

Convention relative au

**DEVELOPPEMENT DE TECHNIQUES
D'IDENTIFICATION
D'ODEURS DANS L'ENVIRONNEMENT**

RAPPORT FINAL

Novembre 1998

CONVENTION entre

- la Région Wallonne; Ministère de l'Environnement, des Ressources naturelles et de l'Agriculture

et

- la Fondation Universitaire Luxembourgeoise; contractant, J. NICOLAS, responsable du projet.

Auteurs :

Jacques NICOLAS

Anne-Claude ROMAIN

Véronique WIERTZ

Jindriska MATERNOVA

TABLE DES MATIERES

1. CONTEXTE DE LA CONVENTION	5
2. RAPPEL DES METHODES CLASSIQUES.....	7
2.1. Méthodes physico-chimiques.....	7
2.1.1. Généralités.....	7
2.1.2. Options choisies par la FUL.....	10
2.2. Méthodes sensorielles.....	12
3. PRELEVEMENTS.....	15
3.1. Méthodes diverses	15
3.2. Méthodes choisies par la FUL.....	15
4. PRINCIPES DU NEZ ELECTRONIQUE	18
4.1. Introduction.....	18
4.2. Préparation et transfert du flux gazeux	20
4.2.1. Contraintes et solutions possibles	20
4.2.2. Contrôle de la température et de l'humidité	21
4.2.3. Options prises par la FUL.....	22
4.3. Réseau de senseurs	24
4.3.1. Critères de choix.....	24
4.3.2. Différents types	25
4.3.3. Choix de la FUL	27
4.4. Conditionnement et acquisition du signal	28
4.4.1. Chauffage du capteur	28
4.4.2. Mesure de la résistance du capteur	29
4.5. Traitement des données	29
4.5.1. Objectif.....	29
4.5.2. Variable d'entrée.....	29
4.5.3. Procédures de reconnaissance	30
4.5.4. Outils employés	37
4.6. Bibliothèques d'odeurs.....	37
5. SOURCES D'ODEURS.....	39
5.1. Choix	39
5.2. Campagnes de prélèvement	40
5.3. Description des sites	44
5.3.1. Carrosserie.....	44
5.3.2. Imprimerie	45
5.3.3. Fondoir de graisses animales	46
5.3.4. Station d'épuration.....	46
5.3.5. Centre de compostage.....	47
5.4. Carte d'identité odorante des cinq sources	48

	3
5.4.1. Etude bibliographique	48
5.4.2. Analyses au laboratoire de la FUL	59
5.4.3. Conclusions	62
6. ANALYSE AVEC LE DETECTEUR DE LABORATOIRE	65
6.1. Comportement général du détecteur	65
6.2. Sélection de la variable d'entrée	65
6.3. Traitements de données	69
6.3.1. Introduction	69
6.3.2. Signature visuelle	70
6.3.3. Analyses non supervisées	71
6.3.4. Analyses supervisées	75
6.4. Selection des capteurs	82
6.5. Facteurs d'influence	84
6.6. Conclusions	85
7. DETECTEUR PORTABLE ET DETECTEUR DE TERRAIN.....	86
7.1. Détecteur portable.....	86
7.2. Détecteur de terrain	88
7.2.1. Objectif.....	88
7.2.2. Détection "d'événements-odeur" par un capteur.....	89
7.2.3. Prise en compte de plusieurs paramètres externes	93
(7.5.a signal, 7.5b résidus)	94
7.2.4. Réseau de capteurs	94
7.2.5. Validation sur le terrain	95
7.2.6. Validation à la FUL.....	98
7.3. Conclusions	99
8. RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS ET CONCLUSIONS GENERALES	101
BIBLIOGRAPHIE	104

1. CONTEXTE DE LA CONVENTION

Le problème des nuisances olfactives a été mis en évidence par plusieurs exemples spectaculaires qui entravent l'exploitation d'activités industrielles ou de traitement de déchets. Or, ces secteurs d'activité sont souvent vitaux pour notre socio-économie.

La problématique de la surveillance et de la mesure des odeurs se pose ainsi à deux niveaux : lors de l'étude d'incidences et lors de la surveillance.

C'est pourquoi la possibilité du contrôle sur site de la pollution olfactive à l'aide d'un instrument de mesure objectif est séduisant. De plus, ce type d'instrument basé sur le concept du nez électronique pourrait être employé pour le suivi du déroulement de process industriels en fonction de l'odeur générée. L'odeur serait un indicateur du fonctionnement des activités du site industriel. De même, des procédés d'abattement d'odeurs tels que la dispersion de produits masquants seraient asservis par le signal du "détecteur de nuisances olfactives".

Le nez électronique est constitué d'un ensemble de capteurs chimiques. Il est capable de discriminer une odeur via un traitement mathématique ou statistique, par exemple de type "réseau de neurones". Jusqu'à un certain niveau de détection, le nez électronique peut donc servir, grâce à un apprentissage préalable, à reconnaître une odeur caractéristique - l'odeur typique d'une activité industrielle - et à la comptabiliser.

En pratique l'utilisation du nez électronique est actuellement limitée du fait de problèmes de stabilité, de reconnaissance en atmosphère non confinée et non contrôlée ainsi qu'à des niveaux de concentration faibles (dispersés). Enfin, l'apprentissage de la reconnaissance d'une signature olfactive d'un site industriel complexe n'apparaît pas aisée car les sources au sein d'un même site d'activité peuvent être diverses. De plus, le suivi de l'odeur sur le terrain est perturbé par les variations de paramètres extérieurs tels que l'humidité et la température.

L'unité "Surveillance de l'environnement" de la F.U.L. possède une longue expérience en matière de mesure et de traitement des données environnementales. Elle a notamment étudié la technologie des "nez électroniques" dans le cadre de ses activités de recherche (contrat "FIRST"), en collaboration avec une industrie sucrière.

L'unité de recherche possède actuellement l'instrumentation de base qui permet de travailler sur un tel sujet : chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, acquisition de données, capteurs de concentrations gazeuses, logiciels mathématiques et statistiques ... Les techniques d'échantillonnage des odeurs sont également au point.

Elle se propose donc d'utiliser ce know-how technologique et les prototypes mis au point pour étudier la possibilité de suivre en continu les odeurs sur le terrain.

La présente étude se limitera au maximum à cinq types de sources bien définies. Ces sources seront notamment choisies parmi les principales activités industrielles, domestiques ou agricoles génératrices d'odeurs en Région Wallonne.

Deux prototypes de détecteur de nuisances olfactives seront utilisés : l'un placé sur le terrain et le second, plus complet, au laboratoire, où il servira à tester des échantillons prélevés dans l'environnement. Les deux sont constitués d'un réseau de capteurs semi-conducteurs inorganiques.

Une identification de la nature des odeurs complétera les informations du détecteur et permettra l'ébauche d'une "librairie" d'odeurs environnementales.

En particulier, au cours des 11 mois de la présente convention, des objectifs restreints et précis ont été fixés :

- établir une "carte d'identité" physico-chimique de 5 sources odorantes représentatives en Région Wallonne;
- tester la possibilité de les discriminer sur base de prélèvements sur site et passage sur un détecteur ("nez électronique") déjà existant en laboratoire;
- tester la faisabilité d'un détecteur d'odeur portable et/ou d'un détecteur fixe de terrain.

2. RAPPEL DES METHODES CLASSIQUES

2.1. METHODES PHYSICO-CHIMIQUES

2.1.1. Généralités

La caractérisation des odeurs environnementales par des analyses physico-chimiques implique en premier lieu la sélection de méthodes adéquates. Celle-ci nécessite une connaissance préalable des composés clés des mélanges odorants étudiés (littérature, études antérieures sur le même sujet, ...).

Ensuite, la procédure d'identification proprement dite comprend deux étapes essentielles :

- l'identification de tous les composés émis
- parmi ces composés, la sélection de ceux qui participent plus spécifiquement à l'odeur.

Dans ce contexte, étant donné que les odeurs sont en général formées de substances chimiques diverses, le choix de la chromatographie en phase gazeuse s'impose comme système de séparation des composés.

Cette technique est basée sur la migration différentielle des constituants du mélange au travers d'un substrat fixé dans une colonne (voir figure 2.1).

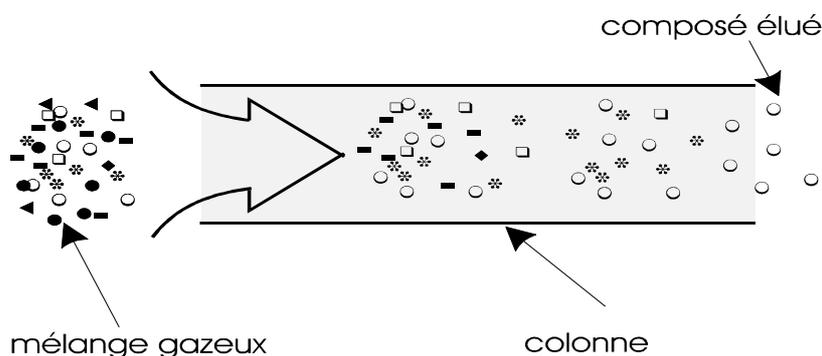


Fig. 2.1. Principe de la chromatographie.

En maintenant une température minimale convenable, on parvient à volatiliser la totalité des produits. Ceux-ci sont obligés de parcourir la colonne par la poussée d'un gaz inerte, appelé gaz vecteur, mais ils sont retenus par le matériau contenu dans la colonne. Ils traverseront donc celle-ci en un temps plus ou moins long, selon leurs interactions propres avec le substrat : c'est l'éluion des composés.

A la sortie de la colonne, les composés présents dans le mélange gazeux initial sont donc séparés : chacun d'entre eux ayant parcouru la colonne avec un "temps de rétention" qui lui est propre, et qui peut donc servir à l'identifier.

Le mélange initial peut être sous forme gazeuse, liquide ou même solide : selon le cas, il sera introduit dans la colonne par un système d'injection particulier (vanne d'injection, seringue à gaz ou à liquide traversant le septum d'une chambre d'injection).

Les effluents sortant à tour de rôle de la colonne doivent être repérés et ce repère transformé en signal électrique que l'on peut enregistrer pour constituer le chromatogramme. C'est la fonction du détecteur. Grâce au passage préalable de standards de composition et de concentration connue, le temps de rétention du constituant permet son identification qualitative, tandis que la surface du pic chromatographique informe sur la concentration de ce constituant.

Dans le cas de mélange gazeux complexes constitués de centaines de composés différents, il serait fastidieux voire impossible d'identifier tous les composés sur base des temps de rétention. C'est pourquoi on fait appel à une technique d'identification puissante des composés : la spectrométrie de masse. La combinaison d'une technique de séparation, la chromatographie, à une technique d'identification, la spectrométrie, offre de nombreuses possibilités analytiques. On parle de couplage GC/MS.

Dans ce cas, plutôt que d'utiliser un détecteur classique (à ionisation de flamme ou autre), on associe le chromatographe à un spectromètre de masse (MS) qui a la fonction de détecteur.

Dans le spectromètre de masse la molécule est ionisée et fragmentée en différents morceaux, certains possédant une charge positive, suite au bombardement par des électrons de haute énergie. Ces fragments de molécule sont dirigés vers un filtre de masse qui les oriente, en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) vers un détecteur. Celui-ci les enregistre en tant que pics localisés au rapport m/z correspondant. Le nombre de charge (z) étant généralement 1, m/z correspond en fait à la masse m des ions.

Le spectre de masse du composé est un graphe avec l'unité de masse (m/z) sur l'axe x et l'intensité (nombre d'ions de m/z donné) sur l'axe y.

Chaque composé génère un spectre qui lui est propre et qui est fonction de sa structure moléculaire ainsi que de sa masse. C'est la carte d'identité de la molécule !

Le couplage GC-MS est donc l'un des systèmes les plus adaptés à la séparation et l'identification exhaustive de substances organiques dans des mélanges complexes tels que les odeurs environnementales. En outre, sa sensibilité (mg/m^3) permet la détection de concentrations très faibles des composés odorants.

Ces qualités et cette puissance d'analyse ont rendu cet instrument incontournable pour l'évaluation qualitative et quantitative (Martin et Laffort, 1991) des mélanges malodorants dans ou aux alentours des étables, des industries agro-alimentaires, des stations d'épuration, des industries chimiques, des clos d'équarrissage, des ateliers de peinture, des usines sidérurgiques, des décharges, etc.

Les revues scientifiques^{1, 2} et les actes de colloques internationaux³, (Vigneron et al., 1994)^{4, 5} sont très riches en informations concernant ce type d'études.

¹ Odours and VOC's Journal + volatile inorganics edited by Stego, Saint Alphonse, Canada

² Atmospheric environment, Pergamon Press

³ International Symposium on "Characterization and control of odoriferous pollutants in process industries" Louvain-la-Neuve, Belgium, 25-27 April 1984 – Proceedings edited by Elsevier, Amsterdam

⁴ Eurodeur 94 – Paris 9-10 June 1994 – Organised by Harbour - Dinard - France

⁵ Troisième Congrès Odeur & COV, Paris 20-22 June 1995 - Papers included in "Odours & VOC's journal" – 1 – n° 4 (1996)

D'autres techniques utilisées sont plus spécifiques, dans le sens où elles se focalisent sur l'analyse d'un constituant ou d'une famille de composés plutôt que sur l'ensemble (méthodes gravimétriques ou colorimétriques). Cependant, les chromatogrammes et spectres de masse font partie, la plupart du temps, des rapports d'analyse en matière d'odeur.

Néanmoins, il s'agit là d'une quantité énorme d'information, très peu "digeste", et qui ne donne pas réellement une image de l'odeur globale. En effet, cette analyse est mieux adaptée aux hydrocarbures qu'à des produits odorants tels que l' H_2S ou les amines, qui sont difficilement chromatographiables et parfois masqués par les hydrocarbures.

Parfois, les concentrations des composés individuels sont rassemblées par "familles odorantes", comme les hydrocarbures polyaliphatiques (PAH), les BTX (benzène-toluène-xylène), les composés soufrés, les composés azotés, ... Afin de caractériser le niveau d'odeur dans chacune de ces familles, on peut calculer un pouvoir olfactif, ou pOU, défini par :

$$\text{pOU} = \sum_i \log_{10} \left(\frac{c_i}{d_i} \right) \quad (2.1)$$

Dans cette expression, la somme est réalisée sur tous les composés de la famille considérée, chacun d'entre eux étant caractérisé par une concentration c_i dans le mélange et une concentration d_i au seuil de perception olfactive (le pouvoir odorant d'un composé étant considéré comme nul si $c_i < d_i$).

Ces pouvoirs olfactifs, à l'instar des décibels acoustiques, sont exprimés en dB-odeur. Ils permettent de visualiser facilement la contribution relative de chaque famille de composés considérée dans l'odeur perçue, par une représentation graphique du mélange odorant, appelé rose d'odeur : le pOU de chaque famille étant porté sur l'un des rayons d'un cercle (fig. 2.2).

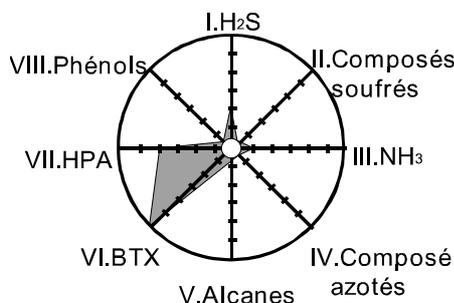


Fig. 2.2. Exemple de représentation des pouvoirs olfactifs en "rose d'odeurs".

De cette manière, chaque odeur environnementale peut être caractérisée par un motif qui lui est propre et dont la surface devrait être proportionnelle à son intensité. Cette approche n'est cependant qu'un artifice mathématique, elle néglige les effets de synergie et d'inhibition des odeurs dans un mélange.

En résumé, les techniques d'analyse physico-chimiques sont capables d'identifier et de quantifier les molécules volatiles contenues dans un mélange gazeux odorant. Mais en dépit des performances de ces méthodes, l'estimation globale de l'odeur reste une démarche difficile à aborder, et quoiqu'il en soit, très peu généralisée pour les odeurs dans l'environnement.

2.1.2. Options choisies par la FUL

Dans le cadre de cette convention, le GC-MS est considéré surtout comme une méthode de référence : en effet, elle n'est pas applicable pour une surveillance en continu sur le site. Il s'agit en outre d'un instrument assez onéreux et délicat à manipuler.

L'appareil que nous avons acquis à la FUL est un GC-MS "Hewlett Packard 6890". (Photo 2.1).



Photo 2.1. GC-MS HP 6890 de la FUL.

Vu la complexité des échantillons à analyser, les critères de choix de la colonne chromatographique étaient la non spécificité et un pouvoir de séparation élevé des constituants. C'est pourquoi nous utilisons une colonne de type capillaire⁶ qui a l'avantage par rapport à une colonne remplie⁷ de fournir des pics chromatographiques plus étroits donc des séparations plus poussées dans le cas de mélanges compliqués. Sa longueur, son diamètre intérieur, son épaisseur de film résultent d'un compromis entre efficacité et temps d'analyse. Une phase stationnaire moyennement polaire nous garantit l'analyse adéquate d'une grande variété de composés bien que peu recommandée pour des molécules très polaires telles que des acides gras ou des amines qui nécessiteraient des colonnes plus spécifiques.

De plus, la colonne, est fabriquée pour une utilisation avec un spectromètre de masse.

⁶ les colonnes capillaires sont des tubes vides généralement en silice fondue dont la paroi interne est recouverte d'un film de phase stationnaire. Leur diamètre intérieur est compris entre 0,1 et 0,5 mm, leur longueur entre 10 et 100 m et l'épaisseur du film de phase stationnaire de 0,1 à 5 μ m.

⁷ les colonnes remplies sont des colonnes en métal remplies d'un solide adsorbant présenté sous forme de granulés poreux. Leur diamètre intérieur, de 2 à 4 mm, est plus important que celui des capillaires et leur longueur, de 1 à 6 m est réduite. Jusqu'en 1990, ces colonnes étaient encore les plus utilisées.

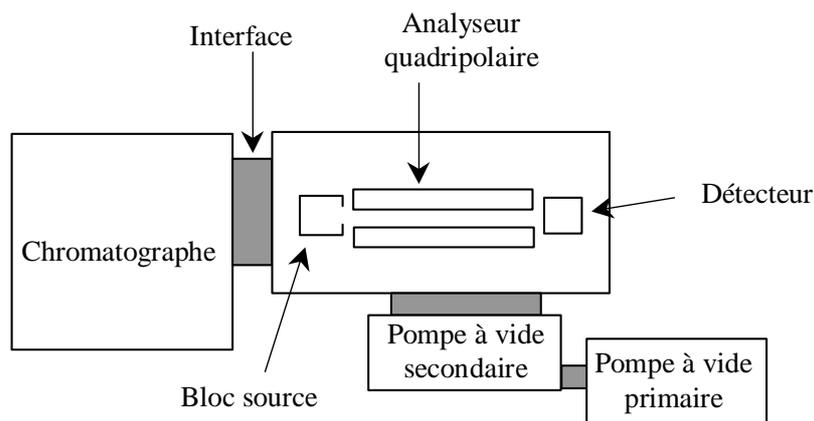


Fig. 2.3. Schéma de principe du couplage entre un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse.

L'analyseur, où les ions sont séparés en fonction de leur rapport m/z , est de type quadripôle linéaire.

L'ensemble du spectromètre de masse est sous vide. En effet, l'ion moléculaire M^+ formé initialement suite au bombardement de la vapeur de l'échantillon de masse M par les électrons doit pouvoir se dissocier sans subir de chocs avec d'autres espèces qui pourraient être présentes. De même, les ions doivent traverser l'analyseur sans être déviés par des collisions avec d'autres particules. Un niveau de vide assez poussé est exigé pour, en outre, éliminer toutes les molécules : celles de l'échantillon lui-même (seule une petite partie est transformée en M^+), celles du gaz vecteur, celles des constituants de l'air du labo qui arrivent dans le système via les différents raccords, les fluides des pompes à vide et celle des composés de dégradation de la colonne qui risquent d'être ionisés et ainsi augmenter le bruit de fond.

Les GC-MS "Hewlett Packard" sont équipés d'une pompe secondaire à diffusion de vapeur d'huile.

La seconde étape de la procédure de caractérisation des odeurs environnementales, après l'identification de la majorité des composés émis, est la sélection de ceux qui participent plus spécifiquement à l'odeur. Plusieurs solutions sont imaginables et certaines d'entre elles ont déjà été évoquées.

Notre laboratoire peut notamment atteindre cet objectif grâce à la mise en place d'un "sniffer" en sortie de colonne chromatographique.

2.2. METHODES SENSORIELLES

Dès lors qu'il s'agit de qualifier une intensité de nuisance plutôt que de caractériser la source d'odeur, toute méthode se basant sur la perception olfactive par le nez humain devrait s'avérer plus adéquate qu'une technique d'analyse physico-chimique.

Parmi les méthodes sensorielles, l'olfactométrie consiste à déterminer, pour le mélange gazeux étudié, la dilution dans de l'air pur qu'il faut mettre en œuvre pour arriver au seuil de perception olfactive.

Le gaz odorant est mélangé dynamiquement à de l'air inodore dans un appareil appelé olfactomètre (fig. 2.4).

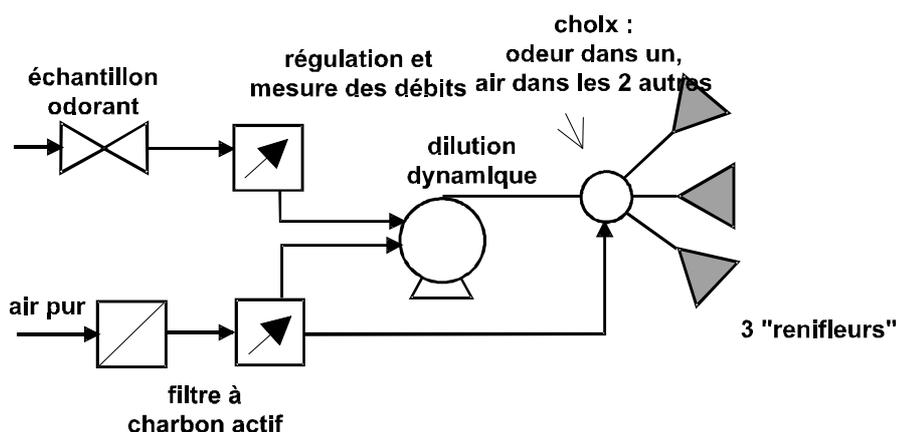


Fig. 2.4. Schéma de principe d'un olfactomètre dynamique.

Les différentes dilutions ainsi obtenues sont présentées à 4 ou 8 personnes pour l'appréciation du seuil de perception olfactive. La méthode olfactométrique la plus répandue est basée sur le triangle à choix forcé : le sujet est placé devant trois "renifleurs", parmi lesquels un seul reçoit le stimulus, les deux autres recevant l'air pur. Il doit alors indiquer s'il perçoit une odeur et, dans l'affirmative, dans quel "renifleur". La récente proposition du groupe de travail européen WG2 (ODOURS) du Comité Technique CEN TC 264 (Air Quality) (Paduch, 1995) vise à réduire la dispersion des résultats obtenus dans le passé par les différents laboratoires pratiquant l'olfactométrie dynamique sur des substances odorantes identiques (Bliss et al, 1996).

Parmi de nombreuses recommandations, intervient notamment la nécessité de sélectionner les membres du panel de personnes chargées de renifler, sur base de la sensibilité de leur nez à un produit odorant de référence : le n-butanol.

Les techniques olfactométriques sont fréquemment utilisées pour déterminer quantitativement une odeur environnementale (Walpot, 1994, Le Cloirec et Perrin, 1991, Higué et al, 1996, Pourtier, 1996).

Par exemple, dans le cadre d'études d'incidences sur l'environnement, l'objectif est d'évaluer la dispersion de la nuisance olfactive au voisinage d'un site émetteur. La mesure des concentrations des constituants chimiques sous toutes les conditions météorologiques possibles et à différentes distances de la source s'avère impossible à cause des coûts élevés de ce genre de campagne. La technique usuellement mise en œuvre dans ce cas implique le prélèvement d'échantillons d'odeurs en divers endroits du site, en notant simultanément les conditions climatiques. Le facteur de dilution au seuil de perception est alors déterminé au laboratoire pour les divers échantillons prélevés. Les résultats peuvent ensuite être extrapolés à des situations météorologiques moyennes pour le site considéré, de manière à fournir notamment des isoplèthes autour de la source.

Le même traitement de données, nécessitant l'usage d'un modèle de dispersion atmosphérique, peut être appliqué au traçage des zones d'odeurs directement sur le terrain (figure 2.5).

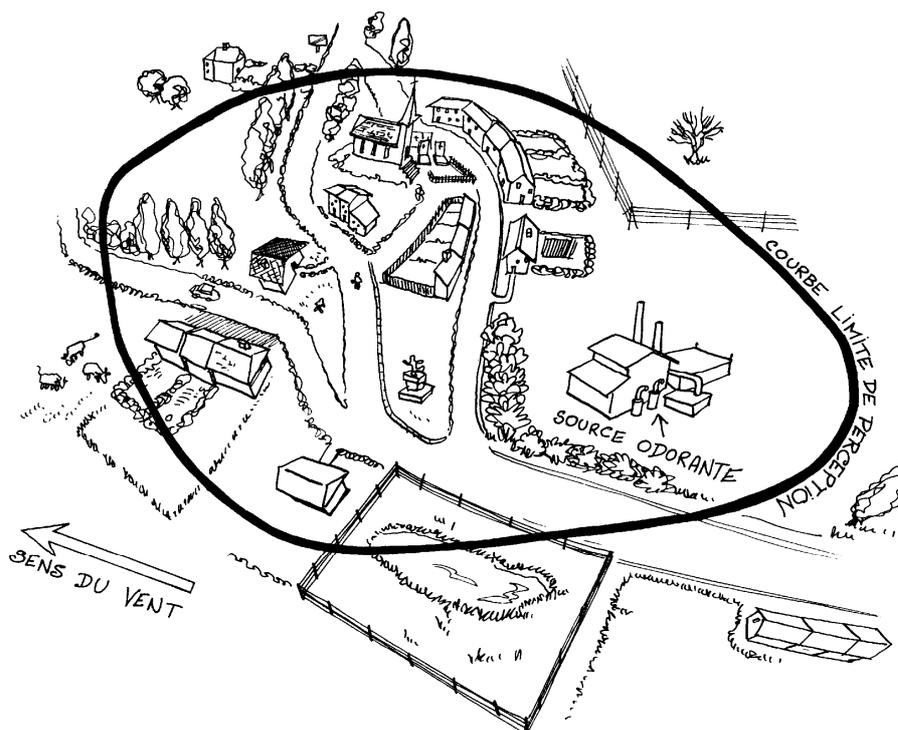


Fig. 2.5. Traçage des zones d'odeurs sur le terrain.

Au minimum deux observateurs parcourent les alentours du site à différentes périodes, caractérisées par des conditions climatiques différentes. Ils hument l'air ambiant et dessinent sur un plan de la région les limites de l'aire de leur perception olfactive. L'extrapolation aux conditions climatiques moyennes annuelles est alors réalisée par la méthode décrite ci-dessus.

Enfin, un grand nombre d'études sont davantage focalisées vers la mesure de la nuisance. Initialement testée par un groupe de chercheurs de l'université d'Utrecht, aux Pays-Bas, une méthode est actuellement recommandée par le Verein. Deutscher⁸ en Allemagne. Ici, "l'instrument de mesure" est la population elle-même : l'échantillon constituant le panel est constitué de volontaires locaux, groupés par secteurs géographiques. On leur demande de remplir un questionnaire sur une carte-réponse. Un indice de nuisance olfactive (INO) est alors calculé sur base de leurs réponses. Par exemple, une telle procédure a été menée en France dans des zones industrielles (Quéré et al, 1994) ou aux alentours d'une station d'épuration d'eau (Ramel et Pourtier, 1994).

En résumé, les méthodes sensibles ont l'avantage de mesurer directement le paramètre d'intérêt dans une étude environnementale : la nuisance causée par la mauvaise odeur.

Cependant, la subjectivité liée à ce genre de technique demeure la principale limitation à leur généralisation pour un monitoring de routine. La combinaison d'analyses physico-chimiques et de l'olfactométrie peut être une solution, mais elle est onéreuse et manque de souplesse pour un suivi continu.

Dans le cadre de ce projet FIRST, les méthodes sensorielles ont surtout été utilisées pour établir des "repères" des événements d'odeurs sur le site de la sucrerie, qu'il était possible ensuite de mettre en relation avec les enregistrements provenant des capteurs (voir plus loin).

⁸ Verein Deutscher Ingenieure (VDI) 3882, B1.2. *Effects and Assessment of Odours; Determination of Annoyance Parameters by Questioning*. Düsseldorf : Verein Deutscher Ingenieure 03/93

3. PRELEVEMENTS

3.1. METHODES DIVERSES

Les analyses physico-chimiques, comme d'ailleurs l'olfactométrie, impliquent généralement la récolte d'échantillons de mélanges odorants sur le terrain. Cette procédure permet ensuite l'analyse en temps différé et en un autre endroit, le plus souvent au laboratoire, où les conditions expérimentales sont plus confortables.

Cependant, le prélèvement d'odeurs dans l'environnement exige des précautions particulières de façon à préserver l'intégrité de l'échantillon. En outre, la technique de prélèvement doit être adaptée à la nature des composés présents et à la configuration de la source. Pour des raisons pratiques, les analyses olfactométriques nécessitent de grands volumes, au minimum 15 litres d'échantillon gazeux. La méthode recommandée est le sac en plastique. Pour éviter toute altération de l'effluent par la technique d'échantillonnage, les matériaux inertes sont préférés non seulement pour le récipient de prélèvement, mais aussi pour la tuyauterie et la robinetterie (acier inoxydable, Téflon®, Tedlar®, ...) et le système de pompage ne doit pas introduire d'odeur additionnelle dans le sac (Hermia et Vigneron, 1994). Il faut enfin minimiser le temps entre le moment du prélèvement sur le site et le moment de l'analyse proprement dite.

Les déterminations physico-chimiques n'exigent en général que des échantillons de volume plus petit, et pour quelques composés particuliers (acides organiques, ammoniac, composés soufrés réduits, ...), des méthodes plus ciblées peuvent être employées : cartouches de charbon actif, barbotage dans des solutions spécifiques, ...

Pour la détermination des COV à partir de sources superficielles, comme des sites de décharge, des bassins de décantation, des pâtures, des étendues de compostage, etc, une chambre est placée sur la surface et le gaz contenu dans ce volume est conduit vers le sac de prélèvement. Le problème est alors de générer un transfert de masse suffisant, ce qui exige un gaz porteur (air comprimé ou bonbonne), tout en évitant de trop s'écarter des conditions naturelles de ventilation du site. Plusieurs solutions sont envisageables, dépendant du type de surface (liquide, solide, ...) : soient des techniques statiques, avec de faibles flux gazeux, soient des systèmes de tunnels, exigeant des flux plus importants (Jiang et Kaye, 1996).

3.2. METHODES CHOISIES PAR LA FUL

Pour effectuer les tests sur les capteurs au laboratoire, nous utilisons la technique classique de prélèvement en sacs Tedlar®, grâce à une dépression créée dans un caisson contenant le sac (photos 3.1 et 3.2).



Photo 3.1. Vue générale d'un bidon de prélèvement.



Photo 3.2. Vue présentant un sac Tedlar rempli par dépression créée entre le bidon et le sac.
Le dispositif de pompage est contenu dans le couvercle du bidon (en bas de la photo).

Ce caisson, en PVC, est scellé par un couvercle sur lequel est fixée une pompe d'un débit de 3 Nl/min et alimentée en 12 V par des batteries rechargeables. Cette pompe aspire l'air entre le caisson et le sac. Un tuyau en Téflon, fixé sur le sac et sortant du caisson, assure le transfert de l'odeur vers le sac. La dépression créée de cette manière garantit le remplissage passif du sac de prélèvement en évitant toute contamination par passage de l'odeur dans un dispositif de pompage.

Pour l'analyse des substances organiques par le GC-MS, nous utilisons la technique d'adsorption sur cartouches, qui permet le piégeage et la concentration des composés.

A l'aide d'une pompe à débit constant et calibré, sur laquelle sont fixées les cartouches d'adsorption, le gaz odorant est aspiré pendant un temps déterminé (Photo 3.3).



Photo 3.3. Adsorption du gaz prélevé dans un sac sur une cartouche de charbon actif.

Les cartouches contiennent 100 mg d'adsorbant (+ 50 mg de réserve) et le débit est fixé à 200 ml/min pour une durée de prélèvement d'au moins 1 heure. Deux matériaux adsorbants ont été choisis, le charbon actif et le silicagel, ce dernier mieux adapté au piégeage des composés polaires, mais peu efficace en atmosphère humide.

Après adsorption, les cartouches sont obturées, placées dans un endroit frais (4° C) à l'abri du soleil et transportées rapidement au laboratoire. Afin d'éviter de dénaturer l'échantillon, le délai entre le prélèvement et l'analyse doit être le plus court possible. Les composés adsorbés sont alors extraits des cartouches par un solvant approprié : CH_2Cl_2 pour le charbon actif et CH_3OH pour le silicagel. L'adsorbant, placé dans une fiole en verre obturée par un bouchon à septum, est mis en contact par agitation pendant 40 minutes environ avec 200 à 500 μl du solvant.

L'éluat d'extraction est ensuite séparé du solide d'adsorption. Des injections de 1 μl de cet éluat dans le GC-MS sont enfin réalisées pour l'analyse.

Le piégeage spécifique de composés par barbotage de l'air odorant dans des flacons laveurs contenant une solution chimique est utilisé pour les composés soufrés réduits, dont l' H_2S et l'ammoniac.

Une pompe, placée en aval des flacons laveurs (de 100 ml) entraîne le gaz odorant au travers des solutions de piégeage avec un débit d'environ 2 NI/min.

Une solution d' HgCl_2 à 4 ‰ en masse est utilisée pour le piégeage des composés soufrés réduits. La réaction de ceux-ci avec HgCl_2 produit un précipité d' HgS qui est ensuite pesé. Pour NH_3 , le piégeage est réalisé dans une solution acide d' HCl 0,1 M. La détermination se fait ensuite par sonde spécifique à l'ammoniac.

Le protocole d'échantillonnage ne respecte pas de norme ou directive particulière si ce n'est que le matériel employé est conforme, notamment à la norme française AFNOR NF x 43-104 spécifiant les méthodes de prélèvement des atmosphères odorantes.

Le choix de prélèvement et les temps d'échantillonnage sont guidés par le bon sens, selon le cas étudié.

4. PRINCIPES DU NEZ ELECTRONIQUE

4.1. INTRODUCTION

Concevoir un appareil capable d'évaluer en continu la composition chimique d'un mélange odorant signifierait la détection simultanée de plusieurs dizaines, voire de plusieurs centaines de composés. Cette solution s'avère évidemment impossible pour deux raisons essentielles : il n'existe pas sur le marché de capteurs sélectifs à chacun des composés dans la nature et quoiqu'il en soit, l'instrument serait trop volumineux et trop complexe.

Quand bien même ces limitations n'existaient pas, on n'aurait encore réalisé qu'un analyseur physico-chimique, qui, à l'instar d'un GC-MS, ne fournirait pas réellement un "signal" global correspondant à la sensation olfactive, mais qui, au contraire, détaillerait chaque composé chimique.

Le problème est donc posé dans les termes suivants : comment, à partir d'un nombre limité de senseurs, caractériser le très grand nombre de types d'odeur différents rencontrés dans la nature ?

Le principe du nez électronique est séduisant à cet égard : il tente de résoudre ce problème en regroupant un petit nombre de senseurs (6 ... 12) en réseau et en considérant comme signal de sortie le "motif" (en anglais : "pattern") formé par l'ensemble des signaux des senseurs du réseau.

Dans un nez électronique, on va en outre choisir des senseurs non-spécifiques, en ce sens que chaque senseur réagit à pratiquement tous les composés, mais qu'il présente un signal plus élevé pour une famille particulière de composés gazeux, tels que les composés soufrés, les vapeurs et solvants organiques, les vapeurs alimentaires, les gaz toxiques ou les hydrocarbures.

Un mélange gazeux particulier va donc générer sur le réseau formé de n senseurs, un groupe de n signaux particuliers qui permettra ainsi de le caractériser. Comme il existe une infinité de combinaisons possibles des signaux provenant des n senseurs, on sera ainsi capable, en théorie, de caractériser une infinité de mélanges gazeux. Le "signal" provenant du réseau de senseurs sera donc constitué d'un "motif", lui-même formé de n signaux. Dans une phase d'apprentissage, on présentera ainsi au système de mesure un grand nombre de mélanges gazeux qui généreront un nombre équivalent de motifs en sortie du réseau de capteurs.

Si, dans cette série de mélanges, certains proviennent de sources équivalentes, on peut s'attendre à ce qu'ils génèrent des motifs qui se ressemblent. Chaque type de motif devient dès lors une signature caractéristique d'un groupe particulier de mélanges gazeux.

Le but de l'apprentissage est précisément de reconnaître ces motifs typiques et de classer en conséquence les sources gazeuses correspondantes.

Dans l'environnement, on pourrait imaginer par exemple un motif typique pour une odeur d'élevage de poulets, un autre pour une décharge d'ordures ménagères, un troisième pour un bassin de décantation de sucrerie, ...

Le résultat de cette phase d'apprentissage est donc la constitution d'une bibliothèque de motifs provenant du réseau de capteurs, chacun de ces motifs étant mis en correspondance avec une source particulière.

En phase d'utilisation, lorsqu'un mélange inconnu sera présenté au réseau, le système sera capable de le classer dans un groupe particulier de sources gazeuses par une reconnaissance du motif généré sur le réseau de senseurs.

Une fois "calé" sur ce motif, le système permet ensuite le suivi continu de ce mélange en examinant plus particulièrement l'évolution du groupe de signaux au cours du temps.

Un "nez "électronique" comporte donc 3 parties essentielles (figure 4.1) :

- un réseau de senseurs non spécifiques, placé dans un dispositif aéraulique adéquat,
- un outil logiciel de reconnaissance du motif, qui peut servir à la fois dans une phase d'apprentissage et dans une phase d'utilisation,
- une bibliothèque de motifs en correspondance avec des sources gazeuses.

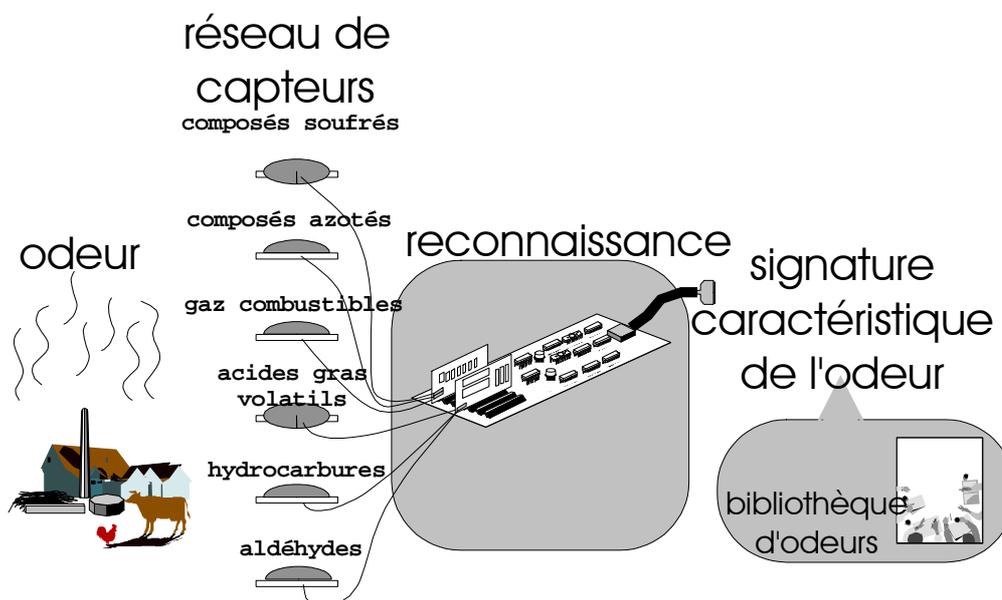


Fig.4.1. : Principe du nez électronique.

Le principe général est applicable à n'importe quel type de mélange gazeux, qu'il soit odorant ou non. Dans un nez électronique, cependant, le choix des senseurs constituant le réseau est prépondérant : on s'oriente vers ceux qui favorisent la détection de composés odorants (composés soufrés par exemple). En outre, le système de reconnaissance et la bibliothèque d'odeurs ciblent davantage la qualité olfactive du mélange gazeux (par exemple : odeurs de fermentation, odeurs de solvants, ...) que son origine précise.

Le présent projet a résolument opté pour une technique de type "nez électronique", en couplant un réseau de capteurs gaz non spécifiques et un outil de reconnaissance de "motifs" aboutissant à une bibliothèque d'odeurs. Néanmoins, par rapport aux appareils disponibles sur le marché de l'instrumentation, l'approche se veut mieux adaptée à une finalité "terrain" : injection dans le dispositif directement sous forme gazeuse; prise en

compte de la température et de l'humidité de l'atmosphère ambiante; adaptation des techniques de reconnaissance; ...

Aucun des instruments du commerce n'est vraiment conforme à ces exigences, et, en tout état de cause, ils ne permettent pas une adaptation souple ni du matériel, ni du logiciel : il s'agit d'instruments de laboratoire, fermés et développés surtout pour une utilisation en routine.

Un banc d'essai spécifique à l'application visée par le projet a donc été développé au laboratoire de la FUL. L'appellation "détecteur de nuisances olfactives" sera choisie pour ce type d'instrument, préférentiellement à celle de "nez artificiel" ou "nez électronique", peut-être trop ambitieuse par rapport aux objectifs visés.

En outre, le suivi continu de l'ambiance gazeuse sur le terrain, à proximité de sources odorantes, est envisagé avec un matériel plus simple, se limitant pratiquement au réseau de capteurs.

Dans la suite de ce chapitre chaque sous-système constituant le nez électronique en général et le détecteur de la FUL en particulier sera décrit en mettant en évidence les difficultés propres à l'application.

4.2. PREPARATION ET TRANSFERT DU FLUX GAZEUX

4.2.1. Contraintes et solutions possibles

Pour étudier la réponse des capteurs à un mélange odorant, il est nécessaire de créer une atmosphère gazeuse autour de ceux-ci.

Deux solutions sont envisageables :

statique : les capteurs sont placés dans une enceinte fermée, de volume connu, dans laquelle on injecte une quantité déterminée du gaz à tester;

dynamique : un flux de gaz passe en continu sur les capteurs.

La solution dynamique sera en général préférée car elle correspond davantage au mécanisme de l'olfaction chez l'homme, raccourcit le cycle de mesure et est mieux adaptée à une solution "terrain". Elle nécessite cependant un matériel plus coûteux ainsi qu'un contrôle du flux. Quelle que soit la méthode sélectionnée, le choix des matériaux mis en œuvre est essentiel : ceux-ci doivent être parfaitement inertes vis à vis des composés volatils à tester, y compris en ce qui concerne les vannes et les pompes; il faudra notamment éviter le plastique ordinaire et préférer le verre, l'acier inoxydable ou le perspex (acrylique transparent mis au point à l'origine comme alternative au verre pour les verrières des avions monoplace).

Au cours du temps de vie du senseur, le signal qu'il génère présente une dérive importante. Cela signifie que la ligne de base du senseur, même en l'absence de gaz réactif, évolue dans le temps. Sans calibration préalable à la mesure, il est impossible de comparer des résultats de mesure collectés sur une période supérieure à quelques semaines.

Dès lors, un appareil de type "nez électronique" fonctionnera pratiquement toujours en cycles de mesure discontinue.

Un premier passage sur le réseau de senseurs d'un gaz neutre, inodore permet de créer la ligne de base.

Ensuite, le mélange gazeux est autorisé à balayer l'espace des senseurs : le signal en sortie de ceux-ci évolue donc et c'est ce signal par rapport à la ligne de base qui est considéré comme information "utile".

Le gaz neutre peut être de l'air sec provenant d'une bonbonne ou l'air du laboratoire préalablement filtré sur une cartouche de charbon actif. Une vanne trois-voies permet la sélection soit de l'air de référence, soit du gaz odorant à étudier.

Ce dernier peut être extrait directement de l'atmosphère ou d'un sac de prélèvement.

Cependant, les nez électroniques ne fonctionnent que très rarement de cette façon car ils sont surtout adaptés à l'analyse d'échantillons de type agro-alimentaires, liquides ou solides. Le plus souvent, ils sont équipés d'une technique d'extraction de type espace de tête ("headspace"). Cette méthode permet d'analyser les constituants volatils d'un échantillon contenant également des produits qu'il n'est pas souhaitable d'introduire dans le système de mesure. Elle concerne surtout les échantillons liquides, mais peut être appliquée aux solides. Le principe général est de placer l'échantillon dans un récipient fermé et d'extraire les composés volatils dans la phase gazeuse formée au-dessus de cet échantillon. Cette extraction est réalisée soit de manière statique (seringue), soit de manière dynamique, par entraînement de la phase gazeuse avec un "gaz de purge" (il s'agit alors de "gas phase stripping", de "purge and trap", ...).

4.2.2. Contrôle de la température et de l'humidité

Il est bien connu que la tension de vapeur d'un composé dépend de sa température; en outre le signal généré par la plupart des capteurs est influencé également par la température du gaz. Dès lors, il s'avère indispensable, dans les instruments de laboratoire, de contrôler la température du flux gazeux en amont du réseau de senseurs (chauffage et/ou refroidissement et thermostatisation).

De la même manière, les senseurs seront aussi influencés par la vapeur d'eau contenue dans le flux gazeux : ce n'est rien d'autre qu'un des composés présents dans le mélange gazeux étudié. Cependant, comme il peut s'agir d'un des constituants majeurs du mélange, le risque est que la sensibilité du senseur ne soit pratiquement affectée que par la vapeur d'eau, en masquant les variations de signal dues à la composition chimique du gaz. Il devient alors nécessaire de contrôler également cette variable. Une première façon de faire est de laisser barboter le flux gazeux dans l'eau, de manière contrôlée, pour l'amener au taux d'humidité souhaité.

Lorsqu'on utilise une technique de type "head space", on peut également introduire de la vapeur d'eau par un mécanisme de type "nébuliseur".

Enfin, une méthode séduisante et assez fiable est d'amener l'humidité à sa valeur de consigne par une voie chimique. Le gaz est forcé à passer au-dessus d'une solution saturée de sel, qui produit de l'air à un degré d'humidité défini, selon la nature du sel employé. Ainsi, à 20° C, des solutions saturées de LiCl, CaCl₂ ou NaCl produisent de l'air à une humidité relative respectivement de 12 %, 33 % ou 75 %.

Cependant, la teneur en eau étant souvent une composante importante de l'arôme, le contrôle de l'humidité n'est pas toujours souhaitable.

4.2.3. Options prises par la FUL

Après avoir réalisé de nombreux tests sur la mise en contact du gaz avec le réseau de capteurs, ainsi que sur l'influence de la variation de température et de l'humidité, nous avons abouti à un prototype "labo" qui résulte d'un compromis entre efficacité et simplicité.

La solution dynamique a été choisie pour les raisons citées précédemment (point 4.2.1) les capteurs sont placés dans une chambre de diffusion en "perspex" d'une longueur de 30 cm, d'une largeur de 20 cm et de 10 cm de hauteur.

La plaque de fond sur laquelle sont fixés les senseurs est appliquée sur la chambre par l'intermédiaire d'un joint en téflon souple serré par plusieurs écrous disposés autour du raccord, ce qui assure l'étanchéité par rapport à l'air du laboratoire. Une pompe à diaphragme connectée à la chambre de diffusion via une valve en inox, aspire le gaz au travers d'un tuyau en acier inoxydable, perforé de plusieurs petits trous, à l'intérieur de la chambre. La vanne d'entrée et de sortie du gaz sont diamétralement opposées afin d'assurer un balayage de haut en bas.

Le passage de l'odeur, contenue dans un sac de prélèvement, suivi d'une aération de la chambre par de l'air inodore est possible grâce à une vanne trois voies placée en amont de la chambre. Les photos suivantes présentent notre banc d'essai.



Photo 4.1. Vue d'ensemble du dispositif

avant plan : vanne raccordée à la chambre des capteurs, avec, à droite, l'accès "air du labo filtré", à gauche, l'accès au sac de prélèvement

arrière plan : chambre de diffusion, alimentations et ordinateur relié à l'acquisition.



Photo 4.2. Aperçu du dispositif d'aspiration de l'échantillon l'échantillon vers la chambre à l'aide d'une pompe en aval (en haut à gauche de la photo).

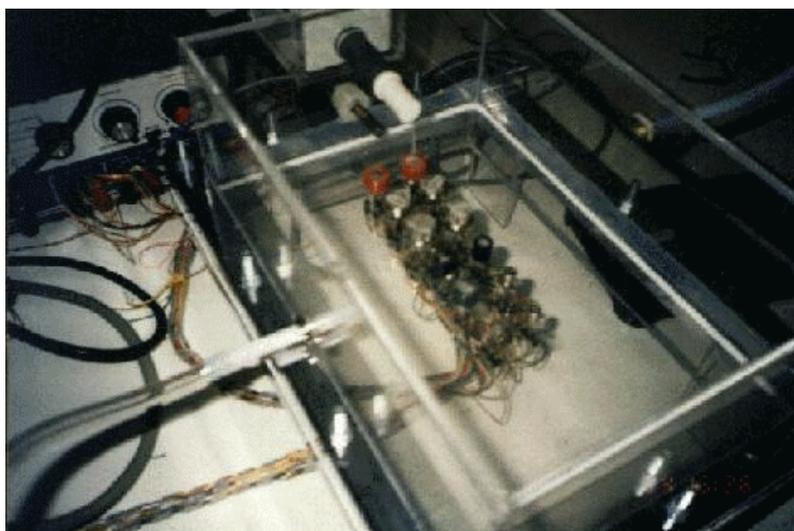


Photo 4.3. Vue détaillée de la chambre des capteurs.

Un rotamètre placé en aval, entre la pompe et la chambre permet de contrôler le débit à un niveau constant fixé à 2 NI/min. Alors qu'un débit plus faible augmenterait le temps d'analyse, un débit supérieur conduirait à une variation trop importante de la température locale des capteurs qui perturberait la réponse du détecteur. Connaissant les interférences dues aux fluctuations de l'humidité relative et de la température, nous avons, dès le début du projet, mesuré ces deux paramètres, dans un objectif de contrôle en premier lieu et de régulation en second lieu. Ainsi des sondes de température (CTN) et d'humidité relative, dans la chambre de diffusion sont indicatrices des conditions ambiantes et une deuxième sonde de température placée contre un capteur, nous informe de sa température interne. Enfin, afin de s'affranchir au mieux de l'influence de l'humidité, le réseau de capteurs est balayé, entre chaque mesure, par un flux d'air à humidité constante et d'une valeur proche de celle obtenue dans la chambre de diffusion lors du passage des odeurs prélevées (aux alentours des 20 %).

Pour obtenir cette humidité, de l'air sec provenant de bonbonnes est humidifié par barbotage dans une solution aqueuse saturée en KCl et maintenue à température constante grâce à un bain glace/eau.

4.3. RESEAU DE SENSEURS

4.3.1. Critères de choix

Plusieurs types de capteurs gaz ont fait l'objet de développement, en général pour répondre, au départ tout au moins, à une application bien précise.

Dans le cadre d'un instrument de type "nez électronique", les critères sont les suivants :

- les capteurs doivent répondre aux molécules organiques volatiles simples;
- ils doivent posséder une grande sensibilité de recouvrement, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas réagir tous de façon identique à un mélange odorant donné;
- ils doivent être sensibles à des concentrations de composés correspondant à celles susceptibles de générer un signal olfactif chez l'homme, en l'occurrence, le ppm, et parfois moins;
- leur temps de réponse doit se situer entre 1 seconde et quelques minutes environ;
- la relaxation, c'est-à-dire le retour à la ligne de base après une excitation, doit s'opérer en un temps raisonnable;
cette condition de relaxation signifie implicitement que le phénomène qui engendre le signal soit réversible et que le capteur puisse retrouver ses propriétés initiales;
- la fabrication des capteurs doit assurer des caractéristiques reproductibles de ceux-ci, afin que la calibration du réseau, c'est-à-dire la phase d'apprentissage, fournisse toujours les mêmes résultats pour plusieurs réseaux identiques;
- ils ne doivent pas présenter une dérive excessive, et si c'est le cas, celle-ci doit pouvoir être corrigée par des techniques adéquates de traitement de données;
- la réponse doit être la plus linéaire possible, surtout si les techniques de reconnaissance qui suivent font appel à des relations linéaires;
- leur taille doit rester modeste pour qu'ils réagissent à de petits volumes d'air.

Outre ces exigences liées à l'objectif de discrimination des sources odorantes, on peut ajouter deux souhaits constituant un "plus" lors de l'intégration des capteurs dans un instrument :

- si un appareil portable est visé, la consommation électrique des capteurs devrait être faible;
- la technique de fabrication devrait être compatible avec la mise en réseau : taille, simplicité, possibilité d'un seul support pour plusieurs capteurs, ... Cependant, la possibilité de remplacement d'un capteur défectueux dans le réseau peut constituer un atout.

Enfin, parmi les performances qui guideront le choix des capteurs, on appréciera également

- la robustesse, car ils doivent survivre à l'exposition d'une grande variété de composés volatils, sans que leur qualité n'en soit affectée et ils sont soumis à des atmosphères dont l'humidité et la température atteignent parfois des valeurs extrêmes;
- le temps de vie, lié à la robustesse, et qui doit être au minimum d'une douzaine de mois pour que l'instrument puisse prétendre à une commercialisation et à une utilisation en routine.

4.3.2. Différents types

Les capteurs-gaz partent tous du même principe de base : sur un substrat est déposée une couche de matériau actif qui interagit avec le composé gazeux, ce qui entraîne la modification d'une propriété physique de cet ensemble substrat-couche active.

La propriété ainsi modifiée peut être électrique (résistivité, constante diélectrique), thermique (température) ou massique (mise en évidence par l'effet piézoélectrique dans un quartz).

Parfois, cet ensemble est intégré à un composant actif (transistor), ce qui permet de fournir directement un signal électrique exploitable.

Les différents types de capteurs disponibles sont les suivants :

- **Oxydes métalliques**

Un oxyde semi-conducteur, le plus souvent du SnO_2 , est déposé en couche épaisse sur un support en céramique. Le SnO_2 est un semi-conducteur de type n : à l'état naturel il est peu conducteur, mais présente un excès d'électrons disponibles.

Lorsqu'il est exposé à l'air, les atomes d'oxygène se placent dans les vacances du réseau de l'oxyde d'étain et profitent des électrons disponibles pour créer des ions O^- . Dès lors, ces électrons qui auraient pu participer à la conduction sont "capturés" par l'oxygène, ce qui, globalement, entraîne une diminution de la conductivité.

Si, ensuite, le SnO_2 est placé en présence d'un gaz combustible (c'est-à-dire un gaz qui peut se combiner à l'oxygène pour produire de la chaleur : essentiellement, il s'agit des gaz qui comprennent des atomes de carbone et qui peuvent produire du CO_2 et de l'eau au contact de l'oxygène), l'oxygène présent dans le SnO_2 est consommé en rendant à nouveau disponibles les électrons. Ainsi, la conductivité va se rétablir à des valeurs plus élevées.

En pratique, ce fonctionnement peut être accéléré de deux manières :

- en augmentant la température, pour favoriser la cinétique d'adsorption et d'oxydation. C'est la raison pour laquelle ce type de capteur est chauffé par une petite résistance électrique jusqu'à environ 350°C .
- en ajoutant un catalyseur ("dopant" : palladium, platine, ...) qui permet de favoriser la réaction pour un composé gazeux particulier : c'est de cette manière que l'on parvient à améliorer la sélectivité des capteurs.

En pratique, la résistance de l'oxyde d'étain est mesurée entre deux électrodes (figure 4.2). L'air de référence crée la "ligne de base", puis la résistance diminue lorsque le senseur est soumis au gaz combustible (réducteur) étudié. Le risque d'empoisonnement par des composés de poids moléculaire élevé, comme les solvants, constitue l'une des limitations de ce type de capteurs.

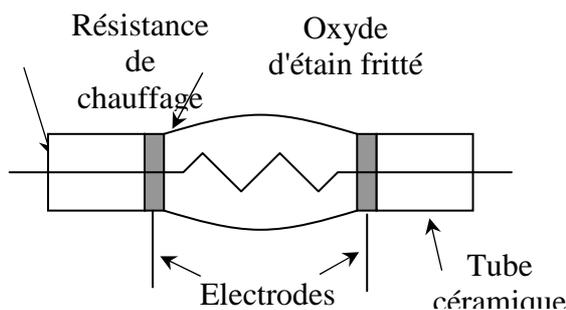


Fig. 4.2. Capteur gaz de type SnO_2 .

Néanmoins, il reste le plus employé dans les nez électroniques car il n'est pas cher, il est facile à mettre en œuvre et il est notamment commercialisé par la firme japonaise FIGARO, qui fournit plus de 50 types de senseurs SnO_2 , sensibles à différentes familles de composés gazeux.

- **Mosfet's**

Il s'agit d'une mise en œuvre particulière des oxydes métalliques, exploités cette fois dans un transistor à effet de champ.

- **Polymères conducteurs**

Plusieurs polymères (par exemple le polypyrrole) sont conducteurs électriques. S'ils sont déposés entre deux électrodes, un courant peut donc les traverser. L'exposition à une atmosphère gazeuse particulière peut modifier les propriétés de conductivité du polymère, et donc le courant électrique entre les 2 électrodes : on a ainsi réalisé un capteur gaz.

- **Microbalances à cristaux de quartz**

On utilise la propriété que possèdent les quartz de modifier leur fréquence propre d'oscillation lorsque leur masse change, notamment suite à l'adsorption d'un composé gazeux sur une couche sélective déposée en surface du quartz.

- **Senseurs à ondes acoustiques de surface**

Les senseurs à ondes acoustiques de surface sont similaires aux microbalances à quartz. Dans ces derniers cependant, c'est l'entièreté du volume qui entre en vibration, alors que dans les SAW's, l'onde se déplace sur la surface du substrat en quartz ou en silicium sur lequel un film mince de polymère est appliqué.

- **Capteurs catalytiques ou pellistors**

Ce type de capteur est formé d'un fil de platine noyé dans une pastille d'oxyde fritté, en général de l'alumine (Al_2O_3), recouverte d'un catalyseur poreux de combustion. Le fil de platine sert à la fois de résistance de chauffage et de sonde de mesure de la température, dont l'évolution est fonction du type de gaz combustible qui interagit avec l'oxyde métallique.

- **Capteurs électrochimiques**

Les capteurs électrochimiques exploitent l'apparition d'un potentiel (capteurs potentiométriques) ou d'un courant électrique (capteurs ampérométriques) entre 2 électrodes d'un électrolyte solide ou liquide, due à une réaction chimique qui mobilise les ions.

4.3.3. Choix de la FUL

Nous avons opté pour les capteurs à oxydes métalliques fabriqués par la firme Figaro.

Malgré leurs inconvénients et contrairement aux autres capteurs chimiques, les TGS de Figaro répondent favorablement à la majorité des critères de choix que nous nous étions fixés tels que :

- disponibilité aisée,
- faible coût,
- stabilité relative assurée,
- durée de vie élevée,
- reproductibilité de la fabrication (meilleure garantie qu'en laboratoire de recherche),
- bonne sensibilité (par rapport, par exemple, aux polymères conducteurs).

De plus, leur manque de sélectivité n'est pas un obstacle à une application en réseau et leur sensibilité à l'humidité est propre à tous les capteurs rencontrés dans les nez électroniques. Les effets perturbateurs non négligeables de l'humidité sont toutefois moindres pour les semi-conducteurs inorganiques que pour les films polymériques.

La température de fonctionnement élevée de ces capteurs et de ce fait l'importante puissance de consommation est un critère négatif à leur emploi.

Le nombre de capteurs du réseau de l'instrument final sera de ce fait limité par la puissance disponible.

Les capteurs ont été choisis en fonction de leur sensibilité à des composés ou à des familles de composés présents dans les odeurs de sucrerie.

De plus, certains ont été intégrés au réseau suite à leur spécificité vis-à-vis de la vapeur d'eau.

Le tableau 4.1 reprend les capteurs choisis et l'application préconisée par le constructeur.

Référence du Capteur	Application préconisée
TGS800	fumée de cigarette, contaminants de l'air, essence
TGS822	solvants organiques (benzène, toluène), alcools
TGS824	gaz toxiques, NH ₃
TGS825	gaz toxiques, H ₂ S
TGS880	contrôle de cuisson, vapeurs alimentaires (gaz vaporisés, eau dans les aliments)
TGS883	vapeur d'eau, contrôle de cuisson (eau dans les processus de cuisson)
TGS2180	vapeur d'eau
TGS2181	alcools (éthanol)
TGS2610	gaz combustibles, hydrocarbures (iso-butane, méthane)
TGS2620	solvants, alcools (éthanol)
TGS813	gaz combustibles (LP, propane)
TGS842	méthane, gaz naturel

Tableau 4.1. Capteurs TGS de Figaro repris dans le détecteur de la FUL et applications préconisées par le constructeur.

Ces capteurs coûtent de 500 à 3 000 BEF pièce, selon le type. Leur durée de vie est au minimum de quelques années : nous avons actuellement à la FUL un recul de 3 ans avec les mêmes capteurs, fonctionnant en continu dans les conditions de laboratoire, sans observer de détérioration flagrante.

Certes, les capteurs à oxydes métalliques dérivent au cours du temps : la dérive maximale observée sur nos capteurs est de l'ordre de 1 k Ω sur 4 jours pour le capteur TGS2180 qui présente une résistance d'environ 250 k Ω à l'air. Cette dérive en 4 jours pourrait correspondre à une erreur de 0.5 ... 0.6 g/m³ sur la détermination de la concentration en vapeur d'eau dans le cas précis de ce capteur.

Il est donc indispensable de normaliser les résultats de mesure, soit en faisant référence à un mélange gazeux étalon, soit en travaillant de façon relative à l'ensemble des capteurs du réseau.

4.4. CONDITIONNEMENT ET ACQUISITION DU SIGNAL

Les capteurs choisis dans le cadre du présent projet nécessitent d'une part le chauffage d'une résistance par effet Joule afin de maintenir l'élément sensible à une température d'environ 300° C et d'autre part la mesure de la résistance du senseur et son stockage sur support informatique.

4.4.1. Chauffage du capteur

Typiquement, le chauffage du capteur est assuré par la dissipation d'une puissance P de 650 mW (de 230 à 1100 mW) dans une résistance R de 38 Ω (de 18 à 76 Ω).

La puissance, obtenue par effet Joule, vaut

$$P = U^2/R \quad (4.1)$$

où U est la tension d'alimentation aux bornes de la résistance.

Elle peut donc typiquement être générée par une tension U d'environ 5 V.

Par rapport à la petite valeur de la résistance de chauffage (typiquement 38 Ω), la résistance des fils de connexions (quelques ohms) ne peut être négligée : la perte de tension en ligne peut atteindre 1 V. Une première contrainte de l'électronique est donc de réguler la tension, non pas directement à la sortie de la carte d'alimentation, mais au niveau du capteur lui-même, ce qui impose un fil supplémentaire ("sense") pour aller mesurer cette tension.

Si les senseurs présentent une résistance typique de chauffage de 38 Ω , certains d'entre eux présentent une résistance plus faible ou plus importante ou nécessitent des puissances de chauffage différentes de 650 mW. Une seconde contrainte, pour une carte électronique universelle, sera donc d'assurer une tension réglable entre 0 V et 5 V.

En outre, la littérature concernant les capteurs de type "oxydes métalliques" conseille parfois de travailler en mode discontinu, soit entre 0 V et la tension d'alimentation choisie, soit entre une tension "haute" et une tension "basse". La carte électronique devra donc également permettre ce mode de fonctionnement, si nous voulons tester les diverses possibilités de chauffage des capteurs.

Une carte électronique a donc été réalisée à la FUL : elle permet d'alimenter chaque capteur individuellement, en la régulant au niveau du capteur-même, de manière à éviter l'influence de la résistance des câbles.

4.4.2. Mesure de la résistance du capteur

Nous utilisons un système d'acquisition de données de type HP3421, qui peut mesurer directement des résistances de manière très précise. Le "data logger" est couplé à un ordinateur et le pilotage du système de mesure est assuré par un programme développé en langage "Labwindows".

4.5. TRAITEMENT DES DONNEES

4.5.1. Objectif

L'analyse des résultats de mesure est réalisée en temps différé à partir du fichier d'acquisition de données. L'objectif de ce traitement est l'apprentissage des motifs caractéristiques des odeurs analysées. En d'autres termes : peut-on faire correspondre un ensemble caractéristique de signaux provenant des capteurs du réseau à une source particulière d'odeur ?

Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer cette opération d'apprentissage en temps réel durant l'acquisition de données : cette phase aboutira à un modèle de reconnaissance de motif, en général assez simple, qu'il sera ensuite possible d'utiliser en temps réel dans une phase de mesure d'odeur inconnue.

4.5.2. Variable d'entrée

Les variables exploitées ou entrées des procédures de traitement des données ne sont pratiquement jamais les signaux bruts correspondant aux résistances mesurées. Ceux-ci en effet varient en fonction du temps selon une courbe représentée sur la figure 4.3.

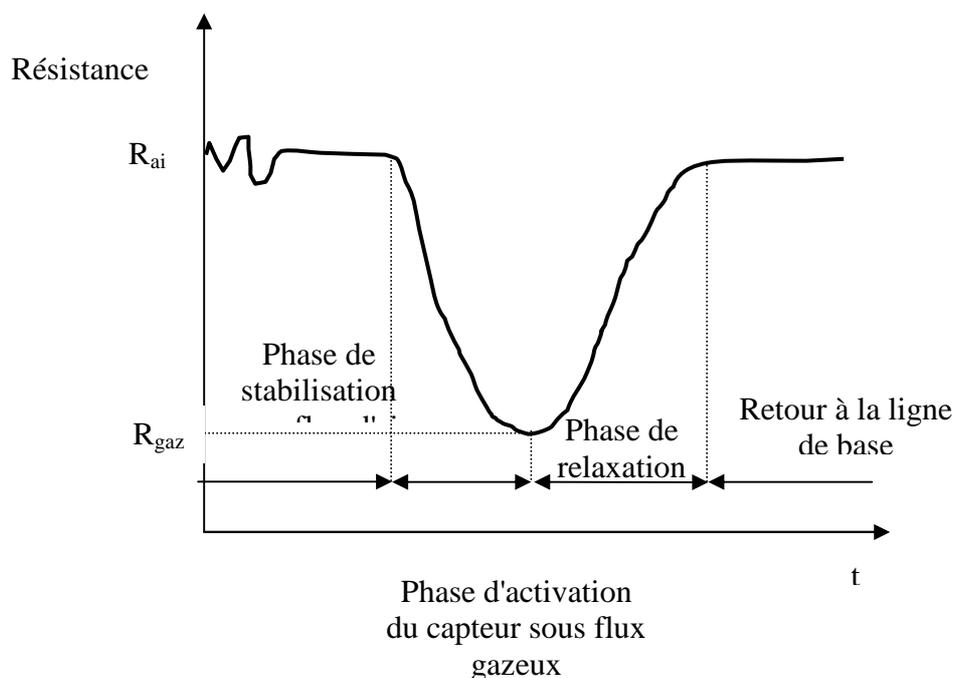


Fig.4.3. Variation temporelle de la résistance d'un capteur.

Une première phase, sous flux d'air sec, permet à la résistance du capteur de se stabiliser à une valeur R_{air} .

Durant une seconde phase, le capteur est soumis au gaz étudié. Sa résistance diminue donc au cours de temps jusqu'à une valeur minimum R_{gaz} . Cette phase dure approximativement 15 minutes. Ce temps est davantage fonction de l'inertie de notre système que du temps de réponse du capteur, qui lui, est très court.

Le flux d'air sec est alors rétabli : la résistance du capteur revient alors à la ligne de base, en passant par une phase de relaxation qui peut durer dans notre cas environ 30 minutes.

Les valeurs de résistance R_{air} et R_{gaz} étant fort variables d'un capteur à l'autre, les données sont souvent rendues relatives et normalisées avant d'être introduites dans les procédures de reconnaissance.

Une variation relative par rapport à la résistance de base R_{air} apparaît être une variable bien adaptée à la classification des données : soit une différence ($R_{\text{air}} - R_{\text{gaz}}$), un rapport ($R_{\text{air}}/R_{\text{gaz}}$) ou une différence relative ($(R_{\text{air}}-R_{\text{gaz}})/R_{\text{air}}$).

Le logarithme de ces expressions linéarise la réponse du capteur à la concentration de composés gazeux uniques. Ce procédé n'est cependant pas utile dans notre cas où l'on a affaire à des mélanges gazeux complexes.

L'expression choisie (différence ou rapport) est en outre normalisée par rapport à la somme de ces expressions sur l'ensemble des capteurs du réseau.

De manière générale, dans la littérature, la variable qui s'avère la plus efficace pour une classification est la variation relative normalisée définie par l'expression suivante :

$$\frac{(R_{\text{air}} - R_{\text{gaz}})/R_{\text{air}}}{\left[\sum ((R_{\text{air}} - R_{\text{gaz}})/R_{\text{air}})^2 \right]^{1/2}} \quad (4.2)$$

la somme étant réalisée sur l'ensemble des capteurs du réseau.

Dans notre cas, nous testerons diverses expressions et retiendrons celle qui présente le pouvoir de discrimination le plus élevé.

4.5.3. Procédures de reconnaissance

4.5.3.1. Considérations générales

L'identification d'une odeur par un nez artificiel s'appuie sur une procédure statistique ou mathématique appartenant au groupe des méthodes de reconnaissance de formes (PARC = pattern recognition).

Deux types de méthodes peuvent être employées : les procédures non-supervisées ou les procédures supervisées. Dans le premier cas, on laisse la procédure fabriquer elle-même ses propres groupes à partir des données d'entrée. Elle bâtit donc son modèle sur base de "similitudes" entre les ensembles de signaux provenant du réseau de capteurs. En général, ce type de procédure servira à mettre en évidence des similitudes de "motifs" ou des différences typiques entre eux, mais pas réellement à les classer. Il s'agit davantage de

méthodes exploratoires capables notamment de qualifier les performances du réseau de capteurs employé par rapport à un autre.

A l'inverse, les techniques supervisées considèrent un "professeur " leur indiquant la réponse idéale en regard des signaux d'entrée particuliers. Ainsi, tous les ensembles de signaux provenant d'odeurs du même type (par exemple, les bassins de décantation des sucreries) seront affectés à la même classe. La procédure construira son modèle de classification sur base de ces relations entrées/sorties qu'on lui aura imposées.

L'expérience nous apprend que ces dernières techniques fonctionnent pratiquement toujours bien : hormis quelques mesures mal classées, le modèle de classification construit permet de reconnaître les types d'odeurs appartenant au groupe qui a servi à la calibration durant la phase d'apprentissage. Un tel modèle sera donc préféré en phase d'utilisation ultérieure, lorsqu'il s'agira de classer une odeur non identifiée, pour autant que celle-ci fasse partie du groupe d'odeurs connues. Pour chaque type de procédures, on peut alors s'orienter soit vers des méthodes statistiques, soit vers des méthodes mathématiques particulières, appelées réseaux de neurones.

Les méthodes statistiques généralement considérées font partie des analyses multivariées, capables de prendre en compte un grand nombre de variables (ici, en l'occurrence, les signaux normalisés provenant de chaque capteur appartenant au réseau). Elles sont basées sur des notions de similitude entre des groupes de mesure : distances dans l'espace des variables ou corrélations entre celles-ci. Elles impliquent pratiquement toutes une représentation graphique, souvent en deux dimensions, permettant l'identification des groupes en un simple coup d'œil.

Quant aux réseaux artificiels de neurones (ANN), ils sont composés d'un grand nombre d'éléments mathématiques très simples, appelés neurones, agissant en parallèle. Ces réseaux sont inspirés du système nerveux biologique. Leur fonctionnement est déterminé essentiellement par les connexions entre les éléments (neurones).

Les ANNs ne conduisent pas à une représentation explicite de la solution (la classe de sortie étant une fonction connue de l'ensemble des variables d'entrée), mais bien à une représentation implicite (les fonctions de transfert de chaque élément mathématique élémentaire étant ajustées pour obtenir la relation voulue entre les classes de sortie et les entrées).

4.5.3.2. Méthodes statistiques

Analyse factorielle en composantes principales (PCA) :

Elle vise à une description parcimonieuse du problème, c'est-à-dire à réduire le nombre de variables prises en compte (par exemple à 2 variables, pour une représentation en deux dimensions) tout en préservant le plus possible l'information originelle.

Une première manière d'atteindre ce but serait de choisir 2 variables parmi l'ensemble des variables disponibles, ce qui permet la représentation en deux dimensions, dans le plan de ces deux variables, de tous les points d'observation (ici, les différentes odeurs soumises au nez artificiel).

Ce faisant, cependant, on perd l'information relative aux autres variables, non considérées. Dans notre cas, si les signaux provenant des 2 capteurs retenus étaient assez semblables pour l'odeur A et pour l'odeur B, le point d'observation A sera très proche du point

d'observation B, même si, pour tous les autres capteurs non retenus, les signaux sont fort différents selon l'odeur.

L'analyse factorielle, elle, n'utilise pas les variables du problème, mais en construit de nouvelles appelées composantes principales. Ces nouvelles variables sont des combinaisons linéaires des anciennes; elles sont construites hiérarchiquement et leurs coefficients sont calculés de manière telle que les premières composantes principales permettent déjà de retenir la plus grande partie de l'information contenue dans les variables originelles. Sélectionner deux composantes principales pour représenter le problème en deux dimensions n'entraînera donc qu'une perte d'information minimale. En général, on représentera donc les observations (ici les différentes odeurs) comme des points dans le plan des deux premières composantes principales : la proximité entre deux points signifiant une bonne similitude entre les observations. La figure 4.4 illustre le principe des PCA.

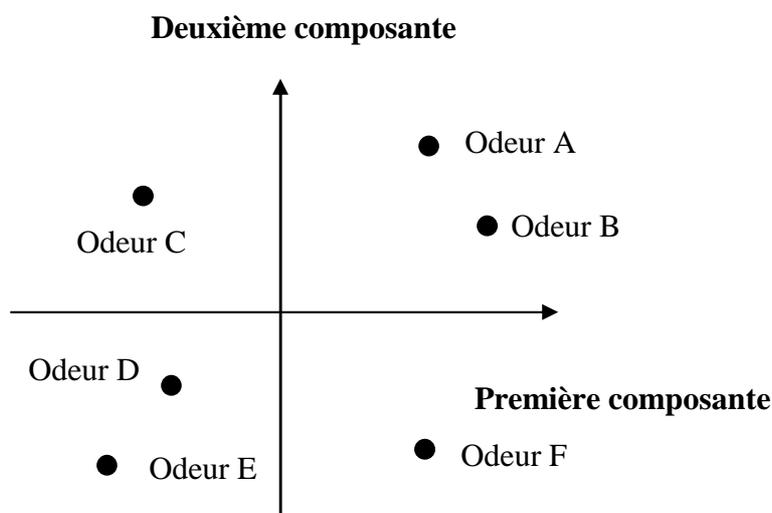


Fig. 4.4. Représentation des observations dans le plan des deux premières composantes principales.

Dans cet exemple, la proximité des points d'observation correspondant à l'odeur A et à l'odeur B laisse supposer que ces deux odeurs proviennent d'une même source. Si c'est effectivement le cas, il s'agit là d'un signe de bonne performance du réseau de capteurs pour la discrimination entre ces odeurs particulières.

La PCA est une technique linéaire non-supervisée : le modèle utilisé pour mettre en relation les composantes principales et les anciennes variables est linéaire et, par ailleurs, la procédure arrange elle-même les points d'observations sur une représentation que l'utilisateur peut exploiter pour créer ses propres groupes.

Par ailleurs on peut calculer aussi le coefficient de corrélation de chaque ancienne variable avec chaque composante principale, qui est alors utilisé comme coordonnée pour représenter les anciennes variables comme des points, toujours dans le plan des deux premières composantes principales (figure 4.5).

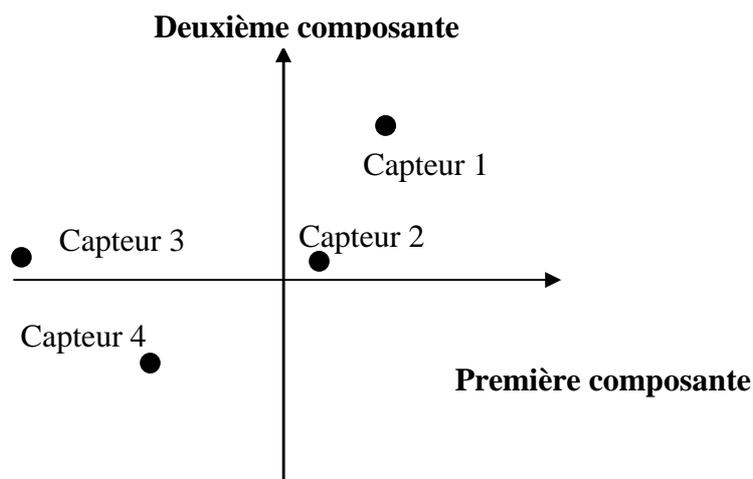


Fig.4.5. Représentation des variables dans le plan des deux premières composantes principales.

Ainsi, dans l'exemple de la figure, les capteurs 1 et 2 semblent redondants pour la discrimination des odeurs, car leurs signaux sont très corrélés.

Analyse des clusters

Cette technique vise à identifier des groupes ou "clusters" au sein des observations, sur base de similitudes ou de disparités entre elles.

Elle procède au regroupement des observations en fonction de leur proximité dans l'espace des n variables du problème (ici, le n capteurs du réseau).

En général, c'est la distance euclidienne classique :

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad (4.3)$$

qui est retenue pour apprécier la similitude entre les points d'observations.

Ici, x_{ik} représente le signal de l'odeur i pour le capteur k et donc, d_{ij} représente la distance entre l'odeur i et l'odeur j dans l'espace des n signaux du réseau de capteurs.

Au départ, chacune des n observations représente un groupe à elle seule, puis, de proche en proche, la procédure rassemble les points similaires pour aboutir, en finale, à un seul groupe.

Il en résulte donc une structure arborescente, du type de celle présentée sur la figure 4.6, que l'utilisateur peut tronquer au niveau qu'il souhaite pour identifier des groupes.

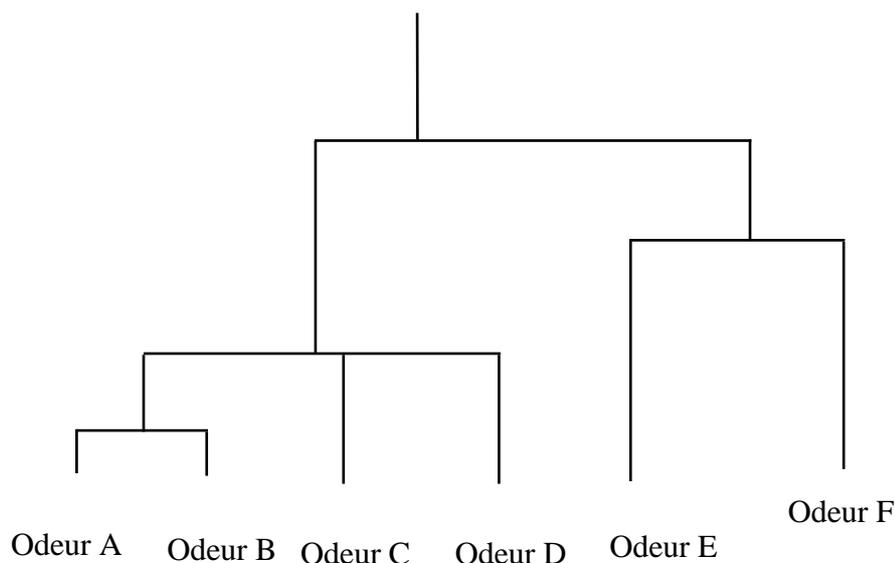


Fig.4.6. Structure arborescente d'une analyse en "clusters".

Analyse discriminante

Il s'agit, comme pour la PCA, d'imaginer de nouvelles variables (les fonctions discriminantes), combinaisons linéaires des anciennes, mais dont les coefficients sont cette fois calculés sur base de la connaissance a priori des groupes d'observations. En d'autres termes, l'analyse discriminante est une technique linéaire supervisée.

Dans une phase de calibration, on va donc chercher les combinaisons linéaires créant un nouvel espace de variables dans lequel les centres de gravité des différents groupes d'observations connus sont le plus écarté possible, de façon à créer des nuages denses bien discriminés (figure 4.7).

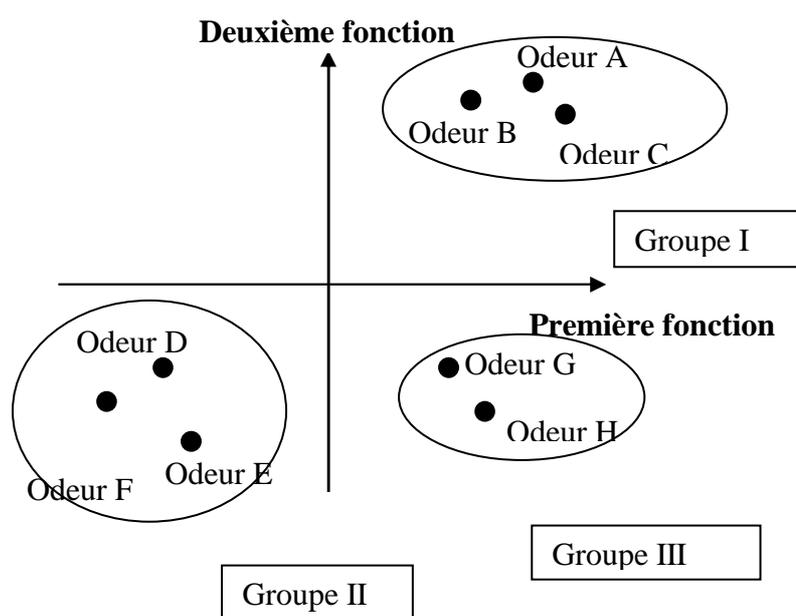


Fig. 4.7. Représentation, dans le plan des deux premières fonctions discriminantes, des groupes d'observations I, II et III connus a priori.

Ultérieurement, une odeur non identifiée pourra donc être classée dans un groupe, selon la similitude avec les échantillons de calibration.

Pour ce faire, la procédure fournit des "fonctions de classification" permettant le placement sans ambiguïté d'un échantillon inconnu dans un groupe.

L'analyse discriminante peut éventuellement être mise en œuvre dans une démarche pas-à-pas ("stepwise") : le nombre de variables originelles prises en compte étant incrémenté à chaque pas. Une telle démarche permet d'identifier des variables (ici des capteurs) qui seraient moins utiles pour la classification des odeurs étudiées.

4.5.3.3. Réseaux de neurones

Un neurone est un "bloc" mathématique élémentaire pouvant recevoir des entrées d'autres neurones ou des variables d'entrée. Les connexions entre les neurones sont réalisées par des "synapses" adaptatives sur lesquelles peuvent transiter les valeurs, avec des pondérations positives ou négatives.

La "mise à feu" du neurone (représentée par un état de sortie 1) est réalisée lorsque la somme pondérée des entrées excède une valeur de seuil donnée. Si cette somme reste inférieure au seuil, la sortie reste à 0.

Mathématiquement, la fonction de transfert du neurone est donc simplement une fonction à 2 valeurs limites : 0 ou 1 (hard limit).

En général, des neurones plus complexes sont utilisés, notamment la fonction log-sigmoïde, qui est une version plus continue que la précédente (permettant un passage plus "doux", et donc des valeurs intermédiaires, entre 0 et 1), mais le principe général reste le même (voir figure 4.8).

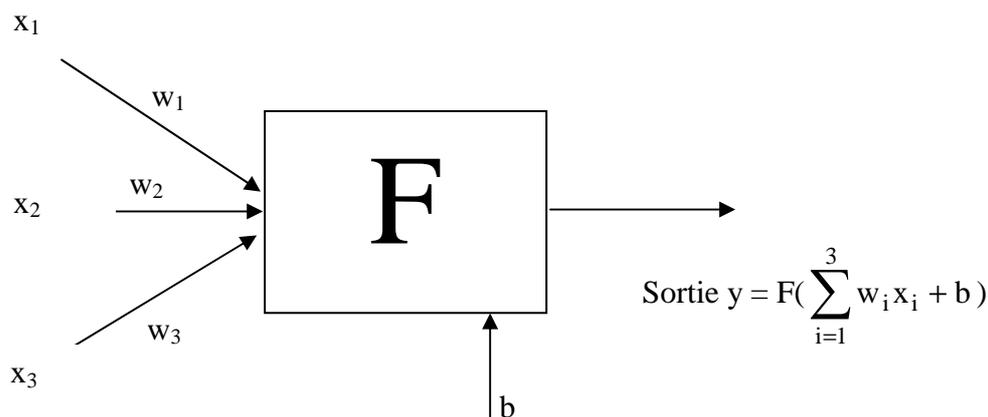


Fig.4.8. Principe d'un neurone à 3 entrées et à fonction F.

Le réseau de neurones est en général composé d'une interface d'entrée connectée aux signaux d'entrée disponibles, d'une couche de sortie, constituée d'un ensemble de neurones dont les sorties fournissent les "solutions" du problème (ici, en l'occurrence, l'appartenance à une classe d'odeur particulière) et de une ou plusieurs couches de neurones intermédiaires (hidden layers). La figure 4.9 illustre un réseau dont les entrées seraient les 4 signaux

provenant de 4 capteurs gaz et dont les sorties seraient 3 valeurs, correspondant à 3 classes d'odeurs.

Ce réseau est illustré dans le cas présent avec une couche intermédiaire de neurones.

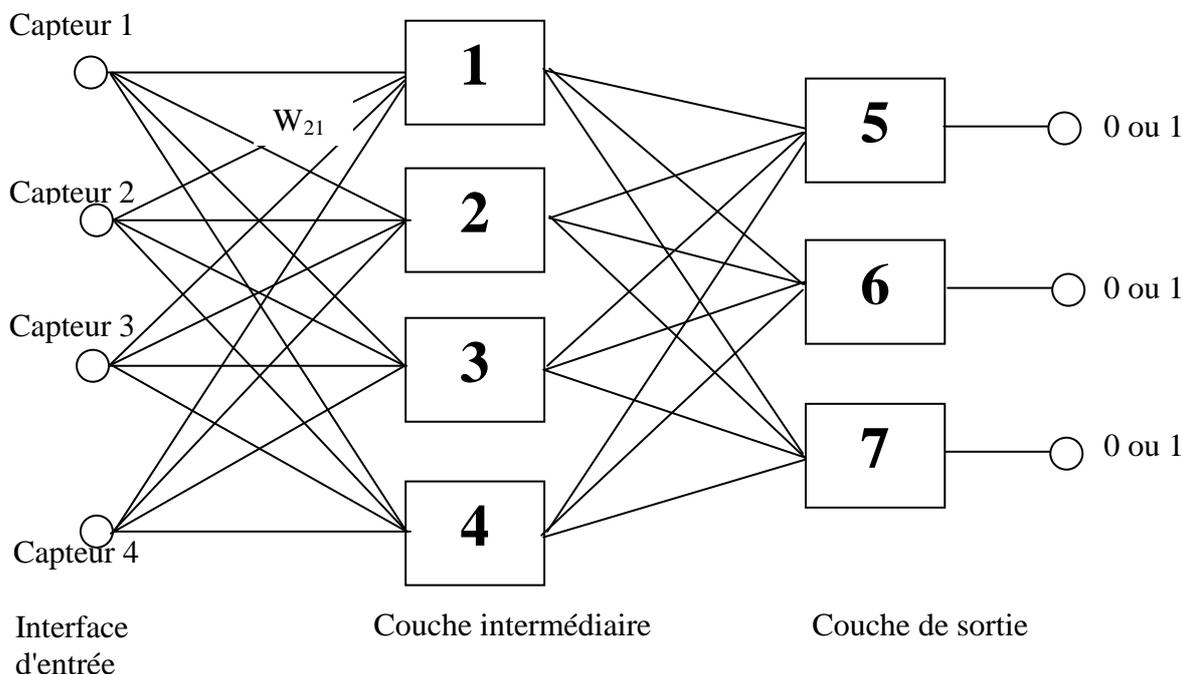


Fig. 4.9. Exemple d'un réseau de neurones avec une couche cachée intermédiaire et une couche de sortie constituée de 3 neurones.

On peut par exemple contraindre le réseau à travailler de telle façon que les 3 sorties fournissent les valeurs 1,0 et 0 lorsque la première classe d'odeurs est présentée aux 4 capteurs gaz, et respectivement les valeurs, 0,1,0 et 0,0,1 lorsque la seconde et la troisième classe d'odeurs sont présentées aux capteurs.

Ceci n'est bien sûr qu'un exemple, on peut très bien imaginer en sortie un seul neurone, de type log-sigmoïde, devant fournir une valeur $-1,0$ ou $+1$ selon la classe d'odeur présentée.

Le réseau illustré en exemple comporte donc 7 neurones, chacun caractérisé par un "seuil" particulier : b_1, b_2, \dots, b_7 . Chaque "synapse" ou connexion aboutissant à un neurone est également caractérisée par un poids particulier, que nous pouvons noter w_{ij} (i pour chacune des entrées et j pour le neurone : donc w_{21} pour l'entrée n° 2 du 1^{er} neurone, ...), donc 28 poids au total dans le cas considéré.

Ces 28 poids et 7 seuils constituent donc 35 paramètres, tout d'abord initialisés à des valeurs quelconques.

Les 4 premiers signaux de capteurs sont alors présentés au réseau de neurones. Supposons qu'ils résultent du passage d'une odeur du premier type : les 3 réponses en sortie devraient donc être 1,0,0. Si ce n'est pas le cas, les 35 paramètres sont ajustés de manière à présenter les bonnes valeurs en sortie. Quatre nouveaux signaux sont alors présentés à l'entrée : s'ils correspondent à une odeur de type 3, les sorties devraient être 0,0,1. Si ce n'est pas le cas,

les paramètres sont corrigés et ainsi de suite pour tous les groupes de 4 signaux présentés par la suite et pour lesquels on connaît le type d'odeur qui les a générés. Après plusieurs centaines ou milliers de passages ("epochs") de tous les groupes de signaux disponibles, les paramètres du réseau de neurones convergent vers des valeurs telles que le réseau présente en sortie la suite correcte de valeurs pour n'importe quel type d'odeur considéré : c'est la phase d'apprentissage ("training").

Le passage ultérieur d'une odeur inconnue sur les capteurs permettra dès lors d'identifier celle-ci comme appartenant à l'une des trois classes, selon les valeurs lues en sortie du réseau de neurones : c'est la phase d'utilisation.

La règle d'apprentissage ("learning rule") qui a permis d'ajuster et de corriger les paramètres pour obtenir les bonnes valeurs en sortie peut, par exemple, être du type rétro-propagation ("back propagation"), c'est en général la règle que nous avons appliquée dans ce travail. Néanmoins beaucoup d'autres règles peuvent être employées : l'objectif étant toujours de minimiser l'erreur en sortie du réseau.

La démarche décrite jusqu'à présent correspond à une technique non linéaire (car les fonctions de transfert des neurones ne sont pas linéaires) et supervisée (puisque les réponses ou classes d'odeurs sont fournies au réseau).

Certains algorithmes d'optimisation des paramètres permettent également une démarche non supervisée. Par exemple, l'apprentissage compétitif ("competitive learning") consiste à rendre les neurones libres de distribuer eux-mêmes leurs paramètres de manière à reconnaître les séries d'observations fréquentes, sans leur indiquer les classes correspondantes.

4.5.4. Outils employés

Dans le cadre du présent travail, le traitement des données a été réalisé en temps différé, sur ordinateur, en utilisant des outils logiciels commerciaux, tels que Statistica pour les procédures statistiques et Matlab pour les réseaux neuronaux.

Notons cependant que, en dépit d'un apprentissage assez long et nécessitant des moyens informatiques lourds, toutes ces procédures donnent lieu, en finale, à des expressions mathématiques simples à utiliser : combinaisons linéaires dans le cas des procédures statistiques ou fonctions de transfert à 2 paramètres dans le cas des réseaux de neurones. Il est dès lors très facile de transposer ces expressions ajustées dans la mémoire d'un microprocesseur à l'intérieur d'un instrument de terrain.

4.6. BIBLIOTHEQUES D'ODEURS

Un nez artificiel devrait être capable de reconnaître n'importe quelle odeur proposée aux capteurs de mesure. L'apprentissage devrait donc idéalement être réalisé sur un très grand nombre d'odeurs différentes et la méthode de reconnaissance devrait être apte à discriminer autant de classes.

Le système intelligent de contrôle de l'instrument devrait donc disposer d'une bibliothèque d'odeurs, auquel il puisse se référer pour tenter d'identifier un mélange odorant inconnu.

En pratique, il est tout à fait illusoire et bien trop ambitieux, à l'heure actuelle, d'imaginer un tel instrument universel, même en se limitant aux odeurs de l'environnement.

Dans le secteur agro-alimentaire, où le nez artificiel est plus employé, le nombre de classes à reconnaître reste très restreint : il s'agit par exemple de distinguer, par son arôme, une variété de café parmi deux possibilités (arabica et robusta) ou une sorte de fromage parmi trois (gruyère, tilsit et emmenthal) ou encore de déterminer si on a affaire à une odeur d'orange ou de pamplemousse.

L'intérêt pratique du nez artificiel pour l'environnement est également, de manière générale, de pouvoir discriminer une odeur dans un groupe homogène de quelques possibilités seulement (2 ... 5).

On peut imaginer par exemple vouloir déterminer la provenance exacte d'une odeur aux alentours d'une décharge d'ordures : les déchets frais, les biogaz ou les lixiviats.

La "bibliothèque d'odeur" devrait donc se limiter à quelques cas à l'intérieur d'un secteur particulier et, en tout état de cause, elle reste spécifique à l'instrument utilisé, et même aux capteurs exploités.

Dans le cadre de cette convention, nous nous limiterons essentiellement à 5 sources d'odeurs : station d'épuration, imprimerie, atelier de peinture d'une carrosserie, fondoir de graisses animales et compost fabriqué à partir de déchets ménagers.

5. SOURCES D'ODEURS

5.1. CHOIX

Les contraintes de travail sont les suivantes :

- les nez électroniques commerciaux ne sont pas bien adaptés à la mesure des odeurs environnementales directement sur site ou sur base d'échantillons gazeux prélevés sur le terrain;
- un prototype "artisanal" de détecteur de nuisances olfactives existe au laboratoire de la FUL et il n'entre pas dans les objectifs de cette convention de développer un autre appareil, spécifique aux sources étudiées;
- les 11 mois de convention permettent d'envisager un nombre restreint de sources odorantes.

Compte tenu de ces contraintes, nous nous sommes limités à 5 sources d'odeurs. La représentativité de la pollution olfactive urbaine et rurale, associée aux principales plaintes du voisinage en Région Wallonne constitue le premier critère de choix.

Le passage sur le détecteur de laboratoire des échantillons gazeux impose en outre de limiter le temps entre le prélèvement sur le terrain et l'analyse, ce qui implique le choix de sources situées dans un rayon de ± 50 km autour d'Arlon.

Enfin, si les 5 sources choisies doivent présenter un éventail représentatif des odeurs en Région Wallonne, chacune d'entre elles ne doit pas pour autant être fondamentalement différente des 4 autres. Au contraire, plus le détecteur parviendra à discriminer des odeurs proches, plus robuste sera la conclusion de cette étude.

Parmi les propositions retenues en début de convention figurent les sources suivantes

- élevages intensifs, y compris les épandages
- carrosserie
- imprimerie
- station d'épuration
- fondoir de graisse
- décharge, centre de compostage

et dans une moindre mesure

- industries de torréfaction de café
- sidérurgie.

Parmi celles-ci, nous avons momentanément mis de côté les élevages intensifs ainsi que les épandages. En effet, la période de la campagne de prélèvement s'étendant de mai à juin, ne correspondait pas à l'époque des émissions intenses de mauvaises odeurs de ce type d'activités. Été et automne sont les 2 saisons propices à cette nuisance olfactive.

Une proposition de projet Région Wallonne/FUL/décharge d'Halambay (FIRST) étant en cours pour le suivi des odeurs de décharge, le centre de compostage a été choisi plutôt que la décharge elle-même afin de ne pas empiéter sur cette étude.

Les industries de torréfaction de café ainsi que la sidérurgie ne seront pas abordés dans le cadre de cette convention. Bien qu'étant génératrices d'odeurs fortes, ces sources sont

géographiquement peu représentées en Région Wallonne. De plus, vu l'envergure et la spécificité de ces industries, elles mériteraient une étude à part entière.

Finalement les 5 sources suivantes ont été choisies :

- un atelier de peinture en carrosserie, à Arlon;
- une imprimerie, à Arlon (puis à Athus);
- un fondoir de graisses animales, près de Bertrix;
- une station d'épuration, à Arlon;
- un centre de compostage de déchets ménagers, à Habay.

Même avant toute analyse, nous pouvons déjà identifier deux groupes dans ces 5 sources : les deux premières étant caractérisées par des solvants, les 3 suivantes provenant de déchets, et donc, notamment, de processus de fermentation.

5.2. CAMPAGNES DE PRELEVEMENT

Les tests systématiques de laboratoire, réalisés dans le cadre de contrôle de production industrielle, d'expérimentation médicale ou de validation d'une loi sur des phénomènes physiques peuvent en général être programmés : un plan d'expérience rigoureux permet notamment d'abrèger la procédure d'essais en envisageant un nombre limité de modalités des facteurs qui influencent le phénomène.

Dans le cas d'études environnementales, le problème ne se présente plus de manière aussi évidente, car le nombre de facteurs incontrôlables (variabilité des phénomènes, des géométries, du climat ...) dépasse bien souvent celui des facteurs contrôlables.

Les modèles calibrés sur base de ces mesures, comme nos modèles de classification d'odeurs, seront donc davantage empiriques que déterministes. La contrainte des modèles empiriques, ou probabilistes, est que l'on ne peut pas se contenter, pour les établir, d'une seule mesure pour un ensemble fixé de modalités mais qu'il faudra effectuer plusieurs mesures dans chacun des cas envisagés, et si possible, avec des conditions extérieures variables d'une mesure à l'autre.

Dans notre cas, la source étant choisie, plusieurs facteurs peuvent encore influencer les résultats de mesure :

- l'endroit exact des prélèvements;
- la procédure d'échantillonnage;
- l'évolution du processus qui génère l'odeur (conditions de process de l'entreprise, nature des déchets, ...);
- le climat;
- la procédure de détection en laboratoire;
- le traitement et l'interprétation des résultats.

Nous avons tenté de conserver constantes les conditions contrôlables liées à la procédure de mesure proprement dite : l'échantillonnage, le passage sur le détecteur de laboratoire et le traitement mathématique.

A l'inverse, nous avons volontairement évité de reproduire les conditions incontrôlables liées aux variations de la source ou au climat. De même, les endroits, les moments dans la journée et les équipes de prélèvement n'étaient pas toujours identiques. Enfin, il faut ajouter

une variabilité liée aux aléas de la détection en laboratoire : sac de prélèvement contenant encore une légère odeur provenant d'une autre source ou sac vide avant d'atteindre la stabilité du signal, ...

L'objectif final de la présente étude étant de tester la faisabilité d'une identification, puis d'un suivi d'une odeur sur site, il était important de se rapprocher le plus possible des conditions de terrain, difficiles et variables, afin de donner du poids aux conclusions.

Le tableau 5.1 reprend les 21 journées d'échantillonnage du 16 mars au 19 octobre 1998, représentant 44 sacs de prélèvement et 65 passages sur les capteurs.

Le prélèvement est réalisé en sacs Tedlar, conformément à la procédure décrite au chapitre 3.

Entre deux campagnes, les sacs sont nettoyés de manière à évacuer tout résidu odorant. Le nettoyage consiste en un minimum de 5 cycles de remplissage à l'air suivi d'une vidange, puis de un ou plusieurs passages à l'étuve pendant une douzaine d'heures à 40° C.

Pour certaines odeurs, particulièrement résistantes et provenant de produits gras (fonderie de graisses par exemple), un lavage préalable à l'acétone est nécessaire. Les cycles de nettoyage sont poursuivis jusqu'au moment où plus aucune odeur n'est perceptible au nez l'opérateur.

Le caisson en PVC, muni du sac et de la pompe de prélèvement, est placé en un endroit dont la localisation est laissée à l'appréciation de l'opérateur, selon le climat et le déroulement du processus.

Dans chacun des cas, il est placé dans le local, le hall ou le bassin où la source émet, pas nécessairement à proximité immédiate de celle-ci, mais néanmoins toujours à l'émission.

En effet, même si le but final est de pouvoir discriminer une odeur en périphérie d'un site, là où notamment coexistent plusieurs odeurs d'origines diverses, cette première étape ne concerne que les odeurs à la source, de manière à constituer une bibliothèque d'odeurs caractéristiques.

A l'issue des campagnes et de la procédure d'apprentissage, quelques tests sur d'autres odeurs et sur des dilutions d'odeurs ont néanmoins été réalisés, de manière précisément à vérifier si le système identifie un des groupes connus ou, par contre, une odeur inconnue.

En général, une vingtaine de minutes sont suffisantes pour remplir un sac de 60 litres. Celui-ci est ensuite conservé à l'abri de la lumière. Dans tous les cas, les prélèvements sont réalisés le matin et les analyses l'après-midi.

Le passage des échantillons gazeux sur les capteurs est effectué sans intermédiaire, par pompage à 2NI/min comme décrit au point 4.2.3. Pour l'analyse des substances organiques par GCMS, on passe par l'intermédiaire de cartouches adsorbantes, selon la procédure décrite au point 3.2.

Enfin, pour certaines sources (station d'épuration, fonderie de graisses), un piégeage spécifique des composés soufrés réduits par barbotage de l'air odorant dans un flacon laveur contenant du HgO₂ a été tenté, sans pourtant mettre en évidence un précipité bien visible.

	Identification	Date	ciel	T ext. (°C)	Hr ext. (%)	vent	sacs prélevés	passages sur capteurs	T labo (°C)	Hr labo (%)	Remarques	
	Blanc	BLANC1	17/03	gris	12.5	35		1 x 80l	1	19.7	31.6	
	Station d'épuration											
	1	EPUR1	16/03	gris	11	61	S très faible	1 x 80l 1 x 50l	2	24	24.5	système de désodorisation arrêté
	2	EPUR2	29/04	bleu	8	78.5	E-S-E faible	1 x 60l	2	22.3	29.4	id.
	3	EPUR3	04/06	beau				1 x 80l 1 x 60l	2			juste après arrêt système de désodorisation
	4	EPUR4	30/06	gris	15	75		2 x 60l	2			système de désodorisation en route pour un des sacs
	5	EPUR5	19/10	gris	12	58-77		3 x 60l	5			système de désodorisation non utilisé depuis longtemps
	Fondoir											
	1	FONDOIR1	18/03	gris	15	61	nul	1 x 80l 1 x 60l	2	20	33.7	
	2	FONDOIR2	06/05	gris pluie	18	53	faible	1 x 80l	1			
	3	FONDOIR3	12/06	pluie	23	40		2 x 80l	2			le four fonctionne mais pas la vis
	4	FONDOIR4	10/09	gris				3 x 60l	6			
	Carrosserie											
	1	CAROS1	23/03	nuage pluie				1 x 60l 1 x 80l	3	21		rideaux fermés (espace confiné)

2	CAROS2	06/04					1 x 60l 1 x 80l	2			rideaux fermé sac 1 : odeur moins forte
3	CAROS3	08/06		20	52		2 x 60l	3			rideaux ouverts (odeur moins concentrée)
4	CAROS4	24/07	bleu				3 x 60l	3			rideaux ouverts
Imprimerie											
1	IMPRIM1	25/03	bleu				1 x 80l 1 x 60l	4	20.6	13.2	
2	IMPRIM2	20/04					1 x 80l 1 x 60l	3			
3	IMPRIM3	02/06	pluie	21.9	59		1 x 60l 1 x 80l	4			
4	IMPRIM4	12/10	pluie		60		3 x 60l	5			autre imprimerie (Athus)
Compost											
1	COMPOS1	08/04	couvert	12	65	nul	1 x 80l	2			
2	COMPOS2	22/04	bleu	16	59	S-E	1 x 60l 1 x 80l	2	25	28	sac 1 : dans tout le hangar sac 2 : près du compost urb Présence exceptionnelle de compost vert (sapin Noël)
3	COMPOS3	04/05					2 x 60l	1	20.7	21.7	problème technique au passage du premier sac
4	COMPOS4	04/09	couvert	20.6	58		3 x 60l	5	24.8	44.1	près d'un tas, sauf premier sac

Tab. 5.1. Détail des campagnes de prélèvement sur les 5 sources d'odeur étudiées.

5.3. DESCRIPTION DES SITES

5.3.1. Carrosserie

Pour mener une étude au sein d'une entreprise environnementale, il est beaucoup plus aisé d'obtenir l'accord de son exploitant si celui-ci respecte la législation et s'il n'a pas trop de problème de voisinage.

C'est pourquoi, nous avons finalement dû opter pour une carrosserie située dans un zoning industriel à Arlon et équipée d'une cabine de peinture "GARMAT" très efficace.

Le bon fonctionnement de la cabine à aspiration des aérosols vers le bas, ne nous permet ni de prélever dans la cabine ni à l'extérieur de la carrosserie.

Le peintre a dès lors accepté de pistoler des pièces dans la zone de préparation. Lors de chaque prélèvement, il a réutilisé le même pistolet, la même peinture d'apprêt ("primer") et plus ou moins la même fréquence de pistolage.

Cette source d'odeur est donc confinée à l'intérieur de l'entreprise.

Tous les prélèvements ont été réalisés à l'intérieur de la zone de préparation, isolée de l'extérieur par des rideaux en plastique, souvent ouverts.

L'ensemble suivant de photographies (photo 5.1) permet de mieux visualiser les conditions de prélèvement.



Photo 5.1. Conditions de prélèvement à la carrosserie.

5.3.2. Imprimerie

Il s'agit d'un atelier d'importance moyenne situé à Arlon. L'offset fonctionne, durant la semaine, pratiquement en continu de 8 h 00 à 17 h 00. Excepté l'ouverture de la porte de l'atelier, aucune aération ou aspiration/filtration des émissions générées par l'offset n'est prévue. Seule une buse, évacuant l'air chaud à l'extérieur, assure le refroidissement des fours de l'offset. Son objectif n'étant pas l'élimination des solvants, ces émissions se retrouvent à forte concentration dans l'atelier.

Les 3 premières journées de prélèvement d'odeurs d'imprimerie (25/3, 20/4 et 2/6) ont eu lieu dans cet atelier à Arlon.

Malheureusement, les activités de cette imprimerie ont ensuite été délocalisées vers le centre du pays et le quatrième prélèvement a dû être effectué dans une autre imprimerie, à Athus cette fois. Il s'agit cependant d'un cas assez similaire, sans élimination des vapeurs de solvant, qui génèrent une odeur caractéristique et assez prononcée dans l'atelier.

Le fait de changer d'imprimerie en cours de campagne n'est pas un handicap. Au contraire, si l'odeur est reconnue comme une odeur d'imprimerie, sur base de l'apprentissage réalisé sur les trois premières campagnes, la qualité de la discrimination n'en sera que plus robuste.

Le dispositif de prélèvement a toujours été placé dans l'atelier, en un endroit qui ne gênait pas les ouvriers, à quelques mètres de l'offset.

L'ensemble suivant de photographies illustre les conditions de prélèvement dans l'atelier d'Athus.



Photo 5.2. Conditions de prélèvement à l'imprimerie.

5.3.3. Fondeur de graisses animales

Il s'agit d'un hall d'environ 200 m² comportant notamment deux fours tournants. Les déchets animaux, provenant de clos d'équarrissage, de boucheries et d'abattoirs, sont introduits dans les fours et chauffés jusqu'à 110° C, notamment pour éliminer l'eau. Les fours sont alors ouverts et la matière résultant de la combustion est évacuée vers un entrepôt par une vis d'Archimède.

L'odeur de graisse est très intense et tenace : les instruments et les vêtements en restent imprégnés très longtemps.

Les prélèvements sont effectués en face des fours, à environ 3 m de ceux-ci (photo 5.3)

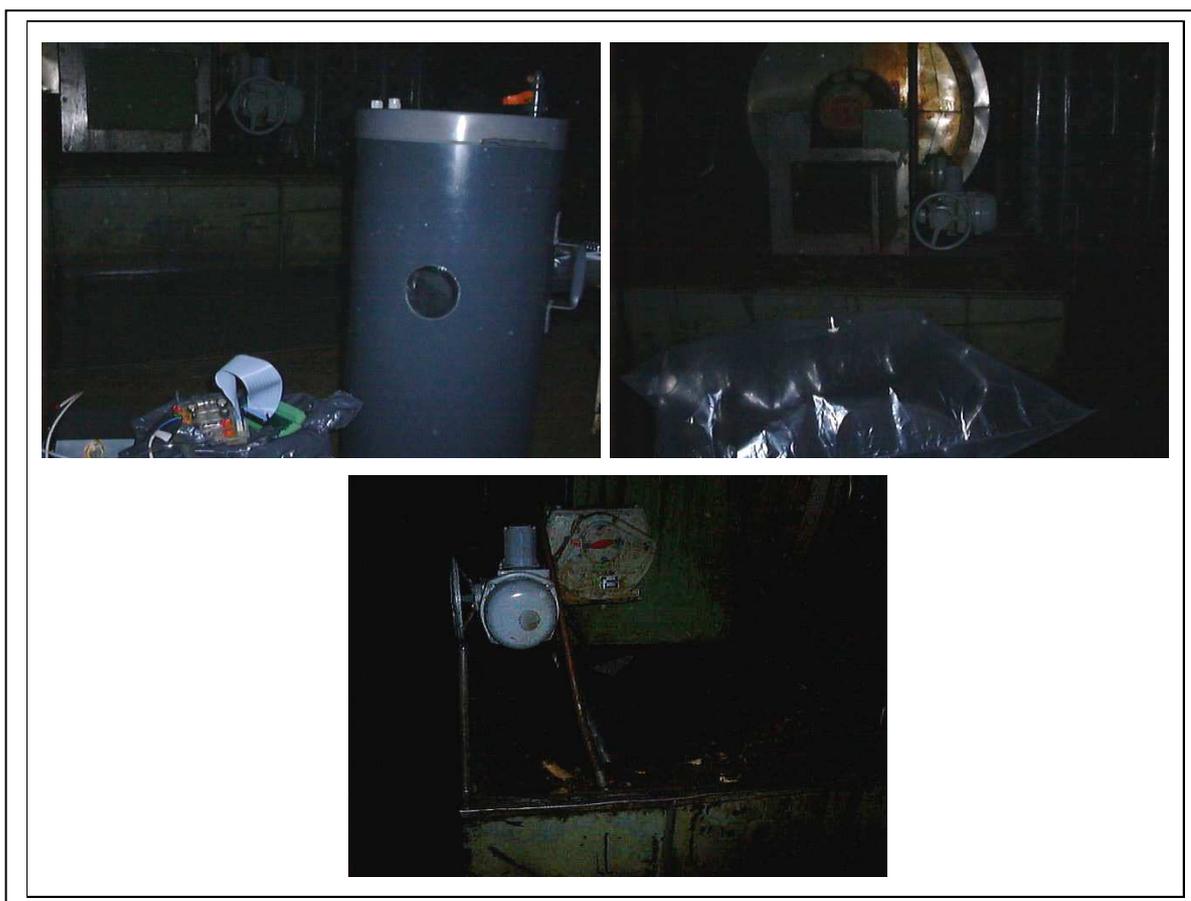


Photo 5.3. Conditions de prélèvement au fondeur de graisses animales.

5.3.4. Station d'épuration

Cette station d'épuration urbaine, à air libre, émet des odeurs dérangeant le voisinage. La nuisance la plus caractéristique et la plus forte est générée au-dessus des bassins de traitement de boues. C'est à cet endroit que les odeurs ont été récoltées, sur une passerelle en caillebotis (photo 5.4.).



Photo 5.4. Conditions de prélèvement à la station d'épuration.

5.3.5. Centre de compostage

Il est situé en région rurale, à proximité d'un centre de tri des déchets. Après passage dans un tamis à petites mailles, la fraction organique des déchets ménagers est entreposée en andains dans un grand hall aéré (pas de parois latérales). Le processus de décomposition aérobie en compost génère des odeurs particulières. Pour améliorer la transformation, les déchets sont régulièrement retournés par des engins à progression automatique. Les prélèvements ont été effectués en divers endroits du hall, généralement à proximité des andains (photo 5.5).



Photo 5.5. Conditions de prélèvement au centre de compostage des déchets ménagers.

5.4. CARTE D'IDENTITE ODORANTE DES CINQ SOURCES

5.4.1. Etude bibliographique

5.4.1.1. Carrosserie

La composition des odeurs perçues dans un atelier de carrosserie dépend fortement de la nature même de la peinture utilisée.

La complexité et la diversité des composés organiques présents dans ces émissions ont été mises en évidence par une étude réalisée par HERMIA, J. [6]. D'après les renseignements obtenus par plusieurs marques de peinture, il a recensé 22 solvants organiques :

Composés	Fréquence
Ethyl alcool	0.1
Ethyl glycol acetate	27.6
Ethyl glycol	1.2
Butyl alcohol	3.5
Butyl glycol acetate	0.3
Butyl acetate	0.1
Butyl glycol	2.2
Butyl diglycol	5.9
Benzylic alcohol	0.1
Diacetone alcohol	11.4

Diisobutyl Ketone	0.7
Cyclohexanone	1.1
Isopropyl alcohol	0.6
Methyl ethyl Ketone	2.0
Methyl isobutyl Ketone	1.3
Methyl isoamyl Ketone	0.4
Toluene	2.9
Xylenes	3.00
Isophorone	5.2
Solvesso 100/Shellsol A	7.0
Solvesso 150/Shellsol AB	21.6
Solvesso 200	1.8

Tab. 5.2. Aperçu des solvants employés dans les peintures.

L'analyse GC-MS de "SOLVESSO" met en évidence des alkylsbenzènes (de C₂ à C₅) et des alkylsnahtalènes.

La caractérisation des effluents gazeux d'une usine de peinture utilisant des solvants organiques a été réalisée par Hoshika et al. (1981). Les concentrations détectées et les seuils de perception olfactifs (Devos et al., 1990) de différents constituants sont présentés au tableau 5.3.

Composé	Concentration [ppm] (Hoshika et al.)	Concentration au seuil de perception (Devos et al.)
Toluène	371.6	1.549
Éthylbenzène	8.9	0.003
p-xylène	1.9	0.490
m-xylène	4.3	0.324
o-xylène	2.0	0.851
Méthanol	28.4	141.250
Éthanol	3.5	28.840
2-propanol	25.5	10.233
2-méthyl-1-propanol	10.5	0.832

Tableau 5.3. Composition de composés odorants de l'effluent gazeux d'une usine de peinture (Hoshika et al. 1981) et seuils de perception olfactifs (Devos et al., 1990)

Suivant ces données, on constate que l'éthylbenzène participe fortement à l'odeur étant donné son seuil de perception très bas. Le toluène puis le xylène participent également à l'odeur. Les alcools, bien que présents en quantité similaire, ne participent en général pas à l'odeur.

5.4.1.2. Imprimerie

Ainsi que pour les ateliers de carrosserie, la composition des émissions est complexe et dépend du type d'encres et de diluants employés. Les grandes familles de composés sont similaires à celles des odeurs de carrosserie : aromatiques, alcools, hydrocarbures, ... Ce sont toujours des composés organiques volatils.

Parmi les diluants employés par l'imprimerie choisie pour notre campagne, l'alcool isopropylique a été mentionné.

5.4.1.3. Fonderie de graisse / clos d'équarrissage

D'après Hamon, les principaux composés ou familles de produits émis par les ateliers d'équarrissage sont l'ammoniac, les amines, les sulfures et dans une moindre mesure les alcools et les cétones. L'humidité relative du gaz odorant est estimée à 70% à 20°C. Le Cloirec et al. (1988) présente également les composés sulfurés et aminés comme responsables majeurs des mauvaises odeurs. Ces résultats sont en concordance avec l'étude réalisée par Chélu et al. (1984) portant sur la caractérisation des effluents gazeux collectés à la sortie d'un four d'équarrissage. Ces auteurs attribuent les nuisances olfactives principalement à la présence de composés sulfurés réduits (H₂S, méthyl mercaptan) ainsi qu'à l'ammoniac et aux amines. Dans une moindre mesure, les composés oxygénés tels les aldéhydes et les cétones participent également à la nuisance. La composition type d'une odeur d'équarrissage d'après ces trois études est proposée au tableau ???. Les concentrations au seuil de perception olfactif pour les différents composés détectés sont également indiquées.

Un projet de normes VDI 2590 sur le contrôle des émissions d'équarrissage (Oberthür, 1995) confirme les données précédentes : « Parmi les produits de décomposition de la matière première, on trouve des composés odorants comme ammoniac et amines, mercaptans et sulfides, acides gras, aldéhydes, cétones et d'autres composés organiques ».

Composé	Concentration [mg/m ³] d'après Hamon	Concentration [mg/m ³] d'après Le Cloirec ¹	Concentration [mg/m ³] d'après Le Cloirec ²	Concentration [mg/m ³] d'après Chélu et al. ¹	Concentration [mg/m ³] au seuil de perception (Devos)
H ₂ S	100	100 – 1000 ³	0.1 – 2 ³	1.5 – 1200	0.026
CH ₃ SH	200			4 – 430	0.002
NH ₃	1000	600 – 1000	2 – 20	200 – 1140	4.074
méthylamine		1 – 5	<0.05		0.045
triéthylamine	70	10 – 30	0.1 – 0.2		1.318
éthylamine		0 – 10	0.1 – 0.3		0.603
diméthylamine		10 – 30	0.2 – 0.3		0.151
triméthylamine				32 – 170	0.006
acétaldéhyde		3 – 20	<0.02		0.339
propionaldéhyde		1 – 20			0.219
éthanol	180				54.954
acétone		5 - 10			34.674

¹ au niveau des incondensables de cuisson

² au niveau des gaz d'atelier

³ S totaux

Tab. 5.4. Composition type d'une odeur d'équarrissage (Hamon, Le Cloirec et al., Chélu et al.) et seuils de perception olfactifs (Devos et al., 1990)

5.4.1.4. Station d'épuration

LES POLLUANTS

Les principaux composés à l'origine de la pollution olfactive provenant des installations de stations d'épuration des ERU sont repris dans le tableau 5.5. Ils sont regroupés en quatre classes.

Classe des	Composé	Formule chimique	Qualificatif organoleptique
Composés soufrés	Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	oeuf pourri
	Méthylmercaptan	CH ₃ -SH	choux, ail
	Ethylmercaptan	CH ₃ -CH ₂ -SH	choux en décomposition
	Diméthylsulfure	CH ₃ -S-CH ₃	légumes en décomposition
	Diéthylsulfure	CH ₃ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₃	odeur étherée
	Diméthyldisulfure	CH ₃ -S-S-CH ₃	odeur putride
Composés azotés	Ammoniac	NH ₃	piquant, irritant
	Méthylamine	CH ₃ NH ₂	poisson en décomposition
	Ethylamine	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	piquant
	Diméthylamine	CH ₃ -NH-CH ₃	poisson avarié
	Indole	C ₈ H ₆ NH	fécral, nauséabond
	Scatole	C ₉ H ₈ NH	fécral, nauséabond
Acides organiques	Cadavérine	NH ₂ (CH ₂) ₅ NH ₂	viande en décomposition
	Ac. acétique	CH ₃ COOH	vinaigre
	Ac. butyrique	C ₃ H ₇ COOH	beurre rance
Aldéhydes et cétones	Ac. valérique	C ₄ H ₉ COOH	sueur, transpiration
	Formaldéhyde	HCHO	âcre, suffocant
	Acétaldéhyde	CH ₃ CHO	fruit, pomme
	Butyraldéhyde	C ₃ H ₇ CHO	rance
	Isovaléraldéhyde	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	fruit, pomme
Acétone	CH ₃ COCH ₃	fruit doux	

Tab. 5.5. Principaux composés responsables des odeurs en station d'épuration [Martin, 1991].

En plus de ces composés, on peut également rencontrer des alcools, des aromatiques ainsi que d'autres gaz ou vapeurs diverses provenant des rejets industriels.

Les molécules odorantes le plus souvent rencontrées sont celles contenant du soufre, ou particulièrement l'H₂S, et celles contenant de l'azote.

LEUR FORMATION

[Degrémont 1989, FNDAE 1993, Martin 1991]

La pollution olfactive est donc le résultat du transfert de l'eau vers l'air de molécules odorantes initialement présentes dans l'effluent ou résultant de transformations lors des différentes étapes d'assainissement.

Ainsi que le signale J. GRENÇON, plusieurs processus sont à l'origine de la formation des odeurs :

- processus physiques :

- désorption de gaz suite à une élévation de température et à la création de forte zone de contact gaz-liquide,
- décomposition thermique de produits.

- processus chimiques :

Des variations de paramètres tels que le pH peuvent déplacer les équilibres chimiques et générer des produits gazeux (une augmentation de pH par ajout de CaO dans les boues va favoriser la formation de NH_{3(g)}, une diminution de pH favorisera la formation d'H₂S).

- processus biologiques :

La dégradation de substances organiques par des micro-organismes (fermentation) est souvent accompagnée de dégagements gazeux nauséabonds surtout en milieu anaérobie.

Dans le cas des eaux résiduaires urbaines ou des effluents d'industries agro-alimentaires, ce sont essentiellement les **processus biologiques de fermentation en milieu réducteur** qui sont à l'origine de la nuisance.

La formation des principaux types de composés odorants provient donc de mécanismes biologiques :

- **formation des composés soufrés odorants**

Elle résulte de la réduction des sulfates et des sulfonates (RSO_3H) en sulfure d'hydrogène et en sulfures organiques (mercaptans, polysulfures) par des bactéries anaérobies. La réduction par les bactéries sulfatoréductrices n'a lieu que dans un domaine de potentiels redox compris entre -200 et -300mV. Ces bactéries croissent dans un domaine de pH compris entre 5 et 9.5 et de température variant de -5°C à 75°C .

On peut cependant constater la présence nauséabonde d' H_2S et de sulfures organiques à partir d'un potentiel redox inférieur à - 50mV.

Ces composés ont un seuil olfactif très faible. On les perçoit donc à de très faibles concentrations.

On les rencontre sur les stations d'épuration et les réseaux de collecte d'effluents

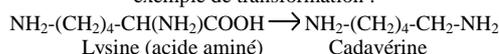
- **formation des composés azotés odorants**

Une partie de ces composés (essentiellement NH_3 , amines et dans une moindre mesure l'indole et le scatole) proviennent de l'urine, de la dégradation biologique des protéines et des acides aminés ainsi que de l'hydrolyse des composés organiques azotés.

En moyenne, ils possèdent un facteur de dilution au seuil de perception un peu plus faible que les composés soufrés, autrement dit on les perçoit à des concentrations plus élevées.

On les rencontre essentiellement au sein-même de la station d'épuration.

exemple de transformation :



- **formation des acides gras volatils, aldéhydes, cétones et alcools**

Ces composés sont des sous-produits de fermentation bactérienne anaérobie de carbohydrates.

La décomposition des glucides et des graisses induit la formation d'acides et d'alcools, la décomposition des protéines provoque la formation d'amines, d'ammoniac et éventuellement de produits soufrés (pour les acides aminés contenant des atomes de S).

Les effluents industriels agro-alimentaires riches en sucres et en protéines ainsi que les boues fraîches après digestion anaérobie peuvent dégager ces molécules odorantes.

Ils possèdent en général des facteurs de dilutions Z_{50} inférieurs à ceux des composés azotés (c'est-à-dire qu'ils sont moins odorants).

PROVENANCE DES ODEURS DANS UNE STATION URBAINE CLASSIQUE

[Paillard, Debry, Grençon]

Au sein d'une station d'épuration, les sources d'odeurs sont nombreuses et variées.

L'intensité et la qualité de l'odeur résultante perçue par le voisinage dépend de plusieurs paramètres tels que la nature de l'effluent et le type de traitement, mais aussi des conditions climatiques (T° , vitesse et direction du vent).

C'est pourquoi, pour aborder la pollution olfactive en provenance d'une station, une étude particulière de celle-ci est requise.

Comme approche globale de la situation, nous présentons succinctement les nuisances perçues aux différentes étapes de traitement d'une station classique ainsi que les solutions associées. Pour cela nous avons repris un schéma proposé par plusieurs auteurs [Debry 1979, Paillard 1991, Grençon 1996] :

Prétraitement :

L'arrivée de l'eau d'égout est une source d'odeur importante.

La turbulence de l'effluent pollué engendre le dégagement des diverses molécules volatiles transportées par l'eau. Des odeurs se dégagent au niveau du relèvement, du dégrillage et du dégraissage.

Des émissions conséquentes proviennent également du stockage des refus des grilles, des graisses et des sables.

Les composés odorants que l'on rencontre souvent sont l' H_2S , les mercaptans, l'ammoniac, les aldéhydes ainsi que divers solvants.

Les décanteurs primaires - Puits à boues :

L'odeur peut être qualifiée de moyenne.

Elle peut provenir de la fermentation des boues déposées au fond du bassin

De même, la mise à air libre des boues entraîne la libération des composés odorants.

On perçoit essentiellement de l' H_2S .

Le bassin d'aération :

Vu sa fonction d'aération, il n'est généralement pas considéré comme une zone d'odeur. Néanmoins une sous-aération peut entraîner la formation de produits soufrés odorants au niveau de zones anaérobies.

L'insufflation d'air produit aussi le stripping des composés volatils odorants.

A cette étape de traitement, les odeurs sont typiquement qualifiées d'acides, d'âcres ou de beurre rance.

Lits bactériens :

"Certaines conditions de fonctionnement peuvent se traduire par le développement d'une couche anaérobie sous le film biologique aérobie" [Debry, 1979] et favorisent donc le dégagement d' H_2S .

Décanteur secondaire :

Pas ou peu d'odeur.

Épaississeur de boues fraîches :

Ces postes génèrent beaucoup d'odeurs. La mise à l'air des boues produit une émission d'odeur caractéristique des produits soufrés.

Digestion anaérobie des boues :

Le traitement ayant généralement lieu en milieu fermé, les odeurs doivent être inexistantes.

Stabilisation aérobie des boues fraîches :

L'agitation de la masse de boues fermentantes provoque des dégagements d'odeurs.

Conditionnement thermique et épaisseurs de boues cuites :

Ces postes constituent une nuisance olfactive importante. On peut rencontrer des produits soufrés, des aldéhydes, des cétones et des acides organiques

Conditionnement chimique :

D'après les caractéristiques des boues et du conditionnement, les odeurs perçues seront différentes : un conditionnement basique (CaO) générera de l'ammoniac.

Déshydratation :

L'odeur dégagée va dépendre des caractéristiques des boues. On aura une émission importante si les boues ont subi une anaérobie.

Compostage :

Contrairement aux autres procédés de traitement, c'est la formation de composés azotés qui est majoritaire.

Incinération :

Les odeurs sont négligeables si la température du four est suffisamment élevée (supérieure à 700°C).

Lits de séchage :

Ici aussi, l'odeur va dépendre du type de boues.

Par ailleurs, un redémarrage de la fermentation est possible.

Sur base du document « mesure des odeurs »

Les principaux composés odorants, leur mécanisme de formation

Le tableau 5.6 reprend les concentrations moyennes et maximales en composés odorants principaux dans la conduite d'évacuation finale des gaz viciés d'une station d'épuration urbaine (Martin et al., 1991) et les seuils de perception olfactifs correspondant (Devos et al., 1990)

Composés	Concentration [mg/m ³] moyenne et maximales ^{1et2}	Concentration [mg/m ³] au seuil de perception (Devos et al.)
Azote ammoniacal	2.69 – 20.3 – 1.23	4.074
Azote organique	0.26 – 0.8 – 1.23	
Sulfure d'hydrogène	3.19 – 3.04 – 7.5	0.026
Diméthylsulfure	<0.15 - <0.15 – 2.6	0.048
Diéthylsulfure	0.36 – 0.73 – 2.5	0.002
Diméthylsulfure	0.14 – 0.65 – 2.4	0.006
Éthylmercaptan	<0.09 - <0.09 – 2.3	0.003
Méthylmercaptan	0.89 – 1.64 – 5.5	0.002
Acétaldéhyde	0.022 – 0.04 – 45.25	0.339
Propionaldéhyde	0.006 – 0.007 – 1.64	0.219
Isobutyraldéhyde	0.006 – 0.007 – 2.37	0.123
Isovaléraldéhyde	0.006 – 0.007 – 18.52	0.008
Acétone	0.013 – 0.08 – 1.89	34.674
Butanone-2	0.006 – 0.007 – 3.3	23.442

¹ sans traitement thermique des boues

² avec traitement thermique des boues

Tab. 5.6. Composés présents dans une station d'épuration urbaine.

Ce tableau illustre la participation des sulfures et mercaptans aux nuisances olfactives dans le cas particulier considéré.

5.4.1.5. Compost

Des informations relatives aux odeurs de compost ont pu être déduites de références bibliographiques traitant du pré-traitement aérobie des déchets (en anglais : mechanical-biological pre-treatment). Cette technique vise à réduire les émissions odorantes au niveau des décharges et à limiter, de façon générale, les émissions gazeuses dans l'atmosphère - certains composés étant réputés toxiques ou carcinogènes. En effet, les odeurs de décharge proviennent de composés présents tels quels dans les déchets, dont la libération dans l'atmosphère décroît au cours du temps, ainsi que des métabolites formés au cours de la dégradation aérobie ou anaérobie des matières organiques, suivant les conditions prévalant. Le pré-traitement aérobie vise à confiner les déchets (après les premières étapes de classification, broyage) dans un espace clos durant les premières phases du processus de décomposition (au moins 4 jours, d'après Eidloth et al., 1997), c'est-à-dire pendant la libération de la plus grande partie des composés présents initialement dans les déchets ainsi que des premiers métabolites formés. Dans cet espace (un tunnel en rotation), les déchets sont régulièrement aérés et homogénéisés de manière à optimiser le processus de décomposition et pour accélérer la libération des composés gazeux. Les émissions gazeuses émanant de l'espace clos peuvent ainsi être contrôlées et traitées, classiquement au moyen d'un biofiltre. Par ce processus, Eidloth a montré qu'il est possible de contrôler de 65 à 94% des émissions gazeuses devant être libérées lors de la totalité du processus de stabilisation des déchets. La suite du processus de décomposition peut donc être réalisée dans un espace non clos. Les déchets sont soit déposés en centre d'enfouissement technique ou leur dégradation se poursuit en condition aérobie dans un tout premier temps, puis sous conditions anaérobies au fur et à mesure du recouvrement, soit ils sont déposés en centre de compostage ou ils poursuivront une dégradation aérobie.

Nous avons trouvé deux références portant sur une caractérisation physico-chimique des composés gazeux émis lors de cette étape de pré-traitement aérobie.

Une première étude (Ramel, 1994) focalisée sur les émissions odorantes émanant d'un centre de compostage de déchets municipaux, établit un inventaire des flux de composés malodorants. Cependant, seuls certains composés ou classes de composés, à savoir H_2S , CH_3SH , DMS (diméthylsulfide), DMDS (diméthyldisulfide), NH_3 , les amines, aldéhydes et acides, ont été caractérisés par analyse physico-chimique du gaz émis alors que la présence de composés hydrocarbonés (aromatiques, terpènes, halogénés...) ainsi que d'alcools a clairement été mise en évidence par d'autres auteurs. Les émissions (en $\mu g/s$) des principaux composés malodorants à partir de l'aire de fermentation, à la sortie du biofiltre ainsi qu'au niveau des aires de maturation et de stockage, sont présentées. L'auteur en déduit les contributions relatives des différents composés étudiés aux nuisances olfactives. La figure 5.1 présente ces contributions déduites des mesures réalisées au niveau de l'aire de fermentation. L' H_2S , puis les amines semblent être les principaux responsables des nuisances olfactives.

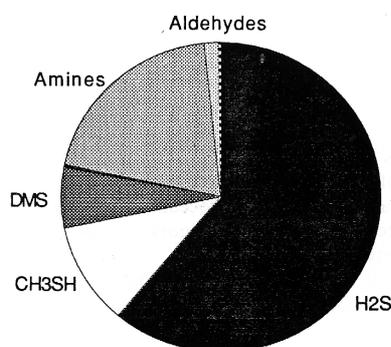


Figure 5.1. Contributions relatives des différents composés étudiés aux nuisances olfactives (Ramel, 1994)

Une seconde étude (Eidloth, 1997) présente une liste des substances gazeuses identifiées dans le gaz de décomposition des déchets (tableau 5.7) et précise (en souligné) celles dont les concentrations sont les plus élevées. Le tableau 5.8 reprend les concentrations de ces substances au niveau de l'espace clos, dans lequel procède la première phase de décomposition aérobie. L'auteur les compare aux valeurs mesurées par Fricke et al.

(1997) , référence que nous ne possédons pas, et observe une très bonne concordance. En les comparant aux seuils de détection olfactifs (Devos et al., 1990), ces valeurs nous permettent de déduire lesquels de ces composés participent certainement à l'odeur de compost.

Aromatics
Benzène, toluène, m/p/o-xylène, 2-éthyltoluène, 2,3-éthyltoluène, 1,3,5-triméthylbenzène, 1,2,4-triméthylbenzène, 1,2,3-triméthylbenzène, 1,3-diéthylbenzène, 1,4-diéthylbenzène, 1,2,3,4-tétraméthylbenzène, 1,2,4,5-tétraméthylbenzène, 1,2,3,5-tétraméthylbenzène, méthylpropylbenzène
Terpènes
α -pinène, limonène, carène
Hydrocarbures halogénés
Trichloroéthylène, tétrachloroéthylène
Hydrocarbures
Cyclohexane, heptane, 2,2,3-triméthylbutane, éthylcyclohexane, 4,5-diméthylhex-1-ène, 3-éthyl-4-méthylhexane, 2,4-diméthylheptane, 2,3-diméthylheptane, 2,3,4-triméthylhexane, 1,1,2-triméthylcyclohexane, 3,3,5-triméthylhex-1-ène, 2,3-diméthylheptane, 2,4,6-triméthylheptane, 2,3,6-triméthylheptane, 2,6,7-triméthyldécane
Composés oxygénés
Propane-acid-isopropyléther, 2-éthényloxy-propane, butanol, 6-méthylheptanol

Tab. 5.7. Liste des substances gazeuses identifiées dans le gaz de décomposition des déchets.

Substance	Concentration	Concentration publiées par Fricke et al. (1997)	Concentration au seuil de perception (Devos et al., 1990)	Participation de la substance à l'odeur de compost
	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	
Trichloroéthylène	<0.001-0.270	0.002-1.380	26.92	Non
Tétrachloroéthylène	<0.001-0.230	<0.004-2.700	42.66	Non
Benzène	<0.001-1.040	0.002-0.90	12.02	Non
Toluène	0.45-17.99	0.005-14.00	5.89	Parfois
m-Xylène	0.45-65.89	<0.020-38.00	1.41	Assez souvent
p-Xylène	0.45-65.89	Not analysed	2.14	Assez souvent
1,2,4-Triméthylbenzène	1.35-36.00	Not analysed	0.78	Toujours
1,2,3,5-Tétraméthylbenzène	0.23-4.05	0.30-14.00	0.15*	Toujours
α -Pinène	<0.001-7.200	0.20-56.00	3.89	Assez souvent
Limonène	0.90-49.50		2.45	Presque toujours

*valeur pour le 1,2,4,5-Tétraméthylbenzène

Tab. 5.8. Concentrations des substances identifiées dans le tableau précédent.

L'auteur ne précise pas s'il a tenté de mettre en évidence la présence de composés soufrés, d'amines, aldéhydes ou acides, sur lesquels se base l'étude de Ramel (1994). Cette dernière ne présente malheureusement pas ses résultats en terme de concentration, ce qui nous aurait permis de créer un lien entre les deux études, mais en terme de flux [μg de composé /s].

Enfin, certaines informations peuvent être déduites de la caractérisation des odeurs de décharges présentées dans Gendebien et al. (1992). L'auteur note que les odeurs émises sont fonction de l'étape de décomposition et donc de l'âge du déchet, confirmant que les nuisances olfactives les plus aiguës surviennent au début de la décomposition.

Lors des premières étapes de la décomposition, les groupes de composés suivants sont cités

- esters
- organosulfurés
- butane-2-ol et solvants propres aux déchets
- éthanol (lors des trois premiers mois de dépôt)

Ultérieurement, d'autres groupes de composés sont incriminés

- alkylbenzène (dont benzène, toluène, xylène)
- limonène
- hydrocarbures divers
- composés chlorés
- H_2S ...

Les premières étapes de la décomposition des déchets ont lieu en conditions aérobies (totale au départ puis partielle) et dans certains centres d'enfouissement techniques, la fraction fine des déchets broyés – celle destinée au compostage dans le cas de la décharge de Habay- est mise en décharge et constitue donc une bonne partie de l'apport en déchets frais. Ceci nous permet d'arguer que les composés émis lors de cette première étape sont probablement également émis au niveau d'une aire de compostage.

Au fur et à mesure que l'âge du dépôt augmente, les conditions d'anaérobiose s'installent et les processus de dégradation ne sont plus les mêmes que ceux attendus dans une aire de compostage. Cependant, parmi les composés détectés ultérieurement au niveau des décharges, certains peuvent l'être également au niveau des aires de compostage. En effet, comme expliqué plus haut, certains composés (tels les halocarbone) sont initialement présents dans les déchets et vont être libérés progressivement au cours du temps. Logiquement, cette libération doit cependant être rapide dans les stations de compostage où les déchets sont régulièrement retournés et plutôt retardée au niveau des centres d'enfouissement techniques, lesquels opèrent un compactage régulier des déchets dès leur mise en dépôt. Ceci permet sans doute de justifier la présence de nombreux hydrocarbures (tableau ..) au niveau des stations de compostage.

En conclusion, on peut dire qu'une grande variété de composés sont attendus au niveau des aires de compostage. Les mesures réalisées par Eidlhot (1997) nous permettent de penser que certains hydrocarbures (triméthylbenzène, tétraméthylbenzène, limonène, α -pinène, m/p-xylène et toluène) participent très certainement à l'odeur de compost. L'étude de Ramel (1994) présume la participation de certains organo-sulfurés (H_2S , DMS et DMDS) et amines aux nuisances olfactives mais l'absence de données en termes de concentration, qui auraient pu être confrontées aux valeurs des seuils de détection olfactifs, ne nous permet pas d'en pondérer correctement la contribution. La présence de butanol et d'éthanol est également mise en évidence par Eidlhot et Gendebien.

5.4.2. Analyses au laboratoire de la FUL

Seules des analyses qualitatives ont été effectuées au GC-MS, essentiellement à cause de la grande complexité des émissions et des difficultés d'étalonnage qui y sont liées. Par conséquent, les résultats obtenus ne donnent pas les concentrations exactes des polluants.

Signalons en effet que notre laboratoire ne dispose pas encore de l'équipement complet permettant la réalisation d'une étude physico-chimique précise et quantitative de tous les types possibles de mélanges gazeux odorants. Le laboratoire "odeurs" de la F.U.L. est récent (premiers appareils en 1995), il est équipé petit à petit et les tentatives d'analyses réalisées dans le cadre de cette convention permettent notamment de mettre en évidence les améliorations à y apporter dans les années futures.

Une première source d'inexactitude provient du mode de prélèvement des odeurs. En effet, les échantillons prélevés dans les sacs Tedlar et destinés à l'analyse GC-MS sont concentrés sur du charbon actif, sur lequel s'adsorberont préférentiellement les composés les moins polaires. L'échantillon introduit en tête de colonne chromatographique peut donc déjà être appauvri en composés très polaires, comme H_2S et NH_3 , pourtant souvent présents dans les mélanges odorants.

Ensuite, le GC-MS du laboratoire de la F.U.L. est équipé d'une colonne capillaire de phase stationnaire moyennement polaire qui, bien que garantissant l'analyse adéquate d'une grande variété de composés, est cependant peu recommandée pour l'analyse de molécules très polaires, telle que les acides gras ou les amines, qui nécessitent des colonnes spécifiques. Ces composés atteignent effectivement le détecteur MS s'ils sont présents dans l'échantillon injecté, mais ils ne pourraient être reconnus que si la colonne était capable de les séparer efficacement. Dans le cas des composés à molécule très polaire, il est donc difficile, voire impossible d'isoler leur signal du bruit de fond, ce qui rend toute tentative de quantification impossible. En outre, pour les composés très légers, tels que H_2S et NH_3 , le signal est perdu dans celui du solvant, et ils ne sont jamais identifiables dans le chromatogramme.

Néanmoins, certaines informations intéressantes peuvent être dégagées des analyses réalisées au moyen du GC-MS dont dispose actuellement notre laboratoire.

Lorsqu'un chromatogramme correct est disponible, il permettra une appréciation semi-quantitative, comme nous le montrerons plus loin.

5.4.2.1. Carrosserie

Quatre prélèvements suivis d'analyses chromatographiques font référence aux odeurs de carrosserie. Jusqu'à 77 substances sont identifiées. Elles appartiennent en grande majorité à 6 familles chimiques :

- 1) Alcanes C_{7-11} , linéaires et ramifiés;
- 2) Cycloalcanes, essentiellement cyclohexane mono-, bi- ou trisubstitué et cyclopentane mono et bisubstitué par methyl-, ethyl-, propyl- et isopropyl-;
- 3) Alkyldérivés du benzène : toluène, ethylbenzène, ethylmethylbenzène ainsi que o- et p-xylène;
- 4) Alcools et alcoxyalcools avec six et neuf atomes de carbone : par exemple, 1-méthoxypropane-2-ol, 1-hexanol, 2-méthoxyethanol, 2-butoxyethanol;
- 5) Cétones : 4-hydroxy-4-méthylpentane-2-one et 3-hydroxybutane-2-one
- 6) Esters.

Si nous considérons que la surface d'un pic chromatographique est proportionnelle à la

concentration et si nous supposons que la constante de proportionnalité possède approximativement la même valeur pour tous les composés détectés, alors, l'estimation de la concentration relative pour chaque famille peut être effectuée. Le tableau 5.9 fournit les principaux résultats ainsi obtenus (valeurs approximatives et variables selon le prélèvement) :

Famille de composés	Pourcentage du total (%)
Alcanes C ₇ -C ₁₁	0 – 18
Cycloalcanes	0 – 12
Dérivés du benzène	0 – 4
Alcools et alcoxyalcools	0 – 9
Cétones	12 – 26
Esters	45 - 74

Tableau 5.9. Composition relative approximative des échantillons gazeux prélevés en carrosserie

Trois substances se distinguent systématiquement par leurs concentrations élevées :

- Butyl acétate (butylester de l'acide acétique) : de 37 à 55% du total selon le prélèvement
- Diacétone alcool (4-Hydroxy-4- methylpentane-2-one) : de 12 à 25% du total selon le prélèvement
- 2-Butoxyethyl acétate : de 8 à 19% du total selon le prélèvement.

Contribution à l'odeur :

Ces trois substances appartiennent aux familles chimiques réputées odorantes (esters et cétones). Etant donné leur concentration élevée, elles définissent probablement l'odeur de la carrosserie.

Le pouvoir odorant des composés chimiques s'exprime généralement à l'aide du seuil de perception, c'est à dire la concentration à laquelle la moitié du panel de personnes interrogées sent encore l'odeur de la substance et l'autre moitié ne la sent plus. Les seuils de nombreux composés chimiques ont été rassemblés et standardisés par Devos et al (1990). Selon cette source, les seuils de perception du butylacétate et du 2-butoxyethylacétate sont de 0.933 mg/m³ (0.195 ppm) et 2.29 mg/m³ (0.347 ppm) respectivement et celui du 4-hydroxy-4- methylpentane-2-one est de 4.36 mg/m³ (0.891 ppm).

Outre les trois substances citées ci-dessus, d'autres composés identifiés à la carrosserie sont odorants. Par exemple le 2-methoxyethanol et le 2-butoxyethanol possèdent des seuils de 3.74 mg/m³ (1.1 ppm) et 1.74 mg/m³ (0.33 ppm) respectivement. Les aromatiques -toluène, o-xylène et p-xylène- (seuils de 5.89 mg/m³ ou 1.55 ppm, 3.80 mg/m³ ou 0.85 ppm et 2.14 mg/m³ ou 0.49 ppm, respectivement) et ethylbenzène (seuil de 0.014 mg/m³ ou 3 ppb) appartiennent aux substances très odorantes. Cependant, leur contribution à l'odeur est probablement moins importante, car ils sont présents en faible concentration.

Les alcanes et les cycloalcanes qui peuvent, ensemble, représenter jusqu'à environ 30% du total des produits gazeux émis à la carrosserie sont peu odorants (seuil du cyclohexane = 82.7 mg/m³ ou 22 ppm et seuil du n-heptane = 44.7 mg/m³ ou 10 ppm) : leur contribution à l'odeur peut donc être négligée.

Confrontation des résultats avec les données de la littérature :

Presque tous les composés cités au tableau 5.2 ont pu être détectés par notre analyse GC-MS. Dans les échantillons prélevés à la carrosserie, les esters et les cétones sont mieux représentés que les hydrocarbures. On y détecte également la présence d'alcane, ce qui n'était pas mis en évidence dans la littérature. Il faut se rappeler que nous sommes basés sur les données relatives aux ateliers de peinture pour décrire l'atmosphère en carrosserie, ces dernières n'ayant pas jusqu'ici, à notre connaissance, fait l'objet d'une étude spécifique.

5.4.2.2. Imprimerie

Six prélèvements suivis d'analyses chromatographiques ont été effectués à l'imprimerie et on a pu identifier de 34 à 77 composés différents, selon le prélèvement. Ils appartiennent principalement à cinq familles chimiques :

- 1) Alcane C₈-C₁₅ linéaires et ramifiés : de 14 à 36% du total selon le prélèvement;
- 2) Cycloalcanes, essentiellement cyclohexane mono-, bi- et trisubstitué par méthyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl- et isobutyl-, monoalkylcyclopentanes : de 0 à 14 % du total selon le prélèvement;
- 3) Alcènes et cycloalcènes, par exemple 3,3,5-trimethylhexene, methylcyclopentene : de 0 à 2 % du total selon le prélèvement;
- 4) Alcools, par exemple isopropanol, 1-dodecanol, 1-heptadecanol : de 0 à 2% du total selon le prélèvement;
- 5) Alkylbenzènes : benzène mono-, bi-, tri- et tetrasubstitué par méthyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, butyl- et 1-methylpropyl- : de 44 à 85% du total selon le prélèvement.

Plusieurs composés sont présents systématiquement en concentration élevée. Ils sont résumés dans le tableau 5.10 avec leur concentration approximative et le seuil de perception, lorsque celui-ci est connu.

Composé	Concentration relative approximative	Seuil de perception	
		mg/m ³	ppm
1,2,4-trimethylbenzène	de 11 à 28 %	0.78	0.15
1-Methyl-2-ethylbenzène	de 8 à 11 %		
1,2,5-trimethylbenzène	de 4 à 6 %	1.15	0.23
1,2-dimethyl-4-ethylbenzène			
1-methyl-4-ethylbenzène			
1,2-diethylbenzène			
1-methyl-4-isopropylbenzène			
nonane	de 2 à 10	6.8	1.26

Tab. 5.10. Concentration relative approximative de quelques composés représentatifs des échantillons gazeux prélevés en imprimerie.

Contribution à l'odeur :

Nous pouvons conclure que l'odeur d'imprimerie est composée des alcyldérivés du benzène, surtout du 1,2,4-trimethylbenzène et du 1-methyl-2-ethylbenzène. D'autres familles chimiques sont présentes, mais en concentration trop basse pour pouvoir rentrer en jeu.

Confrontation des résultats avec les données de la littérature :

De nombreux hydrocarbures aromatiques ont été détectés, ce qui est en accord avec les données dont nous disposons. La présence d'alcools n'a pas été mise en évidence par l'analyse GC-MS, soit qu'il n'y en a pas ou peu dans l'atmosphère prélevée, soit que les alcools présents (notamment l'alcool isopropylique) sont trop légers pour être mis en évidence par la colonne. Il est également possible qu'ils soient masqués par les pics d'hydrocarbures plus intenses.

5.4.2.3. Autres sources

Les échantillons prélevés sur les trois autres sites (compost, fondoir de graisse et station d'épuration) ont fourni des chromatogrammes contenant peu ou pas de pics. Rappelons que l'analyse bibliographique relative à ces sources indique essentiellement la présence de composés légers et très polaires, dont H₂S et NH₃, amines et composés polaires à faible poids moléculaire. Comme nous l'avons signalé plus haut, l'instrumentation de la FUL n'est pas adaptée pour la détection de tels composés.

Pour le fondoir de graisse et la station d'épuration, aucune donnée n'a pu être extraite des échantillons analysés : les chromatogrammes sont pauvres en substances et les pics sont très petits. Dans le cas du fondoir, pour lequel le prélèvement est effectué très près du four qui génère les odeurs et dans un espace relativement confiné, on peut conclure que l'absence de pics confirme l'absence d'hydrocarbures dans les émanations gazeuses, ce qui est en accord avec la littérature.

Pour le compost, les nombreux hydrocarbures identifiés par Eidlhot (1997) n'ont pas été mis en évidence, à l'exception du limonène, présent dans les cinq échantillons analysés (seuil de perception = 2.67 mg/m³ ou 0.44 ppm). Comme la colonne chromatographique utilisée permet de les identifier, nous devons conclure qu'ils ne sont pas présents dans les échantillons prélevés ou que leur concentration est trop faible. Ceci ne signifie pas forcément qu'ils sont absents à l'émission (les tableaux fournis dans la partie bibliographique montrent par exemple que la concentration en xylène pour le compost est du même ordre que celle observée pour la carrosserie). En effet, le compost est entreposé dans un hall aéré profitant à une dilution très rapide des constituants gazeux, alors que les prélèvements en carrosserie et en imprimerie ont lieu dans un espace confiné.

5.4.3. Conclusions

Sur base des données de la littérature et des analyses GC-MS réalisées au sein de notre laboratoire, il est possible de décrire qualitativement, et dans une certaine mesure, semi-quantitativement, les classes de composés intervenant dans les atmosphères prélevées aux 5 sources.

Au niveau des carrosseries, la littérature nous informe de la présence d'hydrocarbures (toluène, dérivés benzène et naphtalène, xylène,...), d'alcools (dont glycols), de cétones et d'esters suite aux activités de peinture. La présence de composés soufrés et azotés n'est pas attendue. Les analyses GC-MS nous informent de la prépondérance des composés esters et cétones dans l'atelier de carrosserie étudié. Des alcanes ont également été mis en évidence.

Au niveau de l'imprimerie, on observe également l'absence de composés soufrés et azotés. A l'instar de l'odeur émise par la carrosserie, dans celle de l'imprimerie, seuls des hydrocarbures et des composés oxygénés (alcools principalement) sont attendus. Les analyses GC-MS confirment ces informations et mettent clairement en évidence les différences quantitatives entre ces deux familles de composés : au niveau des carrosseries, les cétones et esters prédominent sur les hydrocarbures alors que dans les imprimeries, l'atmosphère est principalement chargée en hydrocarbures.

Concernant les stations d'épuration, la littérature nous informe de la prépondérance des composés sulfurés (H_2S , DMS, ...) et azotés (NH_3 , amines, indole, scatole...) et de la présence d'aldéhydes, cétones et acides organiques. La présence d'hydrocarbures n'est pas attendue, ce qui est confirmé par l'analyse GC-MS.

Pour les fonderies/clos d'équarrissage, la littérature nous informe également de la prépondérance des composés soufrés (H_2S , DMS, DMDS) et azotés (NH_3 , amines) et de la présence d'aldéhydes, cétone et alcools. Comme dans les stations d'épuration, la présence d'hydrocarbures n'est pas attendue, ce qui est confirmé par les analyses GC-MS. La différence entre ces deux types de sources semble donc ténue. L'analyse des tableaux 5.4 et 5.6 nous permet cependant de constater que les teneurs en NH_3 et H_2S sont limitées à quelques mg/m^3 dans le cas des stations d'épuration mais qu'elles peuvent atteindre $1000 mg/m^3$ lorsque l'on effectue la mesure au niveau des incondensables de cuisson dans le cas d'un clos d'équarrissage. Si la distinction semble possible sur base de ce critère par prélèvement à l'émission, elle ne l'est plus si le prélèvement est effectué à l'immission. En effet, le tableau 5.6 illustre que les concentrations en NH_3 et H_2S chutent considérablement si la mesure est effectuée dans les ateliers.

En ce qui concerne le compost, l'information fournie par la littérature nous informe que toutes les catégories de composés précédemment citées peuvent être détectées. Parmi les cinq sources étudiées, il ressort que le compost se distingue par la présence simultanée d'hydrocarbures, de composés azotés et soufrés.

Ces informations sont synthétisées au tableau 5.11.

COMPOST	FONDOIR/CLOS D'EQUAR .	STATION D'EPURATION	CARROSSERIE	IMPRIMERIE
CLASSES DE COMPOSES DETECTES				
Hydrocarbures (dérivés benzène, limonène, xylène)	Azotés (NH ₃ , amines)	Sulfurés (H ₂ S, DMS, ...)	Hydrocarbures (toluène, dérivés benzène et naphthalène, xylène,)	Hydrocarbures (aromatiques, ...)
Sulfurés (H ₂ S, DMS, DMDS)	Sulfurés (H ₂ S, DMS, DMDS)	Azotés (NH ₃ , amines, indole , scatole...)	Alcool (dont glycols)	Alcool (isopropylique)
Azotés (amines, pas NH ₃)	Aldéhydes (acétaldéhyde, ...)	Aldéhydes		
Alcool (butanol, éthanol)	Cétones (acétone)	Cétones	Cétones	
	Alcool (éthanol)	Acides organiques	Esters (éthylglycolacétate ...)	
Pour la discrimination entre ces cinq sources				
PRESENCE SIMULTANEE D'HC, DE S ET DE N	Pas d'hydrocarbures	Pas d'hydrocarbures	Ni S, ni N	Ni S, ni N
	Concentration en NH ₃ et H ₂ S augmente à l'émission		Concentration en esters et cétone supérieure à la concentration en HC	Concentration en HC prédominante

Tab. 5.11. Synthèse des composés majeurs présents dans les effluents odorants des cinq sources considérées dans cette étude (par ordre d'importance).

6. ANALYSE AVEC LE DETECTEUR DE LABORATOIRE

6.1. COMPORTEMENT GENERAL DU DETECTEUR

Le détecteur de laboratoire, tel que décrit aux points 4.2.3. et 4.3.3. répond significativement aux 5 types d'odeurs prélevées. Les variations du signal sont plus importantes pour les odeurs de carrosserie et d'imprimerie. Cela peut s'expliquer soit par une concentration plus forte de ces odeurs, le prélèvement s'effectuant à l'intérieur du bâtiment et non à l'air libre, soit par la nature des composés, auxquels la sensibilité des capteurs est mieux adaptée (solvants organiques, de nature combustible).

Les variations de température et d'humidité influencent le signal des capteurs, mais ces facteurs font partie des caractéristiques des échantillons. L'objectif de la présente étude est précisément de démontrer qu'une reconnaissance de l'origine de l'odeur est possible en dépit de conditions ambiantes variables d'un prélèvement à l'autre. Atteindre cet objectif avec un instrument commercial n'est pas facile : les échantillons sont en général ramenés à des conditions fixes de température et d'humidité, au risque de dénaturer l'odeur prélevée.

L'étude menée par la FUL tente de démontrer que, moyennant un protocole expérimental approprié et un choix adéquat de variables et de méthodes de traitements de données, ces facteurs extérieurs n'influencent que très peu l'identification des odeurs.

6.2. SELECTION DE LA VARIABLE D'ENTREE

Comme rappelé au point 4.5.2., le signal brut enregistré aux bornes des capteurs TGS est une variation de résistance.

Appelons R la valeur de résistance observée après stabilisation du signal en phase d'activation du capteur par le gaz odorant et R_0 la résistance correspondant à l'air. Nous observons toujours une valeur R inférieure à R_0 et une **diminution** de résistance lorsque la concentration du gaz étudié augmente : un signal brut **faible** est donc caractéristique d'une **bonne** réaction du capteur.

Au total, 9 manières de conditionner le signal ont été testées comme variables d'entrée d'une analyse discriminante (voir fig. 6.1).

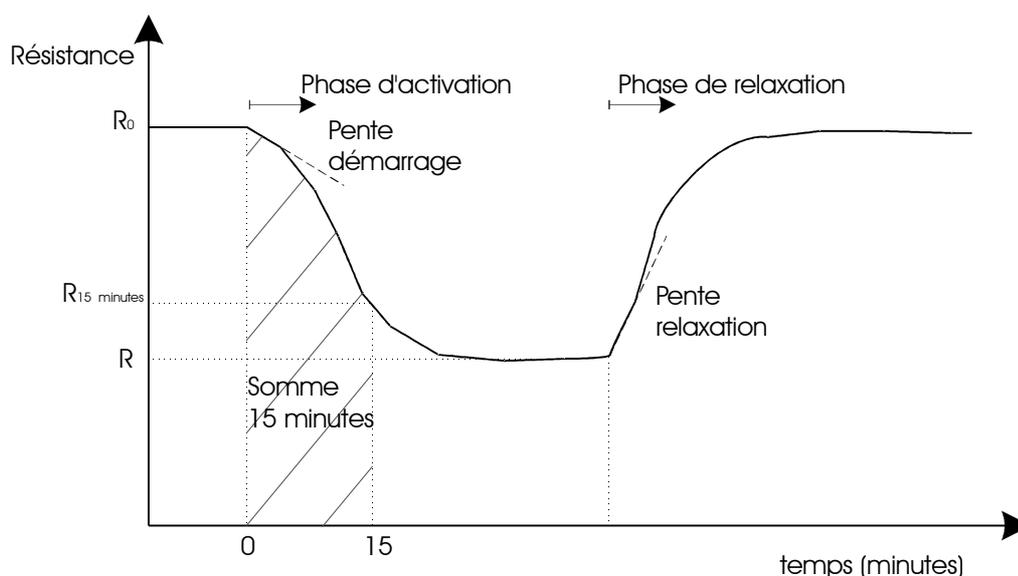


Fig. 6.1. Différentes manières de conditionner la variable d'entrée.

- R , le signal brut après stabilisation,

- R normalisée = $\frac{R}{\sqrt{\sum_i R_i^2}}$, la somme étant réalisée sur l'ensemble des capteurs du réseau :

il s'agit donc d'une normalisation par rapport à cet ensemble, ce qui revient à considérer des signaux relatifs pour chaque capteur. En supposant que tous les capteurs dérivent plus ou moins de la même manière au cours du temps, cette transformation devrait atténuer l'effet de dérive;

$$-\frac{R}{R_0}$$

$$-\frac{R_0 - R}{R_0}$$

- $\frac{R_0 - R}{R_0}$ normalisé = $\frac{(R_0 - R)/R_0}{\sqrt{\sum_i ((R_{oi} - R_i)/R_0)^2}}$: l'explication est identique à celle de R

normalisé. Cette expression est celle qui est le plus souvent conseillée dans la littérature. Elle permet de travailler avec une variable

- augmentant avec la concentration gazeuse,
- relative à la ligne de base, qui constitue "l'étalon",
- normalisée par rapport à l'ensemble des capteurs.

- $R_{15 \text{ minutes}}$, le signal brut après 15 minutes de passage sur les capteurs, qu'on ait ou non atteint la stabilisation. Cette variable devrait mieux convenir lorsque le signal sature, suite au passage d'un gaz très concentré : la valeur est prise avant cette saturation.

- Somme 15 minutes : il s'agit d'une approximation de l'intégrale de la courbe, durant les 15 premières minutes de passage sur les capteurs. Cette variable tient davantage compte de la forme de la courbe d'évolution du capteur en phase d'activation, qui est tout à fait ignorée par les autres variables considérées.

- Pente démarrage, la pente d'une droite de régression sur les 3 premiers points de la phase d'activation. Si cette transformation s'avérait efficace pour une discrimination des

odeurs, il ne serait plus nécessaire d'attendre la stabilisation des signaux, ce qui permettrait d'accélérer la mesure.

- Pente relaxation, la pente d'une droite de régression sur les 3 premiers points de la phase de relaxation : certains auteurs affirment en effet que la forme de la courbe de retour à la ligne de base est plus caractéristique du mélange gazeux que celle de la courbe en phase d'activation.

Le tableau 6.1 montre les 9 variables considérées, classées par ordre d'efficacité de la discrimination des 5 sources odorantes. Le critère considéré est le λ de Wilks, une expression statistique calculée comme le rapport du déterminant de la matrice de variance/covariance intra groupes au déterminant de la matrice de covariance totale : sa valeur peut varier de 0 (discrimination parfaite) à 1 (aucune discrimination).

Variable	Wilks' lambda	% bien classés				
		épuration	fondoir	carrosserie	imprimerie	compost
R normalisé	0,0008499	84.6154 (epur4a -> fondoir, epur4b -> fondoir)	100	100	100	100
R	0,0011129	84.6154 (epur4a -> fondoir, epur4b -> fondoir)	90.9091 (fondoier4a -> compost)	100	100	91.6667 (compost1b -> fondoier)
R/R0	0,0012534	84.6154 (epur1b -> compost, epur4b -> compost)	90.9091 (fondoier1b -> compost)	91.6667 (caros4c -> imprim)	100	100
(R0-R)/R0	0,0012534	84.6154 (epur1b -> compost, epur4b -> compost)	90.9091 (fondoier1b -> compost)	91.6667 (caros4c -> imprim)	100	100
Somme 15 minutes	0,0019402	84.6153 (epur4a -> fondoir, epur4b -> fondoir)	90.9090 (fondoier2 -> compost)	91.6667 (caros4c -> imprim)	100,0000	100,0000
(R0-R/R0) normalisé	0,0049279	76.9231 (epur1b -> compost, epur4a -> fondoir, epur4b -> fondoir)	100	91.6667 (caros4c -> imprim)	100	100
R 15_minutes	0,0051026	76.9231 (epur1b -> fondoir, epur4a -> fondoir, epur4b -> fondoir)	90.9091 (fondoier2 -> compost)	91.6667 (caros4c -> imprim)	100	75 (compost1a -> fondoier, compost1b -> fondoier, compost3a -> epur)
Pente Relaxation	0,0197932	100	63.6364 (fondoier1a -> epur, fondoier2 -> epur, fondoier3a -> epur, fondoier3b -> epur)	91.6667 (caros4b -> fondoir)	71.4286 (imprim3a -> caros, imprim3c -> caros, imprim3d -> caros, imprim3b -> epur)	88.8889 (compost2a -> epur)
Pente démarrage	0,022812	92.3077 (epur5c -> fondoir)	72.7273 (fondoier1a -> epur, fondoier1b -> epur, fondoier3a -> epur)	91.6667 (caros4c -> imprim)	100	83.3333 (compost3a -> epur, compost3b -> epur)

Tab. 6.1. Classement des 9 variables considérées, classées par ordre d'efficacité de discrimination des 5 sources odorantes.

Le tableau montre également le pourcentage des cas mal classés, en spécifiant leur identification et les groupes auxquels ils ont été erronément affectés.

Comme on peut le constater, c'est la valeur brute de la résistance, si possible normalisée, qui est la meilleure variable de discrimination : la référence à la résistance R_0 de la ligne de base n'améliore pas la qualité de la variable, bien au contraire.

L'explication pourrait être la suivante : appelons y la valeur du "signal" provenant du capteur (dans notre cas $y = -$ la variation de résistance). Le signal y vaudra 0 pour un gaz "de référence" pour lequel la résistance est maximale : généralement, ce gaz est de l'air sec et pur, maintenu dans des conditions stables de température, pression, ...

La réponse y du capteur en fonction de la concentration des composés gazeux auxquels il est sensible (y compris la vapeur d'eau) est exponentielle (figure 6.2).

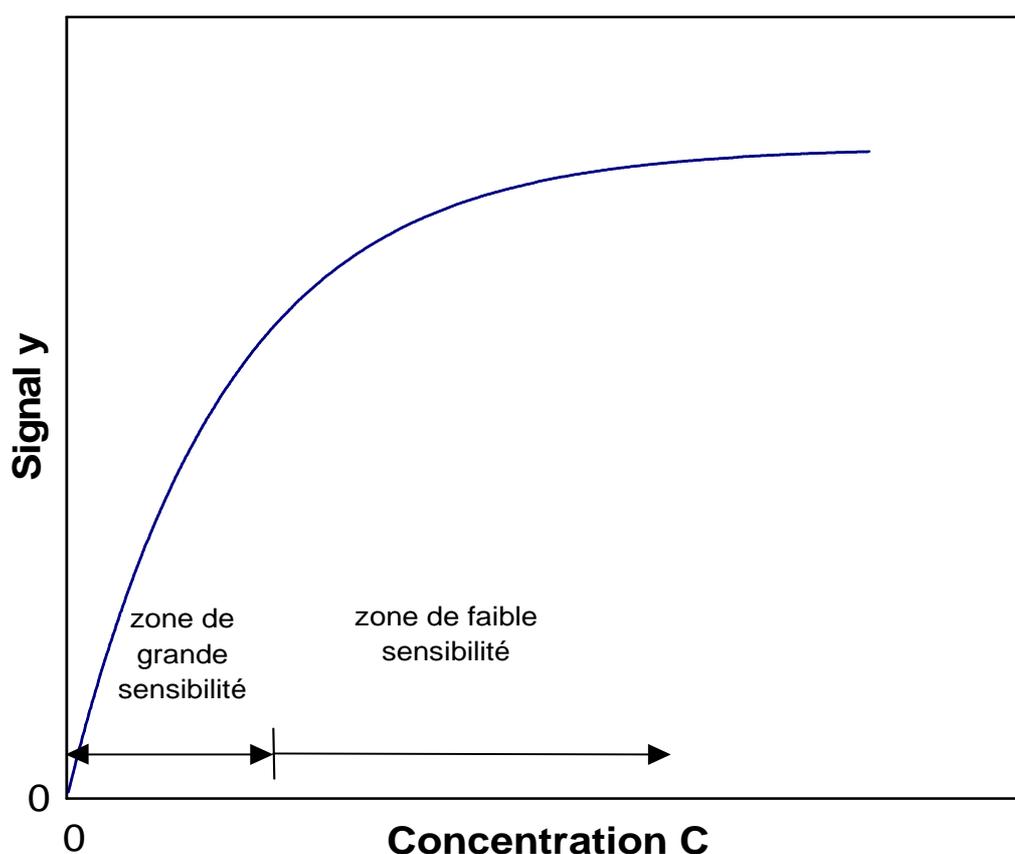


Fig. 6.2. Allure exponentielle de la réponse d'un capteur à une augmentation de concentration des gaz auxquels il est sensible.

Dans notre cas, l'air injecté comme gaz de référence n'est pas sec, et certainement pas maintenu dans des conditions stables : c'est précisément une des contraintes des nez électroniques commerciaux que nous avons voulu éviter.

Mais même si l'on ne s'écartait que d'une faible concentration C par rapport à la concentration zéro de référence, comme la sensibilité du capteur dans cette zone de faible

concentration est très élevée, le signal y peut varier très fort. C'est sans doute la raison pour laquelle notre "R_o" n'est pas stable d'une manipulation à l'autre. A l'inverse, pour autant que la concentration du gaz étudié soit suffisante, la réponse du capteur en présence de l'odeur atteint une zone de plus faible sensibilité, ce qui rend le signal brut assez stable d'une manipulation à l'autre.

Cette constatation n'est valable que si la concentration du mélange gazeux est suffisante, ce qui est probablement notre cas, puisque les prélèvements sont réalisés à l'émission. Plus on travaillera loin de la source, plus la concentration sera faible et moins stable sera le signal brut. Si cette hypothèse s'avère exacte, l'usage d'un nez électronique à l'immission nécessitera probablement un étalonnage préalable avec un mélange gazeux de composition connue et proche de celle du mélange odorant étudié.

Moyennant ces précautions, il semble donc que la résistance brute, après stabilisation et normalisée par rapport à l'ensemble des capteurs (pour tenir compte de la dérive des capteurs) peut suffire pour assurer une bonne discrimination. Cela éviterait l'usage d'air sec de référence, qui constitue un handicap de taille des nez électroniques commerciaux dans les applications de terrain. Il s'agit là d'une conclusion fondamentale de la présente étude. Cela ne signifie pas pour autant que l'on puisse nécessairement se soustraire au "nettoyage" périodique des capteurs à l'air, de manière à remplir à nouveau d'oxygène les sites vacants du SnO₂. Cependant, le signal correspondant à cette ligne de base ne doit plus être considéré comme une référence.

Nous reviendrons à ces considérations lorsque nous tenterons d'utiliser le principe du détecteur d'odeurs en continu sur le terrain.

Terminons ces réflexions sur le choix d'une variable adéquate par deux remarques :

- un ensemble hybride de variables peut s'avérer encore meilleur dans un objectif de discrimination. Ainsi, la pente de la phase de relaxation semble mieux adaptée à la reconnaissance des odeurs d'épuration. Vérification faite, le couplage, pour certains capteurs, de "Pente relaxation", avec R normalisée" permet une reconnaissance parfaite,
- la moins bonne des variables (ici Pente démarrage) permet néanmoins une discrimination acceptable : 7 cas sur 64 seulement ne sont pas bien classés. Cela signifie que cette dernière variable, plus rapide à déterminer, pourrait déjà servir à une identification grossière de l'odeur (les erreurs en effet ne sont en général pas graves : mélange "épur" et "fondoir" ou "compost" et "épur" ou "caros" et "imprim", mais jamais une odeur de fermentation confondue avec une odeur de solvant).

En dépit de ces remarques, nous avons poursuivi l'étude en ne conservant que la meilleure variable : R normalisée.

Dans la plupart des développements qui suivent, nous avons cependant opté pour le complément à 1 de cette variable, de façon à simplifier l'interprétation : en effet, dans ce cas, le signal évolue dans le même sens que la concentration gazeuse.

6.3. TRAITEMENTS DE DONNEES

6.3.1. Introduction

Dans les analyses mathématiques et statistiques qui suivent, la totalité des 64 passages sur les capteurs (le "blanc" non compris) a été considérée, même lorsque ceux-ci étaient douteux.

Relevons notamment les mesures douteuses suivantes :

- epur 2b, epur 3b et epur 5e : signaux non stabilisés car fin des sacs
- epur 4b : système de désodorisation en fonctionnement à la station
- à partir de compos 3b (4/5/98) : problème sur plusieurs cartes d'alimentation électronique, remplacement de celles-ci.

A nouveau, ce choix est délibéré : nous voulons tester la capacité du système à classifier des odeurs, même dans des conditions difficiles, proches de celles du terrain.

Nous avons tout d'abord analysé les données par des traitements non supervisés, c'est-à-dire sans apprentissage préalable des groupes auxquels appartiennent les odeurs. Cette première étape vise essentiellement à fournir des tendances générales, notamment en ce qui concerne la liaison des odeurs observées avec les types de capteurs : quel est le capteur qui réagit davantage à telle odeur particulière ? Ensuite, nous avons utilisé des techniques supervisées, avec apprentissage préalable, de manière à extraire un modèle de discrimination, apte à reconnaître des odeurs d'origine non précisée parmi le groupe des 5 sources considérées. Ces modèles ont été validés sur des données qui n'avaient pas servi à la calibration, puis introduits dans le logiciel d'acquisition des données du détecteur de laboratoire, de manière à reconnaître une odeur en temps réel.

6.3.2. Signature visuelle

Une première ébauche de signature des odeurs est l'examen visuel des diagrammes en étoile reprenant les signaux de chaque capteur pour tous les échantillons analysés. Sur ces diagrammes (fig. 6.3), le signal d'un capteur (ici : $1-R_{\text{normalisée}}$) est porté sur un des rayons d'un cercle, en partant de TGS800 sur le rayon vertical supérieur et en progressant dans le sens des aiguilles d'une montre vers le TGS842.

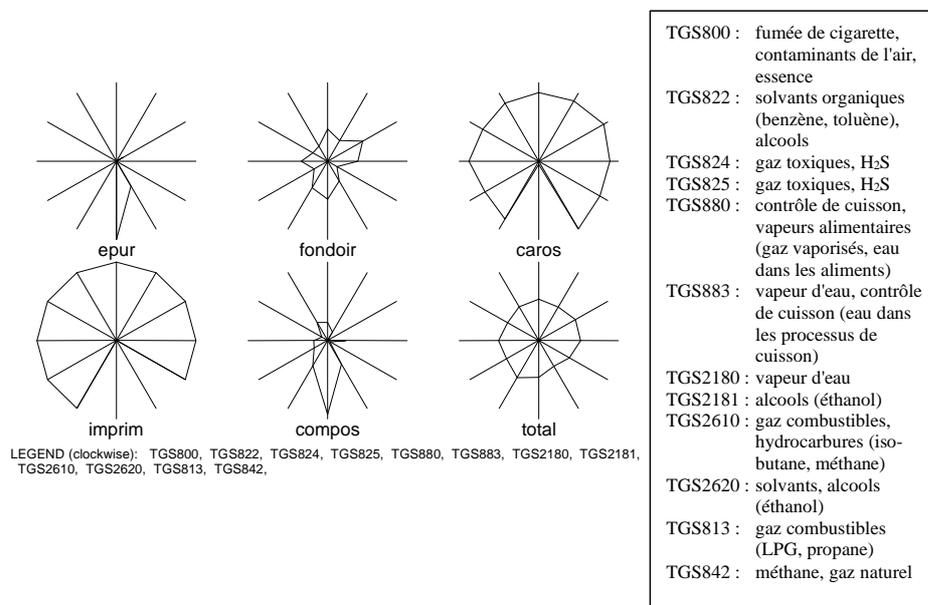


Fig. 6.3. Diagrammes en étoile des signaux moyens obtenus pour chacune des 5 odeurs et pour l'ensemble des odeurs analysées.

Pour la clarté de l'interprétation, nous n'avons montré sur la figure que les valeurs moyennes, par type d'odeur, ainsi que les valeurs moyennes du "total", c'est-à-dire, toutes les odeurs confondues. Nous avons également repris en légende les différentes applications préconisées par le constructeur pour chacun des capteurs.

L'image représentant toutes les odeurs confondues n'est pas caractéristique : tous les capteurs, en moyenne, sont susceptibles de réagir.

Par contre, lorsqu'on examine chaque odeur séparément, il émerge une signature spécifique tout à fait explicable : les odeurs de station d'épuration et de compost, influencent les capteurs sensibles à la vapeur d'eau, à l'inverse de celles de carrosserie et d'imprimerie, influençant davantage les capteurs sensibles aux solvants. L'odeur de fondoir est plus difficilement identifiable : à la fois H₂S et vapeur d'eau.

L'odeur de compost se distingue de celle de l'épuration par une réaction un peu plus marquée des capteurs TGS800, TGS2181, TGS842. Enfin, la plus forte concentration gazeuse dans l'imprimerie et la carrosserie fait réagir un plus grand nombre de capteurs que dans les autres sites. Cette interprétation doit être considérée avec prudence. Rappelons que les capteurs employés ne sont pas spécifiques : le capteur TGS2180, par exemple, réagit à la vapeur d'eau, mais aussi à d'autres composés.

Il serait notamment dangereux de conclure que la vapeur d'eau, qui est un gaz non odorant, est le seul facteur qui permette de reconnaître l'odeur de compost ou de station d'épuration, simplement parce que les sites sont extérieurs : les relevés montrent en effet que l'humidité relative sur ces deux sites n'est pas significativement plus élevée que sur les autres endroits de prélèvement.

Il est vrai que le compostage et l'épuration de l'eau dégagent de la vapeur d'eau et il est donc logique de la détecter, mais celle-ci caractérise l'odeur perçue, même si la vapeur d'eau en elle-même n'est pas odorante.

La conclusion encourageante de cette première "analyse" est que le réseau de 12 capteurs utilisés constitue un bon choix, qui permet d'identifier des signatures bien marquées.

6.3.3. Analyses non supervisées

6.3.3.1. Analyse des clusters

Les figures 6.4 et 6.5 montrent les diagrammes arborescents (dendrogrammes) résultant de l'analyse des "clusters", respectivement sur les observations et sur les variables (capteurs).

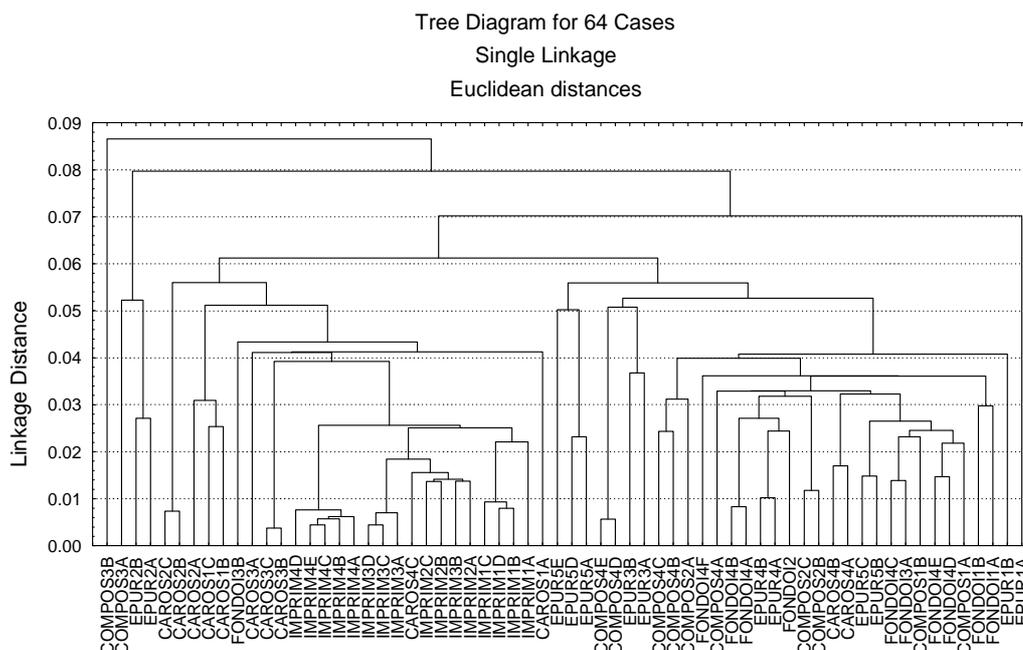


Fig. 6.4. Dendrogramme des observations résultant d'une analyse des clusters.

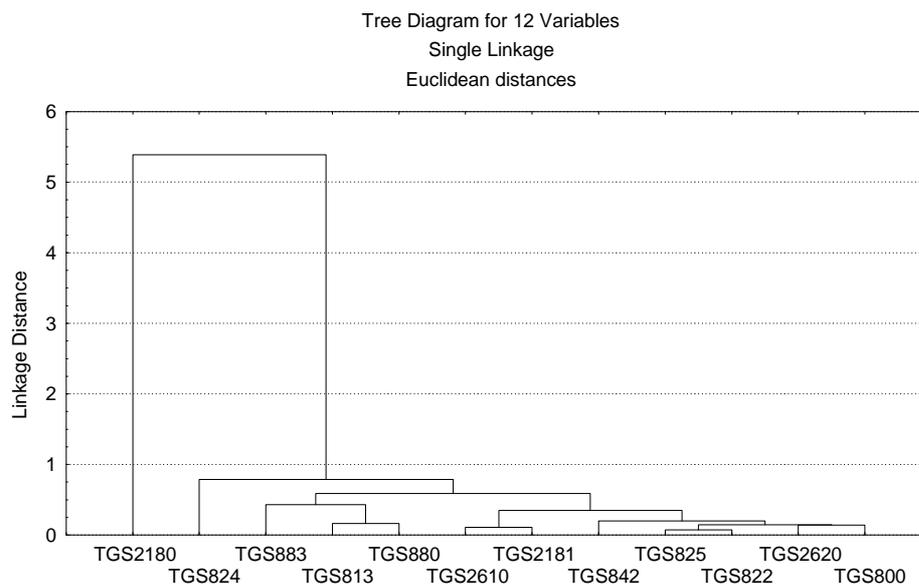


Fig. 6.5. Dendrogramme des variables résultant d'une analyse des clusters.

Comme on peut le constater, il ne se forme pas réellement de groupes correspondant aux 5 types d'odeurs, excepté pour les observations sur les imprimeries, qui, effectivement se distinguent des 4 autres (y compris la 4^e campagne, qui a été réalisée dans un atelier différent).

Ceci n'est pas une surprise : les analyses non supervisées, utilisées dans un objectif de classification, ne sont en général efficaces qu'avec un nombre limité de variables (ici les

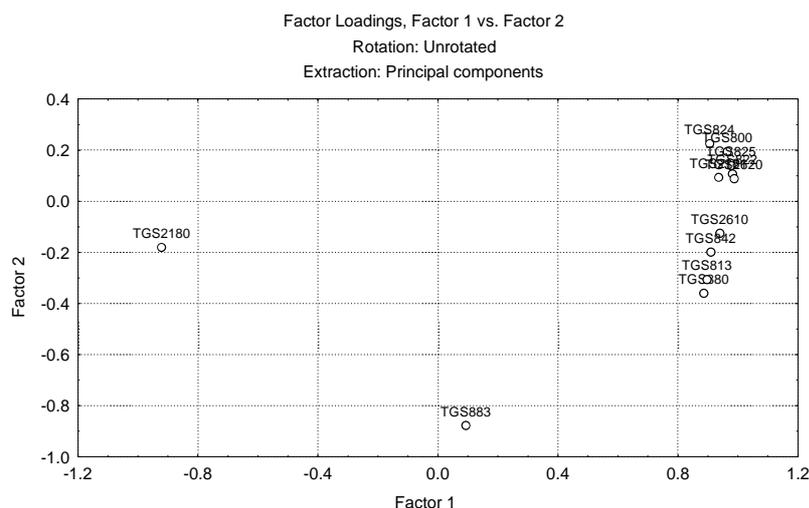


Fig. 6.7. Représentation des variables dans le plan des 2 premières composantes principales (90.8 % de la variance).

Pour aller plus avant dans l'identification du rôle des capteurs dans la discrimination, nous avons éliminé de l'analyse factorielle les capteurs TGS2180 et TGS883, dont le rôle semblait bien établi.

Les figures 6.8 et 6.9 représentent, dans le plan des 2 premières composantes principales (96 % de la variance), respectivement les observations et les variables. Nous y remarquons cette forme en "fer à cheval", bien connue en analyse factorielle, qui permet d'identifier une tendance dans les observations approximativement, dans l'ordre : épuration, compost, fonderie, carrosserie, imprimerie. La mise en relation des observations et des capteurs constitue une information intéressante pour mettre en évidence le rôle des capteurs : des capteurs sensibles à H_2S vers les capteurs sensibles aux solvants. Nous y reviendrons par la suite.

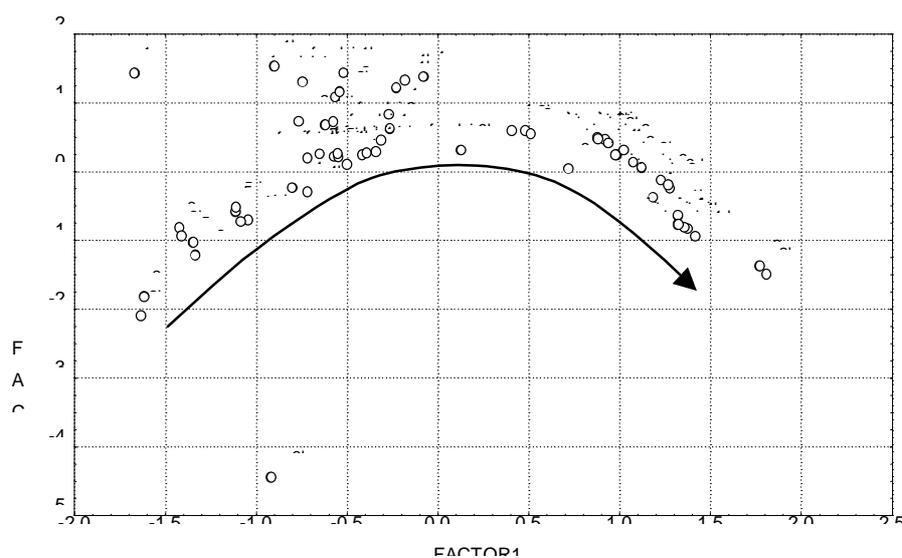


Fig. 6.8. Représentation des observations dans le plan des 2 premières composantes principales (96 % de la variance), sans les capteurs TGS2180 et TGS883.

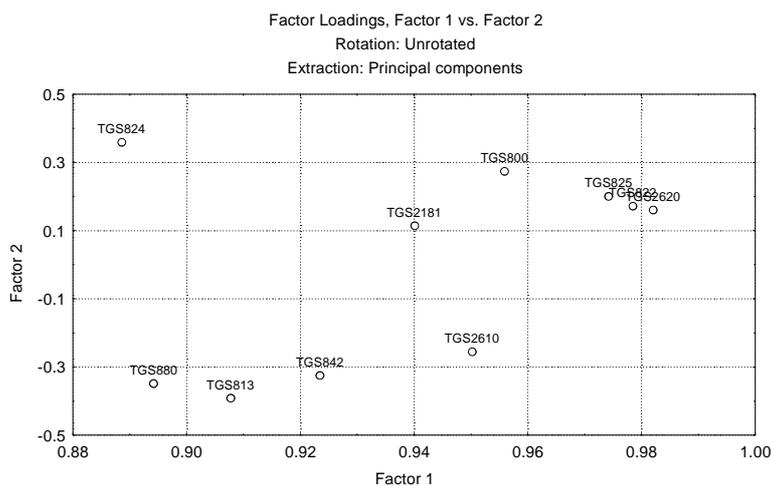


Fig. 6.9. Représentation des variables dans le plan des 2 premières composantes principales (96 % de la variance), sans les capteurs TGS2180 et TGS883.

6.3.4. Analyses supervisées

6.3.4.1. Analyse discriminante

L'analyse discriminante, appliquée aux 64 observations, fournit d'excellents résultats : seuls les cas epur 4a et epur 4b sont mal classés (dans le groupe fondoir). Cela peut d'ailleurs être expliqué par le fait que le système de désodorisation était en fonctionnement à la station d'épuration le jour du 4^e prélèvement.

Les fonctions discriminantes sont au nombre de 4, mais déjà les 2 premières permettent de représenter 88 % de la variabilité totale.

La figure 6.10 montre les points d'observation dans le plan de ces 2 premières fonctions qui séparent clairement les 5 groupes d'odeurs.

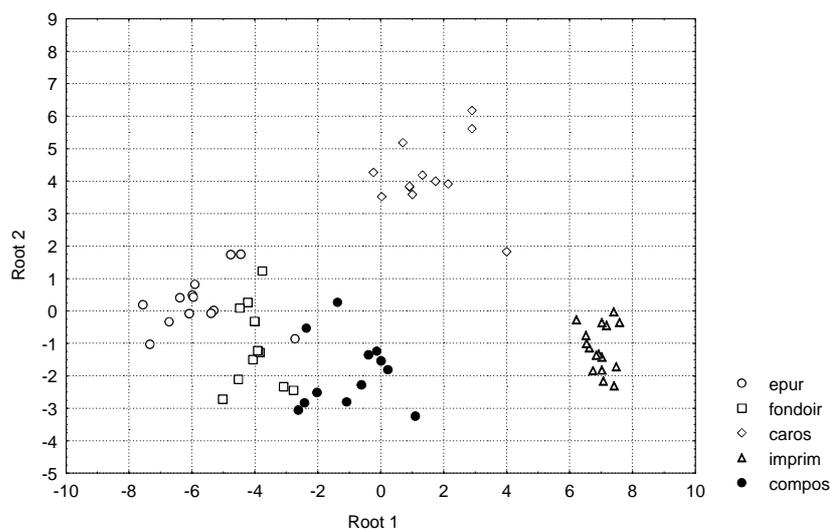


Fig. 6.10. Représentation des observations dans le plan des 2 premières fonctions discriminantes calculées sur base des 64 mesures.

Le tableau 6.2 fournit les pondérations des signaux de chaque capteur pour ces deux fonctions discriminantes.

	Root 1	Root 2
TGS800	5.5527215	-0.11510663
TGS822	3.69700503	0.09801575
TGS824	-3.89292169	5.1812644
TGS825	-4.91589689	2.75281763
TGS880	-2.15376568	3.48003793
TGS883	-0.40605435	0.95251769
TGS2180	2.44899082	4.39282036
TGS2181	0.23643045	-2.51293182
TGS2610	1.694857	-4.24260807
TGS2620	2.02673483	-1.10901999
TGS813	2.74483752	-5.68527985
TGS842	-2.59451771	7.22076607

Tab. 6.2. Pondération des signaux de chaque capteur pour les 2 premières fonctions discriminantes.

L'analyse de la première colonne de ce tableau et de la figure 6.10 permet de confirmer le rôle des capteurs sensibles aux solvants (TGS822, TGS2620, TGS800) pour identifier les odeurs d'imprimerie et de carrosserie (partie droite du graphique) et celui des capteurs sensibles à H₂S (TGS825, TGS824) pour identifier les odeurs de station d'épuration, de fondoir et de compost (partie gauche du graphique).

La séparation entre imprimerie et carrosserie peut être expliquée par l'examen de la seconde colonne du tableau : le TGS842 et le TGS2180 favorisent la carrosserie (partie haute du graphique) et les TGS2610, TGS813 favorisant l'imprimerie (partie basse du graphique).

Le tableau 6.3 fournit également les coefficients des fonctions de classification pour les résistances brutes (non normalisées, non complémentées). Les 5 combinaisons linéaires des signaux provenant des capteurs fournissent 5 nombres dont le plus grand indique la classe d'appartenance la plus probable.

	Classification Functions				
	epur	fondoir	caros	imprim	compos
TGS800	12.8768682	7.78752518	4.93856764	2.82293749	3.81760406
TGS822	13.7999458	13.8841839	5.80387878	2.69113183	10.6704168
TGS824	-2.04981017	-1.56433296	-0.6844312	1.1911478	-0.35369498
TGS825	-13.0403318	-9.66017914	-5.88518238	2.90946817	-4.02071476
TGS880	4.76327944	5.86979628	2.0361259	10.1080074	6.36643124
TGS883	3.07513976	3.17541718	2.89678693	5.49350929	3.50193906
TGS2180	0.49616739	0.54544252	0.75247031	0.2618314	0.40269858
TGS2181	-6.45512009	-10.8117733	-1.90523505	-13.8515406	-11.9081507
TGS2610	-11.6604061	1.05586123	21.2607098	-23.81534	-3.74928331
TGS2620	-10.2270718	-8.00423241	-5.78151941	-13.4100056	-8.90816975
TGS813	-8.05361176	-10.2462397	-5.02511024	-16.0861664	-10.7640095
TGS842	17.8835354	13.8430262	-0.54518378	29.3041058	16.1655731
Constant	-171.132355	-151.249481	-98.9935455	-161.531509	-132.149994

Tab. 6.3. Coefficients des fonctions de classification pour les résistances brutes.

6.3.4.2. Réseau de neurones

La technique supervisée des réseaux neuronaux avec l'algorithme de "backpropagation" a également été testée avec succès. Seule l'observation caros 4c a été mal classée dans le groupe "imprimerie".

Le réseau employé est similaire à celui illustré sur la figure 4.9, mais il est constitué d'une couche cachée de 12 neurones de type "logsigmoïde" et d'une couche de sortie de 5 neurones (un par type de source), également de type "logsigmoïde". Remarquons toutefois que pour atteindre un tel résultat en un temps de calcul limité, il est essentiel de normaliser tous les signaux en enlevant la moyenne et en divisant par l'écart-type de tous les capteurs, pour chacune des observations. Le réseau de neurones est en effet très sensible aux différences d'échelles des valeurs d'entrée.

6.3.4.3. Validation

Les résultats de classification d'une analyse supervisée sont toujours meilleurs sur les observations qui ont servi à la calibration du modèle que sur de nouveaux cas. Afin de vérifier la qualité des fonctions de classification de l'analyse discriminante ou celle du réseau de neurones, nous avons pratiqué les analyses sur une partie seulement des observations et avons vérifié que les classes correctes étaient bien prédites pour l'autre partie.

Comme échantillon de validation, nous avons tout d'abord extrait la dernière campagne de mesure pour chacune des sources.

Sur les 26 observations de cet échantillon, 8 sont mal classées : caros 4c, fondoir 4a à 4f et epur 5c.

Des résultats similaires sont obtenus avec le réseau de neurones. Ces mauvais résultats sont dus à la nature particulière des dernières campagnes : elles ont été effectuées par une équipe différente de celle qui avait réalisé les premières. Ceci a probablement introduit un biais systématique dans l'analyse, qui nuit à la classification.

Ceci confirme la nécessité de pratiquer l'apprentissage des odeurs sur le plus grand nombre possible de cas, dans des conditions variables.

Une odeur est cependant toujours parfaitement reconnue : celle de l'imprimerie. En effet, il est tout à fait remarquable que les mesures de la 4^e campagne ont toutes été reconnues comme provenant d'une imprimerie, alors que l'apprentissage avait été réalisé sur des odeurs générées par un autre atelier. A terme, il conviendrait de vérifier ce type de conclusion pour les 4 autres sources : les odeurs de compostage de déchets ménagers, de décanteur de boues d'une station d'épuration, d'atelier de peinture d'une carrosserie ou de fondoir de graisses animales sont-elles caractéristiques et indépendantes du site ?

Dans un second temps, nous avons extrait 10 observations de l'échantillon initial des 64, pour valider le modèle calibré sur les 54 autres.

Deux observations par source ont été sélectionnées au hasard, en ayant soin toutefois de les extraire parmi toutes les campagnes disponibles. Il s'agit de :

imprim 1a, imprim 4c, fondoir 3b, fondoir 4f, epur 2a, epur 5c, compos 2b, compos 4e, caros 3b, caros 1a.

Les fonctions de classification de l'analyse discriminante calibrées sur base des 54 autres observations parviennent à identifier correctement toutes ces 10 odeurs.

Le même résultat est obtenu avec le réseau de neurones.

Ce dernier a également fait l'objet d'un autre type de validation : une procédure de calibration sur 63 observations suivie d'une validation sur la 64^e, en permutant cette dernière 63 fois, de façon à parcourir tout l'échantillon initial. Aucune erreur de classification n'a été enregistrée au cours de cette procédure.

Ces résultats sont très encourageants, dans la mesure où les résultats validés n'appartiennent pas nécessairement à la même série de prélèvements que ceux qui ont servi à la calibration et donc, que les conditions ambiantes, voire les opérations de prélèvement elles-mêmes ont pu varier entre les 2 séries de résultats.

6.3.4.4. Discrimination air/odeur

L'objectif des analyses mathématiques n'est pas uniquement de pouvoir classer une odeur inconnue parmi un ensemble de 5 possibilités. Si on envisage l'extrapolation de la technique à un suivi d'odeur sur le terrain, il conviendrait d'abord de détecter une odeur, quelle qu'elle soit, par rapport à un mélange inodorant. Nous avons donc introduit dans les procédures d'identification les 64 signaux correspondant aux "lignes de base" des 64 passages sur les capteurs (résistance R_o normalisée), mais utilisés comme signaux d'entrée proprement dits et non comme signaux de référence.

Nous avons imposé comme cible au système de discrimination de reconnaître ces signaux comme "air" et de reconnaître tout autre signal comme "odeur". Sur les 128 signaux au total, un seul est mal classé par l'analyse discriminante : il s'agit de epur 3b, identifié comme "air". Mais précisément, l'échantillon correspondant à epur 3b a été prélevé alors que le système de désodorisation venait de fonctionner à la station d'épuration : ceci semble prouver qu'une identification basée sur un tel détecteur d'odeur pourrait effectivement servir à contrôler le bon fonctionnement d'un système de désodorisation. Le tableau 6.4 fournit les coefficients des fonctions de classification pour les résistances brutes (non normalisées, non complémentées). Ces 2 combinaisons linéaires des signaux provenant des capteurs fournissent 2 nombres dont le plus grand indique l'origine probable du mélange gazeux testé : air ou odeur. Un instrument "en ligne" pourrait utiliser ces fonctions de classification pour détecter une odeur, par rapport à l'air pur, puis, dans une seconde étape, appliquer les fonctions définies par le tableau 6.3 pour identifier la source de cette odeur parmi les 5 connues.

	odeur	air
TGS800	0.19260268	0.42796952
TGS822	0.43115482	-2.34548354
TGS824	0.14103787	0.35850689
TGS825	-1.66144717	0.34175745
TGS880	-1.99715662	-4.06184006
TGS883	1.79740942	2.94502163
TGS2180	0.90414137	1.11533546
TGS2181	-0.43728009	4.85478783
TGS2610	29.9847469	57.1211205
TGS2620	-0.79542571	-2.44215226
TGS813	1.60647285	2.88037372
TGS842	-11.2096558	-22.3274021
Constant	-98.8171997	-133.706528

Tab. 6.4. Coefficients des fonctions de classification fournies par l'analyse discriminante pour identifier les classes "air" ou "odeur" (coefficients valables pour la résistance brute des senseurs).

Le réseau de neurones appliqué aux mêmes 128 signaux parvient à les restituer à leur classe d'origine sans aucune erreur. Une remarque générale à propos de ces techniques neuronales est qu'en complexifiant suffisamment le réseau ou en imposant des conditions de convergence plus sévères, on parvient pratiquement toujours à atteindre la classification voulue. Dans le cas présent, en augmentant le nombre de cycles d'apprentissage par un critère de convergence plus sévère, on parvient à identifier parfaitement toutes les mesures, les deux dernières à être correctement classées sont à présent epur 2a et epur 2b.

6.3.4.5. Logiciel d'acquisition de données en temps réel

Le logiciel de contrôle et d'acquisition de données en temps réel couplé au détecteur de laboratoire (mentionné au point 4.4.2.) est écrit en langage C, en utilisant les fonctionnalités de LABWINDOWS. Il permet, dans un premier temps, d'introduire les spécifications correspondant à chacun des capteurs de mesure et à la séquence d'acquisition de données, pour ensuite contrôler la mesure proprement dite.

Suite à l'obtention des résultats décrits ci-dessus, ce logiciel a été amélioré dans le but de le rendre plus convivial, en développant surtout l'interface utilisateur.

Notamment, puisque le signal exploitable est la valeur de la résistance du capteur après stabilisation, nous y avons inclus un algorithme de test de la stabilité de chacun des signaux provenant des 12 capteurs TGS. La première étape de ce test est le filtrage du signal par un filtre passe-bas du type :

$$s(t) = a e(t) + b s(t - \Delta t) \quad (6.1)$$

où t est le temps

Δt est le pas de temps d'échantillonnage (typiquement dans notre cas, 30 secondes)

$e(t)$ est le signal brut mesuré (la résistance du senseur dans notre cas)

$s(t)$ est le signal filtré

$s(t - \Delta t)$ est le signal filtré au pas de temps précédent

a et b sont des constantes, avec $a + b = 1$.

Le principe de ce filtre très simple est le suivant :

- si $a = 1$ et $b = 0$, $s(t) = e(t)$, il n'y a aucun filtrage,
- si $a = 0$ et $b = 1$, $s(t) = s(t - \Delta t)$, le signal filtré reste constant, c'est le filtrage maximum,
- si $0 < a < 1$ et $0 < b < 1$, avec $a + b = 1$, le filtrage sera d'autant plus marqué que b est grand par rapport à a .

La théorie des filtres nous apprend que les coefficients a et b peuvent être calculés selon les relations :

$$a = \frac{\frac{1}{\tau}}{\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\Delta t}} \quad (6.2)$$

et

$$b = \frac{\frac{1}{\Delta t}}{\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\Delta t}} \quad (6.3)$$

où τ est la constante de temps souhaitée du filtre, inverse de la fréquence de coupure ω_0 .

On vérifie bien que $a + b = 1$.

Pour le détecteur du laboratoire, compte tenu du débit de gaz imposé et du volume important de l'enceinte contenant les capteurs (6 litres environ), nous avons calculé que τ devait être de l'ordre de 120 secondes pour assurer un filtrage efficace du signal, soit une fréquence de coupure $\omega_0 = 8 \times 10^{-3}$ Hertz. Cela signifie que toute variation du signal d'entrée supérieure à une oscillation par deux minutes sera atténuée dans le signal de sortie.

Dans une seconde étape, on compare le signal brut $e(t)$ avec ce signal filtré.

Si

$$\text{abs} \left[\frac{s(t) - e(t)}{e(t)} \right] < \varepsilon \quad (6.4)$$

où abs est la fonction valeur absolue

ε est un critère de stabilité imposé, par exemple $\varepsilon = 0.01$

c'est-à-dire si l'écart relatif entre le signal brut et le signal filtré tombe sous une valeur de seuil, on considère que le signal est stable (à la limite en effet, si $e(t) = s(t)$, cela signifie que le signal brut ne varie pas plus que le signal filtré).

Dans ce cas, un affichage de couleur jaune sur l'écran avertit l'utilisateur que le signal du capteur correspondant peut être considéré comme stabilisé. Lorsqu'au moins 10 capteurs sur les 12 ont atteint cet équilibre, l'opérateur peut arrêter le pompage du mélange gazeux provenant du sac Tedlar.

Une autre amélioration apportée au logiciel d'acquisition de données est l'exploitation en temps réel des fonctions de classification apprises sur base des différentes campagnes de mesure sur les 5 sources d'odeur.

Les deux fonctions dont les coefficients sont repris au tableau 6.4 sont d'abord exploitées pour identifier une odeur par rapport à de l'air inodorant. Si une odeur est détectée, les 5 fonctions de classification décrites dans le tableau 6.3 permettent alors de préciser quelle est la source la plus probable.

Une démarche similaire permet également d'exploiter les résultats de calibration du réseau de neurones.

Pour chaque senseur, le signal est tout d'abord normalisé en enlevant la moyenne et en divisant par l'écart-type (moyenne et écart-type calculés sur base de l'échantillon des 64 mesures initiales). Les valeurs d'entrée x_j des neurones sont alors calculées en pondérant chaque signal par le coefficient de pondération w_i correspondant (voir figure 4.8) fourni par la phase d'apprentissage.

La fonction logsigmoïde f_j du neurone considéré est alors calculée par la relation

$$f_j = \frac{1}{1 + \exp[-(x_j + b_j)]} \quad (6.5)$$

où les b_j sont, pour chaque neurone, la valeur de seuil calculée à l'issue de la phase d'apprentissage.

Le neurone de sortie qui fournit le f_j le plus proche de 1 permet alors d'identifier une odeur parmi l'ensemble des possibilités. Dans le cas présent, nous avons calibré le réseau de neurones sur base de 6 possibilités de sources, en incluant l'air parmi les sources potentielles.

A l'inverse des fonctions de classification de l'analyse discriminante que nous avons préféré exploiter en 2 temps (d'abord "air" ou "odeur", puis sélection d'une odeur parmi 5), le réseau de neurones permet donc d'identifier directement l'une des 6 sources, l'air y compris.

L'affichage en ligne de la classe d'odeur ainsi estimée permet de se rendre compte, en temps réel, de l'efficacité de la procédure de reconnaissance du détecteur de laboratoire.

De manière générale, les échantillons ultérieurement passés sur le réseau de capteurs ont été reconnus comme provenant effectivement de la source correcte. Par curiosité, nous avons également noté les estimations de classification du système pour des odeurs provenant de sources non reprises parmi les 5 considérées jusqu'à présent (tableau 6.5).

source	air ou odeur	une parmi cinq
déchets réacteur fort dilué	air	carrosserie
déchets réacteur fort dilué	air	carrosserie
déchets réacteur fort dilué	air	carrosserie
déchets réacteur un peu dilué	air	carrosserie
déchets réacteur un peu dilué	air	carrosserie
déchets réacteur un peu dilué	air	carrosserie
déchets réacteur concentré	air	carrosserie
déchets réacteur concentré	air	carrosserie
déchets réacteur concentré	air	carrosserie
biogaz	air	carrosserie

biogaz	carross	carrosserie
biogaz	air	imprimerie
déchets frais	air	épuration
déchets frais	air	épuration
déchets frais	fondoir	fondoir
déchets frais	air	épuration
déchets frais	air	épuration
machefers	air	carrosserie
machefers	air	épuration
machefers	carross	carrosserie
machefers	carross	carrosserie
lixiviats	air	épuration
lixiviats	air	épuration
lixiviats	air	compost
lixiviats	air	épuration

Tab. 6.5. Estimations de classification du système pour des odeurs de déchets.

Il s'agit exclusivement d'odeurs de déchets. L'odeur "déchets réacteur concentré" est prélevée d'un réacteur de laboratoire (volume cylindrique d'environ 50 litres) dans lequel on a placé des déchets de 5 ans d'âge extraits d'une décharge et que l'on a maintenu durant 2 ans dans des conditions anaérobies.

Ce même mélange gazeux a ensuite été dilué une fois dans le même volume d'air ("déchets réacteur un peu dilué"), puis dilué plusieurs fois jusqu'à atteindre le seuil de détection olfactive ("déchets réacteur fort dilué").

Les autres sources font référence à des prélèvements en sacs Tedlar sur un site de décharge.

On peut constater en colonne 2 ("air ou odeur") que la plupart des mélanges gazeux testés sont identifiés comme de l'air par le système de détection. Les raisons probables sont qu'il s'agit de mélanges plus dilués que ceux qui ont servi à la calibration du modèle ou qu'il s'agit d'odeurs tellement éloignées des 5 précédemment analysées, que le système les considère comme plus proches de l'air que des odeurs connues.

Dans la 3^e colonne (une parmi cinq), nous avons tenté cependant de connaître l'odeur que l'analyse discriminante identifierait si elle devait choisir obligatoirement parmi une des 5 odeurs connues.

L'odeur de carrosserie ainsi détectée très souvent n'est pas vraiment étonnante : comme il s'agit dans la plupart des cas de biogaz, leur contenu en hydrocarbures est probablement assez proche de celui des solvants de peinture.

6.4. SELECTION DES CAPTEURS

Les 12 capteurs TGS présents dans le détecteur de laboratoire n'ont pas initialement fait l'objet d'un choix rigoureux, justifié par les odeurs environnementales à analyser : nous avons simplement utilisé les capteurs disponibles qui semblaient le mieux correspondre à quelques grandes familles de gaz susceptibles d'être détectés. A posteriori, cependant, et dans l'optique de la construction d'un détecteur de terrain, nous pouvons exploiter les résultats des procédures de classification dans le but d'identifier le rôle de chaque capteur dans la reconnaissance des 5 odeurs considérées.

Les analyses non supervisées, "clusters" et PCA, montrent l'importance des capteurs TGS2180 et TGS883, plus sensibles à la vapeur d'eau, dans la discrimination des odeurs de compost et d'épuration (figures 6.5 et 6.7).

Hormis ces deux senseurs, la figure 6.9 et le tableau 6.2 mettent en évidence le rôle des capteurs sensibles aux solvants (TGS822, TGS2620 et TGS800) et ceux davantage sensibles à H₂S (TGS825 et TGS824), ainsi que celui des capteurs TGS842 et TGS813 pour séparer notamment carrosserie et imprimerie.

On le constate donc, pour classer les 5 odeurs considérées, pratiquement la totalité des 12 capteurs du réseau doivent être utilisés.

En outre, selon le critère de sélection envisagé, les capteurs retenus ne seront pas toujours les mêmes.

Ainsi, le tableau 6.6 montre l'importance des 12 capteurs selon quatre critères différents.

La seconde colonne indique l'éloignement par rapport à l'origine des axes dans le plan des 2 premières composantes principales. De manière générale, on peut considérer que les variables les plus éloignées du centre, et figurant en tête dans le tableau 6.6, participent plus au problème global que les variables plus proches de l'origine.

La troisième colonne indique l'éloignement, par rapport à l'origine des axes, cette fois dans le plan des 2 premières fonctions discriminantes (correspondant au tableau 6.2), et indiquant le degré de participation à la discrimination des 5 sources.

La quatrième colonne classe les capteurs selon la perte de qualité de la discrimination lorsque le capteur considéré est supprimé de la liste des variables. La cinquième colonne représente l'importance croissante du coefficient de variation (moyenne/écart type) des capteurs pour l'ensemble des observations : il est une image de la sensibilité des capteurs (les plus sensibles en tête).

ordre	éloignement PCA	éloignement analyse discriminante	perte de qualité de discrimination	coefficient de variation
1	TGS2620	TGS842	TGS800	TGS2180
2	TGS822	TGS824	TGS813	TGS824
3	TGS825	TGS813	TGS842	TGS800
4	TGS800	TGS825	TGS824	TGS825
5	TGS880	TGS800	TGS880	TGS2620
6	TGS2610	TGS2180	TGS825	TGS822
7	TGS813	TGS2610	TGS822	TGS813
8	TGS2181	TGS880	TGS2181	TGS880
9	TGS2180	TGS822	TGS2620	TGS842
10	TGS824	TGS2181	TGS2610	TGS883
11	TGS842	TGS2620	TGS2180	TGS2181
12	TGS883	TGS883	TGS883	TGS2610

Tab. 6.6. Ordre d'importance des 12 capteurs selon 4 critères différents.

On retrouve dans ce tableau au moins 1 capteur toujours situé dans le haut du tableau, le TGS800 (fumée de cigarette, contaminants de l'air, essence), et qui peut être considéré

comme un capteur certainement à retenir et 2 capteurs toujours situés dans le bas du tableau, le TGS2181 (alcools) et surtout le TGS883 (vapeur d'eau dans les processus de cuisson), que l'on pourrait probablement éliminer du réseau.

Pour les autres, le choix est plus difficile à faire, car les capteurs les plus sensibles (mieux classés dans la deuxième et la cinquième colonnes) ne sont pas nécessairement les plus discriminants (mieux classés dans les colonnes 3 et 4), et inversement. Ainsi par exemple, le TGS842 (méthane, gaz naturel) doit être retenu pour ses qualités de discrimination, mais pas vraiment pour la variation de son signal face aux odeurs étudiées.

Enfin, remarquons que les capteurs TGS2180 et TGS803 (vapeur d'eau), bien que marginaux par rapport aux autres, ne sont pas des candidats classés en tête pour leur pouvoir discriminant (colonnes 3 et 4) : ils sont marginaux simplement parce qu'ils réagissent souvent en sens inverse des autres. Ainsi, les 10 autres capteurs présentent une sensibilité croissante dans l'ordre :

épuration → compost → fondoir → carrosserie → imprimerie

alors que les 2 capteurs sensibles à la vapeur d'eau présentent une sensibilité croissante dans l'ordre juste inverse.

6.5. FACTEURS D'INFLUENCE

Trois facteurs, autres que la composition chimique du gaz testé, peuvent influencer la réponse des capteurs : la température de chauffage du senseur, la température et l'humidité du gaz affluent :

- **la température de chauffage du senseur** : elle doit rester extrêmement stable au cours d'une même manipulation et d'une manipulation à l'autre. Cet objectif peut être atteint en régulant la tension de chauffage directement aux bornes du senseur et en évitant un débit de gaz trop important, susceptible de refroidir le capteur par convection.
- **la température du gaz affluent** : elle conditionne la vitesse des réactions d'adsorption en surface du capteur. Son influence reste cependant modérée et il convient simplement de respecter certaines précautions au moment du passage de l'échantillon gazeux sur le réseau de capteurs : éviter par exemple les trop grandes différences de température entre le site de prélèvement et l'endroit de mesure, entre l'air qui sert à "nettoyer" les capteurs et le gaz testé, ...
- **la teneur en eau du gaz affluent** : elle induit, comme les autres gaz, une diminution de la résistance mesurée en sortie du capteur.

La variation peut atteindre 20 à 30 kΩ pour une variation de 20 % en humidité relative (environ 5 ppm de vapeur d'eau dans l'air). Cet effet est évidemment plus marqué pour les capteurs recommandés pour leur sensibilité à la vapeur d'eau (TGS2180 et TGS883), mais il se manifeste également sur les autres capteurs.

Cependant, la teneur en eau ne doit pas toujours être considérée comme facteur d'influence parasite, ce ne serait le cas que lorsque l'un des échantillons d'une même source présente un taux d'humidité très différent de tous les autres, ou sur le terrain, lorsque l'humidité ambiante change brusquement. La teneur en eau fait, le plus souvent, partie intégrante du gaz analysé, au même titre que H₂S ou NH₃. Les résultats précédents montrent notamment que les odeurs de station d'épuration et de compost contiennent naturellement plus de vapeur d'eau que les autres et sont discriminées en

partie par les capteurs TGS2180 et TGS883. La qualité de la classification par l'analyse discriminante est moins bonne lorsque ces 2 capteurs sont éliminés de la liste : en plus de epur 4a et epur 4b, deux autres mesures, fondeir 4a (classé dans "compost") et compos 1b (classé dans "fondeir") sont également mal identifiées.

Par contre, l'information contenue dans les analyses non supervisées est plus riche lorsque ces deux capteurs sont supprimés de la liste des variables, car leur comportement marginal masque une partie de l'information (comparer notamment les figures 6.8 et 6.9 aux figures 6.6 et 6.7).

L'humidité ambiante doit simplement être considérée comme un des facteurs qui peuvent influencer les résultats de mesure, au même titre que la procédure d'échantillonnage, l'évolution du processus qui génère l'odeur etc. En d'autres termes, pour éviter que la teneur en eau ne marginalise une partie des échantillons, il convient de prélever les odeurs d'une même source dans des conditions d'humidité les plus variables possibles.

En effet, nous avons montré que si l'apprentissage n'est effectué que sur les échantillons correspondant à une faible humidité, le modèle calibré ne parvient plus par la suite à identifier correctement les classes pour des vecteurs d'entrée correspondant à des conditions d'humidité plus élevée.

6.6. CONCLUSIONS

L'analyse avec le détecteur de laboratoire amène les conclusions suivantes :

- une reconnaissance de 5 odeurs environnementales typiques est possible, même avec une instrumentation rudimentaire par rapport aux nez électroniques commerciaux, et en travaillant avec le signal brut provenant du réseau de capteurs, sans nécessiter un air de référence;
- les variations des facteurs ambiants, tels que l'humidité de l'air sur le site de prélèvement, ainsi que celles des conditions d'échantillonnage et de process doivent être considérées comme faisant partie intégrante de l'odeur : l'apprentissage doit donc être réalisé sur des échantillons prélevés dans des conditions fort variables d'une fois à l'autre, de manière à ne pas marginaliser les situations particulières d'humidité ou d'opération;
- les analyses mathématiques supervisées donnent de meilleurs résultats que les analyses non supervisées lorsque le but est de calibrer un modèle de classification sur base d'un apprentissage préalable. Les réseaux de neurones, notamment, parviendront toujours à fournir un résultat parfait, si on leur impose une structure et des critères d'apprentissage suffisamment stricts. L'analyse discriminante donne également d'excellents résultats, on la préfère d'ailleurs aux réseaux neuronaux dans la mesure où elle parvient à mieux identifier le rôle des différents capteurs dans la discrimination;
- les douze capteurs choisis pour le détecteur de laboratoire jouent pratiquement tous un rôle dans la discrimination, y compris les moins sensibles;
- les résultats des analyses mathématiques et l'expérience de ces campagnes de prélèvement sur les 5 types d'odeurs permettent d'inclure dans le logiciel d'acquisition de données en temps réel des algorithmes qui améliorent l'efficacité du système de laboratoire;

- un détecteur de terrain peut être envisagé sur base des enseignements apportés par les analyses de laboratoire.

7. DETECTEUR PORTABLE ET DETECTEUR DE TERRAIN

7.1. DETECTEUR PORTABLE

Afin de tester la faisabilité d'un détecteur portable de nuisances olfactives, nous avons, au cours de la dernière campagne de prélèvement sur les 5 sources, effectué des mesures systématiques sur 8 capteurs simplement soudés sur une carte électronique munie d'un bornier (photo 7.1).

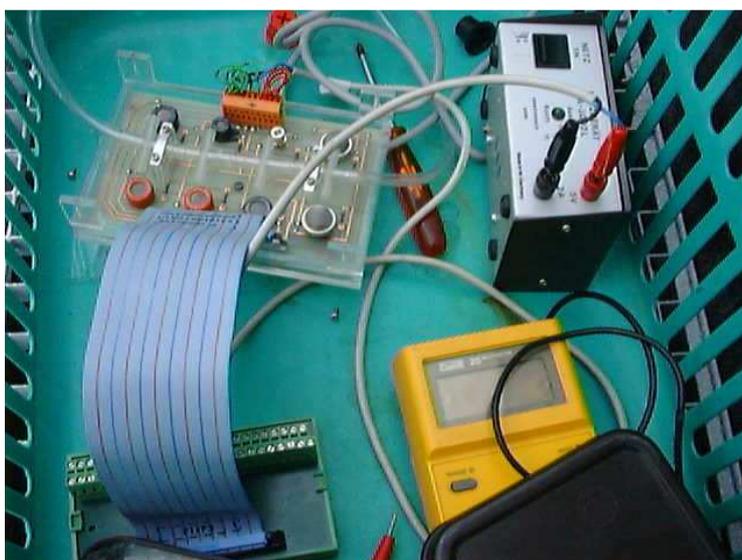


Photo 7.1. Carte électronique utilisée sur le terrain comme premier test de détecteur portable.

Il s'agit des capteurs suivants (tableau 7.2)

capteur	application recommandée
TGS842	méthane, gaz naturel
TGS2180	vapeur d'eau
TGS2610	gaz combustibles, hydrocarbures (iso-butane, méthane)
TGS825	gaz toxiques, H ₂ S
TGS824	gaz toxiques, H ₂ S
TGS813	gaz combustibles (LP, propane)
TGS822	solvants organiques (benzène, toluène), alcools
TGS800	fumée de cigarette, contaminants de l'air, essence

Tab. 7.2. Liste des capteurs testés sur la carte électronique portable.

La procédure de mesure est simple. La carte est maintenue en continu sous tension au laboratoire, de manière à assurer le chauffage des capteurs. Durant le transport vers le site

(en général, moins de 30 minutes), la tension est coupée, mais elle est rétablie dès l'arrivée sur le site, soit par une alimentation 5 V branchée sur le secteur, soit par un convertisseur 12 V/5 V permettant de travailler sur batterie. Après un temps de stabilisation (de l'ordre de 30 à 45 minutes), les mesures des résistances des capteurs sont effectuées au moyen d'un simple multimètre de terrain sur le bornier de la carte. Nous avons ainsi effectué de 5 à 10 mesures sur chaque site, à intervalles de 10 ... 15 minutes entre chacune d'entre elles, totalisant 39 mesures pour l'ensemble des 5 sources. Les résultats de la calibration de fonctions discriminantes sur base de ces 39 observations (normalisées et complémentées à 1) sont montrés sur la figure 7.1, dans le plan des 2 premières fonctions.

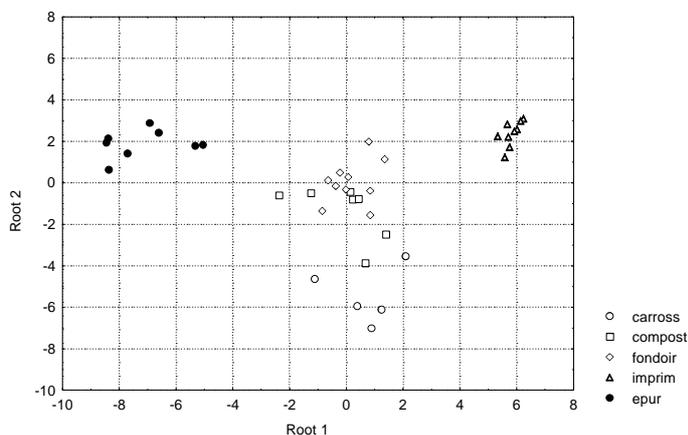


Fig. 7.1. Représentation des observations dans le plan des 2 premières fonctions discriminantes calculées sur base de 39 mesures sur la carte portable.

La classification est quasi parfaite : si l'on tient compte des 4 fonctions discriminantes générées par la procédure (et pas uniquement des 2 premières comme sur la figure 7.1), seule la première mesure effectuée au compost est mal classée (dans "fondeir"). Après examen des notes prises sur le terrain, on s'aperçoit effectivement que cette mesure avait été effectuée un peu trop rapidement après l'installation du matériel, probablement avant la stabilisation complète des signaux.

Une analyse plus détaillée des résultats de classification montre que les capteurs TGS822 (solvants organiques) et TGS800 (fumée de cigarette, contaminants de l'air) sont davantage sensibilisés par les odeurs de type "imprimerie" (côté droit de la figure 7.1), alors que les capteurs TGS2180 (vapeur d'eau) et TGS842 (méthane, gaz naturel) réagissent aux odeurs de type "épuration" (côté gauche de la figure). Dans le sens vertical de la figure, on retrouve plutôt vers le haut le capteur TGS824 (gaz toxique, H₂S) et vers le bas le capteur TGS2180 (vapeur d'eau).

De manière générale les résultats sont donc satisfaisants, malgré la simplicité du système utilisé : la tension d'alimentation des capteurs n'était pas toujours identique d'un site à l'autre (variation de 4.86 V à 5.04 V, selon que l'on travaille à partir de la batterie ou du secteur), les capteurs étaient directement en contact statique avec l'atmosphère (sans flux contrôlé), la mesure était réalisée sur un bornier situé sur la carte elle-même (l'opérateur peut influencer les signaux, par sa présence), aucune précaution n'était prise concernant le choix de matériaux "olfactivement neutres" (fils et borniers en plastique).

Cette première approche est donc très encourageante dans l'optique d'un détecteur portable ou d'un détecteur de terrain.

En outre, quelques observations faites sur le terrain constituent des informations très riches quant au mode opératoire à adopter ou à l'interprétation à donner aux résultats.

Ainsi, on remarque que sur les sites plus ventilés, compost et station d'épuration, le mouvement d'air rend les signaux plus intenses, mais également, moins stables. Cependant ce même mouvement d'air rend également l'odeur plus perceptible au nez. La variation des signaux peut donc être due à deux causes : la convection plus importante qui refroidit les capteurs (cause parasite) et la bouffée d'air qui amène l'odeur de la source vers le détecteur (phénomène utile).

7.2. DETECTEUR DE TERRAIN

7.2.1. Objectif

Complémentairement au détecteur de laboratoire et au détecteur portable, nous avons testé un détecteur de terrain, placé à proximité d'un bassin de décantation sur le site de la sucrerie de Genappe, dépendant de la Raffinerie Tirlemontoise.

Il s'agit d'un dispositif très simple où 4 capteurs chauffés par une alimentation indépendante de 5 V sont simplement mis en contact statique avec l'atmosphère, donc sans air de balayage injecté. Aucun cycle de nettoyage/activation/relaxation n'est mis en œuvre comme sur le détecteur de laboratoire : ici, les signaux sont simplement mesurés en continu, enregistrant l'évolution de l'ambiance à proximité du site d'émission.

Une telle simplification peut se justifier si l'on considère que l'objectif d'un tel détecteur, pour le gestionnaire de l'entreprise, peut se limiter à signaler l'absence ou la présence d'une odeur sur le site, et non à discriminer rigoureusement une odeur parmi d'autres.

L'objectif est donc complémentaire à celui de l'appareil de laboratoire.

Comme, néanmoins, les facteurs climatiques (température, humidité, vent) influencent sensiblement le signal des capteurs, ainsi que le transport dans l'atmosphère et la perception de l'odeur, nous avons installé à proximité du détecteur une station météorologique (fournie et placée par la société C2MS).

Ce test n'a, bien entendu, pas la même ambition que les essais de laboratoire. Au départ tout au moins, il ne s'agit pas d'espérer l'identification précise et le monitoring rigoureux d'une odeur.

Le premier objectif est d'observer le comportement des composants électroniques en environnement réel et d'apprécier leur robustesse et leur aptitude à l'acquisition de données en continu.

Ensuite, nous voulons surveiller l'évolution des capteurs en fonction des facteurs extérieurs, température et humidité de l'air, afin de mieux la comprendre et tenter de compenser ces influences.

Enfin, l'analyse détaillée des enregistrements continus peut donner lieu à la mise en évidence "d'événements-odeur", c'est-à-dire de variations des signaux des capteurs que l'on ne peut pas expliquer par les influences extérieures.

Le but n'est donc plus de discriminer une signature olfactive parmi d'autres, mais simplement de repérer une émission odorante des bassins de décantation de la sucrerie.

Afin de valider les éventuels "événements-odeur" relevés par le détecteur, un sondage de perception de l'odeur a été réalisé auprès des employés de la sucrerie, en parallèle avec les enregistrements des signaux des capteurs.

Le détecteur de terrain consiste en un réseau de 4 capteurs :

- le TGS822, vendu par FIGARO pour sa sensibilité aux solvants organiques et aux alcools;
- le TGS824, sensible davantage aux gaz toxiques et à l' H_2S ;
- le TGS842, sensible au méthane, au propane et au butane;
- le TGS883, sensible à la vapeur d'eau, et dont le signal peut être utilisé pour compenser l'influence de l'humidité sur la détection des 3 autres capteurs.

Le réseau de capteurs est placé sur une carte électronique, dans une enceinte rectangulaire ouverte latéralement sur deux côtés opposés (voir photo 7.2).

En outre, une sonde de température est placée à proximité immédiate des capteurs : sans habillage, cette thermistance réagit instantanément aux fluctuations de la vitesse de l'air.



Photo 7.2. Vue de l'intérieur de l'abri où sont placés les 4 capteurs TGS sur le terrain à Genappe.

7.2.2. Détection "d'événements-odeur" par un capteur

Comme on pouvait s'y attendre, les signaux bruts provenant des 4 capteurs, images de l'évolution de leur résistance, fluctuent en permanence, non seulement en fonction de la composition gazeuse de l'atmosphère environnante, mais également selon l'humidité et la température de l'air et de la vitesse et la direction du vent (fig. 7.2).

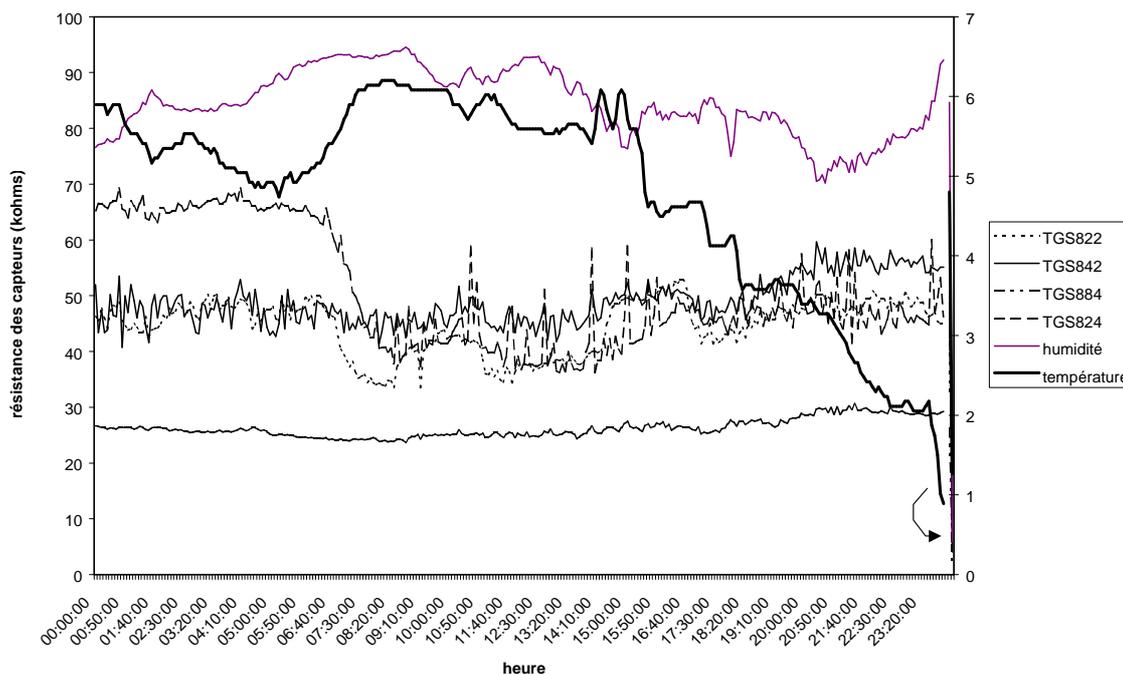


Fig. 7.2. Evolution des signaux bruts provenant du réseau de capteurs et de la station météorologique placée sur le terrain à proximité des bassins de décantation de la sucrerie à Genappe.

Isoler l'influence de chacun de ces facteurs s'avère une tâche ardue. Dans un premier temps, le simple examen visuel des courbes d'évolution nous permet de mieux comprendre les phénomènes.

On peut tout d'abord remarquer que l'identification d'un événement-odeur est d'autant plus difficile que le climat est perturbé : des rafales de vent font notamment fluctuer les signaux des senseurs de manière erratique et il est, dans ce cas, presque impossible de fournir une explication rationnelle à leur évolution.

Ensuite, il semblerait que la sonde de température placée à proximité des capteurs fournisse un signal indicateur de l'ensemble des variations atmosphériques.

Cette température est, bien entendu, corrélée à la température mesurée à la station météo, mais la liaison s'avère moins bonne en présence de vent ou lorsque l'humidité varie : elle est donc également corrélée à ces variables (coefficients de corrélation de l'ordre de 0.5 ... 0.6). Située près des capteurs, elle réagit aux mêmes événements que ceux-ci et avec le même temps de réponse. Dans les investigations ultérieures, il serait donc probablement intéressant de considérer prioritairement cette température pour calculer la compensation des signaux des capteurs.

Au stade actuel, les événements-odeur ne peuvent être détectés que par défaut, c'est-à-dire qu'il ne sera possible de mettre en évidence que les variations des capteurs gaz inexplicables par des variations des paramètres externes.

Ainsi, une diminution de la résistance d'un capteur peut être due à une augmentation de la température ou de l'humidité. Si donc une telle diminution est observée alors que la

température et l'humidité sont stables ou diminuent, il est fort probable qu'elle soit due à l'émission d'une odeur. A titre d'exemple, raisonnons de cette manière pour un enregistrement réalisé le 19 novembre 1997, où nous considérons uniquement le capteur TGS822 et la température proche des capteurs (fig. 7.3). La fréquence d'échantillonnage est ici de 15 minutes.

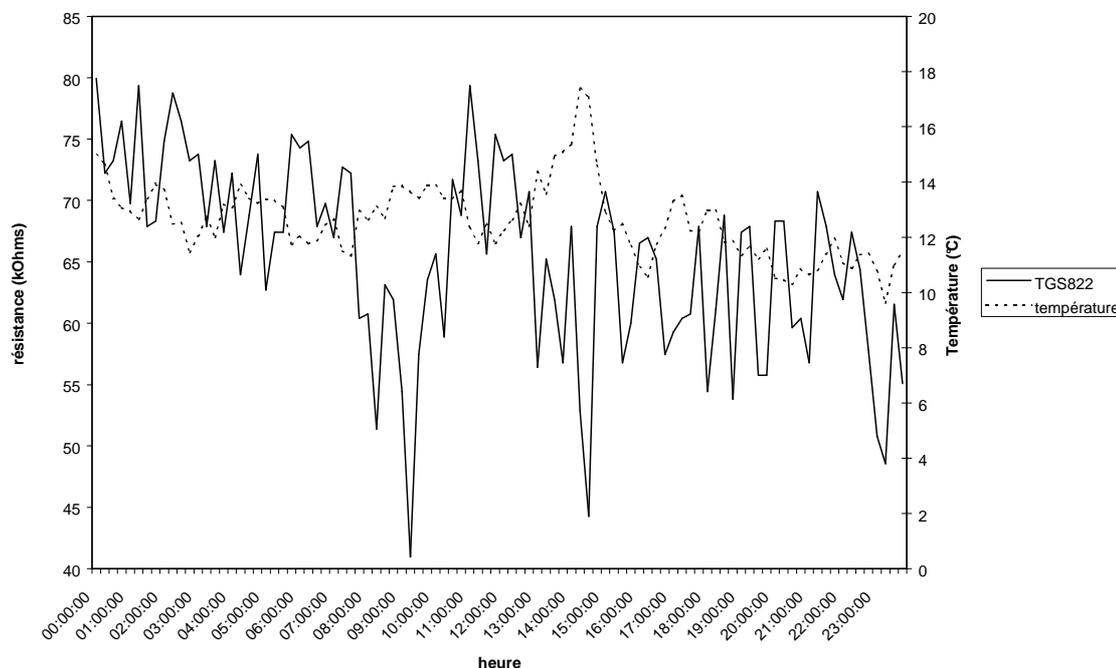


Fig. 7.3. Enregistrement au rythme de 1 mesure par 15 minutes, de la résistance du capteur TGS822 et de la température proche, le 19/11/97.

L'examen attentif de ces évolutions montre notamment qu'entre 8h45 et 10h00 une chute brutale de la résistance du senseur ne peut être expliquée par une augmentation de la température.

La traduction en algorithme de cette impression visuelle doit prendre en compte :

- les variations des signaux, plus que leurs valeurs absolues;
- l'importance de l'événement, mesurée par exemple par la proximité des deux courbes, en considérant qu'en l'absence d'odeur, les 2 variables doivent évoluer en sens inverse.

Proposons dès lors l'algorithme suivant :

- le signal y du capteur et le signal x de la température sont d'abord normalisés (en soustrayant la moyenne et en divisant par l'écart-type), de façon à s'affranchir des problèmes d'échelle lors des comparaisons; ils deviennent respectivement y' et x' ;
- l'importance de l'événement est mesurée à tout moment par la valeur de $-(y' + x')$, d'autant plus élevée que la température et la résistance du capteur sont basses simultanément;
- la prise en compte des variations est traduite par l'expression

$$(1 + \text{signe } \Delta y' \Delta x') (1 - \text{signe } \Delta y'),$$

où $\Delta y'$ et $\Delta x'$ sont les écarts entre les valeurs actuelles et les valeurs du quart d'heure précédent, respectivement pour la résistance du capteur et pour la température.

La fonction signe prend la valeur + 1, - 1 ou 0 selon que son argument est positif, négatif ou nul.

On peut vérifier que cette expression ne prend une valeur non-nulle que dans le cas où les 2 variables diminuent simultanément.

Une variable e traduisant l'apparition d'un événement-odeur pourrait dès lors prendre la forme suivante :

$$e = - (y' + x') (1 + \text{signe } \Delta y' \Delta x') (1 - \text{signe } \Delta y') \quad (7)$$

Appliqué à l'enregistrement du 19/11/97, cet algorithme fournit la courbe suivante :

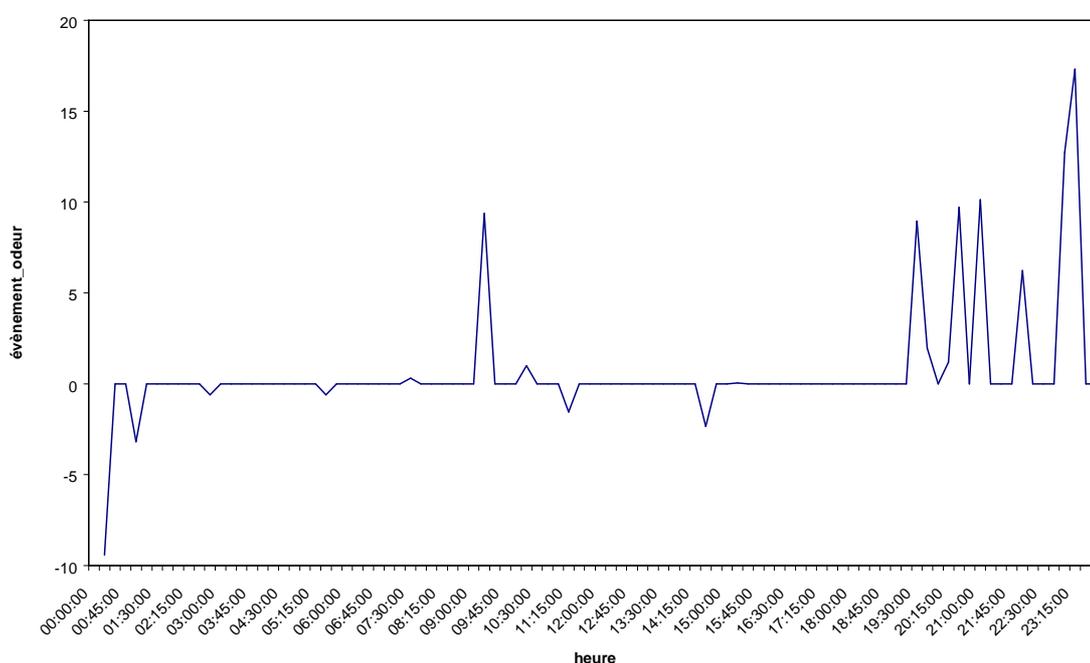


Fig. 7.4. Courbe traduisant l'évolution de la variable "événement-odeur" définie par l'expression (7) pour la journée du 19/11/97.

Afin de valider un tel résultat, nous pouvons avoir recours au sondage réalisé auprès des employés de la sucrerie. Celui-ci nous apprend qu'une procédure de "batch"⁹, dégageant une odeur importante, a lieu aux alentours de 9 heures du matin, et qui pourrait donc expliquer le pic relevé à cette heure sur la figure 7.4.

Une telle constatation est encourageante. Cependant, par la suite, nous n'avons plus réussi à mettre en évidence un tel événement, confirmé par le sondage. La période à laquelle se réfèrent les enregistrements disponibles (hiver) n'est pas idéale pour le suivi de l'odeur : fortes rafales de vent, pluie, vent mal orienté, ... En outre, la validation ne peut être réalisée que sur base d'observations épisodiques, notamment lors du passage du technicien chargé du "batch". L'apparition de pics à d'autres moments pourrait aussi être due à de fortes

⁹ Le "batch" consiste en un arrêt des aérateurs dans le bassin, l'attente d'une décantation (environ 30 minutes) et une vidange partielle du bassin qui peut durer 1h30 ... 2h.

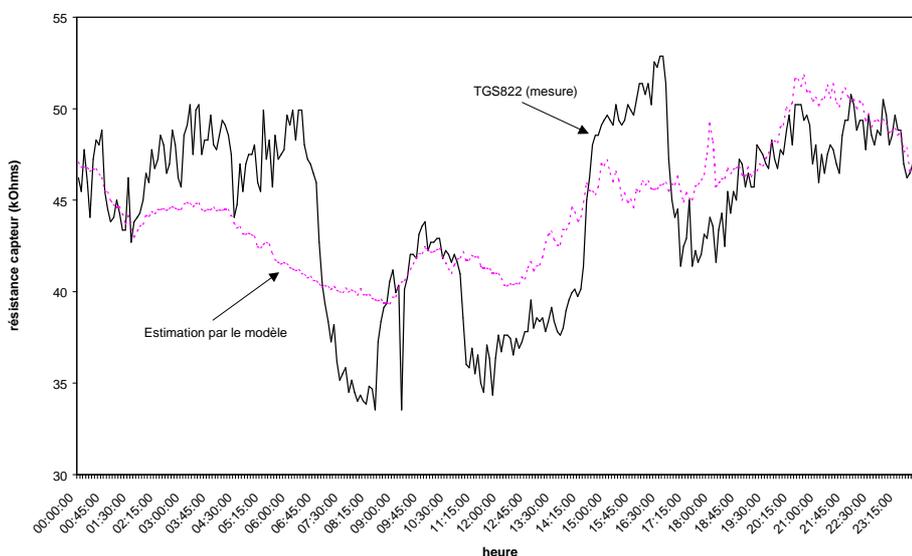
émissions odorantes qui n'ont pas été notées, faute d'observateur au bon moment. Il conviendrait donc d'améliorer le système en le calibrant sur base d'observations continues de l'odeur sur une période calme (été) et assez longue (quelques jours). L'amélioration devrait aussi porter sur le temps d'échantillonnage idéal pour calculer les variations de signaux, sur un filtrage des données afin d'isoler uniquement les variations significatives, ainsi que sur l'implémentation d'un algorithme en temps réel sur le système d'acquisition de données.

7.2.3. Prise en compte de plusieurs paramètres externes

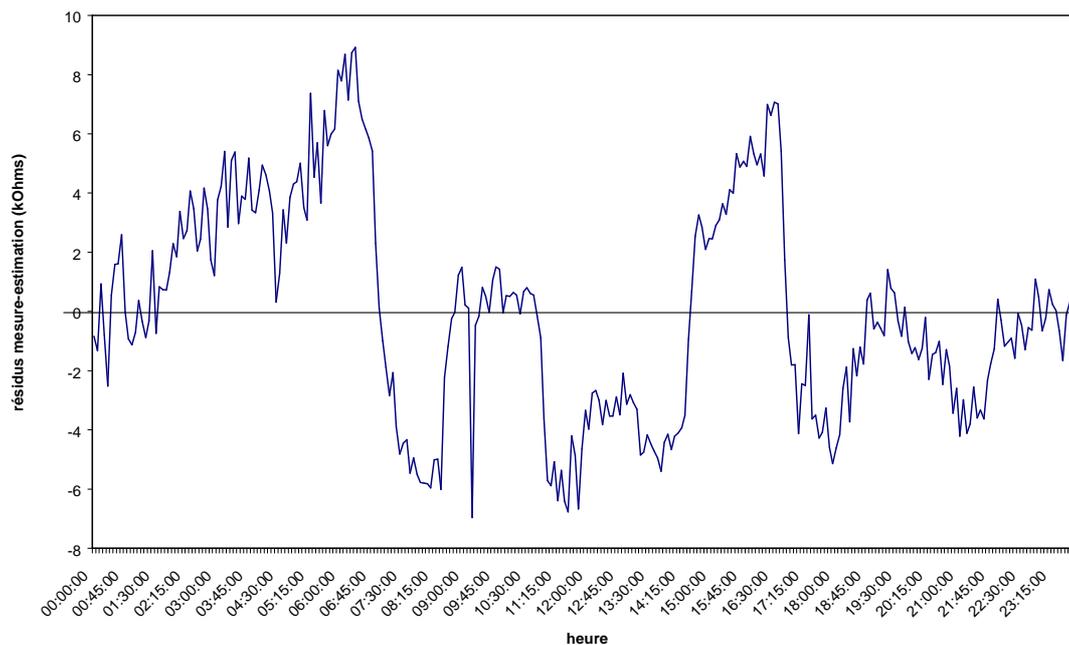
Une façon d'améliorer la compensation des paramètres externes est de tenir compte dans l'algorithme de détection, non pas seulement d'un seul paramètre à la fois, comme la température à proximité des capteurs (voir point précédent), mais de plusieurs paramètres simultanément.

La figure suivante montre par exemple les résultats d'un modèle multilinéaire qui tente d'estimer la valeur de la résistance du capteur TGS822 en fonction de la température à proximité des capteurs, ainsi que de l'humidité et de la température mesurée à la station météo. La figure 7.5a illustre la comparaison entre l'estimation par le modèle et la valeur mesurée de la résistance. Les différences entre les deux courbes constituent les résidus (figure 7.5b), qui pourraient être exploités pour détecter certains événements-odeur.

Malheureusement, pour les enregistrements relatifs à cette figure (journée du 19/1/98), nous n'avons pas pu corroborer cette évolution des résidus avec une observation particulière, si ce n'est qu'effectivement, ce jour-là, régnait une odeur moyenne et soufflait un vent venant du bassin dans la direction des capteurs.



a



b

Fig. 7.5. Modèle multilinéaire d'estimation de la résistance du capteur TGS822 et comparaison avec les valeurs mesurées pour le 19/1/98.
(7.5.a signal, 7.5b résidus)

7.2.4. Réseau de capteurs

L'idée originale défendue par l'approche "nez artificiel" est qu'il existe davantage d'information dans un réseau de capteurs que dans un capteur seul.

Calibrer le réseau de terrain pour qu'il détecte une odeur durant une période donnée impliquerait, pour cette période, de connaître à la fois les réponses des 4 capteurs et l'information concernant l'odeur (présence ou absence). Or, le sondage effectué à la sucrerie ne nous permet pas de situer chaque épisode d'odeur dans le temps : une ou deux observations seulement sont disponibles par jour.

Pour illustrer néanmoins cette méthode de discrimination, nous avons considéré 4 capteurs du même type sur notre détecteur de laboratoire et utilisé une analyse discriminante dans le but de distinguer le passage sur les capteurs soit de l'air du laboratoire, soit de l'odeur provenant de la sucrerie, dans un certain nombre de situations connues.

La méthode de traitement fournit des fonctions de discrimination, combinaisons linéaires des signaux des capteurs, à partir desquelles on peut calculer une "fonction odeur". Cette "fonction odeur", appliquée aux données qui sont servi à sa calibration en laboratoire, distingue sans ambiguïté une situation "air" d'une situation "odeur de sucrerie".

Si nous émettons l'hypothèse que les capteurs TGS822, TGS824, TGS883 et TGS842 du terrain réagissent de façon semblable à ces 4 mêmes capteurs dans le détecteur du laboratoire, la "fonction odeur" calibrée au labo peut être transposée au détecteur de terrain (cette hypothèse, nous l'admettons, est discutable). La figure 7.6 illustre le résultat obtenu

pour la journée du 14/1/98. Le signal ainsi obtenu est-il significatif d'une réelle odeur aux alentours du bassin de décantation ? L'information fournie par le sondage indique effectivement de fortes odeurs, et 2 "batches", l'un le matin et l'autre l'après-midi. Il est cependant difficile de tirer une conclusion définitive à partir de ces données.

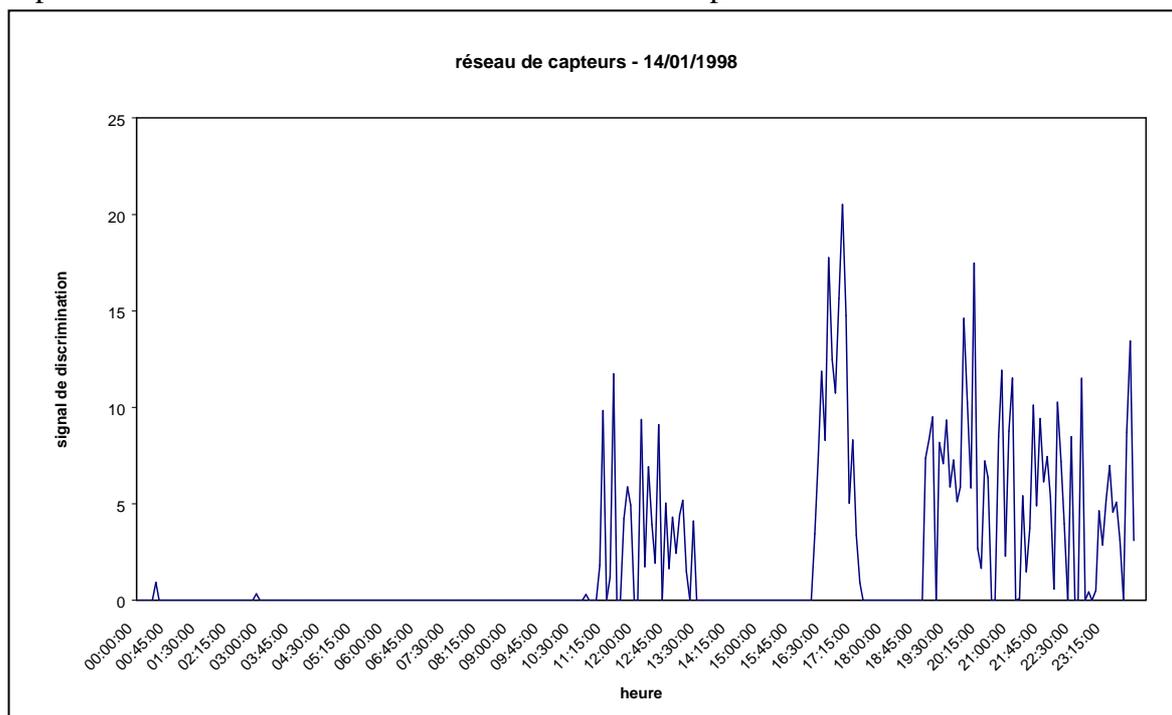


Fig. 7.6. "Fonction-odeur" déterminée à partir d'une analyse discriminante calibrée sur un réseau de 4 capteurs au laboratoire et transposée au terrain pour la journée du 14/1/98.

Le résultat encourageant est que nous avons pu vérifier que cette "fonction-odeur", testée pour toutes les journées où les données ont été enregistrées, présente une valeur élevée chaque fois que l'observateur de terrain signale une forte odeur, et inversement une valeur plus faible si l'odeur est absente.

7.2.5. Validation sur le terrain

Les résultats précédents de mesure avec le détecteur de terrain font référence à une période d'essai antérieure au présent contrat, même si effectivement le traitement des données a été réalisé en grande partie dans le cadre de l'actuelle convention.

Or, l'objectif de cette dernière est d'évaluer les potentialités du concept de "nez électronique" pour le suivi des odeurs sur le terrain. Aussi, pour aller un peu plus loin vers ce but, avons-nous tenté de valider les mesures continues réalisées à Genappe au cours d'une journée de juin 1998.

De 11h30 à 15h00, le 22/6, nous avons enregistré les signaux des 4 capteurs, tout en notant les conditions météorologiques et les impressions odorantes ressenties aux alentours de la station. Nous n'avons malheureusement plus accès ce jour-là aux informations de température et d'humidité fournies par les capteurs météorologiques.

Le vent soufflait dans la bonne direction, du sud/sud-ouest, c'est-à-dire du bassin de décantation vers le détecteur (voir photo 7.3 : le côté gauche de la photo est dirigé vers le nord).



Photo 7.3. Vue du détecteur de terrain situé à proximité du bassin de décantation de la sucrerie de Genappe.

La figure 7.7 montre les évolutions (subjectives) de la vitesse du vent et de l'odeur ressentie, telles que notée par les opérateurs sur une échelle de 0 à 5 (à raison d'une observation par 10 ... 15 minutes).

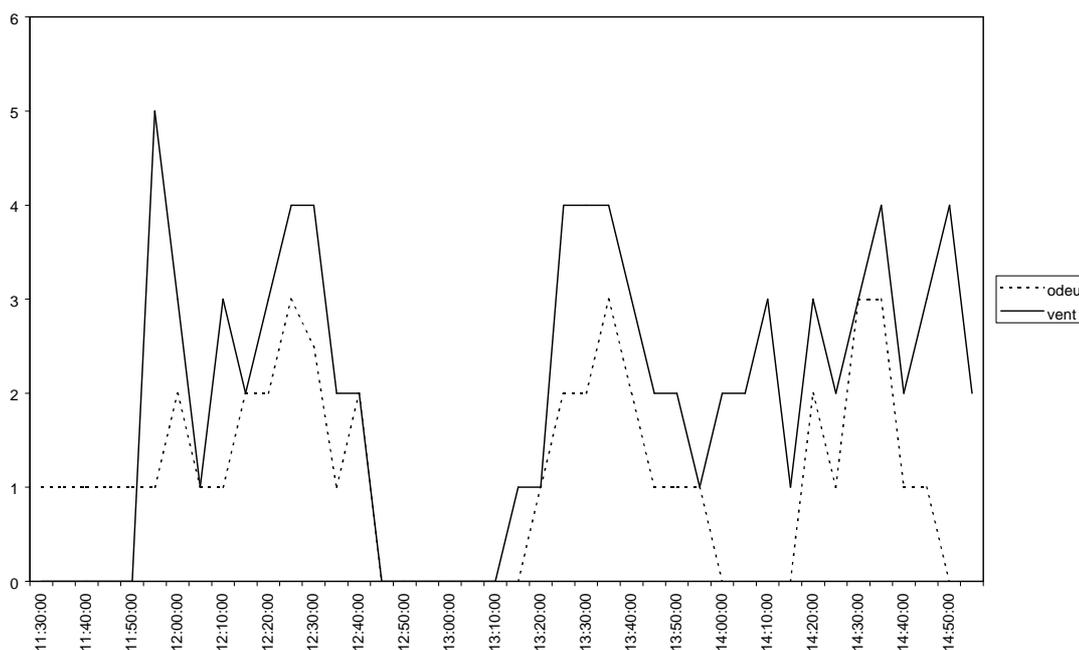


Fig. 7.7. Evolution de la vitesse du vent et de l'odeur ressentie au cours de la journée du 22/6/98.

Cette figure confirme, de façon très éloquente, les conclusions du point 7.1 relatives au détecteur portable. Comme on pouvait s'y attendre l'odeur et le vent, lorsque celui-ci souffle dans la bonne direction, sont deux variables très corrélées : l'odeur est amenée de la source vers le détecteur par bouffées en fonction des bourrasques de vent. Cette conclusion semble triviale à première vue, mais elle est importante dans la mesure où la vitesse de l'air induit simultanément un effet perturbateur sur les capteurs en les refroidissant.

Le résultat est que l'évolution des signaux générés par les capteurs ne permet pas de distinguer une journée de vent du sud-ouest, avec une odeur sensible au niveau du détecteur, d'une journée avec un vent du nord-est et sans odeur : dans les deux cas, le mouvement d'air et l'humidité ambiante font fluctuer les signaux avec des amplitudes similaires.

On le constate sur les figures 7.8 et 7.9, ni l'évolution des signaux des 4 capteurs, ni la "fonction-odeur" définie au point 7.2.4. ne peuvent réellement être mises en relation avec l'odeur ressentie (figure 7.7).

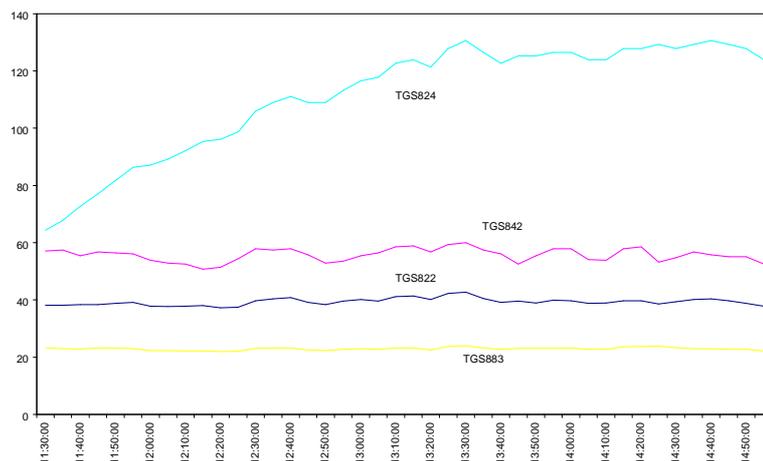


Fig. 7.8. Evolution des capteurs du détecteur de terrain le 22 juin à Genappe.

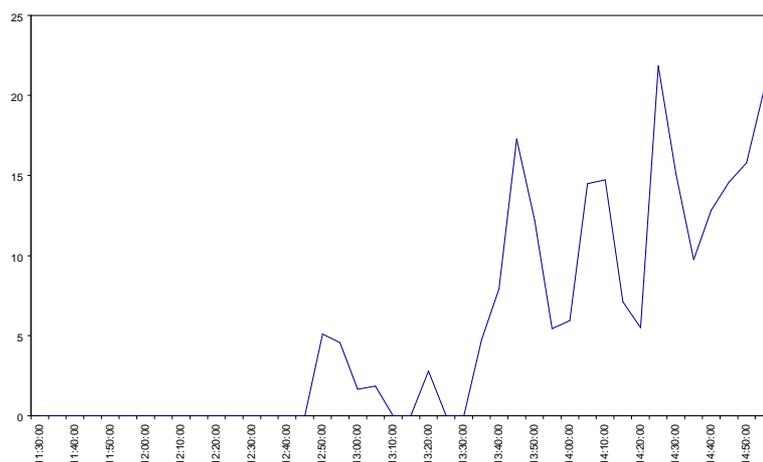


Fig. 7.9. "Fonction-odeur" déterminée à partir d'une analyse discriminante pour la journée du 22 juin à Genappe.

En conclusion, cette journée passée sur le terrain ne peut pas être considérée comme une validation efficace de la méthode : l'odeur en effet est sensible de manière quasi constante, mais avec de légères bouffées d'intensité plus importante. La seule donnée de comparaison qui peut servir de validation est la perception par le nez des opérateurs, qui reste une information très vague et très subjective (rien ne peut garantir que la courbe de la figure 7.7 est la référence de la validation). Enfin, aucun apprentissage n'a pu être effectué sur les 4 capteurs placés sur le terrain et sur base d'odeurs connues.

7.2.6. Validation à la FUL

Le manque de références pour la validation sur le terrain à Genappe nous a incité à tenter une validation à la FUL, sur un site extérieur, en générant près des capteurs une odeur connue, à des moments connus.

Nous avons donc placé un dispositif pratiquement équivalent à celui de Genappe dans une pelouse de la FUL à Arlon. Le système comprenait les 4 capteurs TGS822, TGS842 et TGS883, alimentés en 5 V et protégés par une petite enceinte métallique et un abri "météo" ventilés, une station météorologique fournissant la température et l'humidité relative de l'air, ainsi que la vitesse et la direction du vent, et un système d'acquisition de données. Le climat exécrable dont nous avons été les victimes en cette fin d'année 1998 ne nous a malheureusement pas permis de mener les expériences de manière systématique et avec la rigueur voulue. Les odeurs ont été injectées seulement durant 2 journées de novembre 1998, environ une dizaine de fois à intervalles de 30 ... 60 minutes.

L'odeur injectée était très proche de celle des bassins de décantation de la sucrerie, puisqu'il s'agissait d'un échantillon solide prélevé dans les sédiments d'un bassin à Genappe et placé dans le fond d'un récipient cylindrique muni d'un ventilateur d'extraction. Nous avons également soumis à 2 reprises le réseau de capteurs à une odeur d'un autre type : en l'occurrence du "carbonyl" (produit de protection du bois). Le résultat est décevant : aucun des capteurs se manifeste de variation caractérisée lors de l'injection de l'odeur.

Un examen plus approfondi des résultats montre cependant que les conditions du test étaient très loin d'être idéales. La température extérieure oscillait entre 1 et 4° C, et les capteurs, bien que chauffés par une alimentation de 5 V, sont demeurés trop froids pour être réellement actifs. Ainsi, le TGS824, par exemple, présentait une résistance variant de 240 à 320 k Ω , selon les conditions extérieures, alors que le même capteur, placé dans l'environnement du laboratoire à 20° C peut descendre jusqu'à 5 k Ω ! Pour confirmer cette hypothèse de manque de sensibilité, nous avons placé le même réseau de capteurs, avec la même alimentation et le même système de mesure dans l'ambiance du laboratoire, et l'avons soumis à la même odeur de bassin de décantation.

Cette fois les senseurs indiquaient tous une résistance plus basse et la présentation de l'odeur était perceptible sur le TGS824 (sensible d'avantage à l'H₂S).

Nous n'avons malheureusement pas eu le temps (dans les deux sens du terme : durée et conditions météorologiques), dans le cadre de cette convention, de mener plus avant les investigations avec ce détecteur de terrain.

Plusieurs questions viennent immédiatement à l'esprit :

- les capteurs ont-ils été bien sélectionnés en fonction de l'odeur présentée ?
- sont-ils toujours efficaces (il s'agit de capteurs assez anciens) ?

- l'enceinte de mesure ne devrait-elle pas être protégée thermiquement, voire thermostatisée, tout en assurant le flux gazeux odorant sur le réseau de capteurs ?
- pourquoi ne pas utiliser la carte électronique du "détecteur portable" (voir point 7.1), qui avait fourni précédemment des résultats satisfaisants, même en site extérieur ?

Ces questions suggèrent un certain nombre d'essais qui vont être tentés dans les prochaines semaines.

7.3. CONCLUSIONS

Les conclusions de ce chapitre consacré au détecteur portable et au détecteur de terrain sont mitigées.

D'une part, les résultats des tests effectués avec la carte électronique à 8 capteurs ("détecteur portable") donnent un espoir : celui de pouvoir identifier une source d'odeur dans l'environnement avec une instrumentation simple.

D'autre part, le bilan des essais effectués sur le terrain à Genappe ou à la FUL avec les 4 capteurs ("détecteur de terrain) est relativement négatif : la validation des résultats s'avère une tâche difficile, le climat influence beaucoup le comportement des capteurs, ...

Néanmoins, dans l'esprit d'une étude de faisabilité d'une instrumentation de terrain, nous pouvons certainement considérer ces résultats, même négatifs, comme autant de leçons profitables à tirer de l'expérience.

Rappelons tout de même que personne n'a encore tenté un suivi d'odeur en continu sur le terrain et notre équipe de recherche à la FUL n'a pas l'ambition de solutionner ce problème en quelques mois seulement.

Pourtant, l'enseignement à extraire de ces essais nous permettra dans les prochaines semaines d'imaginer un dispositif probablement plus fiable et mieux adapté au terrain :

- les capteurs doivent être placés dans une enceinte métallique fermée, de taille la plus réduite possible;
- des embouts d'entrée et de sortie dans cette enceinte doivent assurer le passage du mélange gazeux étudié;
- le débit de ce flux gazeux doit être contrôlé par un dispositif fermé d'une pompe, d'un débitmètre massique et d'une électronique adaptée;
- l'enceinte contenant les capteurs doit être thermostatisée à 20° C ou, tout au moins, être isolée thermiquement de l'air extérieur;
- une calibration périodique avec un mélange gazeux étalon doit permettre les corrections de dérive des capteurs et d'influence des paramètres externes (humidité, température, vent);
- l'ajustement du modèle de reconnaissance des odeurs doit faire référence à une phase d'apprentissage réalisée en injectant un très grand nombre de fois des odeurs connues sur le système de détection.

En considérant les résultats prometteurs de la présente étude, un tel dispositif devrait assurer la fiabilité et la reproductibilité d'un suivi d'odeurs sur le terrain, avec comme objectif minimal de détecter des "événements-odeur" apte à servir de signaux d'alarme pour déclencher un système de réduction des odeurs.

Il s'agirait d'un compromis entre la (trop) simple carte électronique envisagée dans cette étude et le nez électronique commercial, qui possède un ensemble de fonctionnalités superflues pour notre application.

8. RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS ET CONCLUSIONS GENERALES

Au total, ces 11 mois de convention avec la Région Wallonne ont apporté plusieurs résultats intéressants.

Pour l'avancement de la recherche vers la caractérisation des odeurs et vers un détecteur portable.

La reconnaissance, par une technologie de type "nez électronique" des 5 sources d'odeurs environnementales choisies s'avère efficace, même en n'utilisant comme signal que la résistance brute des senseurs, éventuellement normalisée à l'ensemble des capteurs du réseau, mais ne faisant pas appel à un air de référence. Une calibration périodique du détecteur avec un mélange étalon pourrait s'avérer nécessaire pour un fonctionnement à long terme. L'analyse discriminante semble dans ce cas un outil de reconnaissance parfaitement adapté; elle sera même préférée aux réseaux neuronaux dans la mesure où elle permet mieux d'identifier le rôle de chacun des capteurs à la discrimination des odeurs.

Les résultats sont d'autant plus robustes qu'aucune précaution particulière n'a été prise pour assurer la reproductibilité des situations de mesure entre les différentes campagnes pour une même source : climats différents, opérateurs différents, parfois site différent, ... Le détecteur de laboratoire s'avère même, en un certain sens, meilleur que les instruments analytiques disponibles (à la FUL tout au moins) : le GC-MS pose en effet de sérieux problèmes d'échantillonnage et d'analyse pour les composés polaires et les composés légers, surtout à faible concentration.

Une caractérisation des sources odorantes a cependant été possible, en comparant les données de la littérature et les résultats d'analyse sur les 5 sources. Ces "cartes d'identité" des odeurs devraient permettre, à terme, d'aborder une étude de nuisance olfactive en connaissance de cause. Un détecteur portable et un détecteur fixe de terrain sont envisageables moyennant certaines précautions visant à minimiser les grandeurs d'influence. Le mouvement erratique d'air autour des capteurs, dû notamment à la vitesse du vent, perturbe le signal. Bien qu'une correction de son effet soit sans doute possible, par exemple, en utilisant comme variable de compensation la température à proximité des senseurs mesurée par une thermistance nue, il conviendrait de l'éviter lorsque c'est possible. Un détecteur placé dans des conditions extérieures sera donc avantageusement doté d'un contrôle du débit de gaz d'entrée.

La fluctuation de la température pose également des problèmes de stabilité de la température de la couche sensible des capteurs et, par conséquent, de stabilité des signaux. Dans des limites raisonnables de variation de température, cela ne peut présenter qu'un inconvénient mineur : la normalisation de chaque signal par rapport à l'ensemble des signaux du réseau de capteurs permet de travailler avec une information relative, plus indépendante des variations de valeur absolue de la résistance des senseurs. Néanmoins, pour une température suffisamment basse (proche par exemple de 0° C), l'atténuation du signal est telle qu'on ne perçoit même plus l'effet sur les senseurs du gaz étudié. La solution serait dès lors d'isoler thermiquement l'enceinte contenant les capteurs, voire de la thermostatiser à 20° C.

Quant à l'humidité ambiante, il semblerait qu'on puisse la considérer comme faisant partie intégrante de l'odeur, au même titre que la variabilité du processus qui la génère ou que la contamination par de faibles odeurs parasites. Dans ce cas, il suffirait, semble-t-il, de présenter au système durant la phase d'apprentissage, un très grand nombre de cas différents

de la même odeur (différentes époques, différentes conditions d'humidité, de process...), de manière à être capable, par la suite, d'identifier cette odeur dans n'importe quelle condition.

Pour la FUL

La FUL disposait déjà, en début de convention, d'un appareillage de laboratoire et d'échantillonnage, ainsi que d'un savoir faire en matière de mesure des odeurs dans l'environnement.

Le présent travail aura notamment servi à préciser les limites et les conditions opératoires des techniques de prélèvement et de mesure, ainsi qu'à mettre en évidence les améliorations à y apporter :

- meilleure connaissance des débits et temps de prélèvement;
- limite des systèmes basés sur barbotage en flacons laveurs;
- inconvénients des techniques de préparation de l'échantillon par adsorption pour analyse GC-MS : un désorbeur thermique conviendrait probablement mieux à l'avenir qu'une extraction par solvant;
- limites de la colonne chromatographique actuellement placée dans l'appareil : le complément d'information pourrait être apporté par d'autres méthodes d'analyse et/ou par une seconde colonne dans le GC;
- identification des types de capteurs efficaces pour la détection des odeurs environnementales, des conditions de leur utilisation en laboratoire et sur le terrain, et de leurs limites, (notamment, la variation de la température de la surface active);
- conditions particulières à appliquer pour développer un détecteur de terrain : spécifications concernant notamment l'enceinte de mesure, le flux gazeux et la température des capteurs;
- meilleure maîtrise des procédures mathématiques de reconnaissance : limites et rôle spécifique des techniques supervisées, avantages et inconvénients de l'analyse discriminante et des réseaux de neurones;
- identification de quelques méthodes possibles pour détecter un "événement-odeur" sur un site.

En outre, en 1998, la FUL a établi quelques contacts intéressants avec des partenaires scientifiques ou industriels. La participation à la conférence "Olfaction and Electronic noses" en septembre 98 à Baltimore était notamment très riche en informations diverses. Elle a obtenu 2 contrats de recherche et prépare 2 autres projets dans le domaine de la mesure continue des odeurs sur le terrain. Sans convention avec la Région Wallonne, elle n'aurait probablement pas obtenu de résultats valorisables à mettre en exergue lors de ces contacts.

Pour la valorisation en Région Wallonne

Outre les entreprises concernées par le présent travail (5 sources d'odeur + sucrerie), qui ont toutes manifesté un intérêt évident pour une technique d'identification et de suivi des nuisances olfactives qu'elles génèrent, les gestionnaires de centres d'enfouissement techniques (décharges) se sont particulièrement sentis concernés par les méthodes utilisées.

La firme WATCO est à présent un partenaire dans le cadre d'une convention de 2 ans et un contact privilégié a été établi avec la firme BIFFA.

Enfin, les perspectives de collaboration avec un fabricant de nez électroniques (la firme suédoise NST) et une entreprise wallonne spécialisée en instrumentation (C₂MS) permettent d'envisager d'éventuels développements spécifiques dans le domaine de la mesure de odeurs environnementales sur le terrain.

Remerciements

L'unité "Surveillance de l'Environnement" de la FUL tient à remercier la Région Wallonne et la DGRNE en particulier pour le financement de ce travail, ainsi que les entreprises qui ont gentiment accepté de contribuer à notre recherche.

BIBLIOGRAPHIE

(1982)

Detection of carbon monoxide in ambient air with a piezoelectric crystal.

Anal. Chem., **54**, 1998-2002

Albrecht, R. F. (1993)

Artificial Neural Nets and Genetic Algorithms

Proceedings of the international conference in Innsbruck, Austria 113-116

André, Ph., Boreux, J.J., Hanson, A., Nicolas, J., Thoen, D., Vassel, J.L. (1995)

L'Environnement - Mesures olfactives

in Chapitre 14 de : "La mesure et l'instrumentation" Masson - 409-412

Atmospheric environment

Pergamon Press

Barger, W.R., Giuliani, J., Jarvis, N.L., Snow, A.W., Wohltjen, H. (1985)

Chemical sensors - a new approach for the detection of hazardous chemicals.

Journal Env. Sci. Health **B20**, 359

Bertsch, W and al (1974)

The determination of organic volatiles in air pollution studies : characterization of profiles.

Journal of chromatographic science, 12, pp 175-182.

Bicchi, C., D'Amato, A., David, F., Sandra, P. (1989)

Capturing of volatiles emitted by living plants by means of thick film open tubular traps.

J. high resol. chromatog, 12, pp.316-321.

Bliss, P.J., Schulz, T.J., Senger, T., Kaye, R.B. (1996)

Odour measurement - Factors affecting olfactometry panel performance.

Water Sci. Technol., **34**, 549-556

Cao, Z et al. (1996)

Mimicking the olfactory system by a thickness-shear-mode acoustic sensor array

Analytica chimica acta, **335**, 117-125

Carey, W. P., Yee, S. S. (1992)

Calibration of non linear solid-state sensor arrays using multivariate regression techniques

Sensors and actuators B - 113-122

Carey, W.P. et al. (1986)

Selection of adsorbates for chemicals sensor arrays by pattern recognition

Anal. Chem, **58**, 149-153

Caverne, E. (1996)

Le piégeage des COV se fait aussi à froid.

Mesures, **688**, 62-72

Catalogue SKC 94/95

Air sampling guide

- Catalogue Supelco
Cartouches d'absorption
- Chélu G. et Nominé M. (1984).
Air pollution odor abatement in the rendering industry : investigation of various methods.
International symposium on the characterization and control of odoriferous pollutants in process industries, Société belge de filtration (Eds.), Louvain-la-Neuve, Belgique, Avril 1984.
- Corcoran, P. et al (1994)
An intelligent gas sensor.
Sensors and actuators A, **41-42**, 192-197
- Debeda, H., Rebiere, D., Pistre, J., Menil, F. (1995)
Thick film pellistor array with a neural network post-treatment.
Sensors and actuators B **26-27**, 297-300
- De Brito, V. (1997)
Caractérisation et analyse des données d'un capteur de gaz intelligent.
Rapport de DEA de Nancy 1
- Debry, A. (1979)
Les odeurs émanant des stations d'épuration : origine, analyse et traitement, généralités et exemples concrets.
Tribune du Cebedeau – n° 432
- Degremont (1989)
Memento technique de l'eau
Tome 1 et Tome 2
- Deprelle, P., Hermia, J., Vigneron, S. (1994)
Application de la SM à la détection de composés odorants.
Proceedings de Eurodeur 94.
- Delpha, C. (1996)
Multicapteur de gaz à semiconducteur et électronique associée.
Rapport de D.E.A., Nancy 1
- Demuth, Beale (1993)
Neural Network Toolbox
User Guide Matlab
- Devos, M., Patte, F., Rouault, J., Laffort, P., Van Gemert, L.J. (1990)
Standardized human olfactory thresholds.
IRL Press at Oxford University Press
- Di Natale, C., Davide, F., D'Amico, A. (1995)
Pattern recognition in gas sensing: well-stated techniques and advances
Sensors and Actuators B , **23**, 111-118
- Ecole thématique sur les capteurs chimiques
Recueil des conférences – Mars 1996 – CMC2
- Eidloth M. (1997).
Gaseous emissions of a two-stage aerobic waste treatment.
Proceedings Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium, Cagliari, 13-17 October 1997.
Eds. T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegman
- Elliott-Martin, R.J. (1994)
Monitoring of Breath odour in Dairy Cattle : the Fox2000 intelligent nose in the field.
Presented at the Symposium on Olfaction and Electronic nose - Toulouse (France) 26-27 sept 1994

- Eurodeur 94
Paris 9-10 June, 1994 - Organised by Harbour - Dinard - France
- Falconer, R.S., Xu, Z., Vetelino, J.F., Lec, R.M., Smith, D.J. (1990)
Detection of H₂S using a surface acoustic wave gas sensor.
Proc. 3rd Meeting on Chemical Sensors - Cleveland - 354-357
- FNDAE (1993)
Lutte contre les odeurs dans les stations d'épuration.
Fascicule FNDAE n° 13
- Frechen, F.B. (1997).
Effect of aerobic treatment on odour emissions – results from large-scale technical plant operation.
Proceedings Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium, Cagliari, 13-17 October 1997. Eds. T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegman
- Fricke K., Müller W. ; Turk M., Turk T., Wallmann R. (1997).
Stand der Technik der mechanisch-biologischen Restabfallbehandlung, Beiheft zu Müll und Abfall (in press)
- Gardner, J.W. (1994)
Electronic noses for odour monitoring.
University of Warwick, Sensors Research Laboratory
- Gardner J.W. et al. (1992)
Detection of Vapours and Odours from a Multisensor Array using Pattern Recognition Techniques Part 2. Artificial neural networks.
Sensors and Actuators B **9**, 9-15
- Gardner, J.W.
Intelligent ChemSADs for artificial odor-sensing of coffees and lager beers.
- Gardner, J.W. (1990)
Application of artificial neural networks to an electronic olfactory system.
Meas. Sci. Technol. **1**, 446-451
- Gardner, J.W. (1991)
Detection of Vapours and Odours from a Multisensor Array using Pattern Recognition Part 1. Principal Component and Cluster Analysis.
Sensors and Actuators B **4**, 109-115
- Gardner, J.W. (1994)
A brief history of électronic noses
Sensors and actuators B **18-19**, 211-220
- Gardner, J.W. (1994)
A multisensor system for beer flavour monitoring using an array of conducting polymers and predictive classifiers.
Sensors and actuators B
- Gardner, J.W. (1994)
Microsensors, principles and applications.
Wiley
- Gardner, J.W. (1995)
Intelligent gas sensing using an integrated sensor pair
Sensors and Actuators B **26-27**, 261-266
- Gardner, J.W. (1996)
An introduction to electronic nose technology.
Neotronics Scientifics

- Gardner, J.W., Bartlett, P.N. (1992)
Pattern recognition in odour sensing.
In Sensors and sensory system for an electronic nose.
 NATO ASI series, 161-179
- Gardner, J.W., Bartlett, P.N. (1992)
Sensors and sensory systems for an electronic nose.
 Kluwer Academic Publishers – NATO ASI Series, 327 pages
- Gardner, J.W., Hines, E.L., Tang, H.C. (1992)
Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition techniques – Part 2 : artificial neural networks.
 Sensors and actuators B, **9**, 9-15
- Gardner, J.W., Hines, E.L., Wilkinson, M. (1990)
Application of artificial neural networks to an electronic olfactory system.
 Meas. Sci. Technol., **1**, 446-451
- Gardner, J.W., Pike, A., de Rooij, N.F., Koudelka-Hep, M. , Hierlemann, A., Göpel, W. (1995)
Integrated array sensor for detecting organic solvents.
 Eurosensors VIII, Toulouse Sept 1994
 and Sensors and actuators B **26-27**, 135-139
- Gardner, J.W., Shurmer, H.V. (1991)
Integrated tin oxide odour sensors.
 Sensors and actuators B, **4**, 117-121
- Gendebien, A., M. Pauwels, M. Constant, M.-J. Ledrut-Damanet, E.-J. Nyns (Coordinator), H.-C. Willumsen, J. Buston, R. Fabry et G.-L. Ferrero (1992)
Landfill gas from environment to energy.
- Gilbert, R. (1994)
Le nouvel olfactomètre portable Tecnodor.
 Communication presented at Eurodeur 94 - Paris 9-10 June, 1994
- Göpel, W. (1995)
Proceedings "Olfaction and electronic nose" Toulouse
- Grate, J. W., Patrash, S. J. (1995)
Method for estimating polymer-coated acoustic wave vapor sensor responses.
 Anal. Chem. **67**, 2162-2169
- Grençon, J. (1996)
La problématique des odeurs dans les stations d'épuration
 Journée technique DEGREMONT Benelux
- Hanada, M. et al. (1995)
Development of CO₂ sensor using Lanthanum doped tin-oxide semiconductor gas sensor.
 Sensor 95 conference, **B08.5**, 445-450
- Harvey, I. et al. (1989)
The development of an automatic test chamber for the characterization of gas sensors.
 Sensors and actuators B, **16**, 393-405
- Hatfield, J.V., Neaves, P. Hicks, P.J., Persaud, K., Travers, P. (1994)
Towards an integrated electronic nose using conducting polymer
 Sensors and actuators B **18-19**, 221-228

- Havay, J., Guibault, G. (1978)
Detection of hydrogen chloride gas in ambient air with a coated piezoelectric quartz crystal.
 Anal. Chem., **50**, 965-967
- Hermia, J., Termonia, M. and Vigneron, S. (1993)
VOC measurements in paintworks shops
 Proc. Sed. Inter. Symposium on characterization and control of odours and VOC in the Process Industries (Louvain-la-Neuve, 1993), Elsevier, Studies in Environment Science, pp.177-188.
- Hermia, J., Vigneron, S. (1994)
Odours metrology and industrial olfactometry.
 in Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries - Elsevier Science - 77-89
- Hierlemann, A., Weimar, U., Kraus, G., Schweizer-Berberich, M., Göpel, W. (1995)
Polymer-based sensor array and multicomponent analysis for the detection of hazardous organic vapours in the environment.
 Conf. Proc. Eurosensors VIII - Toulouse
 and Sensors and actuators B **26-27**, 126
- Higuet, I., Duyckaerts, J.M., Parent, M., Page, Th., Vigneron, S. ((1996)
Study of odours emissions impact from a landfill site.
 Odours & VOC's Journal, Special Issue June 96 - 71-74
- Hines, E.L., Gardner, J.W. (1994)
An artificial neural emulator for an odour sensor array
 Sensors and actuators B **18-19**, 661-664
- Hoshika Y., Nihei Y. et Muto G. (1981).
Simple circular chart for characterization of trace amounts of odorants discharged from thirteen odor sources.
 Journal of chromatographic Science, Vol. 19, April 1981.
- Huisman, B.C., de Nie, L.H., Peters, H.J., Poel, P.W. (1987)
Odour emission and control in the Dutch sugar industry
 Zuckerind – **112** – (11), 958-965
- Huisman, B.C., de Nie, L.H., Schaeffer, J., Maarse, H., de Vrijer, F.L. (1979)
Composition of waste gases from a sugar beet pulp dryer and its relation to the process conditions.
 16^e assemblée générale de la commission internationale technique de sucrerie – Amsterdam
- International Symposium on "Characterization and control of odoriferous pollutants in process industries"
 Louvain-la-Neuve- Belgium - 25-27 April, 1984 - Proceedings edited by SBF - Louvain-la-Neuve
- Jiang K., Kaye, R. (1996)
Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber for determination of VOC's from areal sources.
 Water Sci. Technol., **34**, 583-589
- Jonda, S. et al. (1996)
Temperature control of semiconductor metal-oxide gas sensors by means of fuzzy logic.
 Sensors and actuators B, **34**, 396-400
- Karmakar, K.H., Webber, L.M., Guibault, G.G. (1975)
Measurement of sulfur dioxide in air using coated piezoelectric crystal detectors.
 Environment Letters, **8**, 345
- Kato, Y. et al (1997)
Temperature-dependent dynamic response enables the quantification of gases by a single sensor.
 Sensors and actuators B, **40**, 33-37

- Keller, P. et al (1994)
Three neural network based sensor systems for environmental monitoring.
 IEEE Electro/94 International conference in Boston, MA, USA, 10-12 May 1994
- Lavoie, Ly, Lelièvre, C, Gilbert, R. (1995)
Description of a performant method of odor measurements based on the innovative olfactometer Tecnodor.
 Tecnovir International Inc.
- Le Cloirec P., Lemasle M. et Martin G. (1988).
Mesure des odeurs de divers effluents – un protocole d'analyses chimiques des concentrations dans divers effluents.
 Pollution atmosphérique, Juillet-septembre 1988, 284-288.
- Le Cloirec, P., Perrin, M. (1991)
Métrologie et échantillonnage.
 in *Odeurs & Désodorisation dans l'environnement* TEC & DOC - Lavoisier - Paris- 247-264
- Léonardos, G. et al. (1969)
Odor threshold determination of 53 odorant chemicals.
 Journal of the Air Pollution Control Association, **19** , 91-95
- Lorans, E. (1995)
Identification of volatile compounds in the Paris underground. Application of the electronic nose in this complex atmosphere.
 2nd Symp. on Olfaction and Electronic Nose - Toulouse - 1995
- Martin, G., Goy, C., Morcel, P. (1996)
Evaluation et prévision de la perception olfactive lors d'épandage de lisier - Approche de la désodorisation chimique.
 Odours & VOC's Journal - Special Issue June 96 - 58-62
- Martin, G., Laffort, P. (1991)
Odeurs & Désodorisation dans l'environnement
 TEC & DOC - Lavoisier - Paris
- Maternova, J., Nicolas, J., André, Ph., Vigneron, S. (1996)
Odours identification in the environment by means of mathematical methods.
 Odours & VOC's Journal, **1**, 338-341
- Mielle, P. (1996)
Managing dynamic thermal exchanges in commercial semiconducting gas sensors.
 Sensors and actuators B, **34**, 533-538
- Moncrieff, R.W. (1961)
An instrument for measuring and classifying odors.
 Jour. Appli. Physiol., 16, pp.742-749.
- Moore, S.W. (1993)
A modified multilayer perceptron model for gas mixture analysis.
 Sensors and actuators B, **15-16**, 344-348
- Moseley, P.T., Norris, J., De Williams (1991)
Techniques and mechanisms in gas sensing.
 Gardner, J.W. and Bartlett, P.N., The Adam Hilger series, Chap 14, 347-380
- Mousa-Bahia, A.A. et al. (1993)
The characterization of semiconductor gas sensor : a critical comparison of in-house, pre-production and commercial devices.
 Sensors and actuators B, **15-16**, 38-44

- Mousa-Bahia, A.A. et al. (1993)
A gas injector for an automatic environmental test chamber for the characterisation of gas sensors.
 Sensors and actuators B, **12**, 141-145
- Mutschall, D. et al (1995)
Design and realisation of a directly heated sensor device for gas detection.
 Sensor 95 conference, **B10.3G**, 489-492
- Nakamoto, T., Ustumi, N. et al. (1994)
Active gas/odor sensing system using automatically controlled gas blender and numerical optimization technique.
 Sensors and actuators B, **20**, 131-137
- Nanto, H. et al. (1995)
Identification of aromas from wine using quartz-resonator gas sensors in conjunction with neural-network analysis.
 Sensors and actuators B, **24-25**, 794-796
- Neotronics (1996)
Detection of low levels of organic pollutants in water using the e-nose 4000.
 Sense, the neotronics olfactory sensing equipment newsletter, **1**, 5
- Nexyad (1995)
Le point sur les capteurs d'odeurs
 Rapport de veille technologique - Nexyad - Octobre 1995 - 113-115
- Novespace
Artificial nose using conducting polymer sensor array
 Test n°4 Reference 203
- Odours and VOC's Journal + volatile inorganics
 edited by STEGO, Saint Alphonse, Canada
- Oberthür R.C. (1995).
Projet de norme VDI 2 590 sur le contrôle des émissions d'équarrissage.
 Déc. 1995, Allemagne.
- Olafsson, R., Martinsdottir, E., Olafsdottir, G., Sigfusson, S.I., Gardner, W. (1992)
Monitoring of fish freshness using tin oxide sensors.
 in Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose (Gardner & Bartlett) - Kluwer - Dordrecht - 257-272
- Öztürk, Z.Z., Zhou, R., Weimar, U., Ahsen, V., Bekaroglu, Ö, Göpel, W. (1994)
Soluble Phthalocyanines for the detection of organic solvents : thin film structures with quartz microbalance and capacitance transducers.
 Conf. Proc. Eurosenors VIII, Toulouse Sept 1994
 and Sensors and actuators **26-27**, 1995, 121
- Paduch, M. (1995)
Odour concentration measurement. Presentation of the CEN proposal.
 Odours & VOC's Journal, **1**, 229-232
- Paillard, H., Blondeau, F. (1988)
Les nuisances olfactives en assainissement : causes et remèdes.
 Tech. Sci. Mun., 2, pp. 79-88.
 cité dans MARTIN, G., LAFFORT, P.
- Patissier, B. (1996)
Gas sensor for CO detection in domestic use
 Odours & VOC's Journal, Special Issue June 96 - 56
- Pearce, T.C., Gardner, J.W., Fried, S., Bartlett, P.N., Blair, N. (1993)
Electronic nose for monitoring the flavour of beers.
 The Analyst, **118**- 371-377

- Perret, R. (1986)
Techniques de mesure des polluants gazeux à l'émission.
 Pollution atmosphérique, pp.43-53.
- Perrin, M.L., Thal, M.F., Zettwo, G.P. (1991)
 Olfactométrie dans l'industrie : Mesure des odeurs à l'émission et dans l'environnement.
 Techniques de l'Ingénieur – Traité Analyse Chimique et caractérisation – 445-1/8
- Persaud, K., Khaffaf, S.M. (1996)
Assessment of conducting polymer odour sensors for agricultural malodour measurements.
 Chemical Senses **21**, 495-505
- Persaud, K.C., Pelosi, P. (1992)
Sensor arrays using conducting polymers for an artificial nose.
 in Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose (Gardner & Bartlett) - Kluwer - Dordrecht - 237-256
- Pichlmaier, J. (1995)
Compensation of the influence of humidity on the measurement of an SO₂ sensor by signal processing.
 Sensors and actuators B, **26-27**, 286-288
- Pinnel, V., Vandegans, J. (1993)
Analysis of VOC being adsorbed on charcoal "Purge and trap" and soxhlet extraction : two complementary techniques.
 Proc. Sed. Inter. Symposium on characterization and control of odours and VOC in the Process Industries (Louvain-la-Neuve, 1993), Elsevier, Studies in Environment Science.
- Pourtier, L. (1996)
Etude olfactive d'un réseau d'assainissement et de ses rejets en mer.
 Odours & VOC's Journal, Special Issue June 96 - 75-76
- Quéré, S., Perrin, M.L., Huchet, N., Delmas, V., Ledenvic, P. (1994)
Odour annoyance in industrial zones of the River Seine estuary.
 in Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries - Elsevier Science - 127-136
- Raffinerie Tirlémontoise (1984)
Manuel de Sucrierie
 4^e édition – Raffinerie Tirlémontoise
- Ramel, M. (1993)
Physico-chemical characterization of odors : a quantified approach to the problem.
 Proc. Sed. Inter. Symposium on characterization and control of odours and VOC in the Process Industries (Louvain-la-Neuve, 1993), Elsevier, Studies in Environment Science, pp.145-152.
- Ramel M. (1994).
Physico-chemical characterization of odors : a quantified approach to the problem. Example of a domestic refuse composting plant.
 Proceedings of the second international symposium on characterization and control of odours and VOC in the process industries, Louvain-la-Neuve, 3-5 Novembre 1993. Eds. S. Vigneron, J. Hermia and J. Chaouki.
- Ramel, M. (1996)
Analyses physico-chimiques des composés odorants
 Document INERIS - Verneuil-en-Halatte – France
- Ramel, M., Pourtier, L. (1994)
L'observatoire de l'environnement d'Achères
 Communication presented at Eurodeur 94 - Paris 9-10 June, 1994
- Roetzer, H., Muehldorf, V., Riesing, J. (1994)
Measurement of the Odor impact of a Waste Deposit using the SF₆-Tracer Method.
 Presented at the 2nd Int. Symp. on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe - Budapest - Sept. 20-23, 1994

- Roos, C., Don, J.A., Schaefer, J. (1994)
Characterization of odour-polluted air.
 Proceedings of the Int. Symp. on "Characterization and control of odoriferous pollutants in process industries"
 Louvain-la-Neuve - 25-27 April 1984 - 3-22
- Rose-Pehrsson, S.L., Grate, J.W. (1988)
Detection of hazardous vapors including mixtures using pattern recognition analysis of responses from surface acoustic wave devices.
 Anal. Chem, **60**, 2801-2811
- Rossi, V., Garcia, C., Denoyer, C., Berdagué, J.L. (1994)
Discrimination of food products using semiconductor gas sensors. Application to meat products.
 Presented at the Symposium on Olfaction and Electronic nose - Toulouse (France) 26-27 sept 1994
- Schulz, T.J., van Harreveld, A.P. (1996)
International moves towards standardisation of odour measurement using olfactometry.
 Water Sci.Tech., **34**, 541-547
- Schweizer-Berberich, M., Göppert, J., Hierlemann, A., Mitrovics, J., et al. (1995)
Application of neural-network systems to the dynamic response of polymer-based sensor arrays,
 Sensors and Actuators B, 26-27, pp 232-236.
- Shurmer, H.V. (1989)
The application of discrimination techniques to alcohols and tobaccos using tin-oxide sensors.
 Sensors and actuators, **18**, 361-371
- Shurmer, H.V. et al. (1987)
Development of an electronic nose.
The Warwick-Glasgow electronic nose project.
 Phys. Technol. **18G**
- Shurmer, H.V., Gardner, J.W., Corcoran, P. (1990)
Intelligent vapour discrimination using a composite 12-element sensor array.
 Sensor and actuators B, **1**, 256-260
- Sundgren, H., Winquist, F., Lukkari, I., Lundström, I. (1991)
Artificial neural networks and gas sensor arrays : quantification of individual components in gas mixture.
 Meas. Sci. Technol., **2**, 464-469
- Tecnodor (1995)
Olfactomètre à dilution dynamique à substance de référence pour la mesure d'intensité et du seuil olfactif.
 Informations générales et techniques.
- Troisième Congrès Odeurs & COV
 Paris - 20-22 June, 1995 - Papers included in "Odours & VOC's journal" - 1 - n°4 (1996)
- Van Langenhove, H., Schamp, N. (1984)
Chemical and olfactometric measurement of odours
 Proceedings of the Int. Symp. on "Characterization and control of odoriferous pollutants in process industries"
 Louvain-la-Neuve - 25-27 April 1984 - 23-36
- Van Langenhove, H.R., Van Wassenhove, F.A., Coppin, J.K., Van Acker, M.R., Schamp, N.N. (1982)
Gas chromatography/mass spect. identification of organic volatiles contributing to rendering odors.
 Environ. Sci. Technol., **16**, pp.883-886.
- Verein Deutscher Ingenieure (VDI) 3882, Bl.2
Effects and Assessment of Odours; Determination of Annoyance Parameters by Questioning.
 Düsseldorf : Verien Deutscher Ingenieure 03/93

- Veulemans, H. (1989)
Echantillonnage de produits organiques-volatiles.
CM, pp.25-28.
- Vignerot, S., Hermia, J., Chaouki, J. (1994)
Proceedings of the Second International Symposium on "Characterization and control of odours and VOC in the process industries".
Louvain-la-Neuve- Belgium - 3-5 November, 1993 - Proceedings edited by Elsevier - Amsterdam
- Vlachos, D.S. et al. (1995)
The effect of humidity on tin-oxide thick film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases.
Sensors and actuators B, **24-25**, 491-494
- Walpot, J.I. (1994)
TNO experience with olfactometry
in *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries* - Elsevier Science - 119-125
- Wiederkehr, P. (1994)
Emission reduction programmes for VOC in some OECD countries
in *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries* - Elsevier Science - 11-28
- Wilkins, C.K. and Larsen, K. (1995)
Identification of volatile (micro) biological compounds from household waste and building materials by thermal desorption-capillary GC-MS.
J. high resol-chromatogr., 18, pp.373-377.
- Wlodarski, W., Sauter, D., Gutmann, E.E., Göpel, W. (1996)
Ozone-Sensing with Thin Film Devices : A status report and recent trends.
Conf. Proc. 6th Int. Meeting on Chemical Sensors, Gaithersburg (USA) July 1996
- Wolf, M. (1994)
The strategy of the European Community to reduce emissions of VOC, mainly in the sector of the industrial use of organic solvents.
in *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries* - Elsevier Science - 29-36
- Woolfenden, E.A. and Broadway, G.H.
An overview of sampling strategies for organic pollutants in ambient air.
LC-GC INTL, 5, 12, pp.28-35.
- Zaromb, S., Stetter, J.R. (1984)
Theoretical basis for identification and measurement of air contaminant using an array of sensors having partly overlapping selectivities.
Sensors and actuators, **6**, 225-243
- Zeman, A. and Kock, K. (1981)
Determination of odorous volatiles in air using chromatographic profiles.
Journal of chromatography, 216, pp.199-207.
- Zhou, R., Hierlemann, A., Schierbaum, K.D., Göpel, W. (1994)
Detection of organic solvents with reliable chemical sensors based on cellulose derivatives.
Conf. Proc. 5th Int. Meeting on Chemical Sensors, Rome July 1994
and Sensors and actuators B **24-25**, 1995, 443

