

Analyse physico-chimique des composés odorants

Martine Ramel

▶ **To cite this version:**

Martine Ramel. Analyse physico-chimique des composés odorants. Colloque "Eaux résiduaires traitements biologiques et physico-chimiques", Jun 1996, Amiens, France. pp.147-152. ineris-00971960

HAL Id: ineris-00971960
https://ineris.hal.science/ineris-00971960

Submitted on 3 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPOSES ODORANTS

M. RAMEL ◇ INERIS
Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
Parc Technologique ALATA
B.P. n° 2
60550 VERNEUIL-EN-HALATTE

Résumé : La détermination, en termes de priorités, des actions à mener pour réduire les nuisances olfactives au voisinage des installations industrielles, nécessite de caractériser les flux de polluants malodorants émis par les différentes unités, afin, d'une part de hiérarchiser les sources et, d'autre part d'orienter le choix des possibilités de réduction des nuisances avec une meilleure connaissance de la nature des composés malodorants et de l'évolution dans le temps des émissions. Afin de répondre à ces préoccupations, il convient de développer des méthodes d'analyses physico-chimiques très sensibles, en privilégiant l'analyse en continu in situ, ainsi que des protocoles de prélèvement d'air spécifiques pour appréhender les flux de polluants émis à l'atmosphère, en particulier à partir des sources surfaciques.

I. INTRODUCTION

Si on se place dans l'hypothèse d'une unité industrielle responsable de "nuisances odeurs" au voisinage, la recherche de solutions ou d'amélioration de la situation passe par :

- la détermination de la ou des sources émettrices d'odeurs,
- la mesure du flux d'odeurs émis par ces sources, et l'établissement d'une hiérarchie entre elles, de manière à déterminer celles qui doivent être traitées en priorité,
- une connaissance de la nature des produits odorants à éliminer, ceci étant nécessaire pour orienter vers un type de traitement adapté.

La réponse à ces différentes questions passe très souvent par une étape d'analyses physico-chimiques des composés malodorants.

Avant d'exposer les différentes possibilités d'analyses, il paraît important de donner quelques indications concernant les stratégies de prélèvement pour pouvoir répondre à ces différentes questions.

II. DETERMINATION DES SOURCES ET DE LEUR FLUX POLLUANT

Pour une même unité industrielle, les sources potentielles d'odeurs sont très diverses :

- effluents canalisés rejetés à une certaine hauteur,
- sources ponctuelles génératrices d'odeurs très intenses à leur proximité immédiate (évents, puisards,...),

Colloque « Eaux résiduaires, traitements biologiques et physico-chimiques »,
Amiens, 12 13 juin 1996. Récents progrès en génie des procédés, vol. 10, 1996, n° 47, p. 147-152.

- ouvrages de grandes dimensions (décanteurs, bassins d'épandage,...) émetteurs d'odeurs intrinsèquement peu intenses, mais qui en raison d'une surface d'échange avec l'atmosphère peuvent représenter des nuisances importantes,

- opérations annexes (nettoyage d'ouvrages, purges,...) voire incidents d'exploitation.

On doit insister sur l'importance d'un examen approfondi des installations et de la manière dont elles sont exploitées avant d'entamer une campagne d'analyses.

Par ailleurs, l'expérience montre qu'un diagnostic basé sur des mesures de concentration dans l'air au voisinage immédiat des ouvrages tend à surestimer l'importance des sources ponctuelles et, au contraire, à minimiser celle des sources de grande dimension. Ce type de mesures ignore généralement les opérations annexes et ne tient pas compte des sources canalisées, dont l'impact n'est sensible qu'à distance.

Il est donc indispensable d'étudier les sources au niveau du rejet à l'atmosphère.

De plus l'évaluation de l'impact d'une source vis-à-vis des riverains n'est réalisable que si on connaît le flux de produits odorants émis par cette source. Les méthodes d'analyse ne permettent de déterminer que des concentrations, qui doivent être associées à un débit d'air vicié pour déterminer ce flux. Cette opération est aisée dans le cas des sources canalisées dont le débit est facile à mesurer, mais elle est beaucoup plus complexe dans le cas des sources diffuses (bassins, décanteurs). Dans ce dernier cas, la mesure des concentrations en produits odorants d'air prélevé au voisinage des ouvrages ne peut donner que des indications qualitatives, en raison des dilutions non maîtrisées liées aux conditions météorologiques locales. Une méthodologie particulière doit donc être utilisée pour évaluer le flux polluant émis par ces sources.

Une autre difficulté est liée à la variation dans le temps des émissions odorantes. Ces variations sont souvent très importantes, même lorsqu'elles proviennent de procédés de fabrication réputés continus. Dans certains cas la simple connaissance de ces variations permet d'en comprendre l'origine, et d'exercer une action préventive au niveau de l'exploitation.

On trouvera ci-après diverses techniques permettant de répondre au différents cas de figure :

- dans le cas où la source est canalisée (cheminée ou gaine d'extraction), il est admis que la valeur du débit d'émission est connue par l'exploitant et peut être communiquée. Le cas échéant, elle pourra être contrôlée par tube de Pitot.

- Dans le cas où la source est située à l'intérieur d'un bâtiment, lorsque le débit d'air pollué rejeté vers l'extérieur n'est pas connu, le taux de renouvellement d'air du bâtiment peut être déterminé par une technique de marquage à l'hélium.

- Dans le cas d'une source surfacique aérée artificiellement à un débit connu (bassins d'aération, dessableurs-déshuileurs, ..), on peut disposer sur sa surface un caisson permettant d'isoler une unité de surface du bassin. Ainsi, le débit émanant de la surface n'est pas modifié par le balayage du vent et peut être considéré comme égal au débit d'aération. L'air à analyser est prélevé à l'aide d'une sonde à l'intérieur du caisson.

- Dans le cas où l'émission provient d'une source surfacique calme (décanteurs, épaississeurs), le volume interne du caisson est balayé par de l'air pur dans des conditions bien définies et on effectue à la sortie du caisson le prélèvement d'air odorant sur lequel on réalise les analyses physico-chimiques décrites ci-après. Les concentrations mesurées en polluants, associées à la valeur du débit d'air de balayage, permettront de déduire le flux de polluants émis par unité de surface émettrice.

On doit signaler que cette dernière technique ne permet pas de déterminer la valeur absolue du flux polluant, car les échanges eau-atmosphère varient en fonction de la vitesse du vent et d'autres paramètres. En revanche, en opérant dans des conditions expérimentales identiques, il est possible de comparer le flux polluant émis par les différentes sources présentes sur un même site et donc d'établir une hiérarchie entre elles.

III. TECHNIQUES D'ANALYSE

L'analyse physicochimique d'un effluent gazeux malodorant est complexe, car ces effluents contiennent fréquemment plusieurs centaines de composés identifiables, dont :

- les masses molaires sont très diverses,
- les fonctions chimiques très différentes,
- les concentrations relatives très variables,
- l'intérêt sur le plan "odeur" très variable.

Ces difficultés montrent que l'on sera fréquemment conduit à utiliser des méthodes analytiques très puissantes et/ou spécifiques.

III.1. Prélèvement de l'air pollué et transfert de l'échantillon

Quel que soit le mode d'analyse ultérieure, il est nécessaire de prélever un échantillon gazeux, et de le transporter, même sur une courte distance.

Cet échantillon devra être prélevé à une période significative (cf. problème de variabilité dans le temps).

Il convient également de ne pas dénaturer l'échantillon gazeux : certains polluants (H_2S...) sont très réactifs et se dissolvent dans les condensats. C'est pourquoi il est préférable de réaliser leur piégeage ou leur analyse directement sur site. Si on ne peut pas éviter d'effectuer un prélèvement dans une outre, on prendra la précaution d'éliminer tout risque de condensation, et on réalisera les analyses le plus rapidement possible (quelques heures), sans prétendre être quantitatif pour des composés comme le H_2S.

L'idéal est bien entendu de disposer d'un appareillage d'analyse continue spécifique sur le site; ceci est actuellement réalisable pour les produits soufrés réduits.

Dans les cas où l'analyse continue spécifique n'est pas possible, on a le choix entre :

- Un prélèvement "global" avec analyse la plus exhaustive possible en laboratoire.
- Un prélèvement "spécifique" avec analyse ultérieure par "famille" de polluants.

III.2. Analyse continue spécifique

Celle-ci est actuellement possible pour les produits soufrés réduits, composés particulièrement importants sur le plan odeurs dans de nombreux cas et dont l'analyse en différé est complexe. Elle est réalisée au moyen d'un chromatographe équipé d'un détecteur spécifique "soufre" dont il existe deux types suffisamment sensibles pour les mesures à l'émission :

- détecteur à photométrie de flamme, il existe un tel appareil automatique, séquentiel, qui peut être transporté sur le site et qui permet une analyse directe en semi-continu selon un cycle d'une durée d'environ 15 minutes, l'étalonnage de l'appareil au moyen de tubes à perméation permet la détermination quantitative de chaque espèce soufrée présente (H_2S, CH_3SH, CS_2, COS, DMS, DMDS...) à des teneurs supérieures à 5 ppb.

- détecteur électrochimique Médor qui permet de quantifier les composés facilement oxydables (H_2S, mercaptans).

III.3. Analyse "exhaustive"

L'idée de réaliser un prélèvement "global" des composés organiques et d'en effectuer une analyse ultérieure à l'aide d'équipements très puissants (couplage chromatographie - spectrométrie de masse) est ancienne, et a donné lieu à beaucoup de travaux.

Cette approche est très couramment utilisée pour les études d'atmosphère en environnement urbain quand on a affaire a des composés organiques volatils classiques.

La tendance actuelle est de réaliser un piégeage/concentration des polluants contenus dans 1 à 10 l d'air sur une petite cartouche garnie d'un support chromatographique (Tenax, Porapak...). La totalité des polluants piégés est ultérieurement désorbée thermiquement (et totalement) de manière très rapide (désorption "flash") sur une colonne chromatographique, et analysée par spectrométrie de masse.

Cette technique nécessite, outre l'équipement, un certain savoir-faire pour être maîtrisée, mais elle est très sensible (quelques mg/m^3) et se prête bien à la réalisation d'analyses en série. Elle est cependant mieux adaptée à l'analyse des hydrocarbures vrais qu'à celle des produits odorants qui sont moins abondants, qui peuvent être masqués par les hydrocarbures vrais et qui ne sont pas toujours désorbables et chromatographiables dans des conditions opératoires standardisées.

Une autre possibilité est de réaliser un piégeage des polluants dans un volume d'air plus important par cryogénie (100 litres à 1 m^3 d'air) qui permet de séparer l'échantillon en plusieurs fractions analysables de différentes manières, voire de réaliser des prétraitements ("clean up") avant l'analyse. Cette technique reste actuellement plus sûre et plus performante, bien que plus lourde à mettre en oeuvre.

III.4. Analyses par famille, réalisées en différé

A la différence de l'analyse "exhaustive", l'analyse "par famille" part du principe que les polluants malodorants ont des fonctionnalités chimiques particulières et appartiennent, dans les cas les plus courants, et en particulier dans le cas des odeurs liées aux fermentations (agroalimentaire, stations d'épuration) aux quatre principales familles suivantes :

- produits soufrés réduits
- amines et ammoniac
- aldéhydes et cétones
- acides organiques.

L'intérêt de cette approche est double :

- elle permet de s'affranchir dans une large mesure des composés qui compliquent l'analyse "exhaustive" et sont peu intéressants sur le plan odeur (hydrocarbures divers),

- les premiers termes de chaque famille sont à la fois les plus abondants, les plus faciles à piéger sélectivement et quantitativement, et à analyser.

Cette approche pragmatique et plus opérationnelle doit bien sûr être maniée avec précaution. Bien adaptée à certains problèmes, elle peut être mise en défaut dans certains cas, dans l'industrie chimique par exemple. C'est pourquoi l'utilisation conjointe de méthodes

d'analyses exhaustives reste fréquemment nécessaire, afin de mettre en évidence la présence éventuelle de produits organiques autres, susceptibles d'être à l'origine de nuisance olfactive.

Sur le plan pratique, on effectue une étape de piégeage, le plus souvent par absorption/concentration dans des solutions spécifiques, sur le site puis une analyse ultérieure en laboratoire des composés piégés à l'aide de techniques plus ou moins sophistiquées.

On recherche, à chaque fois, de façon spécifique les premiers termes de chaque famille et/ou les composés connus pour être les plus odorants, en s'assurant une sensibilité du même ordre que les seuils de perception par l'odorat. Le seuil de détection dans l'air analysé dépendra donc d'une part du volume prélevé, c'est à dire du temps de prélèvement, et d'autre part des performances des tehniques d'analyses mises en oeuvre en laboratoire. Les résultats seront donc exprimés en valeurs moyennes sur la période de prélèvement.

On citera dans ce qui suit les techniques les plus sensibles et les plus spécifiques disponibles à l'heure actuelle, sachant qu'il existe pour chaque famille de nombreuses possibilités.

- Produits soufrés réduits

On a vu précédemment que l'idéal était de mettre en oeuvre un analyseur en semi-continu pour l'analyse de ces composés, pour lesquels il n'existe pas de méthode chimique de piégeage et d'analyse en différé qui permette de distinguer les différents composés tout en étant aussi sensible.

Cependant, des techniques d'analyses chimiques sont souvent utilisées pour des déterminations plus globales :

- piégeage par barbotage et précipitation de H_2S et des mercaptans dans une solution de chlorure mercurique, et dosage par méthode gravimétrique,

- piégeage par barbotage dans des solutions d'acétate de cadmium ou de sulfate de cadmium et dosage par photométrie ...

- Amines et ammoniac

Le piégeage de ces composés s'effectue par barbotage en milieu acide. Le dosage en solution est réalisé en laboratoire par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur NPD (Nitrogen, Phosphor Detector) pour les amines aliphatiques et aromatiques, et par chromatographie d'échange d'ions et détection par conductimétrie pour l'ammoniac.

- Aldéhydes et cétones

Le piégeage des aldéhydes et des cétones s'effectue par barbotage dans une solution de dinitrophénylhydrazine (DNPH) en milieu acide. L'analyse est réalisée en laboratoire par chromatographie liquide et détection U.V.

- Acides organiques

La détermination des acides organiques dans l'air pollué est effectuée par piégeage de ces composés dans une solution basique, puis analyse en laboratoire par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID).

IV. CONCLUSION

On a parfois tendance à mettre en concurrence les deux approches possibles pour répondre aux problèmes d'odeurs : l'olfactométrie et les analyses physico-chimiques. Ces deux approches sont en réalité très complémentaires :

- s'il s'agit de quantifier les risques de nuisance, l'olfactométrie donnera une réponse plus directe et plus globale que les analyses physico-chimiques,

- a contrario celles-ci permettent souvent de quantifier et de visualiser les fluctuations de rejets de produits odorants et de comprendre les phénomènes plus aisément que l'olfactométrie. Elles permettent de surcroît de donner des indications sur les traitements qui devront être mis en oeuvre pour limiter les nuisances.

Cependant, pour estimer correctement les flux de produits odorants émis par chaque catégorie de sources présentes sur un même site, et définir leur contribution relative à une éventuelle gêne au voisinage, il est absolument nécessaire de mettre en oeuvre une procédure de prélèvements et d'analyses rigoureuse

L'expérience montre que, lors de cette étape de diagnostic analytique, les enseignements les plus interressants sont fournis par les analyses effectuées en continu directement sur le site, non seulement parce qu'elles permettent d'apréhender les variations des émissions dans le temps et les pics de pollutions, mais aussi parce qu'elles apportent des éléments indispensables pour orienter en continu la campagne d'essais, en particulier au niveau des conditions de fonctionnement des installations, afin de mieux comprendre les processus de formation des polluants malodorants.

Il reste, à l'heure actuelle, des travaux de recherche à réaliser à ce niveau, afin de développer des techniques analytiques permettant des mesures spécifiques, directes en continu pour les autres composés que les composés soufrés réduits.

Ainsi, des protocoles de prélèvement d'air spécifiques associés à des méthodes d'analyses physicochimiques très sensibles permettent :

- la détermination de la nature des composés malodorants

- l'identification et quantification des différentes sources d'émissions

- l'optimisation du fonctionnement de certaines installations en termes d'émissions à l'environnement

- l'orientation d'une stratégie de traitement ultérieur des effluents malodorants.