposé à l'intégration de la teneur en COV sur la durée de prélèvement (soit 30 minutes). Avec des conditions météorologiques instables, le ressenti de « bouffées odorantes » peut paraître important pendant quelques secondes, tout en étant négligeable sur la durée totale du prélèvement.

La campagne de prélèvement de juin est caractérisée par de très faibles teneurs mesurées sur site récepteur ($\sim 50\mu\text{g}/\text{m}^3$), très inférieures aux teneurs mesurées en septembre, et légèrement inférieures à celles de janvier. Ceci est contre-intuitif, du fait que de fortes températures provoquent une plus forte émission de COV donc une odeur plus forte. Toutefois, les températures mesurées en juin étaient exceptionnellement basses (entre 12°C et 18°C), et l'humidité relative importante (entre 50% et 80%). Plusieurs prélèvements ont du être reportés pour cause de pluie ou de brouillard. En effet, le matériel de prélèvement est étanche et le tenax TA est hydrophobe, donc la forte présence d'eau ne perturbe pas le prélèvement en soi. Cependant, la difficulté vient du fait que l'eau liquide en suspension dans l'air sous forme de pluie ou de brouillard dissout les COV polaires (dont les alcools et les acides), induisant un biais dans les signatures de sources, et réduisant la sensibilité du système d'analyse physico-chimique.

De plus, parmi les 15 mesures effectuées sur site récepteur, 2 l'ont été pendant des retournements d'andains de compost, le 15 septembre et le 16 janvier. Ces retournements consistent à aérer le compost afin qu'il mure dans des conditions aérobies optimales. L'inconvénient de cette pratique est qu'elle conduit à une importante, mais brève émission de COV dans l'atmosphère, lesquels peuvent provoquer des nuisances olfactives. Cependant, si l'échantillon prélevé le 15 septembre présente effectivement de fortes teneurs en terpènes (conduisant le modèle CMB à estimer la source « compost » comme largement majoritaire ce jour là), il n'en est pas de même pour l'échantillon du 16 janvier. Ceci tend à confirmer que la contradiction entre les résultats des analyses sensorielle et physico-chimique provient d'une erreur analytique plutôt que d'une mauvaise perception. En effet, les conditions météorologiques très instables du 16 janvier avec de forts changements dans les directions de vent conduisaient à des ressentis d'odeurs par bouffées sur le site récepteur, lesquelles intégrées sur une période de 30 minutes ont été « diluées », et n'ont pas conduit à une forte contribution de la source « compost » au site récepteur.

Les deux approches s'accordent sur le fait que la participation de la source « biogaz » à la pollution au site récepteur est presque toujours négligeable. On étudiera donc plus en

détail les participations des deux autres sources que sont « déchets » et « compost » (figure V.1).

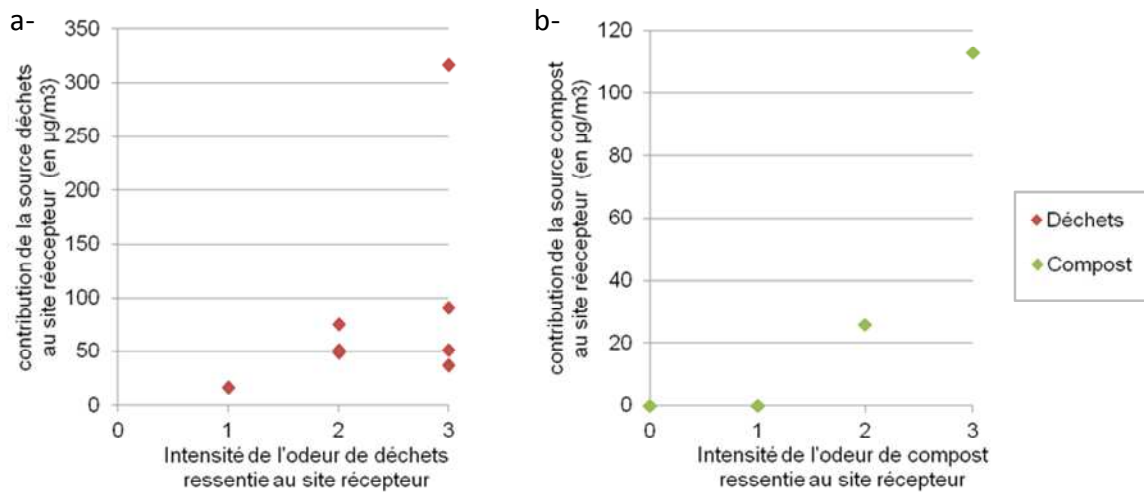


Fig. V.1: contribution des sources déchets (V.1a) et compost (V.1b) au site récepteur déterminées par le modèle CMB en fonction de l'intensité ressentie

On s'aperçoit d'après la figure V.1 que l'intensité odorante augmente avec la concentration massique en COV provenant de la source responsable de l'odeur. Cette relation entre grandeur physique du stimulus et intensité de la perception n'est pas linéaire, mais semble plutôt suivre une loi exponentielle, comme le prédit la loi de Stevens (paragraphe I.1.2- Les nuisances olfactives). Toujours d'après les figures V.1a et V.1b, on peut estimer le seuil olfactif pour les sources « déchets » et « compost » à environ $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, limite en dessous de laquelle les résultats des deux approches sont entachés de fortes incertitudes. Il n'apparaît pas de différence notable entre les seuils olfactifs pour la source « déchets » et pour la source « compost », contrairement à la possibilité qui avait été énoncée précédemment dans ce chapitre. Une contribution de source inférieure à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ reflète bien une absence d'odeur ou une odeur « très faible (intensité de 1) », une contribution de source de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aura une intensité « faible (2) », à « distincte (3) », et une contribution de plus de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'intensité de l'odeur sera « distincte (3) », et ce aussi bien pour la source « déchets » que pour la source « compost ».

V.3- CONFRONTATION DES RESULTATS AU RESSENTI DES RIVERAINS

Ainsi, les 3 méthodes s'accordent sur le fait que le CET sur lequel l'étude a été conduite n'engendre que peu de nuisance olfactive: sur les 15 prélèvements réalisés sur site récepteur, les intensités odorantes ressenties sont toujours faibles, avec un facteur

d'intensité systématiquement inférieur ou égal à 3 sur une échelle de 0 à 6 ; le nez électronique révèle que seulement 6 échantillons prélevés sur 15 présentent des concentrations d'odeur supérieures à 50 uo (*paragraphe IV.2.2.1- Estimation des concentrations d'odeurs sur sites récepteurs*); enfin, le modèle CMB appliqué aux données issues de l'analyse physico-chimique conclut aussi à un faible impact dans l'environnement, avec 8 échantillons sur 15 dont la source odorante majoritaire contribue à hauteur de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou plus aux concentrations en COV mesurées sur site récepteur. Contacté, le gestionnaire du CET (la société Idelux) a confirmé que les plaintes pour nuisance olfactive dans le voisinage avaient diminué depuis 2009, date à laquelle d'importants travaux de cloisonnements ont été entrepris. Les plaintes sont relativement rares, et une enquête réalisée par le département « sciences et gestion de l'environnement » de l'ULg en 2009 auprès de riverains confirme que l'odeur est ressentie à des fréquences variant d'une fois par mois à 3 fois par semaine ; cependant, lorsqu'elle est présente, cette odeur peut être d'intensité « moyenne » (3/6) à « forte » (4/6). L'odeur majoritairement identifiée par les riverains comme cause de nuisance est celle de déchets, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse sensorielle et de l'analyse physico-chimique.

CONCLUSIONS

Bien que l'analyse sensorielle soit généralement la méthode la plus adaptée pour identifier les sources majoritaires et secondaires sur un site récepteur ou est perçue une nuisance olfactive, la quantification des sources n'est pas aisée, et l'estimation de leurs contributions respectives sur reste un problème : même avec du personnel expérimenté, la quantification d'odeurs demeure coûteuse et peu reproductible. Ce travail de thèse consistait donc en la mise en place de deux méthodologies utilisant deux techniques différentes dans un même objectif de quantification de sources odorantes dans un milieu récepteur multi-influencé : l'analyse par nez électronique utilisant des capteurs de gaz peu spécifiques, et l'analyse physico-chimique des COV potentiellement traceurs de sources odorantes. Ces deux méthodologies restent cependant validées par l'analyse sensorielle. Si cette dernière n'est pas novatrice et est utilisée ici uniquement en tant que méthode de référence, l'utilisation des deux autres sur site récepteur multi-influencé est originale à plusieurs titres :

- Le nez électronique avait déjà été utilisé pour identifier les sources odorantes majoritaires sur sites récepteurs, par le biais de la fréquence et de la durée pendant laquelle une source était détectée sur ce site récepteur sur une période de temps donnée. En revanche, à notre connaissance, jamais un nez électronique n'avait été utilisé pour quantifier simultanément plusieurs sources odorantes sur un site récepteur. L'originalité provient aussi de la manière dont ont été exploitées les données, de par la détermination des ratios de sources impactant le site récepteur via la mesure de distances euclidiennes entre les coordonnées des observations « sources » et des observations « site récepteur » dans la représentation graphique de la LDA.

- L'analyse physico-chimique est une méthode courante dans la mesure d'odeurs dans l'environnement, mais jamais les modèles sources-récepteur (et en particulier le modèle « Chemical Mass Balance » ou « CMB ») n'avaient été utilisés comme méthode d'estimation de contribution de sources dans des cas de nuisances olfactives.

Ces deux approches sont donc innovantes non par les méthodes de collecte de données utilisées, qui sont classiques, mais plutôt par les traitements de données qui y sont associés.

Le choix du site d'étude, à savoir le centre de traitement de déchets d'Habay, en Belgique, puis le choix des matériels et méthodes utilisés durant cette thèse, tant pour effectuer les prélèvements et les analyses physico-chimiques que les prélèvements et traitement de données pour le nez électronique, ont été déterminants afin de collecter le jeu de données le plus pertinent possible afin de mener à bien ce projet.

Les résultats obtenus par les deux approches sont mitigés, mais néanmoins encourageants :

- Le nez électronique utilisé a démontré sa capacité à quantifier simultanément deux sources odorantes constituées de matrices complexes prélevées sur le terrain dans un mélange binaire, à condition d'effectuer un apprentissage régulier afin de limiter les effets de la variabilité des sources. L'estimation des proportions des sources par la mesure de distances euclidiennes dans l'espace des réponses des capteurs et/ou dans l'espace des racines canoniques de la LDA a montré de bonnes approximations, avec des écarts moyens entre proportions de sources vraies et proportions de sources estimées inférieurs à 20% bien que les réponses des capteurs soient théoriquement non-linéaires. Ce résultat a fait l'objet d'une communication orale dans un congrès international – ISOEN 2011 [www.engconfintl.org/11as.html], et une publication est en cours de rédaction (soumission prévue dans la revue « Sensors & Actuators B : Chemical »). Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir les mêmes résultats sur site récepteur multi-influencé du fait de concentrations trop faibles (teneurs en COV de l'ordre de la centaine de $\mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondant à des concentrations d'odeurs souvent inférieures à la centaine d'uo).

- L'analyse physico-chimique, couplée à l'utilisation du modèle CMB, habituellement mis en œuvre pour des applications d'évaluations de contributions des sources à la pollution atmosphérique, a prouvé son efficacité pour la reconnaissance et la quantification de sources odorantes sur site récepteur multi-influencé, même sans composés traceurs spécifiques à une seule source, pourvu que les profils de sources soient suffisamment distincts. Ce résultat a fait l'objet d'une communication orale dans un congrès international – NOSE 2012 [www.aidic.it/nose2012], et une publication est en cours de rédaction.

PERSPECTIVES

Au vu des résultats obtenus avec le nez électronique, il est possible de tirer quelques enseignements et d'émettre quelques perspectives. En effet, on peut imaginer un nez électronique capable de reconnaître et quantifier simultanément plusieurs sources odorantes sur site récepteur à condition de remplir les deux conditions suivantes :

- abaisser la LoD d'un ordre de grandeur, soit par préconcentration (en utilisant les mêmes technologies que pour l'analyse de COV), mais avec des volumes de préconcentrations faibles, adaptées aux capteurs équipant les nez électronique, soit en utilisant d'autres types de capteurs, plus sensibles.

- améliorer le pouvoir de résolution : il est évident qu'une séparation en classes plus nettes améliorerait de façon importante l'estimation des contributions de sources odorantes dans un mélange. Mais pour cela, deux stratégies sont possibles : soit augmenter la distance entre les classes, soit diminuer la variance inter-classe, et ceci, en modifiant aussi bien la partie « hardware » (c.à.d. les capteurs mis en œuvre) que la partie « software » (c.-à-d. l'analyse de données).

Pour augmenter la variance inter-classes, l'utilisation de capteurs dont les réponses sont moins corrélées conduiraient à des profils de sources plus différenciés, et l'utilisation de méthodes d'analyses de données non-linéaires (par exemple par réseaux de neurones artificiels) pourraient permettre une analyse plus élaborée des données que le simple calcul de distances euclidiennes entre les coordonnées des données « sources » et des données « mélanges », et donc une meilleure discrimination des sources [Al-Barakeh,2012].

Pour réduire la variance intra-classe, il devrait être possible de limiter les effets dus aux paramètres extérieurs tels que la température ambiante ou l'humidité relative extérieure, etc., soit en divisant les sources en plusieurs classes moins dispersées (par exemple des classes « déchets par temps chaud et humide » et « déchets par temps froid et sec »), soit en appliquant des facteurs correctifs si nécessaire, de la même façon qu'est corrigée la dérive des capteurs. Compte tenu des améliorations au niveau de la conception des capteurs et en particulier au niveau de leur reproductibilité, on pourrait alors imaginer dans un futur proche des capteurs se comportant de façon plus homogène au sein d'un lot, afin que des nez électroniques installés sur les sites émetteurs et d'autres installés sur sites récepteurs puissent comparer leurs réponses quasiment en temps réel, permettant ainsi d'établir non plus des modèles « journaliers », mais des modèles « instantanés » de façon automatique, et donc s'affranchir ainsi de la variabilité des sources. De plus, si tous les capteurs subissent des dérives similaires, alors ces dernières n'ont pas besoin d'être corrigées, la mesure aux sources permettant une correction en continu des signaux des capteurs situés sur site récepteur. Les récents progrès effectués dans la conception des capteurs de gaz sont encourageants [Al-Barakeh,2012].

En ce qui concerne l'approche à partir de l'analyse physico-chimique, les résultats obtenus dans ce travail de thèse peuvent être considérés comme ayant permis d'atteindre les objectifs qui avaient été initialement fixés. En revanche, les coûts et temps d'analyse ont été très importants. Durant cette thèse, le temps de travail dépensé à collecter les données pour l'analyse physico-chimique, à les traiter et à les interpréter a été très supérieur au temps de travail dépensé à collecter et interpréter les données pour la mesure par nez

électronique. Pour que l'approche « analyse physico-chimique » soit viable par rapport aux deux autres, il est impératif de réduire ces coûts de fonctionnement (appareils onéreux, coûts en main d'œuvre et en consommables importants...). Des solutions alternatives aux techniques chromatographiques sont proposées depuis peu, citons par exemple l'analyse par PTR-MS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry), qui bien qu'ayant un coût initial très élevé est ensuite beaucoup plus économique en consommables et main-d'œuvre et permet également d'abaisser les seuils de détection [Biaisoli et al.,2004]. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit que des méthodes aussi lourdes ne sont pas toujours indispensables et dans des problématiques relativement simples, la recherche de quelques composés traceurs spécifiques des sources peut fournir de bons résultats. Si l'objectif est l'identification de la source majoritairement responsable d'une nuisance, nous avons pu mettre en évidence que le calcul de ratios en 16 COV suffisait à identifier de manière convaincante la source « déchets » comme globalement prépondérante dans la nuisance olfactive aux sites récepteurs.

Enfin, si le modèle CMB est performant pour la séparation des sources « compost », « déchets », et « biogaz », il n'en est pas de même pour la séparation des sources « déchets » et « séchage », du fait de leur proximité. Dans ce cas particulier, les modèles sources-récepteurs ne sont pas les plus adaptés. Dans le cas où deux sources très semblables auraient des localisations géographiques différentes, les données météorologiques, et notamment les directions de vent peuvent fournir des informations complémentaires pour estimer la contribution des sources. En revanche, si les sources sont semblables et proches géographiquement, la solution la plus pertinente serait d'utiliser un modèle de dispersion atmosphérique qui tient compte du débit d'odeur émis par chacune des sources et de modéliser l'impact de chacune d'elle indépendamment de l'autre sur le site récepteur afin d'y estimer leurs contributions respectives.

BIBLIOGRAPHIE

- Aatamila, M., P. K. Verkasalo, et al. (2011). "Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres." Environmental Research **111**(1): 164-170.
- Abbas, M. N., G. A. Moustafa, et al. (1999). "Multicomponent gas analysis of a mixture of chloroform, octane and toluene using a piezoelectric quartz crystal sensor array." Analytica Chimica Acta **393**(1-3): 67-76.
- ADEME (2005). "Pollutions olfactives - Origine, Legislation, Analyse, Traitement." Dunod.
- AFNOR (2012). "Air quality - Determination of odour in ambient air by using field inspection - Part 2: Plume method." AFNOR 00264137.
- Al Barakeh, Z. (2012). "Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs - méthode mixte de classification et de détermination d'un indice de pollution" Thèse Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- Arnts, R. R. (2010). "Evaluation of adsorbent sampling tube materials and Tenax-TA for analysis of volatile biogenic organic compounds." Atmospheric Environment **44**(12): 1579-1584.
- Baca, M. T., E. Esteban, et al. (1993). "Changes in the gas phase of compost during solid-state fermentation of sugarcane bagasse." Bioresource Technology **44**(1): 5-8.
- Badol, C., N. Locoge, et al. (2008b). "Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions: Part II: Source contribution assessment using the Chemical Mass Balance (CMB) model." Science of The Total Environment **389**(2-3): 429-440.
- Badol, C., N. Locoge, et al. (2008a). "Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions Part I: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set." Science of The Total Environment **389**(2-3): 441-452.
- Baltussen, E., F. David, et al. (1999). "On the performance and inertness of different materials used for the enrichment of sulfur compounds from air and gaseous samples." Journal of Chromatography A **864**(2): 345-350.
- Barnéoux, P. P., T., M. Héroux, et al. (2012). "Évaluation de l'impact odeur d'un centre de compostage en milieu urbain à l'aide d'un réseau d'observateurs et comparaison avec des modèles de dispersion atmosphérique." POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE NOS 213-214(JANVIER-JUIN 2012).
- Batterman, S. A., G.-Z. Zhang, et al. (1998). "Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters." Atmospheric Environment **32**(10): 1647-1655.
- Bender, F., N. Barié, et al. (2003). "Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring." Sensors and Actuators B: Chemical **93**(1-3): 135-141.
- Biasioli, F., F. Gasperi, et al. (2004). "PTR-MS monitoring of odour emissions from composting plants." International Journal of Mass Spectrometry **239**(2-3): 103-109.
- Bicego, M. (2005). "Odor classification using similarity-based representation." Sensors and Actuators B: Chemical **110**(2): 225-230.
- Bockreis, A. and I. Steinberg (2005). "Measurement of odour with focus on sampling techniques." Waste Management **25**(9): 859-863.
- Bojko, B., E. Cudjoe, et al. (2012). "SPME: Quo vadis?" Analytica Chimica Acta(0).
- Borbon, A. s., H. Fontaine, et al. (2003). "Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part I: source identification." Atmospheric Environment **37**(29): 4051-4064.
- Brancaleoni, E., M. Scovaventi, et al. (1999). "Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere." Journal of Chromatography A **845**(1-2): 317-328.
- Bruno, P., M. Caselli, et al. (2007). "Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers." Waste Management **27**(4): 539-544.
- Camel, V. and M. Caude (1995). "Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in

- ambient air." Journal of Chromatography A **710**(1): 3-19.
- Capelli, L., S. Sironi, et al. (2008a). "Electronic noses for the continuous monitoring of odours from a wastewater treatment plant at specific receptors: Focus on training methods." Sensors and Actuators B-Chemical **131**(1): 53-62.
- Capelli, L., S. Sironi, et al. (2009). "Use Of Electronic Noses For Continuous Monitoring And Recognition Of Environmental Odours In Presence Of Multiple Sources." Olfaction and Electronic Nose, Proceedings **1137**: 479-482.
- Capelli, L., S. Sironi, et al. (2008b). "A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site." Atmospheric Environment **42**(30): 7050-7058.
- Capone, S., P. Siciliano, et al. (2001). "Analysis of CO and CH₄ gas mixtures by using a micromachined sensor array." Sensors and Actuators B-Chemical **78**(1-3): 40-48.
- Carmel, L., N. Sever, et al. (2005). "On predicting responses to mixtures in quartz microbalance sensors." Sensors and Actuators B: Chemical **106**(1): 128-135.
- Chen, L. Y., P. T. Jeng, et al. (2000). "Rationalization of an odor monitoring system: A case study of Lin-Yuan Petrochemical Park." Environmental Science & Technology **34**(7): 1166-1173.
- Chiriac, R., J. CarrÃ©, et al. (2009). "Study of the dispersion of VOCs emitted by a municipal solid waste landfill." Atmospheric Environment **43**(11): 1926-1931.
- Chiriac, R., J. De Araujos Morais, et al. (2011). "Study of the VOC emissions from a municipal solid waste storage pilot-scale cell: Comparison with biogases from municipal waste landfill site." Waste Management **31**(11): 2294-2301.
- Cho, S. M., Y. J. Kim, et al. (2006). "Two-step preconcentration for analysis of exhaled gas of human breath with electronic nose." Sensors and Actuators B: Chemical **117**(1): 50-57.
- Davoli, E., M. L. Gangai, et al. (2003). "Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS." Chemosphere **51**(5): 357-368.
- De Vito, S., A. Castaldo, et al. (2007). "Gas concentration estimation in ternary mixtures with room temperature operating sensor array using tapped delay architectures." Sensors and Actuators B: Chemical **124**(2): 309-316.
- Defoer, N., I. De Bo, et al. (2002). "Gas chromatography-mass spectrometry as a tool for estimating odour concentrations of biofilter effluents at aerobic composting and rendering plants." Journal of Chromatography A **970**(1-2): 259-273.
- Delgado-RodrÃ­guez, M., M. Ruiz-Montoya, et al. (2012). "Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC." Atmospheric Environment **51**(0): 278-285.
- Detournay, A. (2011). "Etude de COV oxygÃ©nÃ©s et biogÃ©niques en milieu rural: du dÃ©veloppement mÃ©trologique Ã l'impact sur la chimie atmosphÃ©rique." ThÃ©se Ecole des Mines de Douai.
- Devos, M. P., F. Rouault, J. Laffort, P. Van Gemert, L.J. (1990). "Standardized human olfactory threshold." IRL Press, Oxford.
- Dincer, F. and A. Muezzinoglu (2006b). "Chemical characterization of odors due to some industrial and urban facilities in Izmir, Turkey." Atmospheric Environment **40**(22): 4210-4219.
- Dincer, F., M. Odabasi, et al. (2006a). "Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1122**(1-2): 222-229.
- Doleman, B. J. and N. S. Lewis (2001). "Comparison of odor detection thresholds and odor discriminabilities of a conducting polymer composite electronic nose versus mammalian olfaction." Sensors and Actuators B: Chemical **72**(1): 41-50.
- Dudek, M., A. Kloskowski, et al. (2002). "Using different types of capillary chromatographic columns as denudation traps: a comparison of sorption properties." Journal of Chromatography A **977**(1): 115-123.
- Dudek, M., L. Wolska, et al. (2002). "The application of an open tubular trap in analysis of organic air pollutants." Chemosphere **48**(9): 913-918.

- Fang, J.-J., N. Yang, et al. (2012). "Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification." Waste Management **32**(7): 1401-1410.
- Fuchs, S., P. Strobel, et al. (2008). "Evaluation of unpleasant odor with a portable electronic nose." Materials Science and Engineering: C **28**(5-6): 949-953.
- Gallego, E., F. J. Roca, et al. (2010). "Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs)." Talanta **81**(3): 916-924.
- Gallego, E., F. J. Roca, et al. (2012). "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(0).
- García, M., M. J. Fernández, et al. (2006). "Differentiation of red wines using an electronic nose based on surface acoustic wave devices." Talanta **68**(4): 1162-1165.
- Garcia-Alonso, S. and R. M. Perez-Pastor (1998). "Use of C18 and silica-gel coated Sep-Pak cartridges for the determination of carbonyls in air by liquid chromatography." Analytica Chimica Acta **367**(1-3): 93-99.
- Gardner, J. W. and P. N. Bartlett (1999). "Electronic Noses - Principle and applications." Oxford Science Publications.
- Gjølstad, M., K. Bergemalm-Rynell, et al. (2004). "Comparison of sampling efficiency and storage stability on different sorbents for determination of solvents in occupational air." Journal of Separation Science **27**(17-18): 1531-1539.
- Goodner, K. L., J. G. Dreher, et al. (2001). "The dangers of creating false classifications due to noise in electronic nose and similar multivariate analyses." Sensors and Actuators B-Chemical **80**(3): 261-266.
- Gostelow, P., S. A. Parsons, et al. (2001a). "Development of an odorant emission model for sewage treatment works." Water Science and Technology **44**(9): 181-188.
- Gostelow, P., S. A. Parsons, et al. (2001b). "Odour measurements for sewage treatment works." Water Research **35**(3): 579-597.
- Gouronnec, A.-M. (2004). "Analyse olfactométrique ou mesure des odeurs par analyse sensorielle." Les techniques de l'ingénieur Traité techniques d'analyse.
- Gralapp, A. K., W. J. Powers, et al. (2001). "Comparison of olfactometry, gas chromatography, and electronic nose technology for measurement of indoor air from swine facilities." Transactions of the Asae **44**(5): 1283-1290.
- Gulbag, A. and F. Temurtas (2007a). "A study on transient and steady state sensor data for identification of individual gas concentrations in their gas mixtures." Sensors and Actuators B: Chemical **121**(2): 590-599.
- Gulbag, A., F. Temurtas, et al. (2007b). "A study on radial basis function neural network size reduction for quantitative identification of individual gas concentrations in their gas mixtures." Sensors and Actuators B: Chemical **124**(2): 383-392.
- Guo, H., T. Wang, et al. (2004). "Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China." Atmospheric Environment **38**(27): 4551-4560.
- Haberhauer-Troyer, C., E. Rosenberg, et al. (1999a). "Evaluation of solid-phase microextraction for sampling of volatile organic sulfur compounds in air for subsequent gas chromatographic analysis with atomic emission detection." Journal of Chromatography A **848**(1-2): 305-315.
- Haberhauer-Troyer, C., E. Rosenberg, et al. (1999b). "Investigation of membrane dryers and evaluation of a new ozone scrubbing material for the sampling of organosulphur compounds in air." Journal of Chromatography A **852**(2): 589-595.
- Hamacher, T., J. Niess, et al. (2003). "Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit." Sensors and Actuators B: Chemical **95**(1-3): 39-45.
- Harper, M. (2000). "Sorbent trapping of volatile organic compounds from air." Journal of Chromatography A **885**(1-2): 129-151.
- He, P., J. Tang, et al. (2010). "Release of volatile organic compounds during bio-drying of municipal solid waste."

Journal of Environmental Sciences **22**(5): 752-759.

Hellen, H., H. Hakola, et al. (2003). "Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models." Atmospheric Environment **37**(11): 1413-1424.

Herr, C. E. W., A. z. Nieden, et al. (2003). "Ranking and frequency of somatic symptoms in residents near composting sites with odor annoyance." International Journal of Hygiene and Environmental Health **206**(1): 61-64.

Hobbs, P. J., T. H. Misselbrook, et al. (1995). "Assessment of Odours from Livestock Wastes by a Photoionization Detector, an Electronic Nose, Olfactometry and Gas Chromatography-Mass Spectrometry." Journal of Agricultural Engineering Research **60**(2): 137-144.

Holm, T. (1999). "Aspects of the mechanism of the flame ionization detector." Journal of Chromatography A **842**(1-2): 221-227.

Huyberegts, G., P. Szecówka, et al. (1997). "Simultaneous quantification of carbon monoxide and methane in humid air using a sensor array and an artificial neural network." Sensors and Actuators B: Chemical **45**(2): 123-130.

Javitz, H. S., J. G. Watson, et al. (1988). "Performance of the chemical mass balance model with simulated local-scale aerosols." Atmospheric Environment (1967) **22**(10): 2309-2322.

Jinks, A. and D. G. Laing (1999). "Temporal processing reveals a mechanism for limiting the capacity of humans to analyze odor mixtures." Brain Res Cogn Brain Res **8**(3): 311-25.

Juarez-Galan, J. M. and I. Valor (2009). "New universal, portable and cryogenic sampler for time weighted average monitoring of H₂S, NH₃, benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and dimethylethylamine." Journal of Chromatography A **1216**(15): 3003-3011.

Kataoka, H. (1996). "Derivatization reactions for the determination of amines by gas chromatography and their applications in environmental analysis." Journal of Chromatography A **733**(1-2): 19-34.

Ki-Hyun, K. (2006). "Emissions of reduced sulfur compounds (RSC) as a landfill gas (LFG): A comparative study of young and old landfill facilities." Atmospheric Environment **40**(34): 6567-6578.

Kleeberg, K. K., Y. Liu, et al. (2005). "Development of a simple and sensitive method for the characterization of odorous waste gas emissions by means of solid-phase microextraction (SPME) and GC-MS/olfactometry." Waste Management **25**(9): 872-879.

Komilis, D. P., R. K. Ham, et al. (2004). "Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes." Water Research **38**(7): 1707-1714.

Kumar, A., C. P. Alaimo, et al. (2011). "Volatile organic compound emissions from green waste composting: Characterization and ozone formation." Atmospheric Environment **45**(10): 1841-1848.

Laing, D. G., A. Eddy, et al. (1994). "Perceptual Characteristics of Binary, Ternary, and Quaternary Odor Mixtures Consisting of Unpleasant Constituents." Physiology & Behavior **56**(1): 81-93.

Laing, D. G., P. K. Legha, et al. (2003). "Relationship between molecular structure, concentration and odor qualities of oxygenated aliphatic molecules." Chemical Senses **28**(1): 57-69.

Latella, A., G. Stani, et al. (2005). "Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003." Journal of Chromatography A **1071**(1-2): 29-39.

Lee, S., W. Liu, et al. (2008). "Source apportionment of PM_{2.5}: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States." Atmospheric Environment **42**(18): 4126-4137.

Lestremau, F., V. Desauziers, et al. (2003). "Development of a quantification method for the analysis of malodorous sulphur compounds in gaseous industrial effluents by solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection." Journal of Chromatography A **999**(1-2): 71-80.

Lisboa, H. D., T. Page, et al. (2009). "Odor management: fundamentals of Electronic Nose." Engenharia Sanitaria E Ambiental **14**(1): 9-18.

Littarru, P. (2007). "Environmental odours assessment from waste treatment plants: Dynamic olfactometry in combination with sensorial analysers "electronic noses"." Waste Management **27**(2): 302-309.

- Livermore, A. and D. G. Laing (1998a). "The influence of odor type on the discrimination and identification of odorants in multicomponent odor mixtures." Physiology & Behavior **65**(2): 311-320.
- Livermore, A. and D. G. Laing (1998b). "The influence of chemical complexity on the perception of multicomponent odor mixtures." Perception & Psychophysics **60**(4): 650-661.
- Llobet, E., J. Brezmes, et al. (1997). "Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array." Sensors and Actuators B-Chemical **41**(1-3): 13-21.
- Lu, C. J. and E. T. Zellers (2002). "Multi-adsorbent preconcentration/focusing module for portable-GC/microsensor-array analysis of complex vapor mixtures." Analyst **127**(8): 1061-1068.
- Lv, P., Z. Tang, et al. (2007). "Recognizing indoor formaldehyde in binary gas mixtures with a micro gas sensor array and a neural network." Measurement Science & Technology **18**(9): 2997-3004.
- Devos, M., F. Patte, et al. (1990). "Standardized human olfactory threshold." IRL Press, Oxford.
- Marshall, K., D. G. Laing, et al. (2006). "The capacity of humans to identify components in complex odor-taste mixtures." Chemical Senses **31**(6): 539-545.
- Ménil, F. (2008). "Microcapteurs de gaz." Hermès Science Publications.
- Meres, M., E. B. Szczepaniec-Cieciak, et al. (2004). "Operational and meteorological influence on the utilized biogas composition at the Barycs landfill site in Cracow, Poland." Waste Management & Research **22**(3): 195-201.
- Mukund, R., T. J. Kelly, et al. (1996). "Source attribution of ambient air toxic and other VOCs in Columbus, Ohio." Atmospheric Environment **30**(20): 3457-3470.
- Mumyakmaz, B., A. Özmen, et al. (2008). "Predicting gas concentrations of ternary gas mixtures for a predefined 3D sample space." Sensors and Actuators B: Chemical **128**(2): 594-602.
- Mumyakmaz, B., A. Özmen, et al. (2010). "A study on the development of a compensation method for humidity effect in QCM sensor responses." Sensors and Actuators B: Chemical **147**(1): 277-282.
- Munoz, R., E. C. Sivret, et al. (2010). "Monitoring techniques for odour abatement assessment." Water Research **44**(18): 5129-5149.
- Murray, R. A. (2001). "Limitations to the use of solid-phase microextraction for quantitation of mixtures of volatile organic sulfur compounds." Analytical Chemistry **73**(7): 1646-1649.
- Na, K. and Y. Pyo Kim (2007). "Chemical mass balance receptor model applied to ambient C2-C9 VOC concentration in Seoul, Korea: Effect of chemical reaction losses." Atmospheric Environment **41**(32): 6715-6728.
- Namiesnik, J., A. Jastrzebska, et al. (2003). "Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection." Journal of Chromatography A **1016**(1): 1-9.
- Nicolas, J. and A.-C. Romain (2004). "Establishing the limit of detection and the resolution limits of odorous sources in the environment for an array of metal oxide gas sensors." Sensors and Actuators B: Chemical **99**(2-3): 384-392.
- Nicolas, J., A.-C. Romain, et al. (2006). "The electronic nose as a warning device of the odour emergence in a compost hall." Sensors and Actuators B: Chemical **116**(1-2): 95-99.
- Ochiai, N., A. Tsuji, et al. (2002). "Stabilities of 58 volatile organic compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions." Journal of Environmental Monitoring **4**(6): 879-889.
- Pardo, M., G. Faglia, et al. (2000). "A time delay neural network for estimation of gas concentrations in a mixture." Sensors and Actuators B: Chemical **65**(1-3): 267-269.
- Parra, M. A., L. González, et al. (2006). "Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain." Science of The Total Environment **370**(1): 157-167.
- Passant, N. R. (2002). "Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds." AEA

Technology.

Patel, S. V., M. W. Jenkins, et al. (2000). "Differentiation of chemical components in a binary solvent vapor mixture using carbon/polymer composite-based chemiresistors." Analytical Chemistry **72**(7): 1532-1542.

Patterson, M. Q., J. C. Stevens, et al. (1993). "Detection Thresholds for an Olfactory Mixture and Its 3 Constituent Compounds." Chemical Senses **18**(6): 723-734.

Penza, M. and G. Cassano (2003). "Application of principal component analysis and artificial neural networks to recognize the individual VOCs of methanol/2-propanol in a binary mixture by SAW multi-sensor array." Sensors and Actuators B: Chemical **89**(3): 269-284.

Persoons, R., S. Parat, et al. (2010). "Critical working tasks and determinants of exposure to bioaerosols and MVOC at composting facilities." International Journal of Hygiene and Environmental Health **213**(5): 338-347.

Pettersson, J., F. Aldaeus, et al. (2004). "Ultra thick film open tubular traps with an increased inner diameter." Journal of Chromatography A **1047**(1): 93-99.

Pierucci, P., E. Porazzi, et al. (2005). "Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant." Chemosphere **59**(3): 423-430.

Polikar, R., K. Jahan, et al. (2006). "A combined pattern separability and two-tiered classification approach for identification of binary mixtures of VOCs." Sensors and Actuators B: Chemical **116**(1-2): 174-182.

Possanzini, M., V. Di Palo, et al. (1996). "Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air." Atmospheric Environment **30**(22): 3757-3764.

Pourtier, L., Deiber, G., Piet, H. (2007). "Modélisation de la dispersion atmosphérique des odeurs." Techniques de l'ingénieur.

Powers, W. J., T. van Kempen, et al. (2000). Objective measurement of odors using gas chromatography/mass spectrometry and instrumental technologies. Air Pollution from Agricultural Operations, Proceedings. St Joseph, Amer Soc Agr Engineers: 163-169.

Rabaud, N. E., S. E. Ebeler, et al. (2003). "Characterization and quantification of odorous and non-odorous volatile organic compounds near a commercial dairy in California." Atmospheric Environment **37**(7): 933-940.

Ramel, M. and M. Nomine (2000). "Physicochemical characterisation of odours." Analisis **28**(3): 171-179.

Ras, M. R., F. Borruil, et al. (2009). "Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples." TrAC Trends in Analytical Chemistry **28**(3): 347-361.

Rodriguez-Navas, C., R. Forteza, et al. (2012). "Use of thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) on identification of odorant emission focus by volatile organic compounds characterisation." Chemosphere **89**(11): 1426-1436.

Romain, A. C. (2006). "Adaptations de systèmes non-sensoriels de caractérisation d'odeurs à la mesure sur site de la pollution olfactive: Utilisation de capteurs sensibles aux gaz." Thèse Université de Liège.

Romain, A. C., P. André, et al. (2002). "Three years experiment with the same tin oxide sensor arrays for the identification of malodorous sources in the environment." Sensors and Actuators B: Chemical **84**(2-3): 271-277.

Romain, A. C., D. Godefroid, et al. (2005). "Monitoring the exhaust air of a compost pile as a process variable with an e-nose." Sensors and Actuators B: Chemical **106**(1): 29-35.

Romain, A.-C., J. Delva, et al. (2008). "Complementary approaches to measure environmental odours emitted by landfill areas." Sensors and Actuators B: Chemical **131**(1): 18-23.

Roukos, J. (2010). "Caractérisation des composés organiques volatils dans une zone urbaine multi-influencée: Développement de méthodes chromatographiques, de capteurs, et de campagnes de mesures." Thèse Ecole des Mines de Douai.

Sadowska-Rociek, A., M. Kurdziel, et al. (2009). "Analysis of odorous compounds at municipal landfill sites." Waste Management & Research **27**(10): 966-975.

Sauvage, S. (2008). "Origine et comportement des composés Hydrocarbonés Non-Méthaniques (HCNM) en zone

rurale." Thèse Ecole des Mines de Douai.

Scaglia, B., V. Orzi, et al. (2011). "Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability." Bioresource Technology **102**(7): 4638-4645.

Schiffman, S. S., J. L. Bennett, et al. (2001). "Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina." Agricultural and Forest Meteorology **108**(3): 213-240.

Schiffman, S. S., B. McLaughlin, et al. (2005). "Eulerian-Lagrangian model for predicting odor dispersion using instrumental and human measurements." Sensors and Actuators B: Chemical **106**(1): 122-127.

Sironi, S., L. Capelli, et al. (2006). "Odour emission factors for the prediction of odour emissions from plants for the mechanical and biological treatment of MSW." Atmospheric Environment **40**(39): 7632-7643.

Sironi, S., L. Capelli, et al. (2007a). "Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses." Waste Management **27**(3): 389-397.

Sironi, S., L. Capelli, et al. (2009). "Odour impact assessment by means of dynamic olfactometry, dispersion modelling and social participation." Atmospheric Environment **44**(3): 354-360.

Sironi, S., L. Capelli, et al. (2007c). "Development of a system for the continuous monitoring of odours from a composting plant: Focus on training, data processing and results validation methods." Sensors and Actuators B-Chemical **124**(2): 336-346.

So, K. L. and T. Wang (2004). "C3-C12 non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial-temporal variations, source-receptor relationships and photochemical reactivity." Science of The Total Environment **328**(1-3): 161-174.

Sohn, J. H., G. Pioggia, et al. (2009). "Identifying major contributing sources to odour annoyance using a non-specific gas sensor array." Biosystems Engineering **102**(3): 305-312.

Sohn, J. H., R. J. Smith, et al. (2006). "Process studies of odour emissions from effluent ponds using machine-based odour measurement." Atmospheric Environment **40**(7): 1230-1241.

Song, K., Q. Wang, et al. (2009). Design and Implementation A Real-time Electronic Nose System. I2mtc: 2009 IEEE Instrumentation & Measurement Technology Conference, Vols 1-3. New York, IEEE: 570-573.

Song, Y., W. Dai, et al. (2008). "Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China." Environmental Pollution **156**(1): 174-183.

Speciate (2012). "http://cfpub.epa.gov/si/speciate/ehpa_speciate_browse_source.cfm?ptype=G." US EPA.

Srivastava, A. (2004). "Source apportionment of ambient VOCS in Mumbai city." Atmospheric Environment **38**(39): 6829-6843.

Srivastava, A., B. Sengupta, et al. (2005). "Source apportionment of ambient VOCs in Delhi City." Science of The Total Environment **343**(1-3): 207-220.

Staley, B. F., F. Xu, et al. (2006). "Release of Trace Organic Compounds during the Decomposition of Municipal Solid Waste Components." Environmental Science & Technology **40**(19): 5984-5991.

Stuetz, R. M., G. Engin, et al. (1998). "Sewage odour measurements using a sensory panel and an electronic NOSE." Water Science and Technology **38**(3): 331-335.

Szczurek, A., M. Maciejewska, et al. (2009). "Application of a sensor system for determining the kind and quantity of two component VOC mixtures in air after the use of solvents." Journal of Environmental Monitoring **11**(11): 1942-1951.

Szczurek, A., P. M. Szecówka, et al. (1999). "Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air." Sensors and Actuators B: Chemical **58**(1-3): 427-432.

Takuwa, Y., T. Matsumoto, et al. (2009). "Characterization of trace constituents in landfill gas and a comparison of sites in Asia." Journal of Material Cycles and Waste Management **11**(4): 305-311.

Tranchant, J. (1982). "Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse." Masson.

- van Harreveld, A. P., P. Heeres, et al. (1999). "A review of 20 years of standardization of odor concentration measurement by dynamic olfactometry in Europe." Journal of the Air & Waste Management Association **49**(6): 705-715.
- Vincent, F., S. Spinelli, et al. (2000). "Complexes of porcine odorant binding protein with odorant molecules belonging to different chemical classes." Journal of Molecular Biology **300**(1): 127-139.
- Visan, M. and W. J. Parker (2004). "An evaluation of solid phase microextraction for analysis of odorant emissions from stored biosolids cake." Water Research **38**(17): 3800-3808.
- Volden, J., Y. Thomassen, et al. (2005). "Stability of workroom air volatile organic compounds on solid adsorbents for thermal desorption gas chromatography." Analytica Chimica Acta **530**(2): 263-271.
- Wardencki, W. (1998). "Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography." Journal of Chromatography A **793**(1): 1-19.
- Watson, J. G., J. C. Chow, et al. (2001). "Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance." Atmospheric Environment **35**(9): 1567-1584.
- Wohrnschimmel, H., C. Marquez, et al. (2006). "Vertical profiles and receptor modeling of volatile organic compounds over Southeastern Mexico City." Atmospheric Environment **40**(27): 5125-5136.
- Xu, X. T., F. C. Tian, et al. (2008). "A Solid Trap and Thermal Desorption System with Application to a Medical Electronic Nose." Sensors **8**(11): 6885-6898.
- Yang, B., M. C. Carotta, et al. (1997). "Quantification of H₂S and NO₂ using gas sensor arrays and an artificial neural network." Sensors and Actuators B: Chemical **43**(1-3): 235-238.
- Ying, D., C. Chuanyu, et al. (2011). "Characterization and control of odorous gases at a landfill site: A case study in Hangzhou, China." Waste Management **32**(2): 317-326.
- Zhang, S., L. Cai, et al. "Field air sampling and simultaneous chemical and sensory analysis of livestock odorants with sorbent tubes and GC-MS/olfactometry." Sensors and Actuators B: Chemical **146**(2): 427-432.
- Zhang, Y., D. Yue, et al. "Release of non-methane organic compounds during simulated landfilling of aerobically pretreated municipal solid waste." Journal of Environmental Management **101**(0): 54-58.
- Zhao, W. C., L. A. Pinnaduwa, et al. (2008). "Identification and quantification of components in ternary vapor mixtures using a microelectromechanical-system-based electronic nose." Journal of Applied Physics **103**(10): 11.
- Zou, S. C., S. C. Lee, et al. (2003). "Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China." Chemosphere **51**(9): 1015-1022.

LISTE DES ACRONYMES UTILISES

%HR: Pourcentage d'Humidité Relative
ACROSS: Automatic Clean ROom Sampling System
ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'énergie
AFNOR : Association Française de NORmalisation
ANN : Artificial Neural Network (Réseau de neurones artificiels)
BTEX: Benzène, Toluène, Exthylbenzène, Xylènes
C&E : département « Chimie et Environnement » de l'Ecole des Mines de Douai
CE : Communauté Européenne
CET: Centre d'Enfouissement Technique
CIS: Cooled Injection System
CMB: Chemical Mass Balance
COV: Composé Organique Volatil
CP : Conducting Polymer
DF : Degree of Freedom (degré de liberté)
DMDS : DiMethylDiSulfide
ECD : Electron Capture Detector
EMD : Ecole des Mines de Douai
EN : European Norm
EROM : European Reference Odour Mass
FID: Flame Ionisation Detector
FPD: Flame Photoionization Detector (détecteur à photo-ionisation de flamme)
GC-O: Gas Chromatography-Olfactometry
HPLC : High Performance Liquid Chromatography
IC : Ionic Chromatography
ISOEN : International Symposium on Olfaction and Electronic Nose
LDA: Linear Discriminant Analysis (analyse linéaire discriminante)
LoD : Limite de Détection
LOOCV: Leave-One-Out Cross-Validation
LoQ : Limite de Quantification
LoR : Limite de Résolution
MOS: Metal Oxide Sensor (capteur à oxydes métalliques)
MS : Mass Spectrometry
NF : Norme Française
NMHC : Non-Methanic Hydrocarbons (hydrocarbures non méthaniques)
NPD: Nitrous Phosphate Detector (détecteur de composes phosphates et azotes)

PCA: Principal Components Analysis (analyse en composantes principales)
PDMS : PolyDiMethylSiloxane
PLS: Partial Least Square (moindre carrés partiels)
PMF: Positive matrix Factorization
ppb: part per billion (partie par milliard)
ppm: partie par million
ppm_v (ppb_v, ppt_v) : part per million (billion, trillion), en volume/volume
ppt : part per trillion (partie par billion)
PTR-MS: Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry
QCM : Quartz Crystal Microbalance
RDM: Régulateur de Débit Massique
SAW : Surface Acoustic Wave
SCD: Sulfur Compounds Detector (détecteur de composés soufrés)
SCE : Source Contribution Estimate
SGE : Département « Sciences et gestion de l'Environnement » de l'Université de Liège
SPE : Solid Phase Extraction (extraction en phase solide)
SPME : Solid Phase Micro Extraction (micro-extraction en phase solide)
TD: ThermoDésorbeur
TDS: Thermo Desorption System
TGS: Tagushi Gas Sensor
THF : Tetrahydrofurane
U(AD): Uncertainty on Ambient Data
U(PR): Uncertainty on PRofiles
ULg : Université de Liège
uma : Unité de Masse Atomique
uo: Unité Odeur
uo_E/m³ : Unité Odeur européenne par mètre cube
US EPA: United States Environment Protection Agency (agence américaine de protection de l'environnement)
UV: Ultra-Violet
UV-Vis: Ultraviolet-Visible
VDI : Verein Deutscher Ingenieure (association des ingénieurs allemands)
VLE : Valeur Limite d'Exposition
VVOG : Very Volatile Organic Compound (composé organique très volatil)

ANNEXE I.1 – SEUILS OLFACTIFS DE QUELQUES COV

famille	composé	seuil olfactif (en µg/m ³)	famille	composé	seuil olfactif (en µg/m ³)
soufrés	methanethiol	2,1	aldéhydes et cétones	acetone	350
	ethanethiol	2,77		butanone	233
	propanethiol	4		2-pentanone	5 560
	isopropanethiol	1,13		methylisobutylcetone	2 240
	butanethiol	5,31		2-heptanone	672
	isobutanethiol	4,22		2-octanone	90,8
	isobutanethiol	1,25		2-nonanone	231
	dimethylsulfure	5,8		2-decanone	51,8
	ethylmethylsulfure	12,1		methanal	1 090
	diethylsulfure	14,6		ethanal	342
	dipropylsulfure	66,5		propanal	65,2
	dibutylsulfure	56,9		propenal	406
	dipentylsulfure	2,64		butanal	26,8
	dimethyldisulfure	48,3		pentanal	21,6
	ethylmethylsulfure	74,9		hexanal	57,7
	diethyldisulfure	2,17		heptanal	22,8
dimethyltrisulfure	8,74	octanal	7,21		
diethyltrisulfure	6,43	nonanal	13,3		
azotés	methylamine	24,1	esters	decanal	5,81
	ethylamine	608		undecanal	11,8
	propylamine	27		ethyl methanoate	5 750
	isopropylamine	1 670		ethyl ethanoate	9 660
	butylamine	1 600		ethyl propanoate	390
	dimethylamine	153		ethyl butanoate	110
	diethylamine	567		ethyl pentanoate	140
	dipropylamine	266		ethyl hexanoate	11
	diisopropylamine	1 680		ethyl heptanoate	180
	dibutylamine	539		ethyl benzoate	180
	diphénylamine	158		methyl methanoate	234 000
	trimethylamine	5,91		methyl ethanoate	19 000
	triethylamine	1 300		methyl propanoate	11 000
	tributylamine	40,6		methyl butanoate	20
	pyridine	281		methyl pentanoate	-
	aniline	2 620		methyl hexanoate	-
	indole	0,154		methyl heptanoate	420
	scatole	3,08		methyl benzoate	610

famille	composé	seuil olfactif (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	famille	composé	seuil olfactif (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
alcools	methanol	1,4	hydrocarbures aromatiques	benzene	11 800
	ethanol	55 400		toluene	5 950
	1-propanol	6 010		o-xylene	3 770
	2-propanol	25 600		m-xylene	1 430
	1-butanol	1 510		p-xylene	2 170
	2-butanol	5 250		1,2,3,4-tetramethylbenzene	150
	1-pentanol	1 720		isopropylbenzene	120
	1-hexanol	190		hydrocarbures aliphatiques	ethane
	2-hexanol	3 160	propane		4 950 000
	1-heptanol	120	butane		495 000
	1-octanol	31,2	isobutane		24 200
	2-octanol	30,5	pentane		95 200
	1-nonanol	430	hexane		78 600
	1-decanol	120	heptane		40 800
1-undecanol	490	octane	27 400		
1-dodecanol	120	nonane	6 700		
acides carboxyliques	acide methanoïque	540	decane		4 400
	acide ethanoïque	362	ethene		218 000
	acide propanoïque	110	propene		92 100
	acide butanoïque	14,3	2-butene		12 000
	acide pentanoïque	20,4	isobutene		28 800
	acide hexanoïque	61	cyclohexene	1 240	
	acide heptanoïque	149			
	acide octanoïque	23,9			
	acide nonanoïque	12,6			
	acide decanoïque	62,6			
	acide dodecanoïque	20,5			

**ANNEXE I.2 - PRESCRIPTIONS REGLEMENTAIRES DE L'ARRETE DU 02
FEVRIER 1998 (ARTICLE 27) POUR LES VALEURS LIMITES D'EXPOSITION (VLE)
CANALISEES EN FONCTION DE LA NATURE DES COV PRESENTS DANS LES
REJETS**

Nature des COV présents	VLEc
Rejet total de COV à l'exclusion du méthane, lorsque le flux horaire est > 2 kg/h	110 mg C/m ₀ ³
	Si technique d'oxydation pour éliminer les COV : 20 mg C/m ₀ ³ ou 50 mg C/m ₀ ³ si rendement d'épuration > 98%
Rejet total de COV visés à l'annexe III de l'arrêté du 2 février 1998, lorsque le flux horaire est > 0,1 kg/h	20 mg COV/m ₀ ³
	En cas de mélange : - 20 mg COV/m ₀ ³ pour les COV visés à l'annexe III (se rapporte à la somme massique des différents composés) - 110 mg C/m ₀ ³ pour l'ensemble des composés
Substances à phrases de risque R45, R46, R49, R60 et R61, lorsque le flux horaire est ≥ 0,01 kg/h	2 mg COV/ m ₀ ³ (se rapporte à la somme massique des différents composés)
COV halogénés étiquetés R40 ou R68, lorsque le flux horaire est ≥ 0,1 kg/h	20 mg COV/ m ₀ ³ (se rapporte à la somme massique des différents composés)
Lorsque le flux horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV.a est > 0,5 g/h, à l'annexe IV.b est > 2 g/h, à l'annexe IV.c est > 5 g/h, et à l'annexe IV.d est > 25 g/h	Valeurs limites des émissions fixées par arrêté préfectoral d'autorisation

VLEc : Valeur limite des émissions en concentration dans les effluents canalisés, exprimée en mg de carbone total ou de composé organique spécifique par mètre cube d'air sec rejeté rapporté aux conditions normales de température et de pression. En ce qui concerne les émissions diffuses, les VLE sont fixées par arrêté préfectoral.

m₀³: normaux mètres cube (273 K; 101,3 kPa)

Source : www.ineris.fr/centredoc/emisn1-4v6.pdf

ANNEXE II.1 - EXEMPLE DE DONNEES BRUTES ISSUES DU RESEAU DE CAPTEURS

Date Heure	N5_T2610	N5_T822	N5_T2620	N5_T842	N5_T2180	N5_T880	N5_Temp_Ch	N5_RH_Ch
05/05/2010 14:21	30.12	17.3	35.91	20.9	11.61	12.1	54.9	1.1
05/05/2010 14:21	30.2	16.9	35.46	20.76	11.67	11.98	54.9	0.6
05/05/2010 14:22	29.96	16.63	35.37	20.9	11.61	11.92	54.9	0.5
05/05/2010 14:22	29.96	16.37	35.37	20.76	11.61	11.98	55	0.6
05/05/2010 14:23	30.2	16.37	35.29	20.69	11.67	11.98	55.1	0.7
05/05/2010 14:23	30.04	16.24	35.29	20.83	11.61	11.98	55	0.6
05/05/2010 14:24	30.04	16.17	35.37	20.76	11.55	11.92	55.3	1.2
05/05/2010 14:24	30.12	16.1	35.29	20.83	11.67	11.98	55	0.8
05/05/2010 14:25	29.88	16.04	35.2	20.69	11.61	11.92	54.9	1.1
05/05/2010 14:25	30.04	15.91	35.29	20.83	11.61	11.98	55.1	0.8
05/05/2010 14:26	29.96	15.97	35.37	20.83	11.61	12.04	54.8	0.7
05/05/2010 14:26	29.96	15.91	35.29	20.76	11.67	11.98	55	0.8
05/05/2010 14:27	29.96	15.91	35.29	20.9	11.61	12.04	55	0.3
05/05/2010 14:27	29.96	15.91	35.37	20.76	11.67	11.98	55	0.8
05/05/2010 14:28	29.96	15.97	35.37	20.76	11.61	11.98	55.1	1.1
05/05/2010 14:28	29.88	15.78	35.2	20.76	11.67	11.92	55	1.1
05/05/2010 14:29	29.88	15.97	35.2	20.83	11.61	12.04	55	0.7
05/05/2010 14:29	29.96	15.84	35.37	20.9	11.55	11.98	54.8	0.8
05/05/2010 14:30	29.88	15.84	35.29	20.69	11.61	11.98	55	1.6
05/05/2010 14:30	29.96	15.84	35.2	20.76	11.61	12.04	54.9	1.1

ANNEXE II.2 - JEU DE DONNEES COMPLET DES MESURES AUX SOURCES PAR NEZ ELECTRONIQUE

source réelle	conductances brutes						moyenne géométrique	conductances normalisées					
	N5_T2610	N5_T822	N5_T2620	N5_T842	N5_T2180	N5_T880		N5_T2610N	N5_T822N	N5_T2620N	N5_T842N	N5_T2180N	N5_T880N
air amont	44,7	39,2	54,9	30,6	13,6	16,5	89,1	0,50	0,44	0,62	0,34	0,15	0,19
air amont	43,9	37,4	55,3	30,2	13,8	17,6	88,3	0,50	0,42	0,63	0,34	0,16	0,20
air amont	35,6	25,6	45,2	25,0	13,6	14,9	70,7	0,50	0,36	0,64	0,35	0,19	0,21
air amont	38,1	30,7	49,6	26,8	13,6	16,4	77,6	0,49	0,40	0,64	0,35	0,17	0,21
air amont	38,8	30,7	50,7	27,2	13,6	16,6	78,9	0,49	0,39	0,64	0,35	0,17	0,21
air amont	41,1	39,4	58,8	28,1	13,8	17,2	89,2	0,46	0,44	0,66	0,31	0,15	0,19
air amont	39,0	31,4	55,8	26,6	14,1	17,2	82,6	0,47	0,38	0,68	0,32	0,17	0,21
air amont	42,1	31,0	50,7	29,3	14,7	16,8	81,6	0,52	0,38	0,62	0,36	0,18	0,21
air amont	35,7	18,8	42,0	24,4	13,6	14,1	66,0	0,54	0,28	0,64	0,37	0,21	0,21
air amont	35,1	20,0	42,6	23,8	13,5	14,0	66,2	0,53	0,30	0,64	0,36	0,20	0,21
air amont	36,1	24,2	45,1	24,3	13,0	14,1	69,9	0,52	0,35	0,65	0,35	0,19	0,20
air amont	27,1	16,2	33,9	18,2	9,2	10,3	51,6	0,52	0,31	0,66	0,35	0,18	0,20
air amont	21,3	11,3	26,2	14,5	7,1	8,2	40,0	0,53	0,28	0,66	0,36	0,18	0,20
air amont	37,2	24,4	47,2	25,6	13,5	14,8	72,5	0,51	0,34	0,65	0,35	0,19	0,20
air amont	36,6	23,5	46,3	25,1	13,5	14,6	71,1	0,51	0,33	0,65	0,35	0,19	0,21
air amont	33,2	18,6	39,5	22,8	12,9	13,2	62,2	0,53	0,30	0,63	0,37	0,21	0,21
air amont	33,3	19,5	40,3	22,8	12,8	13,3	63,1	0,53	0,31	0,64	0,36	0,20	0,21
air amont	35,2	25,7	43,7	24,4	12,9	15,0	69,3	0,51	0,37	0,63	0,35	0,19	0,22
air amont	35,1	22,7	43,7	24,2	12,9	14,3	67,9	0,52	0,33	0,64	0,36	0,19	0,21
air amont	30,0	15,8	35,4	20,8	11,6	11,9	55,7	0,54	0,28	0,63	0,37	0,21	0,21
air amont	31,9	19,0	39,5	21,9	11,7	12,5	60,9	0,52	0,31	0,65	0,36	0,19	0,21
air amont	32,7	21,7	40,8	22,6	11,7	13,0	63,4	0,52	0,34	0,64	0,36	0,18	0,20
air amont	32,4	21,0	40,5	22,4	11,7	12,8	62,7	0,52	0,34	0,65	0,36	0,19	0,20
air amont	33,4	22,8	43,0	22,9	11,8	13,2	65,7	0,51	0,35	0,65	0,35	0,18	0,20
air amont	33,5	23,4	43,1	23,1	11,9	13,2	66,1	0,51	0,35	0,65	0,35	0,18	0,20
air amont	34,1	24,1	43,6	23,5	12,0	13,4	67,2	0,51	0,36	0,65	0,35	0,18	0,20
air amont	35,0	20,5	42,3	24,3	14,0	14,4	66,5	0,53	0,31	0,64	0,36	0,21	0,22
air amont	38,5	30,5	53,6	26,1	13,7	15,6	80,0	0,48	0,38	0,67	0,33	0,17	0,19
air amont	39,8	40,1	64,3	26,5	13,6	17,3	92,3	0,43	0,43	0,70	0,29	0,15	0,19
air amont	40,2	38,7	63,2	26,6	13,5	16,8	91,0	0,44	0,43	0,69	0,29	0,15	0,18
air amont	44,0	41,4	68,5	29,3	14,0	18,5	98,7	0,45	0,42	0,69	0,30	0,14	0,19
air amont	36,9	22,0	44,7	25,4	14,3	14,9	70,1	0,53	0,31	0,64	0,36	0,20	0,21
air amont	40,2	39,9	63,7	26,9	14,2	17,3	92,1	0,44	0,43	0,69	0,29	0,15	0,19
air amont	42,0	37,7	62,2	28,2	14,1	17,1	91,4	0,46	0,41	0,68	0,31	0,15	0,19
air amont	42,1	40,3	66,4	28,0	13,9	17,8	95,4	0,44	0,42	0,70	0,29	0,15	0,19
air amont	43,2	46,8	71,4	28,3	13,8	18,5	102,4	0,42	0,46	0,70	0,28	0,13	0,18
air amont	36,3	21,6	44,0	25,0	13,8	14,3	68,8	0,53	0,31	0,64	0,36	0,20	0,21
air amont	38,7	25,0	47,3	26,5	13,8	14,7	73,9	0,52	0,34	0,64	0,36	0,19	0,20
air amont	38,0	25,5	48,7	25,8	13,8	14,9	74,5	0,51	0,34	0,65	0,35	0,19	0,20
air amont	40,3	29,4	52,9	27,5	13,8	15,7	80,5	0,50	0,37	0,66	0,34	0,17	0,20
air amont	40,1	27,0	51,0	27,3	13,9	15,3	78,2	0,51	0,35	0,65	0,35	0,18	0,20
air amont	40,8	30,8	53,4	27,9	14,0	15,8	81,7	0,50	0,38	0,65	0,34	0,17	0,19
air amont	36,0	23,5	43,5	24,8	13,1	13,7	68,6	0,53	0,34	0,63	0,36	0,19	0,20
air amont	37,8	26,3	46,2	25,7	13,0	14,0	72,7	0,52	0,36	0,64	0,35	0,18	0,19
air amont	33,1	21,0	40,6	22,8	12,5	13,0	63,4	0,52	0,33	0,64	0,36	0,20	0,21

source réelle	N5_T2610	N5_T822	N5_T2620	N5_T842	N5_T2180	N5_T880	moyenne geometrique	N5_T2610N	N5_T822N	N5_T2620N	N5_T842N	N5_T2180N	N5_T880N
air amont	33,0	21,5	40,1	22,9	12,7	13,3	63,4	0,52	0,34	0,63	0,36	0,20	0,21
air amont	34,2	23,9	43,9	23,4	12,7	13,5	67,5	0,51	0,35	0,65	0,35	0,19	0,20
air amont	35,0	24,8	44,8	24,1	12,8	14,2	69,2	0,51	0,36	0,65	0,35	0,19	0,20
air amont	35,1	24,6	45,4	24,2	13,1	14,1	69,7	0,50	0,35	0,65	0,35	0,19	0,20
compost	51,3	56,2	66,3	36,6	13,7	19,5	110,0	0,47	0,51	0,60	0,33	0,12	0,18
compost	41,6	25,5	47,8	27,7	15,1	16,4	77,0	0,54	0,33	0,62	0,36	0,20	0,21
compost	39,8	27,9	49,8	27,2	13,7	15,8	77,6	0,51	0,36	0,64	0,35	0,18	0,20
compost	38,6	23,9	44,0	25,4	13,5	14,9	71,0	0,54	0,34	0,62	0,36	0,19	0,21
compost	43,4	35,9	53,4	29,3	12,6	16,1	85,4	0,51	0,42	0,62	0,34	0,15	0,19
compost	64,1	54,2	82,2	41,5	16,9	31,7	129,7	0,49	0,42	0,63	0,32	0,13	0,24
compost	64,3	58,0	86,8	42,4	16,9	33,2	135,0	0,48	0,43	0,64	0,31	0,12	0,25
compost	48,6	48,7	80,1	34,1	16,5	26,6	115,3	0,42	0,42	0,69	0,30	0,14	0,23
compost	49,4	55,4	86,1	35,2	16,3	27,9	123,3	0,40	0,45	0,70	0,29	0,13	0,23
compost	52,4	45,7	62,6	35,6	14,1	18,7	102,8	0,51	0,44	0,61	0,35	0,14	0,18
compost	44,4	32,2	53,3	29,1	14,5	16,9	84,8	0,52	0,38	0,63	0,34	0,17	0,20
compost	58,6	51,4	64,0	36,7	13,1	20,0	109,9	0,53	0,47	0,58	0,33	0,12	0,18
compost	41,5	32,0	50,2	26,9	12,7	15,6	79,9	0,52	0,40	0,63	0,34	0,16	0,20
compost	40,4	30,2	49,5	26,6	12,9	15,5	78,2	0,52	0,39	0,63	0,34	0,17	0,20
dechets	96,1	173,2	154,3	80,7	13,7	52,7	269,2	0,36	0,64	0,57	0,30	0,05	0,20
dechets	75,0	112,3	114,1	55,9	14,5	36,3	189,5	0,40	0,59	0,60	0,30	0,08	0,19
dechets	48,0	50,2	65,0	34,1	13,6	18,0	103,5	0,46	0,48	0,63	0,33	0,13	0,17
dechets	49,8	56,9	68,5	37,6	13,1	21,9	111,7	0,45	0,51	0,61	0,34	0,12	0,20
dechets	48,6	53,6	65,5	36,2	12,3	18,6	106,4	0,46	0,50	0,62	0,34	0,12	0,17
dechets	76,5	130,3	126,6	61,7	13,6	34,4	209,8	0,36	0,62	0,60	0,29	0,06	0,16
dechets	87,5	154,5	145,5	71,3	14,6	40,8	244,3	0,36	0,63	0,60	0,29	0,06	0,17
dechets	68,3	100,6	102,5	52,7	14,0	27,5	170,3	0,40	0,59	0,60	0,31	0,08	0,16
dechets	47,0	49,8	63,7	33,4	13,1	17,2	101,6	0,46	0,49	0,63	0,33	0,13	0,17
sechage	57,8	73,9	81,5	42,9	13,7	24,6	134,4	0,43	0,55	0,61	0,32	0,10	0,18
sechage	51,9	60,3	70,8	37,6	13,9	20,0	115,5	0,45	0,52	0,61	0,33	0,12	0,17
sechage	56,7	81,1	86,7	42,8	13,1	25,3	141,2	0,40	0,57	0,61	0,30	0,09	0,18
sechage	38,8	37,2	52,0	27,8	11,9	15,0	82,0	0,47	0,45	0,63	0,34	0,15	0,18
sechage	59,8	88,3	95,4	44,3	13,9	25,1	152,5	0,39	0,58	0,63	0,29	0,09	0,16
sechage	65,1	98,7	104,1	49,1	14,4	27,9	168,0	0,39	0,59	0,62	0,29	0,09	0,17
sechage	50,7	59,6	73,3	36,6	14,1	20,2	115,9	0,44	0,51	0,63	0,32	0,12	0,17
sechage	40,4	34,9	51,7	28,1	13,1	15,0	81,9	0,49	0,43	0,63	0,34	0,16	0,18
sechage	48,4	53,8	64,9	35,7	12,7	18,2	105,9	0,46	0,51	0,61	0,34	0,12	0,17
sechage	47,9	53,9	65,6	35,2	12,7	18,1	105,9	0,45	0,51	0,62	0,33	0,12	0,17
sechage	44,9	48,2	60,8	32,2	12,8	17,5	97,7	0,46	0,49	0,62	0,33	0,13	0,18
séchage	97,6	167,7	160,8	81,8	15,5	58,8	271,9	0,36	0,62	0,59	0,30	0,06	0,22
biogaz	139,0	68,5	58,5	75,9	22,5	56,2	192,0	0,72	0,36	0,30	0,40	0,12	0,29
biogaz	60,5	41,1	52,3	32,3	14,8	21,4	99,0	0,61	0,41	0,53	0,33	0,15	0,22
biogaz	49,6	37,7	51,6	27,5	14,2	17,6	88,4	0,56	0,43	0,58	0,31	0,16	0,20
biogaz	73,0	46,2	60,2	39,9	18,0	28,4	117,5	0,62	0,39	0,51	0,34	0,15	0,24
biogaz	61,4	40,5	54,1	34,0	17,2	24,5	101,9	0,60	0,40	0,53	0,33	0,17	0,24
biogaz	67,1	50,9	59,2	35,9	17,1	26,0	113,4	0,59	0,45	0,52	0,32	0,15	0,23
biogaz	66,4	54,9	63,0	36,3	16,6	24,9	116,6	0,57	0,47	0,54	0,31	0,14	0,21
biogaz	59,8	61,7	65,0	32,9	14,8	21,6	115,6	0,52	0,53	0,56	0,28	0,13	0,19

ANNEXE II.3 - LISTE DES ESPECES DETECTEES PAR TD-GC-FID/MS

Les COV présents dans la solution étalon commerciale sont représentés en bleu et ceux présents dans la solution étalon ajout en vert

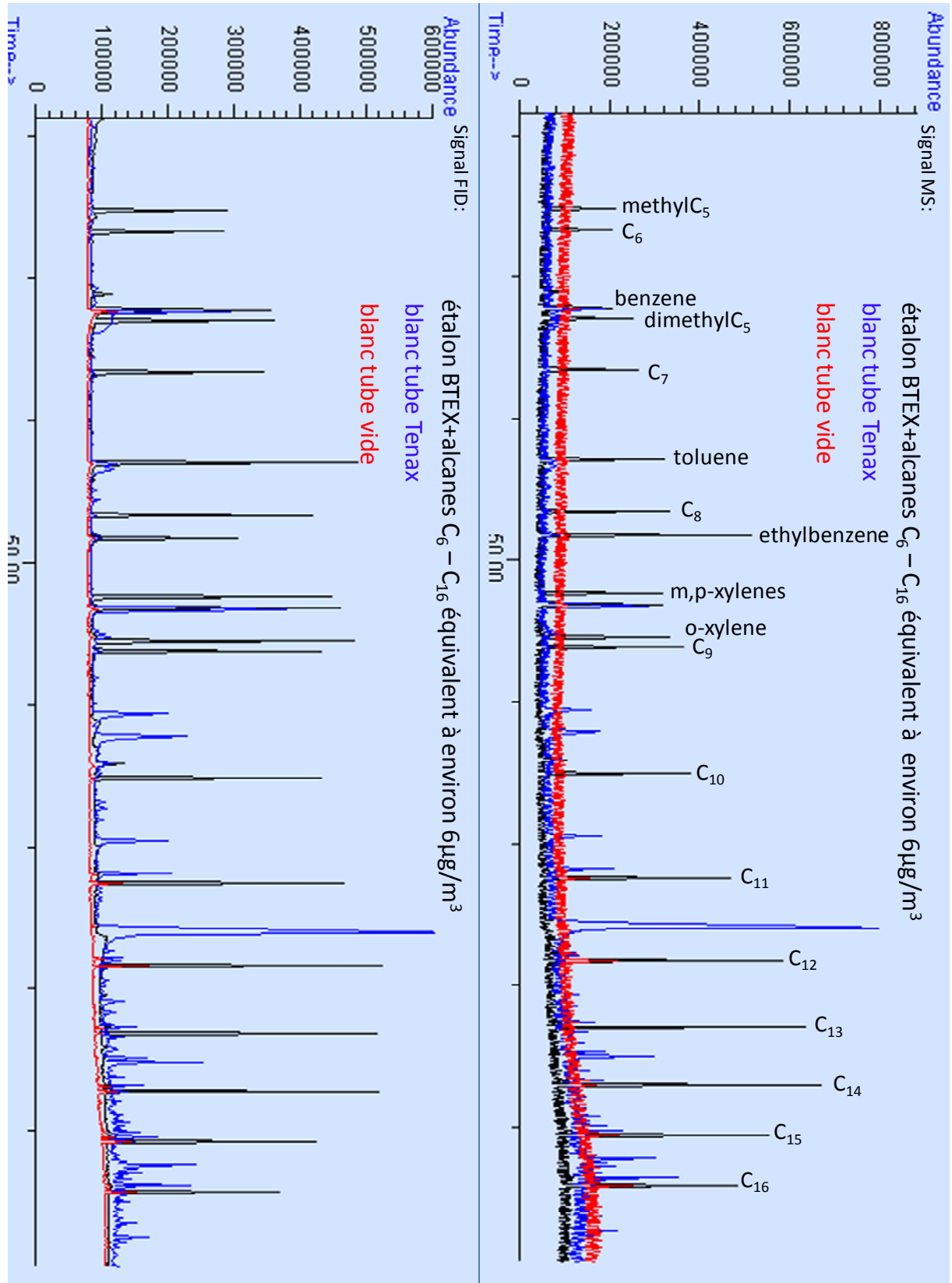
masse molaire (g/m)	formule brute	composé	nbre de	C eff	famille	coeff. de réponse (ua/µg)	coeff. de réponse/ Ceff*1
60	C2H4O2	acide acétique	2	0,75	acides carboxyliques	5,0E+04	4,0E+06
74	C3H6O2	acide propanoïque	3	1,75	acides carboxyliques	1,4E+05	5,8E+06
88	C4H8O2	acide butanoïque	4	2,75	acides carboxyliques	1,4E+05	4,5E+06
86	C4H6O2	acide butenoïque	4	2,65	acides carboxyliques	1,4E+05	4,7E+06
90	C5H8O4	acide lactique	5	2,5	acides carboxyliques	1,1E+05	4,0E+06
102	C4H8O2	acide méthylbutanoïque	5	3,75	acides carboxyliques	1,5E+05	4,0E+06
122	C7H6O2	acide benzoïque	7	5,75	acides carboxyliques	1,4E+05	3,0E+06
130	C7H14O2	acide heptanoïque	7	5,75	acides carboxyliques	1,8E+05	4,0E+06
116	C6H12O2	acide hexanoïque	7	4,75	acides carboxyliques	1,6E+05	4,0E+06
144	C8H16O2	acide éthylhexanoïque	8	5,75	acides carboxyliques	1,6E+05	4,0E+06
144	C8H16O2	acide octanoïque	8	6,75	acides carboxyliques	1,9E+05	4,0E+06
158	C9H18O2	acide nonanoïque	9	7,75	acides carboxyliques	2,0E+05	4,0E+06
172	C10H20O2	acide decanoïque	10	8,75	acides carboxyliques	2,0E+05	4,0E+06
186	C11H22O2	acide undecanoïque	11	9,75	acides carboxyliques	2,1E+05	4,0E+06
200	C12H24O2	acide dodécanoïque	12	10,75	acides carboxyliques	2,2E+05	4,0E+06
214	C13H26O2	acide tridécanoïque	13	11,75	acides carboxyliques	2,2E+05	4,0E+06
58	C4H10	butane	4	4	alcanes	4,0E+05	5,8E+06
72	C5H10	ethylcyclopropane	5	5	alcanes	4,0E+05	5,8E+06
72	C5H12	pentane	5	5	alcanes	4,0E+05	5,8E+06
84	C6H12	cyclohexane	6	6	alcanes	4,2E+05	5,8E+06
86	C6H14	hexane	6	6	alcanes	4,1E+05	5,8E+06
86	C6H14	méthylpentane	6	6	alcanes	4,1E+05	5,8E+06
98	C7H14	diméthylcyclopentane	7	7	alcanes	3,5E+05	4,8E+06
100	C7H16	diméthylpentane	7	7	alcanes	3,4E+05	4,8E+06
84	C7H14	ethylcyclopentane	7	7	alcanes	6,1E+05	7,3E+06
100	C7H16	heptane	7	7	alcanes	5,1E+05	7,3E+06
98	C7H14	méthylcyclohexane	7	7	alcanes	5,2E+05	7,3E+06
100	C7H16	méthylhexane	7	7	alcanes	3,4E+05	4,8E+06
112	C8H16	diméthylcyclohexane	8	8	alcanes	6,1E+05	8,5E+06
114	C8H18	diméthylhexane	8	8	alcanes	6,0E+05	8,5E+06
112	C8H16	ethylcyclohexane	8	8	alcanes	6,1E+05	8,5E+06
114	C8H18	méthylheptane	8	8	alcanes	6,0E+05	8,5E+06
114	C8H18	octane	8	8	alcanes	6,0E+05	8,5E+06
114	C8H18	triméthylpentane	8	8	alcanes	6,0E+05	8,5E+06
128	C9H20	diméthylheptane	9	9	alcanes	5,6E+05	7,9E+06
126	C9H18	ethylméthylcyclohexane	9	9	alcanes	5,6E+05	7,9E+06
128	C9H20	méthylheptane	9	9	alcanes	5,6E+05	7,9E+06
128	C9H20	nonane	9	9	alcanes	5,6E+05	7,9E+06
126	C9H18	propylcyclohexane	9	9	alcanes	5,8E+05	8,1E+06
126	C9H18	triméthylcyclohexane	9	9	alcanes	5,6E+05	7,9E+06
128	C9H20	triméthylhexane	9	9	alcanes	5,6E+05	7,9E+06
140	C10H22	butylcyclohexane	10	10	alcanes	5,8E+05	8,1E+06
138	C10H18	decahydronaphtalène	10	10	alcanes	5,9E+05	8,1E+06
142	C10H22	decane	10	10	alcanes	5,7E+05	8,1E+06
142	C11H24	diméthylheptane	10	10	alcanes	5,7E+05	8,1E+06
140	C10H20	méthylisopropylcyclohexane	10	10	alcanes	5,8E+05	8,1E+06
142	C10H22	méthylnonane	10	10	alcanes	5,7E+05	8,1E+06
170	C12H26	diméthyldecane	11	12	alcanes	5,4E+05	7,6E+06
152	C11H20	méthyldecahydronaphtalène	11	11	alcanes	5,5E+05	7,6E+06
156	C11H24	méthyldecane	11	11	alcanes	5,4E+05	7,6E+06
156	C11H24	undecane	11	11	alcanes	5,3E+05	7,6E+06
170	C12H26	dodecane	12	12	alcanes	5,3E+05	7,6E+06
170	C12H26	méthylundecane	12	12	alcanes	5,4E+05	7,6E+06
168	C12H24	nonylcyclopropane	12	12	alcanes	5,4E+05	7,6E+06
170	C12H26	pentaméthylheptane	12	12	alcanes	5,4E+05	7,6E+06
184	C13H28	méthylododecane	13	13	alcanes	5,0E+05	7,1E+06
184	C13H28	tridecane	13	13	alcanes	5,0E+05	7,1E+06
196	C14H28	octylcyclohexane	14	14	alcanes	4,8E+05	6,7E+06
198	C14H30	tetradecane	14	14	alcanes	4,8E+05	6,7E+06
212	C15H32	pentadecane	15	15	alcanes	4,7E+05	6,7E+06
226	C16H34	heptaméthylnonane	16	16	alcanes	4,7E+05	6,7E+06
226	C16H34	hexadecane	16	16	alcanes	4,7E+05	6,7E+06
240	C17H36	heptadecane	17	17	alcanes	4,7E+05	6,7E+06
66	C5H6	cyclopentadiène	5	4,8	alcènes	5,2E+05	7,2E+06
68	C5H8	pentadiène	5	4,8	alcènes	5,1E+05	7,2E+06
84	C6H12	hexène	6	5,9	alcènes	5,1E+05	7,2E+06
98	C7H14	heptène	7	6,9	alcènes	5,1E+05	7,2E+06
98	C7H14	triméthylbutène	7	6,9	alcènes	5,1E+05	7,2E+06
112	C8H16	méthylheptène	8	7,9	alcènes	5,1E+05	7,2E+06
112	C8H16	octène	8	7,9	alcènes	5,1E+05	7,2E+06
126	C9H18	diméthylheptène	9	8,9	alcènes	5,2E+05	7,4E+06
124	C9H16	ethylméthylcyclohexène	9	8,9	alcènes	5,3E+05	7,4E+06

masse molaire (g/mol)	formule brute	composé	nbre de C	C eff	famille	coeff. de réponse	coeff. de réponse/a tome C*M
126	C9H18	nonene	9	8,9	alcènes	5,2E+05	7,4E+06
136	C10H16	methylisopropylcyclohexadiene	10	9,8	alcènes	5,3E+05	7,4E+06
168	C12H24	dodecene	12	11,9	alcènes	5,2E+05	7,4E+06
182	C13H26	tridecene	13	12,9	alcènes	4,7E+05	6,7E+06
196	C14H28	tetradecene	14	13,9	alcènes	4,8E+05	6,7E+06
210	C15H30	pentadecene	15	14,9	alcènes	4,8E+05	6,7E+06
224	C16H32	hexadecene	16	15,9	alcènes	4,8E+05	6,7E+06
46	C2H6O	ethanol	2	1,4	alcools	2,2E+05	7,1E+06
76	C3H8O2	propanediol	3	3	alcools	2,8E+05	7,1E+06
60	C3H8O	propanol	3	2,4	alcools	2,8E+05	7,1E+06
74	C4H10O	1-butanol	4	3,4	alcools	3,3E+05	7,1E+06
74	C4H10O	2-butanol	4	3,25	alcools	3,1E+05	7,1E+06
88	C4H10O2	butanediol	4	4	alcools	3,2E+05	7,1E+06
74	C4H10O	methylpropanol	4	3,5	alcools	3,4E+05	7,1E+06
88	C5H12O	methylbutanol	5	4,5	alcools	3,6E+05	7,1E+06
94	C6H6O	phenol	6	5,75	alcools	3,2E+05	5,2E+06
116	C8H18O	ethylhexanol	8	6,5	alcools	4,00E+05	7,1E+06
128	C8H16O	methylheptenol	8	7,4	alcools	4,1E+05	7,1E+06
130	C8H18O	octanol	8	7,6	alcools	4,2E+05	7,1E+06
122	C8H10O	phenylethylalcool	8	7,5	alcools	3,2E+05	5,2E+06
206	C14H22O	ditertbutylphenol	14	13,75	alcools	3,5E+05	5,2E+06
54	C4H6	butyne	4	4,6	alcynes	4,9E+05	5,8E+06
68	C5H6	pentynyne	5	5,4	alcynes	4,6E+05	5,8E+06
78	C6H6	benzène	6	6	aromatiques	6,4E+05	8,3E+06
92	C7H8	toluène	7	7	aromatiques	6,3E+05	8,3E+06
106	C8H10	ethylbenzène	8	8	aromatiques	6,2E+05	8,2E+06
106	C8H10	m,p-xylènes	8	8	aromatiques	6,2E+05	8,2E+06
106	C8H10	o-xylene	8	8	aromatiques	6,0E+05	8,0E+06
102	C8H6	phenylacetylene	8	8	aromatiques	5,8E+05	7,4E+06
104	C8H8	styrene	8	7,9	aromatiques	5,9E+05	7,8E+06
134	C9H10O	indane	9	9	aromatiques	5,0E+05	7,4E+06
120	C9H12	methylethylbenzène	9	9	aromatiques	6,1E+05	8,1E+06
118	C9H10	methylstyrene	9	8,9	aromatiques	5,9E+05	7,8E+06
120	C9H12	propylbenzène	9	9	aromatiques	6,1E+05	8,1E+06
120	C9H12	trimethylbenzène	9	9	aromatiques	5,8E+05	7,8E+06
134	C10H14	butylbenzène	10	10	aromatiques	5,5E+05	7,4E+06
134	C10H14	diethylbenzène	10	10	aromatiques	5,5E+05	7,4E+06
132	C10H12	dimethylstyrene	10	9,9	aromatiques	5,8E+05	7,7E+06
120	C10H14	ethyl-dimethylbenzène	10	10	aromatiques	6,2E+05	7,4E+06
128	C10H8	naphthalene	10	10	aromatiques	5,8E+05	7,4E+06
134	C10H14	tetramethylbenzène	10	10	aromatiques	5,5E+05	7,4E+06
138	C11H6	methenoazulene	11	11	aromatiques	5,9E+05	7,4E+06
142	C11H10	methylnaphtalene	11	11	aromatiques	5,7E+05	7,4E+06
146	C11H14	trimethylstyrene	11	10,9	aromatiques	5,5E+05	7,4E+06
154	C12H10	biphenyl	12	12	aromatiques	5,8E+05	7,4E+06
162	C12H18	hexylbenzène	12	12	aromatiques	5,5E+05	7,4E+06
168	C13H12	benzylethylbenzène	13	13	aromatiques	5,7E+05	7,4E+06
176	C13H20	heptylbenzène	13	13	aromatiques	5,5E+05	7,4E+06
182	C14H14	dimethyl biphenyl	14	14	aromatiques	5,7E+05	7,4E+06
190	C14H22	octylbenzène	14	14	aromatiques	5,5E+05	7,4E+06
198	C15H18	cadaline	15	15	aromatiques	5,6E+05	7,4E+06
204	C15H24	nonylbenzène	15	15	aromatiques	5,4E+05	7,4E+06
94	C2H6S2	dimethyldisulfure	2	2	soufrés	1,6E+05	7,7E+06
62	C2H6S	dimethylsulfure	2	2	soufrés	1,1E+05	3,5E+06
108	C3S2H8	methylethyl-disulfide	3	3	soufrés	2,1E+05	7,7E+06
76	C3H8S	propanethiol	3	3	soufrés	3,0E+05	7,7E+06
90	C4H10S	butanethiol	4	4	soufrés	3,4E+05	7,7E+06
48	CH4S	methanethiol	4	1	soufrés	7,3E+04	3,5E+06
98	C5H6S	methylthiophene	5	5	soufrés	3,8E+05	7,4E+06
104	C5H12S	pentanethiol	5	5	soufrés	3,7E+05	7,7E+06
41	C2H3N	acetonitrile	2	1,3	azotés	2,30E+05	7,3E+06
55	C3H5N	propanenitrile	3	2,3	azotés	3,50E+05	8,4E+06
47	C3H9N	trimethylamine	3	2,75	azotés	4,9E+05	8,4E+06
67	C4H5N	butenenitrile	4	3,2	azotés	4,0E+05	8,4E+06
67	C4H5N	pyrrole	4	3,25	azotés	4,1E+05	8,4E+06
79	C5H5N	pyridine	5	4,25	azotés	4,5E+05	8,4E+06
103	C7H5N	benzène propanenitrile	7	7	azotés	5,7E+05	8,4E+06
103	C7H5N	benzonitrile	7	6,3	azotés	5,1E+05	8,4E+06
117	C8H7N	indole	8	8	azotés	5,7E+05	8,4E+06
181	C12H23N	dodecanenitrile	12	12	azotés	5,6E+05	8,4E+06
97	C4H3NO2	pyrroline dione	4	4	autres	2,4E+05	5,8E+06
84	C4H4S	thiophene	4	4	autres	3,5E+05	7,4E+06
100	C5H8O2	tetrahydropyranone	5	5	autres	2,9E+05	5,8E+06
182	C6S3H14	dipropyltrisulfide	6	6	autres	2,5E+05	7,7E+06
135	C7H5NS	benzothiazol	7	7	autres	3,0E+05	5,8E+06
170	C10H18O2	decanolactone	10	10	autres	3,4E+05	5,8E+06
278	C16H22O4	dibutylphthalate	16	16	autres	3,3E+05	5,8E+06
44	C2H4O	ethanal	2	1	composé carbonylés	7,7E+04	3,4E+06
58	C3H6O	acétone	3	2	composé carbonylés	1,2E+05	3,4E+06
72	C3H4O2	methylglyoxal	3	1	composé carbonylés	4,7E+04	3,4E+06

masse molaire (g/mol)	formule brute	composé	nbre de C	C eff	famille	coeff. de réponse	coeff. de réponse/atome C*M
56	C3H4O	propenal	3	1,9	composé carbonylés	1,2E+05	3,4E+06
58	C4H8O	butanal	4	3	composés carbonylés	1,8E+05	3,4E+06
86	C4H6O2	butanedione	4	2	composés carbonylés	1,4E+05	6,0E+06
58	C4H8O	butanone	4	3	composés carbonylés	3,10E+05	6,0E+06
70	C4H6O	butenal	4	2,9	composés carbonylés	1,4E+05	3,4E+06
56	C4H6O	butenone	4	2,9	composés carbonylés	1,8E+05	3,4E+06
72	C4H8O	isobutanal	4	3	composés carbonylés	1,4E+05	3,4E+06
84	C5H8O	cyclopentanone	5	4	composés carbonylés	1,6E+05	3,4E+06
86	C5H10O	methylbutanal	5	4	composés carbonylés	1,6E+05	3,4E+06
86	C5H10O	methylbutanone	5	4	composés carbonylés	3,3E+05	7,0E+06
86	C5H10O	pentanal	5	4	composés carbonylés	1,6E+05	3,4E+06
100	C5H8O2	pentanedione	5	3	composés carbonylés	1,8E+05	6,0E+06
86	C5H10O	pentanone	5	4	composés carbonylés	3,3E+05	7,0E+06
84	C5H8O	pentenal	5	3,9	composés carbonylés	1,6E+05	3,4E+06
98	C6H10O	cyclohexanone	6	5	composés carbonylés	3,40E+05	6,7E+06
100	C6H12O	hexanal	6	5	composés carbonylés	1,7E+05	3,4E+06
100	C6H12O	hexanone	6	5	composés carbonylés	4,0E+05	8,0E+06
100	C6H12O	methylpentanone	6	5	composés carbonylés	4,0E+05	8,0E+06
98	C6H10O	methylpentenone	6	4,9	composés carbonylés	4,0E+05	8,0E+06
106	C7H6O	benzaldehyde	7	6	composés carbonylés	3,40E+05	6,0E+06
114	C7H14O	dimethylpentanone	7	6	composés carbonylés	4,2E+05	8,0E+06
114	C7H14O	heptanal	7	6	composés carbonylés	1,80E+05	3,4E+06
114	C7H14O	heptanone	7	6	composés carbonylés	4,2E+05	8,0E+06
112	C7H12O	heptenal	7	5,9	composés carbonylés	1,8E+05	3,4E+06
110	C7H10O	methylcyclohexenone	7	5,9	composés carbonylés	3,6E+05	6,7E+06
120	C8H8O	acetophenone	8	7	composés carbonylés	4,10E+05	7,0E+06
120	C8H8O	benzène acetaldehyde	8	6	composés carbonylés	3,7E+05	7,3E+06
128	C8H16O	octanal	8	7	composés carbonylés	1,2E+05	2,2E+06
128	C8H16O	octanone	8	7	composés carbonylés	4,00E+05	7,3E+06
134	C9H10O	methylacetophenone	9	8	composés carbonylés	4,2E+05	7,0E+06
142	C9H18O	nonanal	9	8	composés carbonylés	1,00E+05	1,8E+06
140	C9H16O	nonenal	9	7,9	composés carbonylés	1,0E+05	1,8E+06
156	C10H20O	decanal	10	9	composés carbonylés	3,00E+04	5,2E+05
156	C10H20O	decanone	10	9	composés carbonylés	1,4E+05	2,5E+06
154	C10H18O	decenal	10	8,9	composés carbonylés	5,2E+04	5,2E+05
170	C11H22O	undecanone	11	10	composés carbonylés	1,00E+04	1,7E+05
119	CHCl3	chloroforme	1	0,64	chlorés	4,4E+04	8,1E+06
154	CCl4	tetrachloromethane	1	0,52	chlorés	3,1E+04	9,0E+06
96	C2Cl2H2	dichloroethane	2	2	chlorés	1,9E+05	9,0E+06
166	C2Cl4	tetrachloroethylene	2	2,2	chlorés	1,2E+05	9,1E+06
133	C2H3Cl3	trichloroethane	2	1,64	chlorés	1,3E+05	1,1E+07
131	C2HCl3	trichloroethene	2	1,54	chlorés	1,3E+05	1,1E+07
113	C3H6Cl2	dichloropropane	3	2,64	chlorés	2,1E+05	9,0E+06
111	C3H4Cl2	dichloropropene	3	2,9	chlorés	2,4E+05	9,0E+06
145	C3H3Cl3	trichloropropene	3	2,9	chlorés	1,8E+05	9,0E+06
113	C6H5Cl	chlorobenzène	6	6,05	chlorés	4,1E+05	7,7E+06
147	C6H4Cl2	dichlorobenzène	6	6,1	chlorés	3,2E+05	7,7E+06
135	C7H15Cl	chloroheptane	7	7	chlorés	4,0E+05	7,7E+06
88	C4H8O2	ethylacétate	4	2,75	esters	1,9E+05	5,9E+06
102	C5H10O2	methylbutanoate	5	3,75	esters	2,2E+05	5,9E+06
116	C6H12O2	butylacétate	6	4,75	esters	2,4E+05	5,9E+06
116	C6H12O2	ethylbutanoate	6	4,75	esters	2,4E+05	5,9E+06
130	C7H14O2	methylhexanoate	7	5,75	esters	2,6E+05	5,9E+06
144	C8H16O2	methylheptanoate	8	6,75	esters	3,8E+05	8,1E+06
144	C8H16O2	ethylhexanoate	9	6,75	esters	3,80E+05	8,1E+06
172	C10H20O2	butylhexanoate	10	8,75	esters	4,1E+05	8,1E+06
72	C4H8O	tetrahydrofurane	4	3	furanes	3,4E+05	8,1E+06
82	C5H6O	methylfuran	5	4	furanes	3,40E+05	7,0E+06
96	C6H8O	dimethylfuran	6	5	furanes	3,6E+05	7,0E+06
96	C6H8O	ethylfuran	6	5	furanes	3,6E+05	7,0E+06
118	C8H6O	benzofurane	8	7	furanes	4,2E+05	7,0E+06
144	C10H8O	phenylfuran	10	9	furanes	4,4E+05	7,0E+06
134	C8H6O2	coumaranone	8	6	terpènes	2,1E+05	4,8E+06
120	C9H12	cumene	9	9	terpènes	5,8E+05	7,7E+06
134	C9H14	santene	9	8,9	terpènes	5,1E+05	7,7E+06
136	C10H16	α + β -phellandrene	10	9,8	terpènes	5,5E+05	7,7E+06
136	C10H16	α-pinene	10	9,9	terpènes	6,3E+05	8,6E+06
136	C10H16	α -terpinolene	10	9,8	terpènes	5,5E+05	7,7E+06
152	C10H16O	α -thujone	10	9	terpènes	2,8E+05	4,8E+06
136	C10H16	β -myrcene	10	9,9	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
154	C10H18O	borneol	10	9,25	terpènes	2,7E+05	4,5E+06
136	C10H16	β-pinene	10	9,9	terpènes	4,9E+05	6,7E+06
152	C10H16O	β -thujone	10	9	terpènes	2,8E+05	4,8E+06
136	C10H16	camphene	10	9,9	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
152	C10H16O	camphor	10	9	terpènes	2,8E+05	4,8E+06
150	C10H14O	carvacrol	10	9,25	terpènes	2,8E+05	4,5E+06
152	C10H16O	carvol	10	9,15	terpènes	2,7E+05	4,5E+06
154	C10H18O	carvomenthone	10	9	terpènes	2,8E+05	4,8E+06
150	C10H14O	carvone	10	7,8	terpènes	2,5E+05	4,8E+06
152	C10H16O	carvotanacetone	10	8,9	terpènes	2,8E+05	4,8E+06
134	C10H14	cymene	10	10	terpènes	5,7E+05	7,7E+06

masse molaire (g/mol)	formule brute	composé	nbre de C	C eff	famille	coeff. de réponse	coeff. de réponse/atome C*M
134	C10H14	cymenes	10	10	terpènes	5,7E+05	7,7E+06
136	C10H16	δ-carene	10	9,9	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
156	C10H20O	dihydromyrcenol	10	9,15	terpènes	2,6E+05	4,5E+06
154	C10H18O	eucalyptol	10	9	terpènes	2,6E+05	4,5E+06
152	C10H16O	fenchone	10	9	terpènes	2,8E+05	4,8E+06
136	C10H16	γ-terpinene	10	9,8	terpènes	5,5E+05	7,7E+06
136	C10H16	isoterpinolene	10	9,8	terpènes	5,5E+05	7,7E+06
136	C10H16	limonene	10	9,9	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
150	C10H14O	limonenone	10	8,9	terpènes	2,8E+05	4,8E+06
134	C10H14	menthatriene	10	10	terpènes	5,7E+05	7,7E+06
156	C10H20O	menthol	10	9,25	terpènes	2,7E+05	4,5E+06
136	C10H16	origanene	10	9,9	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
152	C10H16O	pinanone	10	9	terpènes	2,8E+05	4,8E+06
152	C10H16O	pinocamphone	10	9	terpènes	2,8E+05	4,8E+06
136	C10H16	sabinene	10	10	terpènes	5,7E+05	7,7E+06
154	C10H18O	terpineol	10	9,65	terpènes	2,8E+05	4,5E+06
194	C13H22O	geranylacetone	13	11,8	terpènes	2,9E+05	4,8E+06
204	C15H24	α-bisabolene	15	15	terpènes	5,7E+05	7,7E+06
204	C15H24	α-carryophylene	15	14,8	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
204	C15H24	α-cedrene	15	14,9	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
204	C15H24	α-copaene	15	15	terpènes	5,7E+05	7,7E+06
204	C15H24	α-longipinene	15	14,9	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
204	C15H24	β-bisabolene	15	15	terpènes	5,7E+05	7,7E+06
202	C15H22	calamenene	15	15	terpènes	5,7E+05	7,7E+06
202	C15H22	cuparene	15	15	terpènes	5,7E+05	7,7E+06
204	C15H24	γ-cadinene	15	14,8	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
204	C15H24	junipene	15	14	terpènes	5,3E+05	7,7E+06
204	C15H24	widdrene	15	14,9	terpènes	5,6E+05	7,7E+06
204	C15H24	trans-carryophylene	15	14,8	terpènes	5,6E+05	7,7E+06

**ANNEXE II.4 - CHROMATOGRAMMES TD-GC-FID-MS D'UN BLANC
 CARTOUCHE VIDE, D'UN BLANC TENAX ET D'UN ETALON 100NG SUR TUBE**



ANNEXE II.5 - LISTE DES ESPECES PRESENTES DANS LA SOLUTION

ETALON ET LA SOLUTION AJOUT POUR L'ANALYSE PAR TD-GC-MS

Solution étalon commerciale :

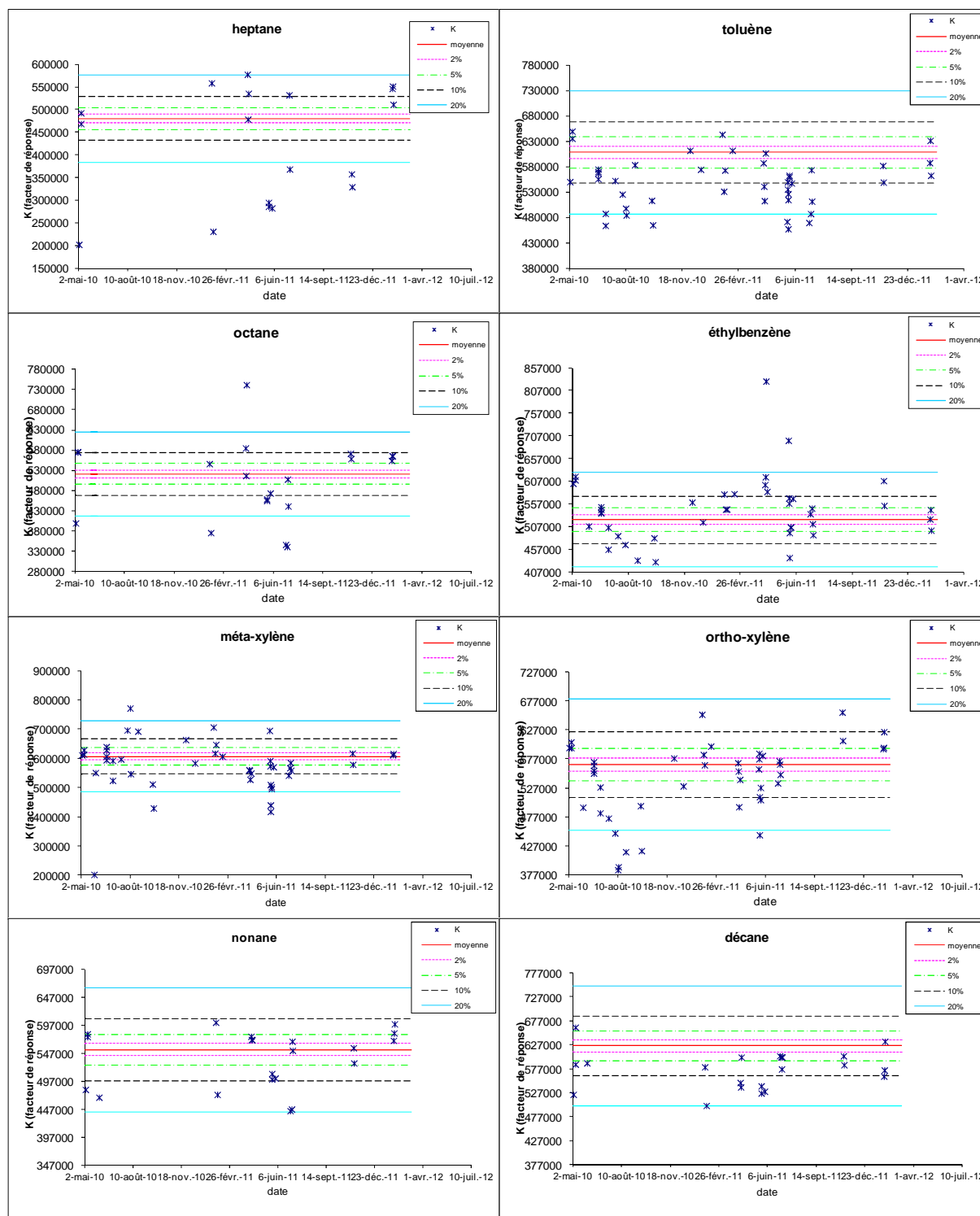
Limonene	tridecane
Alpha pinene	undecane
Acetone	nonanal
Beta-pinene	o-xylene
Benzene	p-xylene
Bromodichloromethane	styrene
Tetrachlorure de carbone	tetrachloroethene
Chloroforme	toluene
Decanal	trichloroethylene
Dibromochloromethane	1-propanol
Ethanol	1,1,1-Trichloroethane
Ethylbenzene	1,2-dichloroethane
Hexane	1,2-dichloropropane
Isooctane	1,2,3-trimethylbenzene
m-xylene	1,2,4-trimethylbenzene
dichloromethane	1,2,4,5-tetramethylbenzene
butanol	1,3,5-trimethylbenzene
butyl acetate	1,4-dichlorobenzene
decane	2-butanone
dodecane	2-ethyltoluene
heptane	2-propanol
hexadecane	2,4-dimethylpentane
nonane	3-ethyltoluene
octane	4-ethyltoluene
pentadecane	4-methyl-2-pentanone
tetradecane	

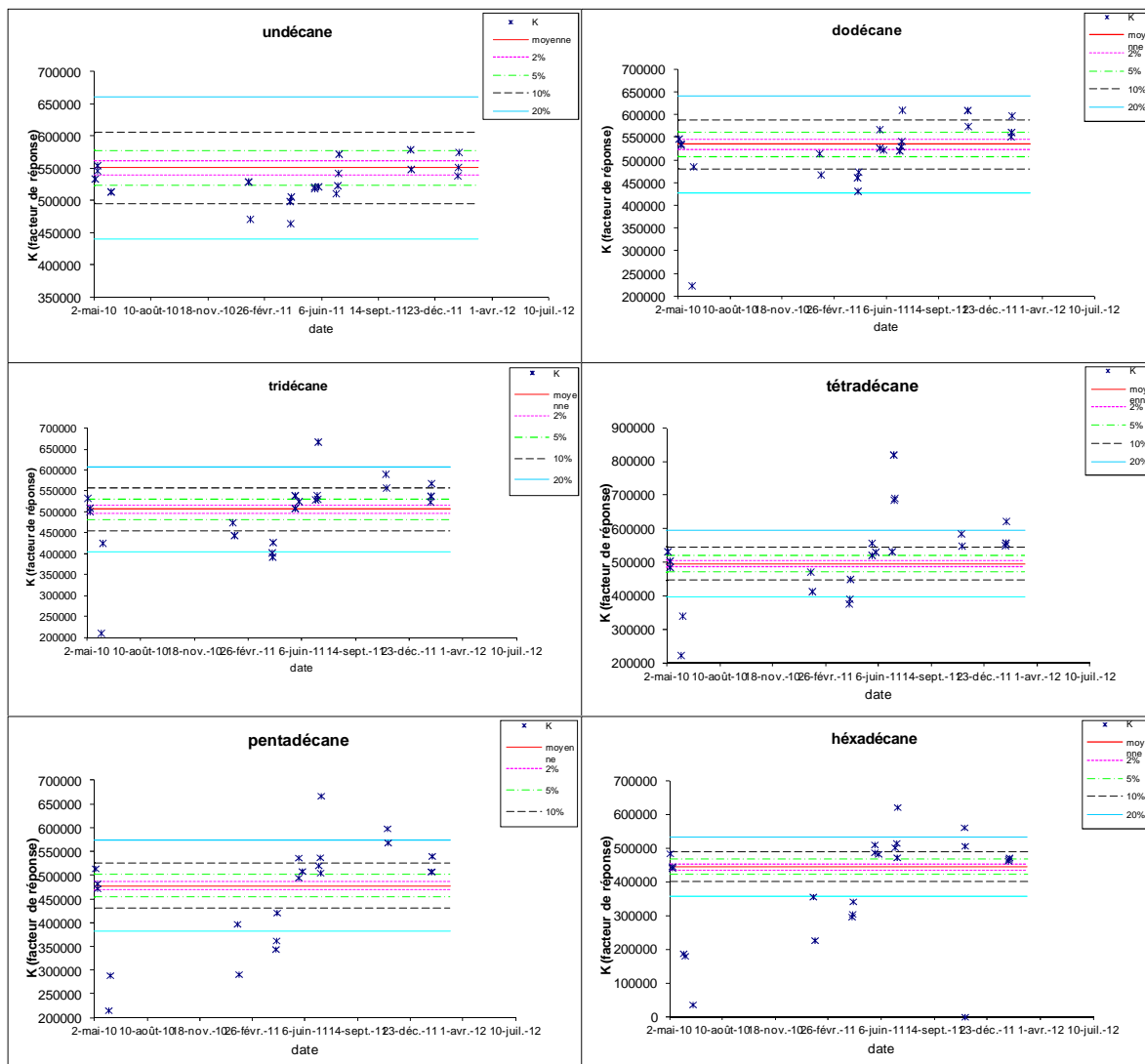
Solution ajout :

Acetonitrile	Cyclohexanone
acrylonitrile	Acetophenone
2butanone	Isophorone
Heptanal	Benzaldehyde
Methyl heptanone	Butylphenol
Nonanal	Cresol
Decanal	Amyl acetate
Undecanal	Octene
DMS	Nonene
DMDS	Decene
acide acetique	Furane
acide benzoique	Methylfurane
acide lactique	Ethylhexanol
acide butyrique	Toluene

NB : isophorone = trimethylcyclohexenone

ANNEXE II.6 - CARTES DE CONTROLE DU TD-GC-FID/MS

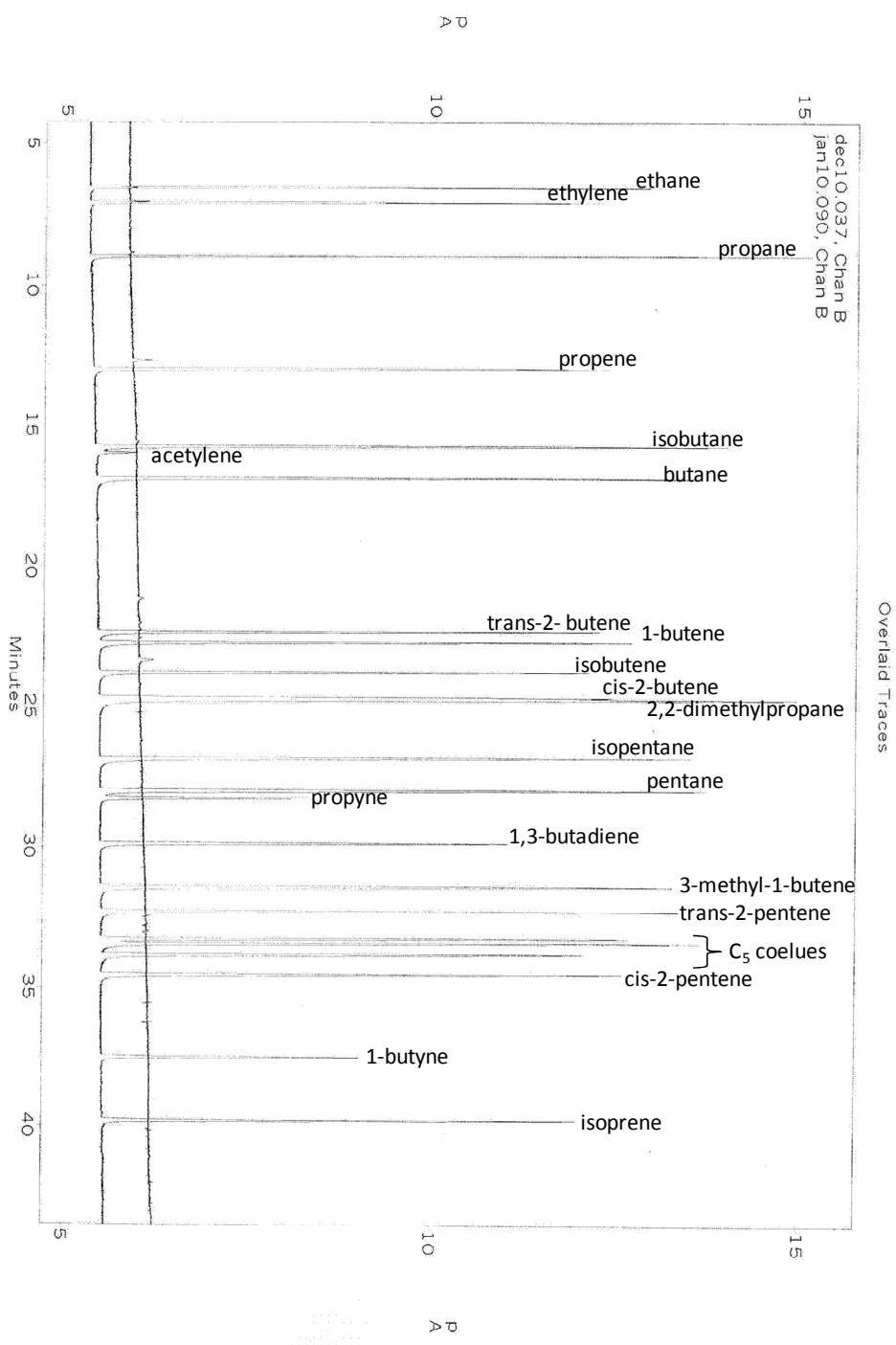




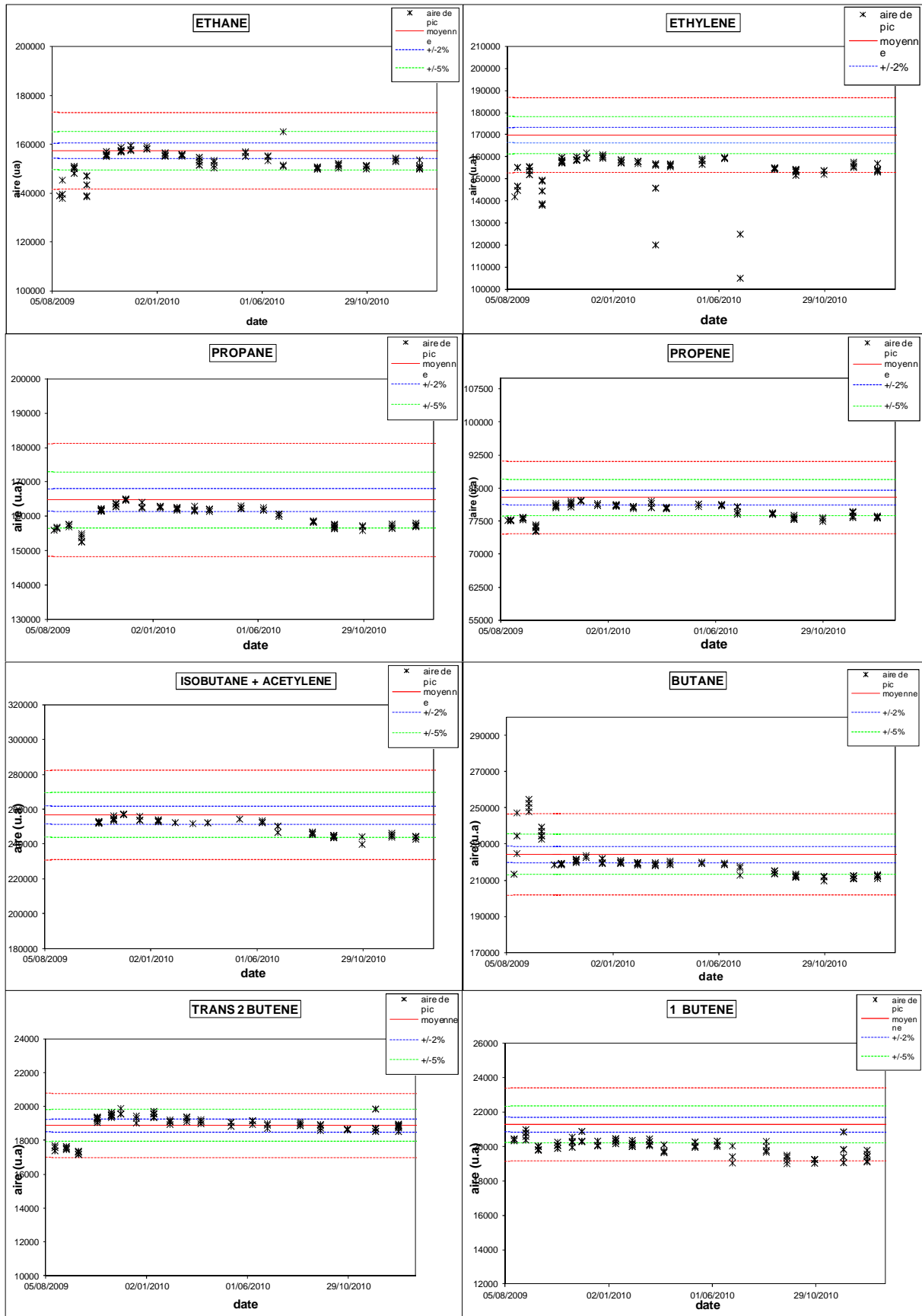
ANNEXE II.7 - LISTE DES ESPECES DETECTEES PAR GC-FID

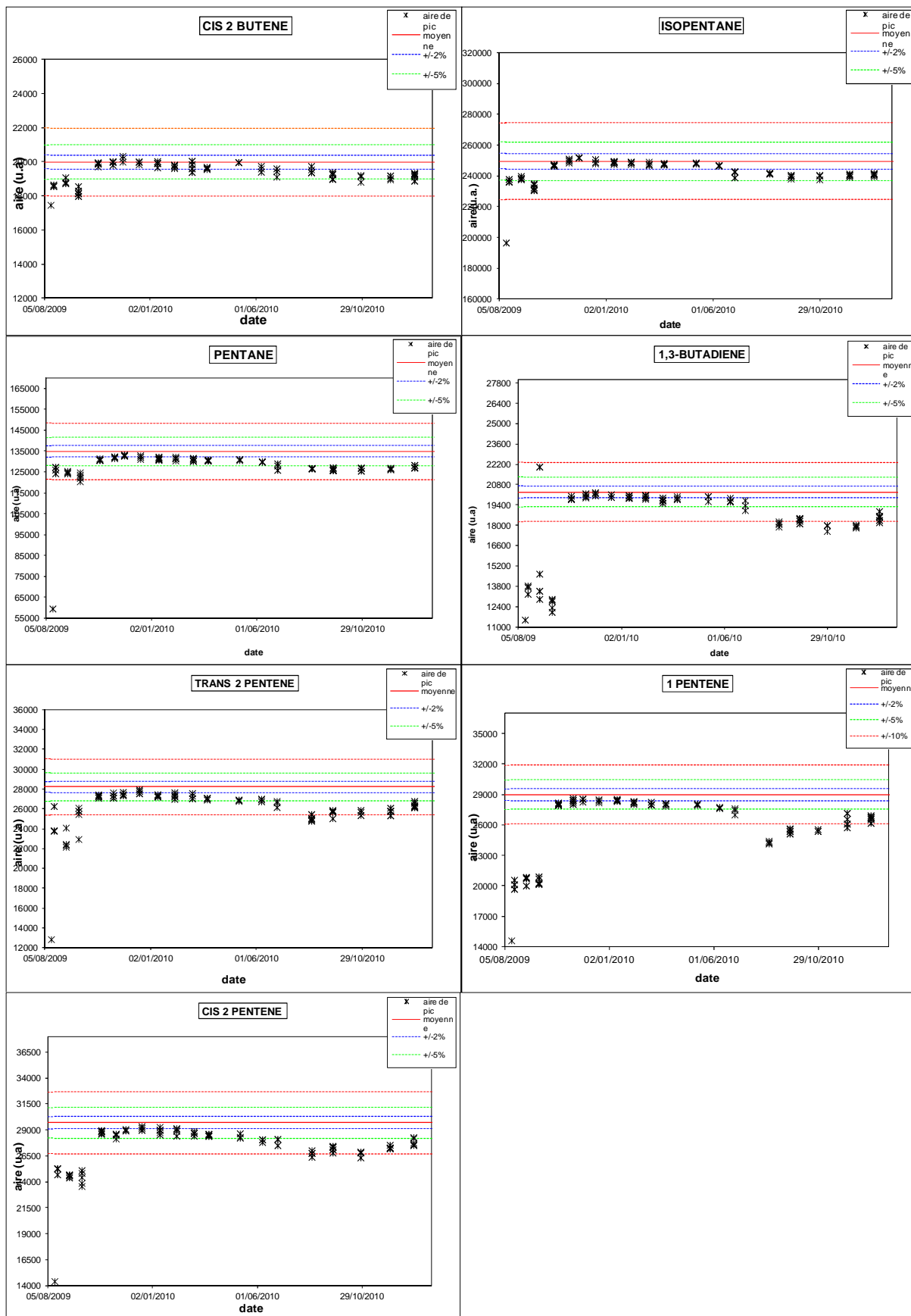
colonne B	colonne A
éthane	cyclopentène
éthylène	2,2-diméthylbutane
propane	2,3-diméthylbutane+cyclopentane
propène	2-méthylpentane
acétylène	3-méthylpentane
isobutane	hex-1-ène
n-butane	n-hexane
trans-but-2-ène	2,2-diméthylpentane
but-1-ène	2,4-diméthylpentane
isobutène	2,2,3-triméthylbutane
cis-but-2-ène	benzène
neopentane	3,3-diméthylpentane
isopentane	cyclohexane
n-pentane	2-méthylhexane
propyne	2,3-diméthylpentane
1,3-butadiène	isooctane
3-méthylbut-1-ène	n-heptane
trans-pent-2-ène	toluène
C5_coélusés	n-octane
cis-pent-2-ène	éthylbenzène
but-1-yne	m,p-xylène
isoprène	o-xylène
	1,3,5-triméthylbenzène
	1,2,4-triméthylbenzène
	1,2,3-triméthylbenzène
	nonane
	decane

ANNEXE II.8 - CHROMATOGRAMMES GC-FID D'UN BLANC CANISTER, ET D'UN ETALON 3 PPB



ANNEXE II.9 - CARTES DE CONTROLE DU GC-FID





ANNEXE II.10 - LISTE DES ESPECES DETECTEES PAR HPLC-UV

Les COV présents dans la solution étalon commerciale sont représentés en bleu

méthanal (formaldéhyde)

éthanal (acétaldéhyde)

propanone (acétone)

propenal (acroléine)

propanal (propionaldéhyde)

3 buten-2-one (méthylvinylcétone)

buténal

2-butanone (éthylméthylcétone)

2-méthylpropenal (méthacroléine)

butanal (butyraldéhyde) coélué avec l'isobutanal

benzèncarbaldéhyde (benzaldéhyde)

éthanedial (glyoxal)

isopentanal

pentanal (valéraldéhyde) coélué avec l'o-tolualdéhyde

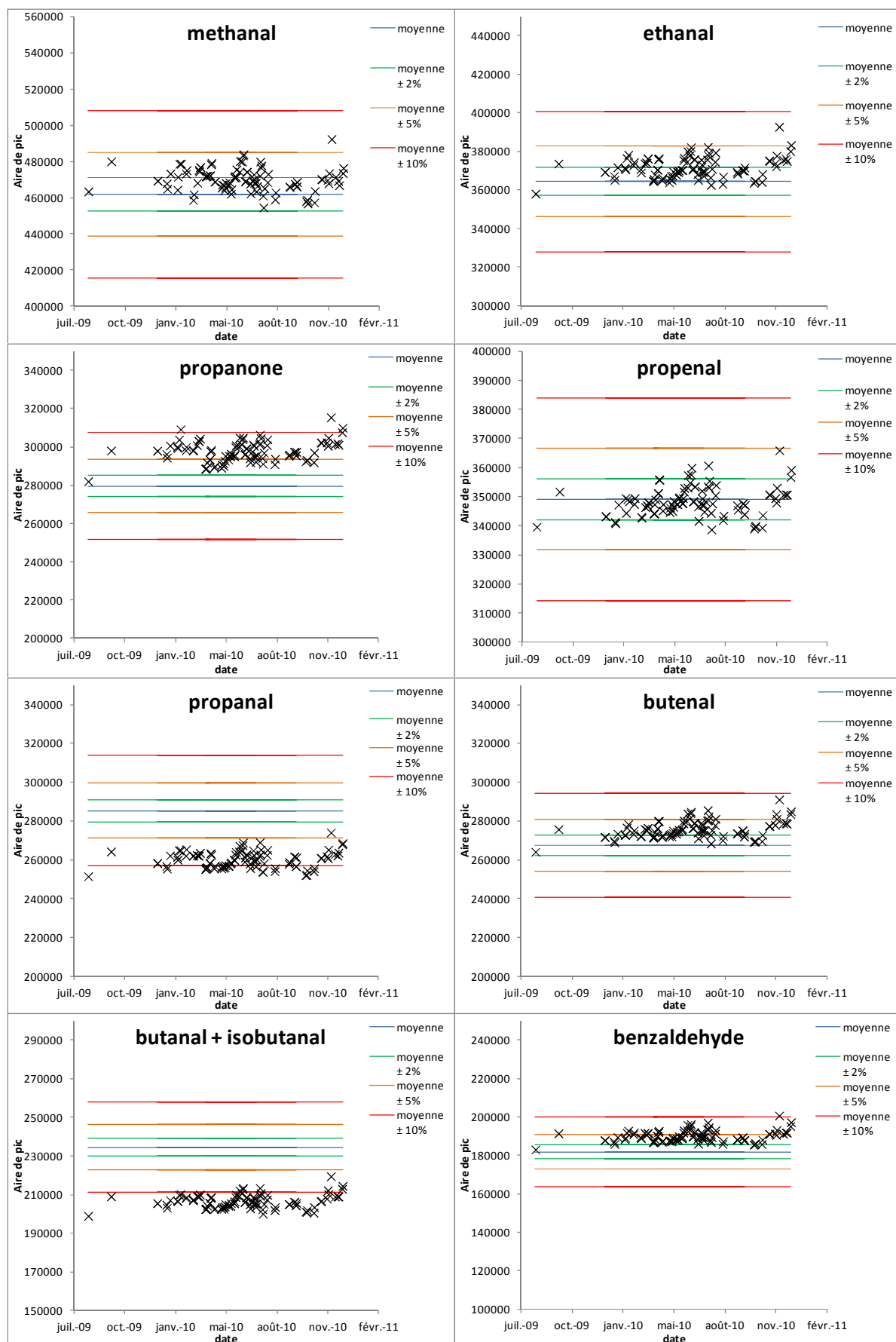
m+p-tolualdéhyde

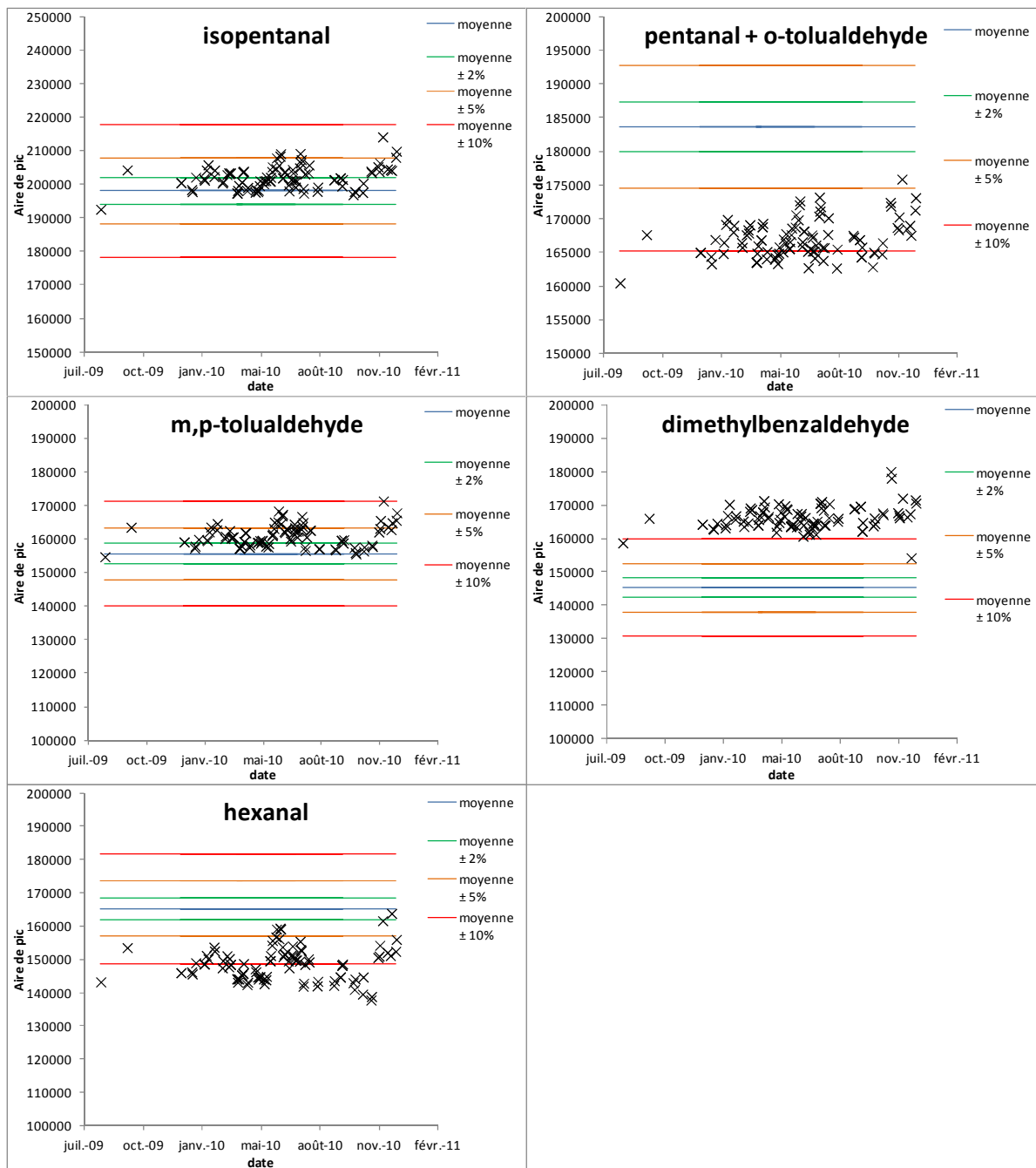
2-oxopropanal (méthylglyoxal)

2,5-diMbenzaldéhyde

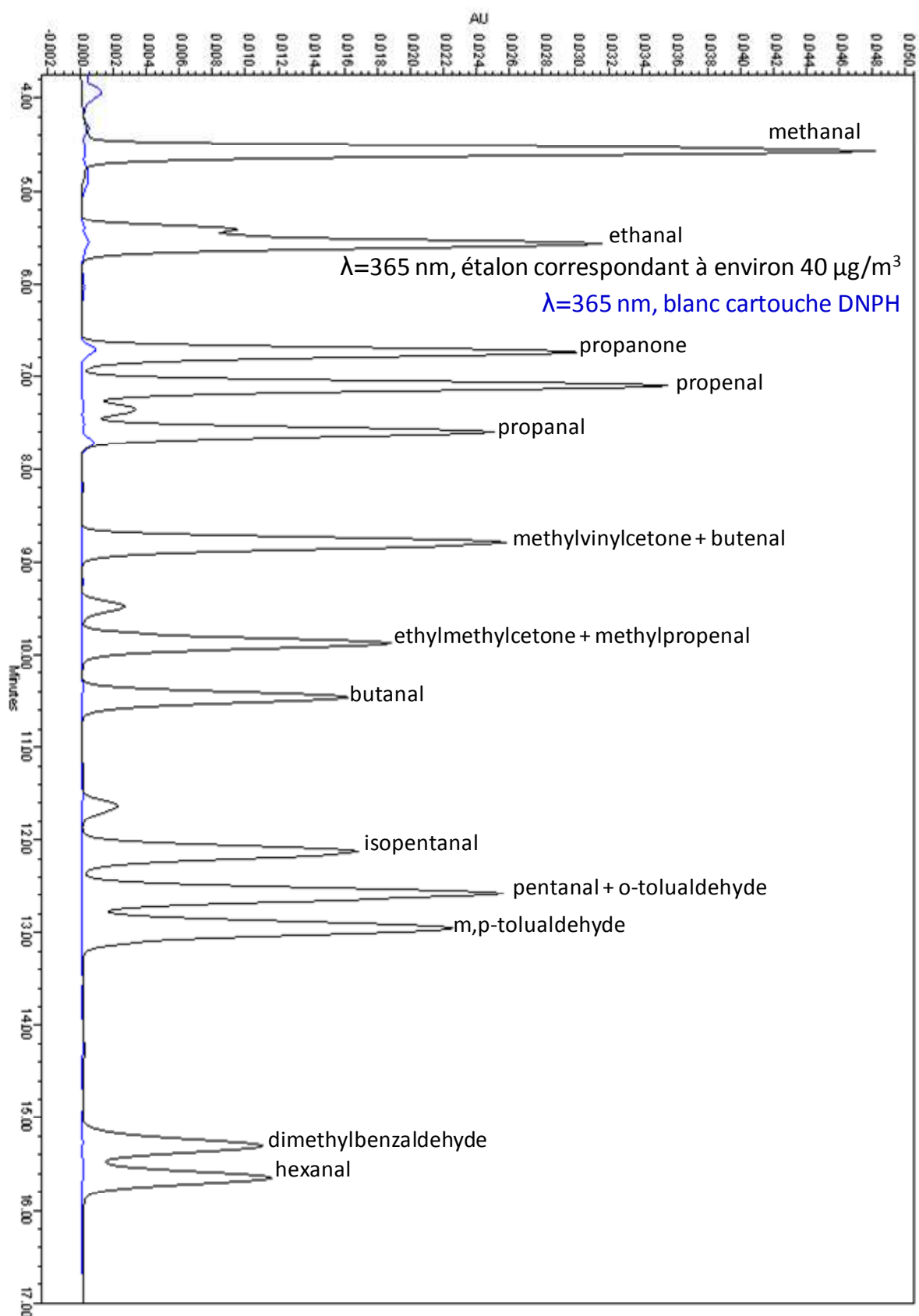
hexanal (hexaldéhyde)

ANNEXE II.11 - CARTES DE CONTROLE DE L'HPLC

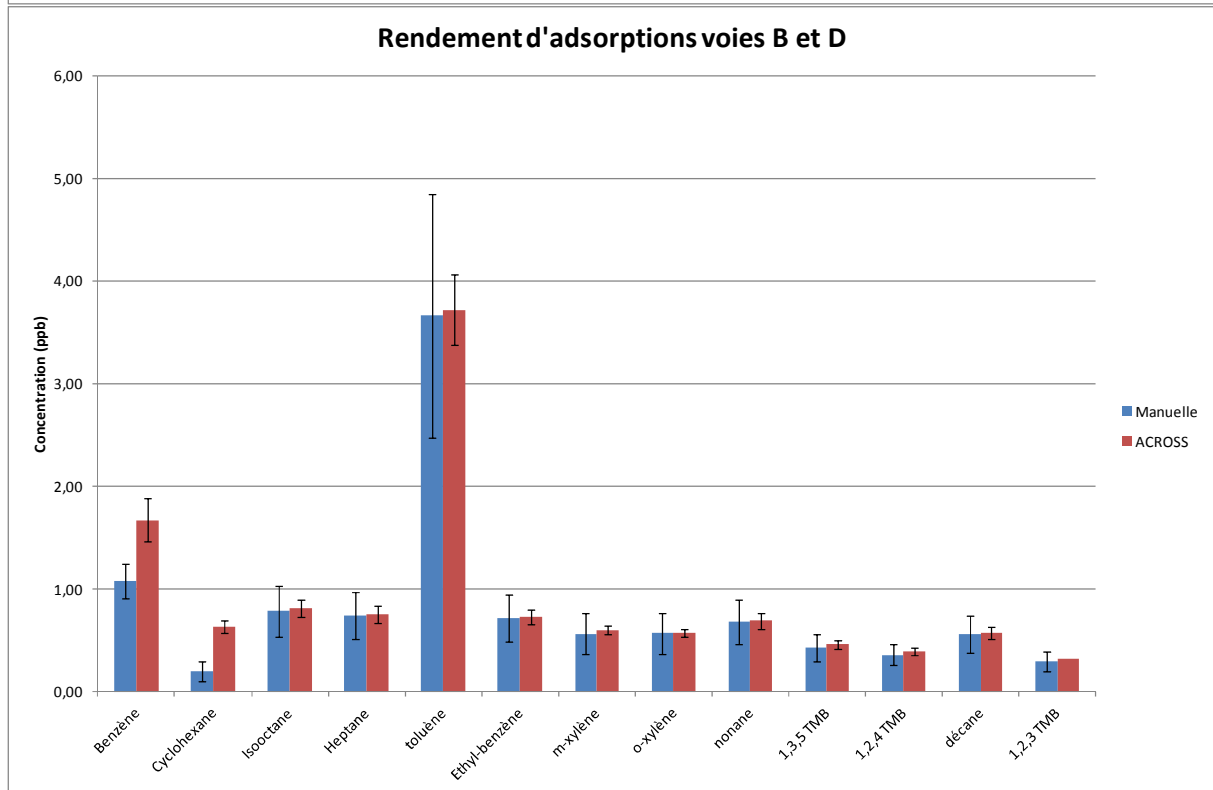
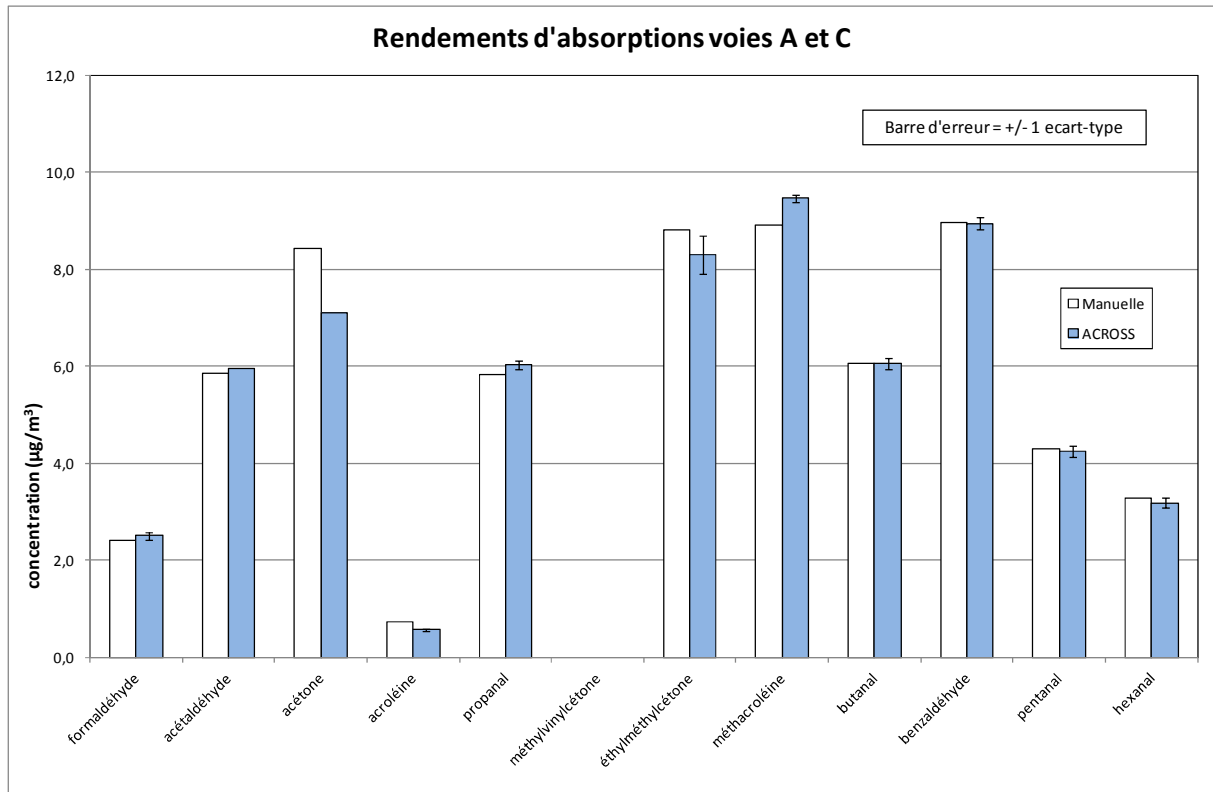


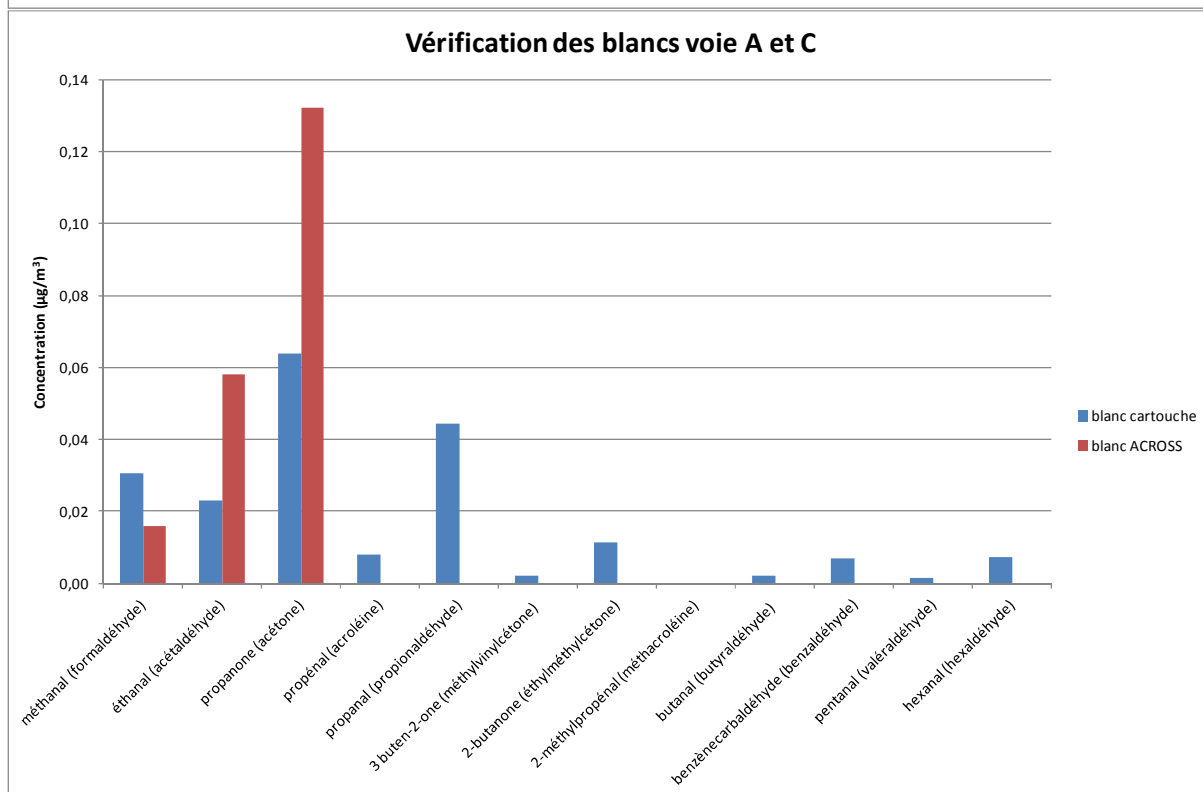
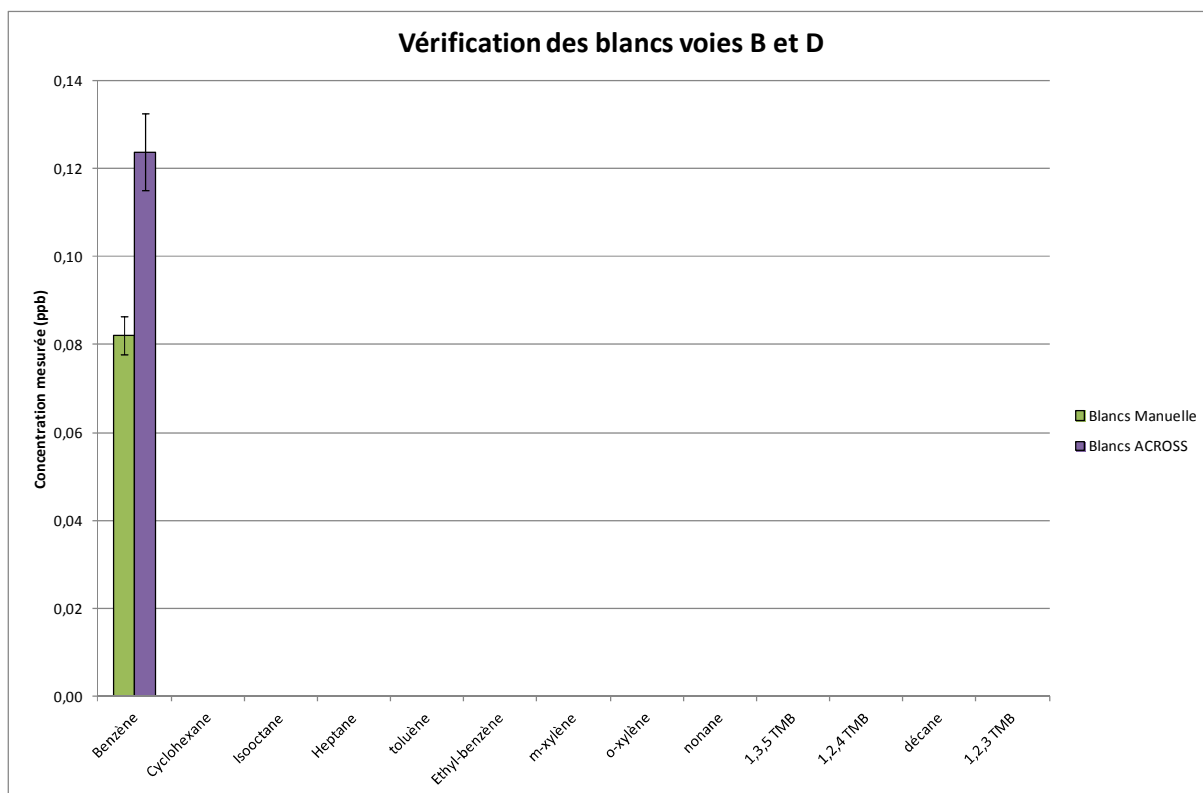


ANNEXE II.12 - CHROMATOGRAMMES HPLC D'UN BLANC CARTOUCHE DNP ET D'UN ETALON EQUIVALENT 40 µG/M³



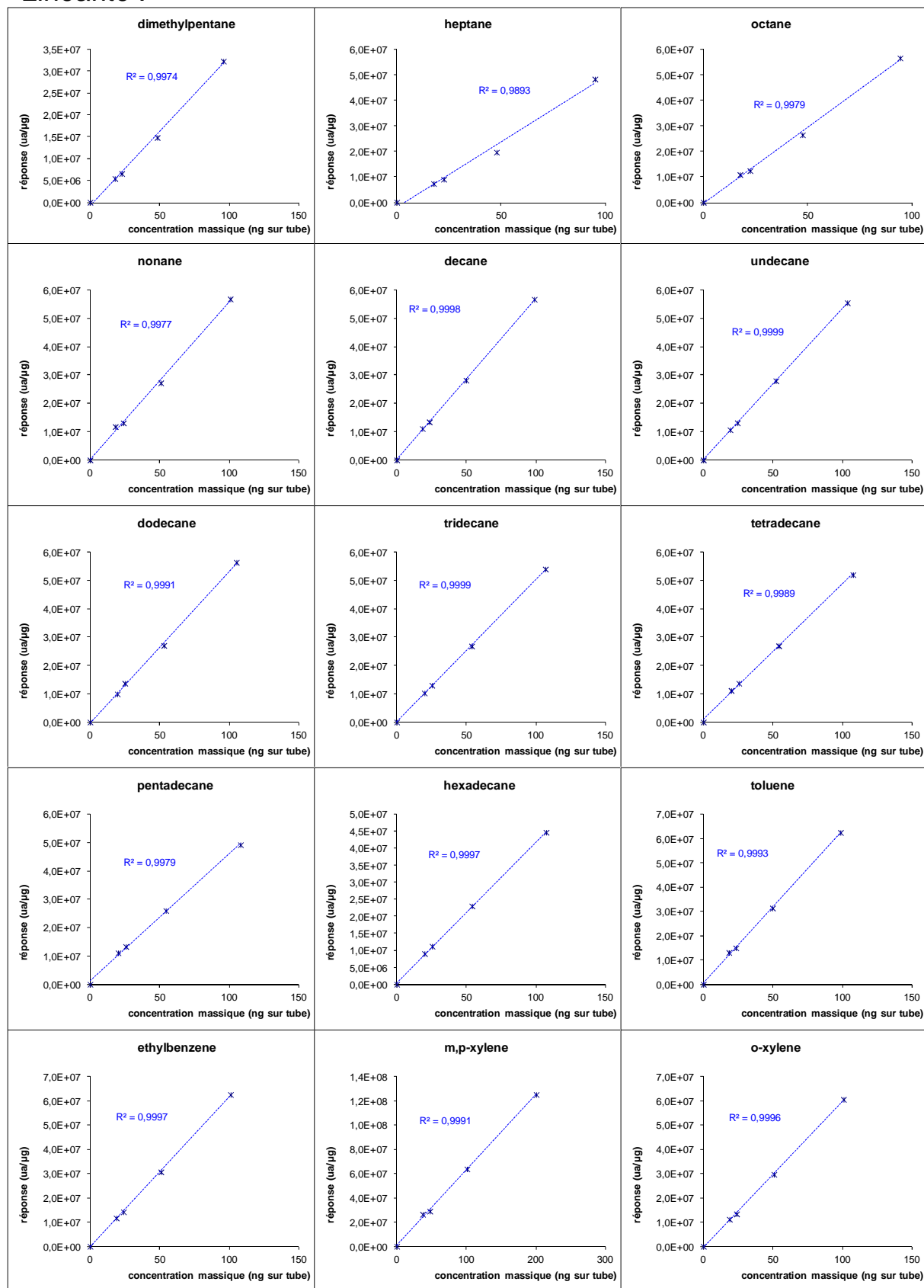
ANNEXE II.13 - VALIDATION DE L'ACROSS : RENDEMENTS D'ADSORPTION ET ABSENCE DE CONTAMINATION

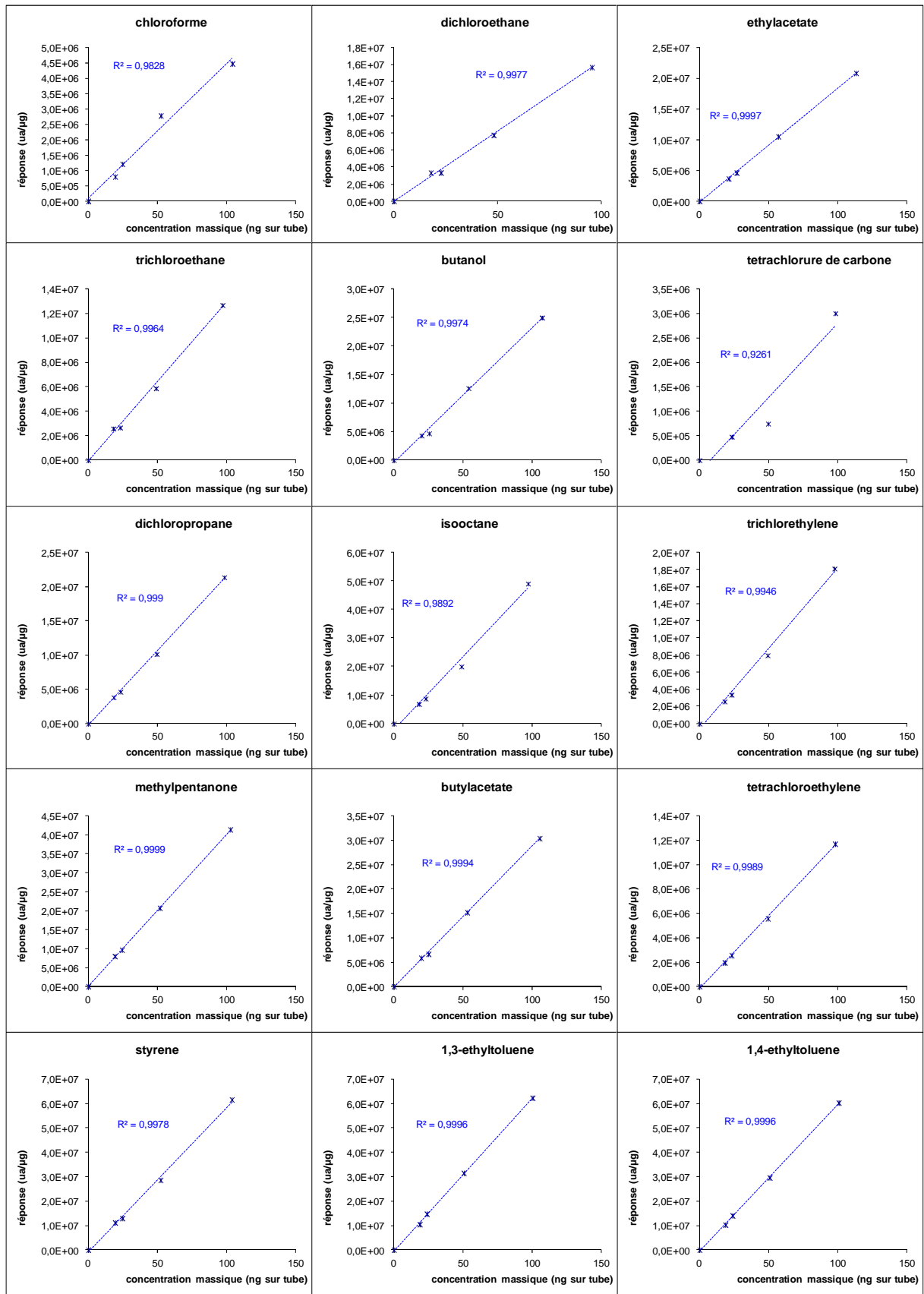


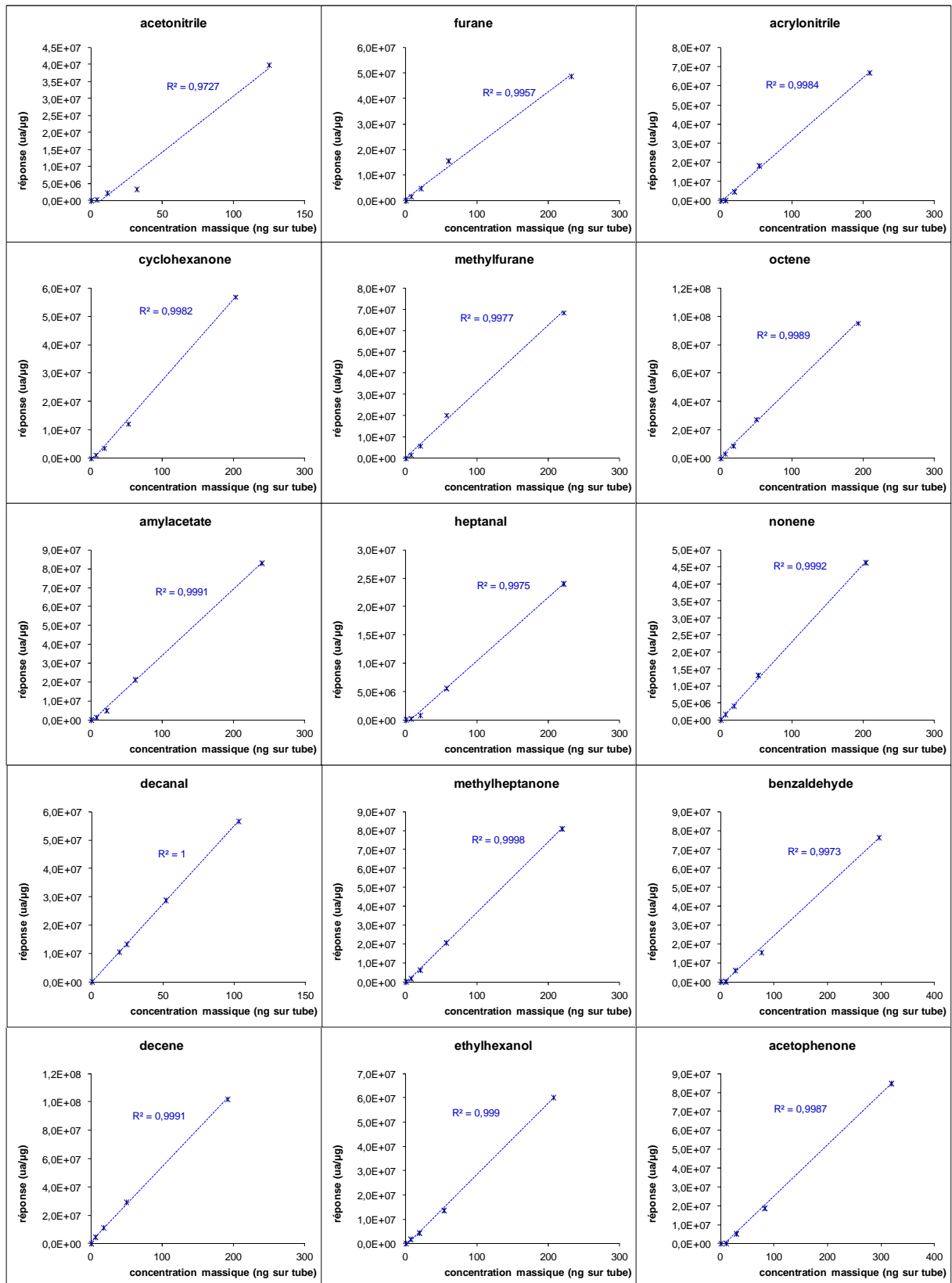


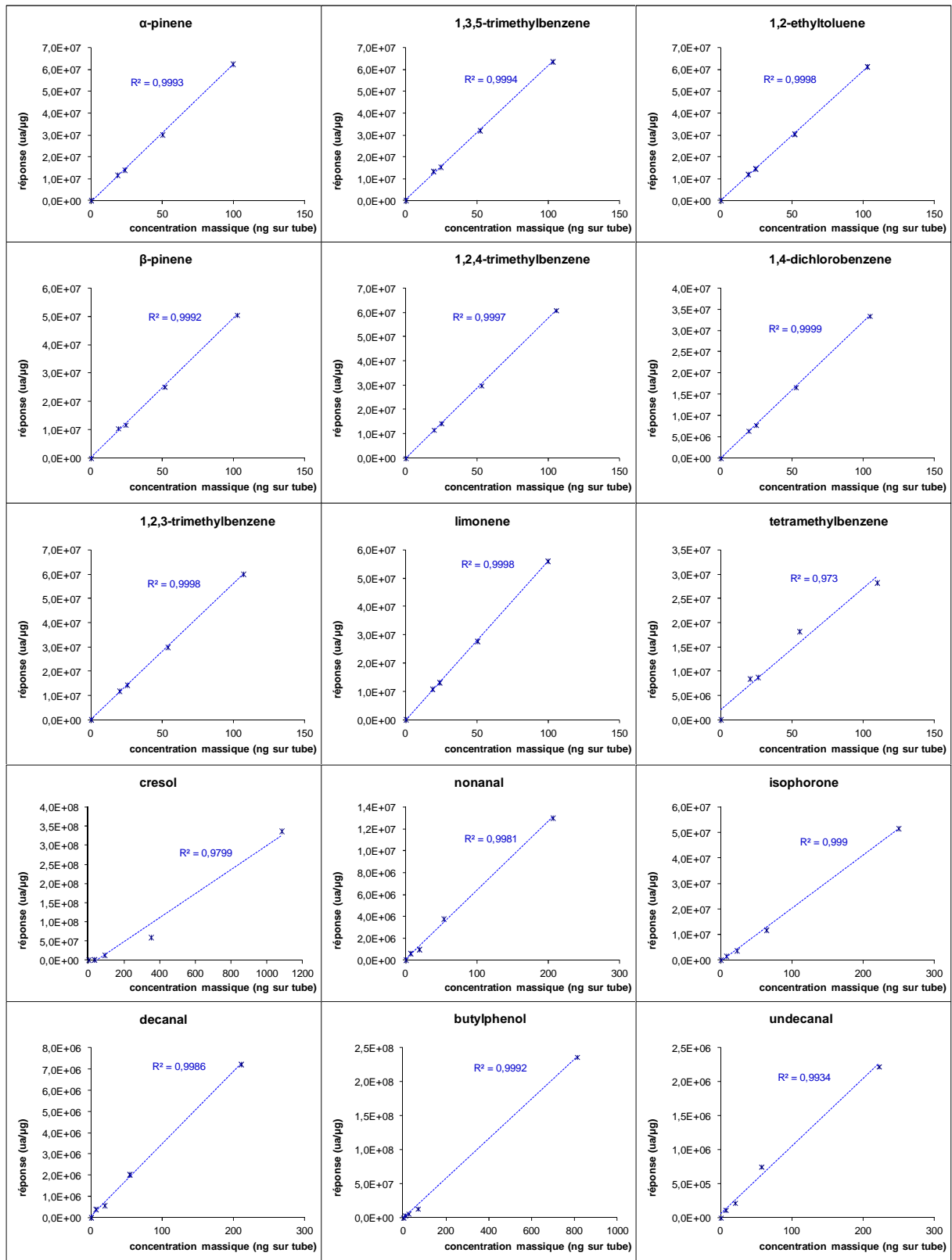
ANNEXE II.14 - VALIDATION DE LA METHODE TD-GC-FID/MS

- Linéarité :

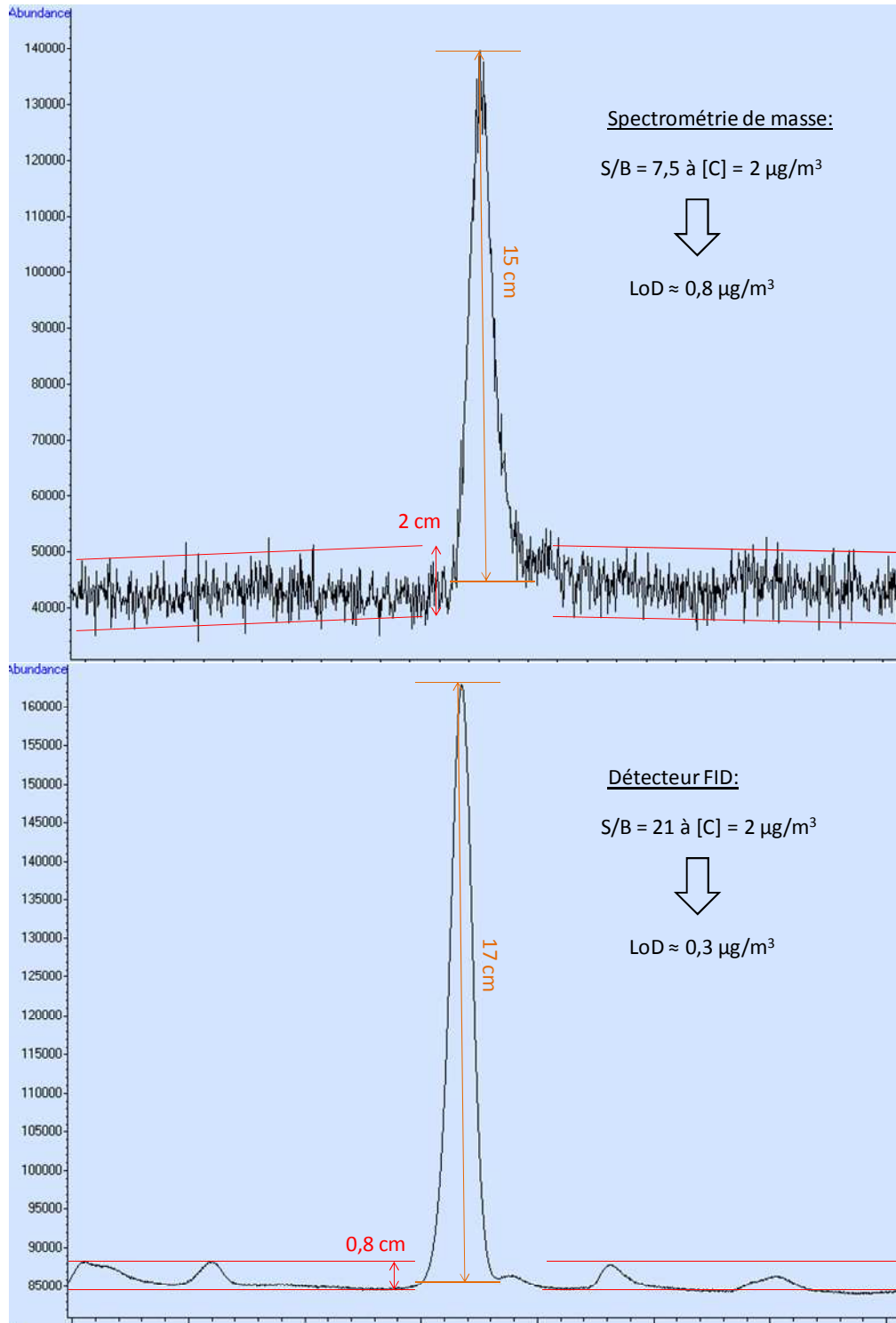








- Limites de détection sur le toluène:



- Répétabilité réalisée sur les BTEX :

étalon #	benzene	toluene	ethylbenzene	m,p-xylene	o-xylene
1	744156	566451	537697	638848	551983
2	752864	569651	543838	627730	565373
3	763333	555266	536003	593839	556717
4	834690	574585	549916	606440	571523
%RSD	5,3%	1,4%	1,2%	3,3%	1,6%

ANNEXE II.15 - EXEMPLE DE FEUILLE DE CALCUL CMB

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: SEPT05 DATE: 16/09/11 CMB8 (97350)

SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: VOC

 R SQUARE 0.67 PERCENT MASS 129.2

 CHI SQUARE 0.72 DF 53

B and L: No SRC ELIM: No

WEIGHTS: CHISQR 1.000 R SQR 1.000 PCMASS 1.000 FRCEST 1.000

SOURCE

EST CODE	NAME	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT

NO	ARLN01 SAIRAMON	45.6	15.1	3.0
YES	ARLN02 SCOMPOST	3.9	6.6	0.6
NO	ARLN03 SDECHETS	75.5	19.7	3.8
YES	ARLN04 S BIOGAZ_	-1.5	2.6	-0.6

MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: VOC

95.6+- 19.1

ELIGIBLE SPACE DIM. = 3 FOR MAX. UNC. = 19.1 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

1 / SINGULAR VALUE

2.2	5.5	12.6	21.7
-----	-----	------	------

NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 2 FOR MIN. PROJ. = 0.95

PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE

0.8653	ARLN01	0.9997	ARLN02	0.5022
			ARLN03	0.9998
			ARLN04	

ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	SCE	STD ERR

0.8640	ARLN01	0.5035	ARLN03		77.43117+- 11.98991

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SEPT05 DATE: 16/09/11 CMB 8.0

SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: VOC

 R SQUARE 0.67 PERCENT MASS 129.2

 CHI SQUARE 0.72 DF 53

SPECIES-----I---MEAS-----CALC-----RATIO C/M---RATIO R/U

TMAC	TMAU	95.6+-	19.1	123.5+-	15.3	1.29+-	0.30	1.1
------	------	--------	------	---------	------	--------	------	-----

1C	1U	*	0.8+-	0.4	0.9+-	0.6	1.04+-	0.91	0.0
----	----	---	-------	-----	-------	-----	--------	------	-----

2C	2U	*	0.2<	0.2	1.5<	1.9	10.22<	17.38	0.7
----	----	---	------	-----	------	-----	--------	-------	-----

3C	3U	*	1.5+-	0.4	1.3+-	1.5	0.91+-	1.04	-0.1
----	----	---	-------	-----	-------	-----	--------	------	------

4C	4U	*	0.2<	0.2	0.2<	0.2	1.15<	1.68	0.1
----	----	---	------	-----	------	-----	-------	------	-----

5C	5U	*	4.5+-	1.1	2.1+-	1.8	0.46+-	0.41	-1.2
----	----	---	-------	-----	-------	-----	--------	------	------

6C	6U	*	0.5+-	0.3	0.8+-	0.7	1.68+-	1.92	0.4
----	----	---	-------	-----	-------	-----	--------	------	-----

7C	7U	*	0.2<	0.2	0.2<	0.2	1.20<	1.81	0.1
----	----	---	------	-----	------	-----	-------	------	-----

8C	8U	*	0.2<	0.2	1.3<	1.9	8.37<	16.93	0.6
----	----	---	------	-----	------	-----	-------	-------	-----

9C	9U	*	0.2<	0.2	0.2<	0.2	1.49<	1.95	0.3
----	----	---	------	-----	------	-----	-------	------	-----

10C	10U	*	0.7+-	0.3	0.8+-	0.5	1.12+-	0.79	0.2
-----	-----	---	-------	-----	-------	-----	--------	------	-----

11C	11U	*	0.3+-	0.2	0.4+-	0.3	1.66+-	1.68	0.5
-----	-----	---	-------	-----	-------	-----	--------	------	-----

12C	12U	*	0.2<	0.2	2.8<	2.1	18.42<	24.70	1.2
-----	-----	---	------	-----	------	-----	--------	-------	-----

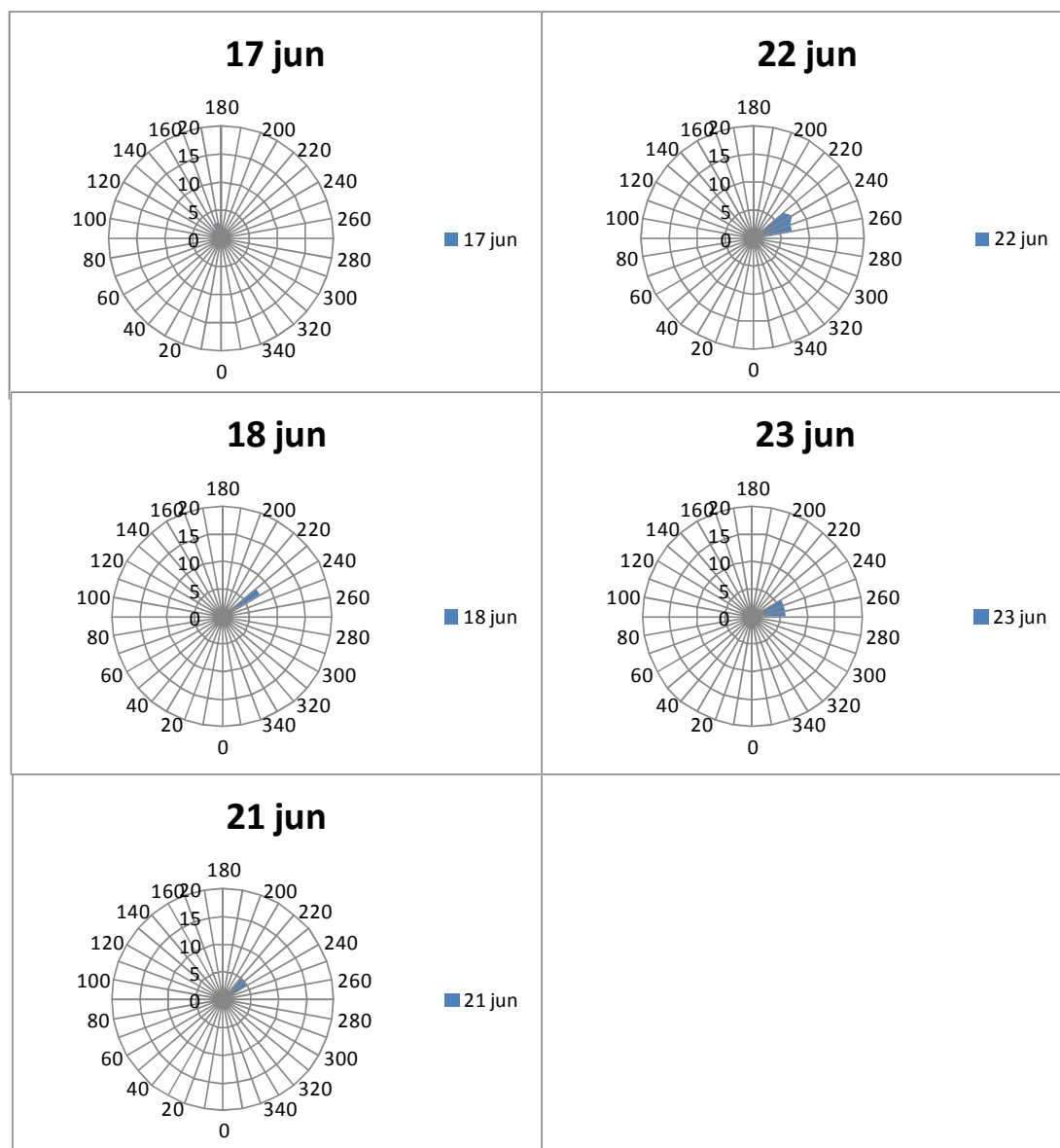
13C	13U	*	2.6+-	0.9	1.1+-	2.2	0.42+-	0.89	-0.6
-----	-----	---	-------	-----	-------	-----	--------	------	------

14C	14U	*	0.2<	0.2	1.4<	1.9	9.05<	17.12	0.6
15C	15U	*	0.4+-	0.2	1.3+-	1.7	3.40+-	4.66	0.5
16C	16U	*	0.7+-	0.2	1.0+-	0.7	1.43+-	1.13	0.4
17C	17U	*	1.8+-	0.3	6.4+-	5.3	3.52+-	2.97	0.9
18C	18U	*	1.0+-	0.2	1.0+-	0.8	0.96+-	0.86	0.0
19C	19U	*	1.7+-	0.2	1.9+-	1.2	1.17+-	0.76	0.2
20C	20U	*	1.8+-	0.4	1.7+-	1.0	0.93+-	0.58	-0.1
21C	21U	*	0.2<	0.2	2.2<	2.8	14.48<	24.42	0.7
22C	22U	*	0.2<	0.2	0.6<	0.4	4.23<	5.57	1.1
23C	23U	*	0.2<	0.2	0.7<	0.4	4.92<	6.98	1.3
24C	24U	*	0.4+-	0.2	0.4+-	0.3	1.13+-	0.92	0.1
25C	25U	*	2.2+-	0.4	1.1+-	0.7	0.50+-	0.32	-1.4
26C	26U	*	2.2+-	0.3	1.8+-	1.4	0.85+-	0.63	-0.2
27C	27U	*	0.2<	0.2	0.5<	0.4	3.53<	4.88	0.9
28C	28U	*	1.5+-	0.4	1.4+-	1.1	0.94+-	0.75	-0.1
29C	29U	*	7.9+-	0.9	17.6+-	9.9	2.21+-	1.28	1.0
30C	30U	*	1.9+-	0.3	1.9+-	2.1	0.98+-	1.14	0.0
31C	31U	*	0.2<	0.2	4.9<	7.1	32.86<	63.68	0.7
32C	32U	*	1.2+-	0.3	0.6+-	0.9	0.56+-	0.75	-0.6
33C	33U	*	1.5+-	0.2	2.0+-	1.8	1.28+-	1.22	0.2
34C	34U	*	1.8+-	0.4	0.6+-	0.6	0.32+-	0.32	-1.7
35C	35U	*	0.6+-	0.2	0.8+-	1.3	1.34+-	2.21	0.2
36C	36U	*	0.2<	0.2	2.6<	3.2	16.87<	30.07	0.8
37C	37U	*	0.9+-	0.3	1.0+-	1.4	1.14+-	1.71	0.1
38C	38U	*	0.2<	0.2	4.0<	5.7	26.91<	51.64	0.7
39C	39U	*	0.3+-	0.2	0.4+-	0.3	1.60+-	1.60	0.5
40C	40U	*	0.7+-	0.3	0.5+-	0.4	0.75+-	0.64	-0.4
41C	41U	*	1.6+-	0.1	2.9+-	1.9	1.85+-	1.21	0.7
42C	42U	*	2.3+-	0.4	1.2+-	1.0	0.53+-	0.43	-1.1
43C	43U	*	3.3+-	0.2	5.1+-	4.1	1.52+-	1.24	0.4
44C	44U	*	0.6+-	0.0	0.4+-	0.3	0.66+-	0.54	-0.6
45C	45U	*	0.6+-	0.0	1.6+-	2.3	2.76+-	4.03	0.4
46C	46U	*	5.2+-	0.3	4.0+-	4.1	0.77+-	0.79	-0.3
47C	47U	*	8.8+-	0.5	8.5+-	9.6	0.97+-	1.10	0.0
48C	48U	*	0.3+-	0.0	0.3+-	0.4	0.80+-	1.24	-0.2
49C	49U	*	0.6+-	0.1	0.2+-	0.1	0.39+-	0.26	-2.2
50C	50U	*	3.0+-	0.2	1.1+-	0.8	0.37+-	0.26	-2.4
51C	51U	*	2.7+-	0.2	1.5+-	2.2	0.57+-	0.82	-0.5
52C	52U	*	0.2+-	0.0	0.0+-	0.0	0.29+-	0.23	-2.4
53C	53U	*	1.1+-	0.1	1.2+-	0.8	1.02+-	0.74	0.0
54C	54U	*	0.3+-	0.0	0.2+-	0.2	0.57+-	0.64	-0.7
55C	55U	*	6.7+-	0.8	6.6+-	2.7	0.99+-	0.42	0.0
56C	56U	*	9.3+-	1.0	9.8+-	4.4	1.06+-	0.49	0.1
57C	57U	*	5.8+-	0.7	4.9+-	4.1	0.85+-	0.71	-0.2

ANNEXE IV.1 - DONNEES METEOROLOGIQUES HABAY

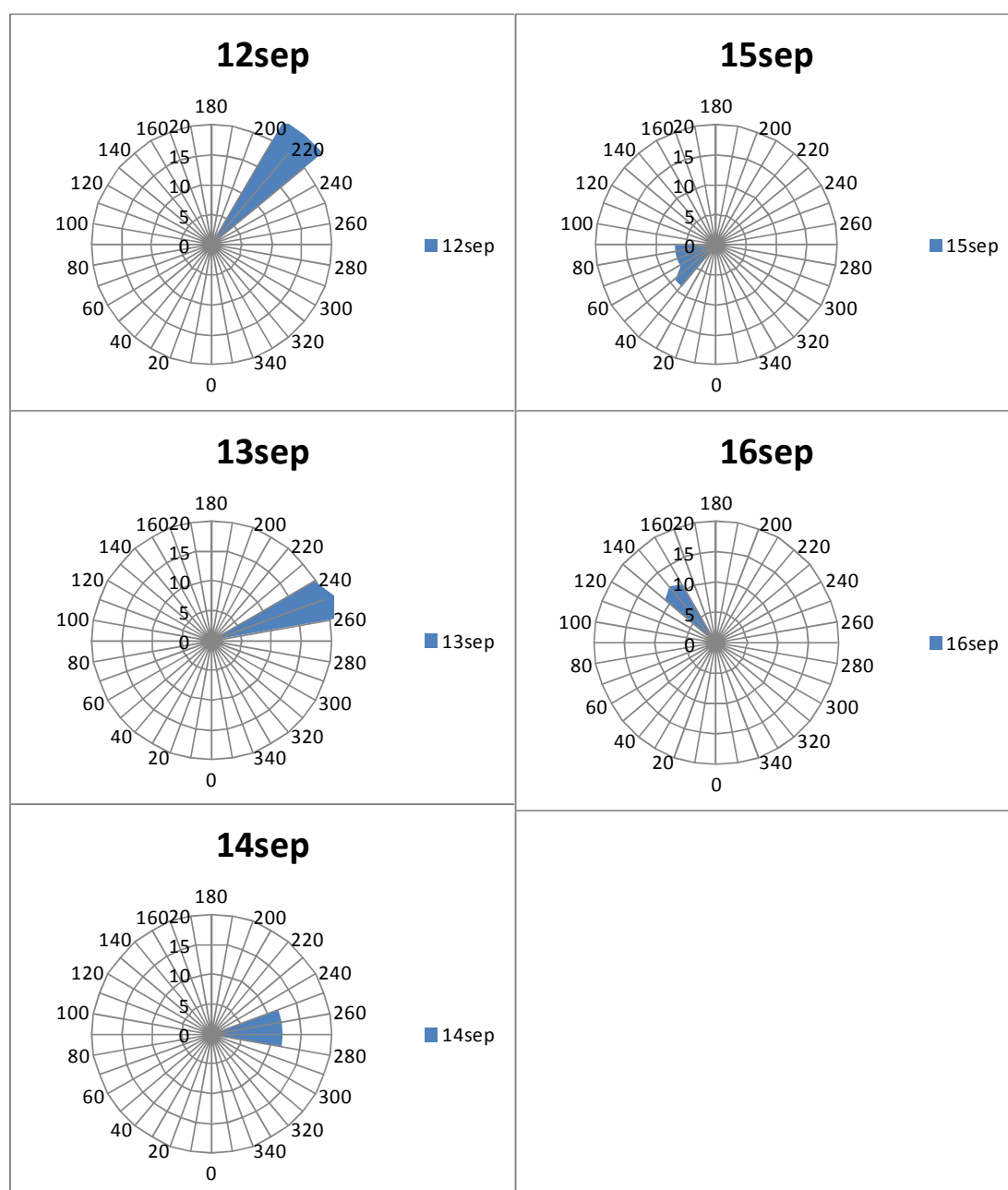
- Juin 2011 :

Date	Heure	Température (°C)	Humidité relative (%)	Force vent (km/h)	Direction vent (°)	Patm (hPa)	couverture nuageuse	pluie (mm)
				(Rafales (km/h))				
17 jun 2011	16:00	17	51	3 (11)	150-170	1010	couvert	0
	17:00	17	52	2 (14)	160-210	1009	couvert	0
18 jun 2011	11:00	11	79	7 (25)	230-240	1007	couvert	?
	12:00	12	74	6 (23)	240	1007	couvert	?
	13:00	14	67	8 (23)	240	1007	couvert	?
21 jun 2011	18:00	18	80	5 (18)	220-230	1015	couvert	0
	19:00	18	75	5 (17)	220-240	1015	nuageux	0
22 jun 2011	18:00	15	74	6 (19)	230-260	1014	nuageux	0
	19:00	15	77	7 (21)	230-260	1014	nuageux	0
23 jun 2011	18:00	15	58	6 (18)	260	1018	couvert	0
	19:00	15	60	6 (19)	240-270	1018	nuageux	0
	20:00	14	64	5 (20)	240-260	1018	dégagé	0



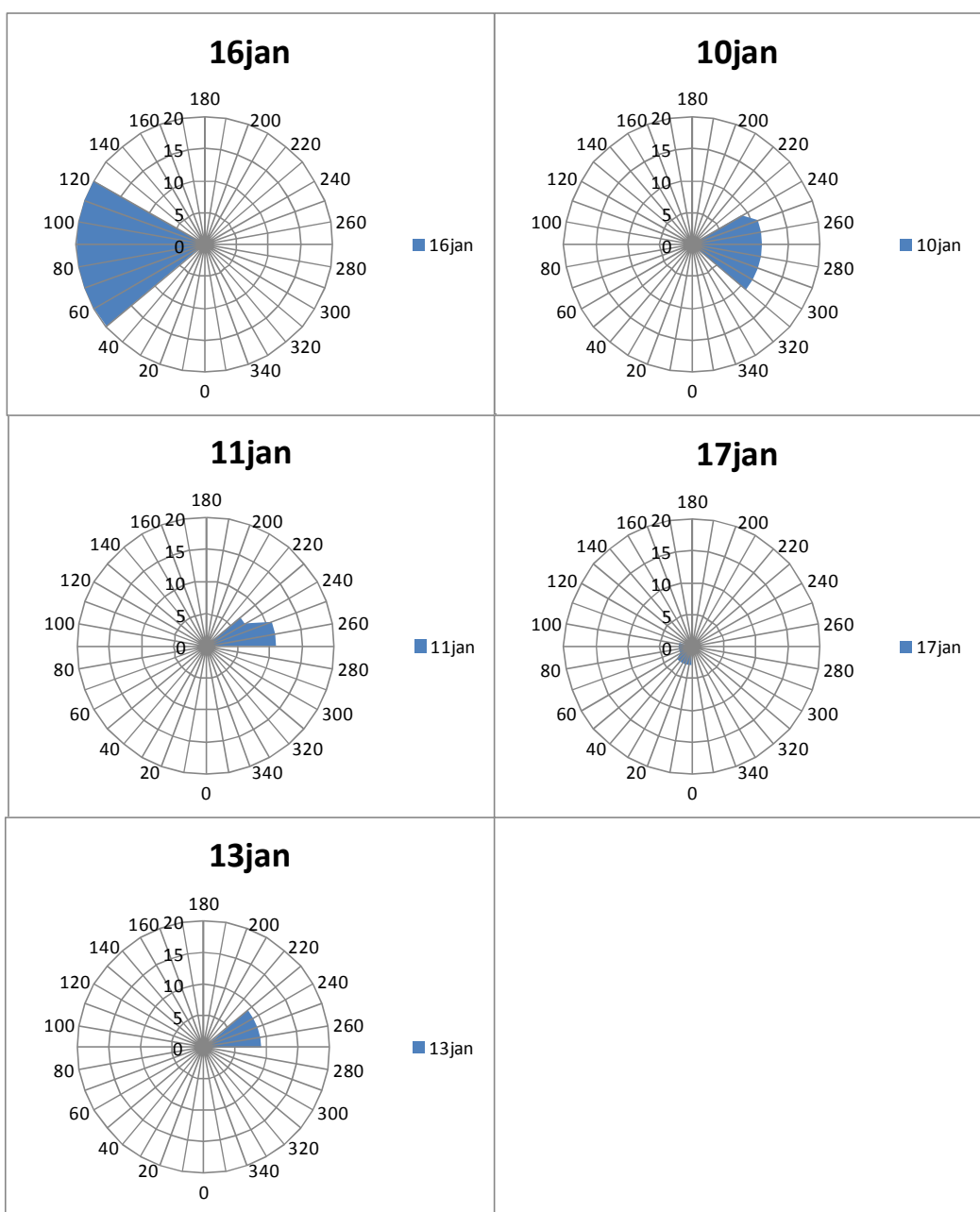
- Septembre 2011 :

Date	Heure	Température (°C)	Humidité relative (%)	Force vent (km/h)	Direction vent (°)	Patm (hPa)	couverture nuageuse	pluie (mm)
				(Rafales (km/h))				
12 sep 2011	16:00	17	80	24 (45)	210-230	1013	couvert	gouttes
	17:00	17	86	22 (49)	220	1013	couvert	gouttes
	18:00	17	84	22 (45)	210-220	1013	couvert	gouttes
13 sep 2011	15:00	16	72	22 (34)	250-260	1015	couvert	0
	16:00	16	67	20 (34)	240-260	1015	couvert	0
14 sep 2011	12:00	12	68	12 (27)	270-280	1021	nuageux	0
	13:00	14	63	12 (29)	250	1021	nuageux	0
15 sep 2011	16:00	16	57	9 (12)	40-50	1021	nuageux	0
	17:00	17	56	7 (16)	60-90	1020	nuageux	0
16 sep 2011	14:00	17	73	11 (16)	130-150	1015	couvert	0
	15:00	17	69	12 (20)	140	1015	couvert	0



- Janvier 2012 :

Date	Heure	Température (°C)	Humidité relative (%)	Force vent (Rafales)	Direction vent (°)	Patm (hPa)	couverture nuageuse	pluie (mm)
10 jan 2012	14:00	7	85	11 (18)	250-310	1035	couvert	0
	15:00	7	87	9 (16)	240-300	1035	couvert	0
11 jan 2012	13:00	7	87	7 (18)	230-270	1035	couvert	0
	14:00	7	83	11 (14)	250-270	1035	couvert	0
13 jan 2012	09:00	2	98	9 (14)	260-270	1032	couvert	0
	10:00	2	98	9 (16)	230-260	1033	couvert	0
16 jan 2012	11:00	-1	63	16 (23)	60-90	1027	dégagé	0
	12:00	0	54	20 (29)	50-110	1027	dégagé	0
	13:00	2	52	20 (32)	50-110	1027	dégagé	0
17 jan 2012	10:00	0	71	2 (11)	0-90	1031	nuageux	0
	11:00	3	57	3 (5)	0-50	1031	nuageux	0



ANNEXE IV.3 - CONCENTRATIONS EN 57 COV AUX SITES RECEPTEURS

famille	composé	reproductibilité carte de contrôle	LoD (µg/m3) = 3*B	10 jan		11 jan		13 jan		16 jan		17 jan	
				MOY	10 jan U	MOY	11 jan U	MOY	13 jan U	MOY	16 jan U	MOY	17 jan U
acide	acide propanoïque	0,3	0,3	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20
acide	acide butanoïque	0,3	0,3	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20
acide	acide nonanoïque	0,3	0,3	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20
acide	acide decanoïque	0,3	0,3	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,16	0,20	0,15	0,20
alcool	propanol	0,15	0,3	7,48	1,27	1,94	0,44	1,31	0,35	0,15	0,17	0,15	0,17
alcool	2butanol	0,15	0,3	5,26	0,94	1,16	0,32	1,73	0,41	0,31	0,20	0,20	0,18
aliphatique	heptane	0,15	0,3	2,29	0,49	1,48	0,37	0,60	0,24	0,30	0,20	0,56	0,23
aliphatique	nonane	0,05	0,3	1,74	0,24	0,66	0,18	1,16	0,21	0,39	0,17	0,61	0,18
aliphatique	methylpropylcyclohexane	0,1	0,3	0,15	0,17	0,15	0,17	0,74	0,22	0,15	0,17	0,15	0,17
aliphatique	decane	0,05	0,3	3,01	0,30	1,01	0,20	1,58	0,23	0,35	0,17	0,70	0,19
aliphatique	undecane	0,05	0,3	3,45	0,32	0,92	0,20	1,27	0,21	0,29	0,16	0,51	0,18
aliphatique	éthane	0,05	0,03	2,30	0,13	1,62	0,10	3,08	0,17	2,48	0,14	2,96	0,16
aliphatique	éthylène	0,15	0,03	1,81	0,29	0,75	0,13	2,23	0,35	0,92	0,15	2,18	0,34
aliphatique	propane	0,05	0,03	13,48	0,69	2,16	0,12	11,22	0,58	2,17	0,12	3,45	0,19
aliphatique	propène	0,05	0,03	1,88	0,11	0,27	0,03	1,02	0,07	0,24	0,03	0,79	0,05
aliphatique	acétylène	0,05	0,03	0,56	0,04	0,36	0,03	0,71	0,05	0,64	0,05	1,10	0,07
aliphatique	isobutane	0,05	0,03	7,60	0,40	1,76	0,10	12,18	0,62	0,70	0,05	1,53	0,09
aliphatique	n-butane	0,05	0,03	27,13	1,37	3,25	0,18	17,03	0,87	1,31	0,08	2,94	0,16
aliphatique	butenes	0,1	0,03	0,51	0,07	0,18	0,03	3,89	0,40	0,08	0,02	0,27	0,04
aliphatique	isobutène	0,1	0,03	0,97	0,11	0,06	0,02	1,51	0,17	0,09	0,02	1,30	0,15
aliphatique	isopentane	0,05	0,03	4,00	0,21	0,67	0,05	1,87	0,11	0,75	0,05	1,16	0,07
aliphatique	n-pentane	0,05	0,03	3,86	0,21	0,66	0,05	1,51	0,09	0,54	0,04	0,75	0,05
aliphatique	1,3-butadiène	0,1	0,03	0,12	0,03	0,05	0,02	0,18	0,03	0,05	0,02	0,12	0,03
aliphatique	méthylpentanes	0,05	0,03	3,20	0,17	0,48	0,04	0,71	0,05	0,34	0,03	0,64	0,05
aliphatique	n-hexane	0,05	0,03	0,55	0,04	0,13	0,02	0,28	0,03	0,22	0,03	0,33	0,03
aromatique	toluene	0,1	0,3	4,13	0,56	2,43	0,39	5,77	0,73	0,66	0,22	1,28	0,28
aromatique	ethylbenzene	0,05	0,3	2,56	0,28	0,92	0,20	0,93	0,20	1,23	0,16	0,41	0,17
aromatique	xylenes	0,1	0,3	6,38	0,79	2,40	0,39	1,69	0,32	1,12	0,26	1,27	0,28
aromatique	o-xylene	0,1	0,3	2,60	0,41	0,61	0,21	0,63	0,21	0,19	0,17	0,46	0,20
aromatique	trimethylbenzenes	0,1	0,3	6,24	0,77	1,03	0,25	2,01	0,35	0,32	0,18	1,09	0,26
aromatique	dimethylstyrenes	0,1	0,3	5,25	0,67	1,91	0,34	2,23	0,37	0,62	0,21	0,84	0,23
soufré	butanethiol	0,15	0,3	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17
soufré	dimethyldisulfure	0,15	0,3	1,44	0,37	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17
carbonylé	isobutanal	0,3	0,3	1,76	0,68	0,93	0,43	0,92	0,43	0,77	0,38	0,69	0,36
carbonylé	methylbutanal	0,3	0,3	1,83	0,70	0,47	0,29	0,76	0,38	0,54	0,31	0,33	0,25
carbonylé	hexanal	0,3	0,3	0,67	0,35	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20
carbonylé	nonanal	0,3	0,3	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20
carbonylé	éthanal (acétaldéhyde)	0,1	0,2	14,89	1,59	9,80	1,08	2,65	0,36	2,01	0,30	2,77	0,38
carbonylé	propanone (acétone)	0,1	0,2	32,76	3,38	7,61	0,86	3,19	0,42	1,64	0,26	2,28	0,33
carbonylé	2-butanone (éthylméthylcétone)	0,1	0,2	20,76	2,18	3,42	0,44	2,68	0,37	0,55	0,15	0,94	0,19
ester	ethylacetate	0,2	0,3	3,13	0,78	1,81	0,51	1,52	0,45	0,15	0,18	0,45	0,24
ester	butylacetate	0,1	0,3	0,37	0,19	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17
furane	methylfurane	0,1	0,3	0,78	0,23	0,22	0,17	0,22	0,17	0,15	0,17	0,31	0,18
furane	dimethylfurane	0,1	0,3	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17
terpène	a-pinene	0,15	0,3	3,79	0,72	0,75	0,26	1,30	0,34	0,48	0,22	1,79	0,42
terpène	camphene	0,1	0,3	1,62	0,31	0,66	0,22	0,15	0,17	0,57	0,21	1,39	0,29
terpène	b-myrcene	0,15	0,3	2,05	0,46	0,15	0,17	0,30	0,20	0,15	0,17	0,15	0,17
terpène	b-pinene	0,3	0,3	2,25	0,82	0,15	0,20	0,15	0,20	0,15	0,20	0,98	0,44
terpène	d-carene	0,15	0,3	1,51	0,38	0,15	0,17	0,15	0,17	0,21	0,18	0,58	0,24
terpène	cymenes	0,15	0,3	4,06	0,76	0,62	0,24	1,21	0,33	0,40	0,21	1,12	0,32
terpène	limonene	0,1	0,3	64,39	6,59	5,67	0,72	9,71	1,12	1,13	0,26	4,15	0,56
terpène	fenchone	0,15	0,3	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17
terpène	a-thujone	0,15	0,3	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,31	0,20	0,15	0,17
terpène	b-thujone	0,15	0,3	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,27	0,19	0,15	0,17
terpène	carvacrol	0,15	0,3	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,37	0,21	0,15	0,17
terpène	cuparene	0,15	0,3	0,21	0,18	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,17	0,18
terpène	cadaline	0,15	0,3	0,19	0,18	0,15	0,17	0,15	0,17	0,15	0,17	0,19	0,18
Total				278,6		63,8		106,3		27,4		48,1	

RESUME

La nuisance olfactive perçue au voisinage de zones industrielles est souvent le résultat de la combinaison de plusieurs sources odorantes. L'objectif de ce travail de thèse est de quantifier simultanément la participation de chacune de ces sources à la nuisance globale afin de pouvoir prendre les mesures correctives adaptées. Pour cela, deux approches sont étudiées : la mesure des effluents gazeux par un nez électronique composé de capteurs de gaz peu spécifique, et l'analyse physico-chimique des Composés Organiques Volatils (COV) présents dans ces effluents gazeux à l'aide de techniques chromatographiques. L'aspect novateur de la thèse provient plus particulièrement de la méthode d'analyse des données utilisées lors des deux méthodes :

- les signaux du nez électronique issus de mélanges de sources odorantes sont interprétés en calculant leur proximité aux signaux issus des sources prises individuellement : la proximité d'une source peut être corrélée avec sa teneur relative dans l'échantillon.

- l'utilisation d'un modèle « site-récepteur » de type « Chemical Mass Balance » (CMB) permet d'interpréter les teneurs en COV d'un mélange de sources. En effet, chaque source possédant une signature (ou motif) propre, en effectuant différentes combinaisons linéaires des sources, il est possible de faire converger ces combinaisons vers la signature du mélange.

ABSTRACT

The odor perceived in the vicinity of industrial areas is often the result of a combination of several odor sources. The objective of this thesis is to quantify simultaneously the contribution of each of these sources to the overall nuisance, in order to take appropriate corrective actions. In order to do so, two approaches are studied: the measurement of gaseous effluents using an electronic nose containing 6 non-specific gas sensors, and the chemical analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the gaseous effluent using chromatographic techniques. The innovative aspect of the thesis comes particularly from the data analysis used in the two methods:

- For the electronic nose, the signals obtained from the measurements of mixtures of odor sources are interpreted by calculating their proximity to the signals obtained from the measurement of individual sources: the proximity of a source can be correlated with its portion in the sample.

- The use of a receptor model (the "Chemical Mass Balance", or "CMB" model) allows to interpret the concentrations of VOC in a mixture of sources. Indeed, each source having its own unique signature (or pattern), by performing different linear combinations of sources, it is possible to fit these combinations to the pattern of the mixture.

