



**HAL**  
open science

# Connaissances des émissions odorantes, quotidiennes ou en cas d'incidents au Havre, pour les réduire ou les anticiper

Charbel Hawko

► **To cite this version:**

Charbel Hawko. Connaissances des émissions odorantes, quotidiennes ou en cas d'incidents au Havre, pour les réduire ou les anticiper. Chimie analytique. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMLH21 . tel-04094373

**HAL Id: tel-04094373**

**<https://theses.hal.science/tel-04094373>**

Submitted on 11 May 2023

**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.



Normandie Université

## THESE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité Chimie Analytique**

**Préparée au sein de l'Université Le Havre Normandie**

**Connaissances des émissions odorantes, quotidiennes ou en cas d'incidents au Havre, pour les réduire ou les anticiper**

**Présentée et soutenue par**

**Charbel HAWKO**

**Thèse soutenue publiquement le 10 novembre 2021  
devant le jury composé de**

Mme. Anne-Claude ROMAIN	Professeure des Universités Université de Liège-Belgique	Rapporteur
Mme. Jacqueline MAALOULY	Professeure des Universités Université Libanaise, Faculté des Sciences, Section IV- Liban	Rapporteur
M. Michel GRISEL	Professeur des Universités Université Le Havre Normandie	Président du Jury
Mme. Veronique DELMAS	Directrice Atmo Normandie	Membre du jury
Mme. Marie VERRIELE	Maître de Conférences IMT Nord Europe	Membre du jury
M. Nicolas HUCHER	Maître de Conférences Université Le Havre Normandie	Membre du jury
Mme. Géraldine SAVARY	Maître de Conférences, HDR Université Le Havre Normandie	Directrice de Thèse
Mme. Nadine LOCOGE	Professeur des Universités IMT Nord Europe	Co-directrice de Thèse

**Thèse dirigée par Géraldine SAVARY au laboratoire URCOM et co-dirigée par Nadine LOCOGE à l'IMT Nord Europe**









## ***REMERCIEMENTS***

Il y a trois ans, je suis arrivé en France pour commencer une aventure qui s'est montrée être au-delà de toutes mes attentes. Un projet multidisciplinaire qui n'était pas nécessairement dans mon domaine d'expertise, un pays étranger et une pandémie! Pourtant, malgré toutes les difficultés, ce travail a été très fructueux et cette réussite est due à plusieurs personnes que je voudrais remercier.

Tout d'abord, je voudrais remercier les membres de mon jury de soutenance qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mes travaux de thèse : Madame Anne Claude Romain et Madame Jacqueline Maalouly qui ont accepté d'être rapporteurs. Je remercie également Madame Véronique Delmas pour sa présence en tant qu'examineur. Je souhaite aussi remercier Monsieur Michel Grisel d'avoir accepté d'être le président du jury.

Ensuite, je souhaite remercier très chaleureusement Géraldine Savary, ma directrice, et Nicolas Hucher, mon encadrant à l'URCOM, pour leurs conseils, aide, accompagnement et disponibilité. Je garderai toujours de très bons souvenirs de ce travail avec vous, non seulement de nos échanges professionnels, mais aussi sociaux.

Je remercie évidemment le trio : Nadine Locoge, ma codirectrice, Marie Verrielle et Sabine Crunaire, mes encadrantes au département SAGE à l'IMT Nord Europe pour leurs remarques et leurs critiques constructives. Grâce à votre rigueur et à la barre que vous aviez placée haut, j'ai pu avoir cette maturité scientifique dont je dispose maintenant.

C'est avec le concours de tous les membres de cette équipe que cette pierre brute est taillée et sculptée et que j'ai pu évoluer. Je vous remercie tous pour la confiance que vous m'avez accordée, les discussions enrichissantes et le partage de connaissances que nous avons eus pendant ces trois ans et demi.

Mes remerciements s'adressent également à Le Havre Seine Métropole et Atmo Normandie, ce travail n'aurait pas été possible sans leur appui financier et leurs relations. Je voudrais remercier Céline Leger, membre de l'équipe et notre liaison avec Atmo Normandie, qui mérite une mention spéciale pour sa présence, sa disponibilité et tous les éléments qu'elle a apportés à cette réussite.

Je voudrais aussi remercier les Nez normands, les étudiants ARPAC, Anne Vandoorne, et mes collègues à l'URCOM qui ont fait partie des panels des analyses sensorielles. Un merci est encore dédié à Vincent Loisel qui était toujours présent pour m'aider à bricoler un dispositif ou monter une installation.

A côté du support professionnel, il y avait un système de support amical énorme, spécialement Alex Cordinier, Daria Terescenco et Lucie Chupin qui ont été là dès que je suis arrivé et qui ont

été mes « mentors » : pour améliorer mon français, notamment le familier, m'apprendre les coutumes et m'aider à m'intégrer.

De la famille de l'URCOM, je remercie tous les doctorants, les postdocs, les ingénieurs et les ATER, que j'ai rencontrés pendant ma thèse, pour les bons moments surtout Aurélie Asdrubal, Christine Safi, Charlotte Dallay et en particulier Marie Jaricot, avec qui j'ai partagé l'aventure d'une vie, le GR20, et qui était l'une des personnes les plus proches que j'ai connues en France.

Passons maintenant à mes amis et mes profs au Liban qui ont toujours cru en moi. Et quand je parle du Liban je ne peux pas ne pas remercier ma famille qui était le pilier de ma réussite et qui m'a toujours encouragé à continuer, à me battre et à ne jamais baisser les bras.

Et finalement, je remercie fortement Céline, qui m'a toujours soutenu, encouragé et assisté, et sans qui ce travail aurait été plus difficile.

# SOMMAIRE

<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b> .....	v
<b>LISTE DES SYMBOLES</b> .....	vii
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	ix
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	xi
<b>LISTE DES PUBLICATIONS</b> .....	xiii
<b>Introduction</b> .....	1
<b>CHAPITRE I</b> Méthodes de quantification et de qualification des odeurs environnementales : la question de l’objectivité en analyse sensorielle.....	9
1    Revue bibliographique - Les méthodes quantitatives et qualitatives pour la caractérisation des odeurs dans l'environnement : la question de l’objectivité en analyse sensorielle .....	12
2    Gestion des nuisances odorantes sur la zone urbano-industrielle du Havre : historique .....	38
3    Objectifs et démarche de la thèse.....	47
Références .....	51
<b>CHAPITRE II</b> Analyse objective des odeurs des composés émis incidentellement par la méthode Langage des Nez <sup>®</sup> : application a la zone industrielle du Havre.....	67
1    La base de données des produits potentiellement émis en cas d’incident.....	70
1.1    La liste des produits susceptibles d’être émis en cas d’incident .....	70
1.2    Sélection des produits à analyser.....	73
1.2.1    Toxicologie et propriétés cancérigènes.....	73
1.2.2    Produits connus ou inodores .....	73
1.2.3    Produits éliminés pour d’autres raisons .....	74
2    Conclusion du chapitre.....	91
Références .....	94
<b>CHAPITRE III</b> Caractérisation expérimentale de l’extinction des notes odorantes caractéristiques des émissions incidentelles – cadre d’étude : la zone urbano-portuaire du Havre .....	99
1    Introduction .....	101
2    Partie I: Détermination du coefficient d’extinction de 5 mélanges de composés de nature odorante .....	104
2.1    Choix et composition des mélanges à étudier .....	104
2.1.1    Sélection des mélanges .....	104
2.1.2    Composition des mélanges .....	105
2.2    Etablissement des courbes d’extinction.....	107
2.2.1    Protocole d’évaluation de l’intensité .....	107



2.2.2	Caractéristiques du panel .....	108
2.2.3	Calcul du coefficient d'extinction .....	108
2.3	Résultats et Discussions .....	109
3	Partie II: Détermination du coefficient d'extinction quantitative de composés individuels .....	112
3.1	Choix des molécules à étudier et protocole.....	112
3.2	Résultats et discussion.....	112
4	Conclusion du chapitre.....	114
	Références .....	117
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>Compréhension de l'effet de mélange sur l'odeur des odorants incidentels et quotidiens : développement d'un modèle prédictif.....</b>	<b>119</b>
1	Effet de mélange sur l'intensité odorante et la nature odorante.....	121
1.1	Effet de mélange sur l'intensité odorante .....	122
1.1.1	Mélanges binaires .....	123
1.1.2	Mélanges complexes .....	125
1.2	Effet de mélange sur la nature odorante .....	126
1.2.1	Mélanges binaires .....	126
1.2.2	Mélanges complexes .....	129
1.3	Modélisation de l'intensité et de la nature odorante d'un mélange.....	130
2	Objectifs du Chapitre .....	131
3	Sélection des odorants à étudier en mélange.....	132
3.1	Discussion des résultats de stabilité .....	140
3.1.1	Dans les canisters.....	140
3.1.2	Dans les sacs .....	141
3.2	Sélection des odorants .....	141
4	Etude en mélange .....	143
4.1	Notion générale du plan de mélange .....	143
4.1.1	Concept .....	143
4.1.2	Domaine expérimental .....	143
4.1.3	Mélanges et expériences réalisés .....	144
4.1.4	Construction et validation des modèles .....	146
4.2	Définition des proportions utilisées dans le contexte des odeurs environnementales .....	146
4.2.1	Notion de concentration chimique .....	147
4.2.2	Notion des proportions d'intensité.....	147
4.2.3	Notions des proportions des OAV .....	148

5	Etude du mélange des référents des notes odorantes quotidiennes et potentiellement libérées en cas d'incident.....	149
6	Conclusion du chapitre.....	176
	Références .....	178
	<b>Conclusions et Perspectives</b> .....	185
	<b>Annexe 1 Le Langage des Nez®</b> .....	193
	<b>Annexe 2</b> .....	197
	<b>Annexe 3</b> .....	205



## **LISTE DES ABREVIATIONS**

AASQA : Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l’Air

APE : Alcool Phényléthylique

COV : Composés Organiques Volatiles

DADS : Disulfure de Diallyle

DMDS : Disulfure de Diméthyle

DREAL : Direction Régionale de l’Environnement, de l’Aménagement et du Logement

EVP : Equivalent Vingt Pied

IBQ : Isobutylquinoléine

IO : Intensité Odorante

LdN : Langage des Nez<sup>®</sup>

NO : Nature Odorante

OAV : Odor Activity Value ou Valeur de l’Activité de’Odeur

ERIO : Echelle de Referents d’Intensité Odorante ou OIRS en anglais

ONRD : Odor Nature Reference Descriptors

SEI : Seuil d’Exposition Immédiat

SIO : Somme des Intensités Odorantes

SOAV : Somme des OAV



## LISTE DES SYMBOLES

$b$  : Coefficient d'un modèle polynomial qui reflète une contribution individuelle ( $b_i$ ) d'un constituant de mélange ou interaction binaire ( $b_{ij}$ ) ou ternaire ( $b_{ijk}$ ).

C1A : Produit à effet cancérigène certain

C1B : Produit à effet cancérigène présumé

C2 : Produit à effet cancérigène suspecté

HCl : Acide Chlorhydrique

H<sub>2</sub>S : Sulfure d'Hydrogène

IO<sub>i</sub> : Intensité Odorante individuel

IO<sub>m</sub> : Intensité Odorante d'un mélange des odorants

IPE : Indicateur du potentiel d'exposition, indicateur développé par IAP Sentic qui cible l'ensemble du potentiel d'exposition d'un site.

M1B : Produit à effet mutagène présumé

M2 : Produit à effet mutagène suspecté

NH<sub>3</sub> : Ammoniac

ou<sub>E</sub>/m<sup>3</sup> : Unité d'odeur européenne par mètre cube, unité de la concentration d'odeur

Pe<sub>n</sub> : potentiel d'exposition globale par note, facteur développé par IAP Sentic pour caractériser l'ambiance odorante que peut émettre le site en cumulant par note toutes les intensités, où des odeurs ont été relevées.

R2 : produit à effet reprotoxique suspecté

SO<sub>2</sub> : Dioxyde de Soufre

X<sub>i</sub> : proportion d'un constituant i d'un mélange

Y : Réponse cherchée pendant une étude de plan de mélange

$\sigma$  : L'intensité odorante d'un mélange normalisée à la somme des IO individuelle de ces constituants avant mélange

$\tau$  : L'intensité odorante d'un odorant normalisée à la somme des IO individuelle des constituants avant mélange

$\tau'$  : L'intensité odorante d'un odorant en mélange normalisée à la somme des IO individuelle de ces constituants dans le mélange



## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Evolution des signalements reçus par Atmo Normandie (données internes fournies par Atmo Normandie) .....	38
Figure 2 : indicateur potentiel d'exposition pour 39 entreprises de la zone industrielle du Havre suite à la mise à jour des profils olfactifs en 2011-2012 (Atmo Normandie, 2013) .....	41
Figure 3 : Plan de la zone industrielle du Havre (secteur urbain entouré en rouge) présentant la localisation des Nez (points rouges) et les sites industriels surveillés d'après Atmo Normandie. L'insert présente la rose des vents dominants .....	41
Figure 4 : Profils des Perceptions odorantes « cumulées » sur l'ensemble des Nez participants aux campagnes de 2007 et 2015 et en fonction de leur secteur géographique de la région havraise (Atmo Normandie, 2015). Les référents Anéthol, Phényléthanol (APE), Frambinone, très peu utilisés, ont été groupés sous une dénomination « Doux ». La dénomination « Irritant » désigne les perceptions entraînant une sensation d'irritation. ....	42
Figure 5 : Inventaire des notes odorantes effectué depuis les sites émetteurs lors de la mise à jour de leur profil odorant (2011-2012) (Atmo Normandie, 2013).....	45
Figure 6 : Analyse sensorielle (Ni : niveau d'intensité) par dilutions successives (Echantillon odorant Chevron Oronite – Octobre 2001) (Atmo Normandie, 2001).....	46
Figure 7: Démarche de la thèse .....	48
Figure 8 : distribution des composés selon leur seuil de perception .....	71
Figure 9 : représentation sur le socle du LdN des odorants étudiés d'après les barycentres des représentations des panélistes.....	93
Figure 10 :droite d'extinction quantitative du mélange 2 (droite noire) avec l'intervalle de confiance à 95 <sup>ème</sup> percentile (en pointillé gris) et les réponses des panélistes (les points bleus) .....	108
Figure 11: Evolution des IO des mélanges avec la dilution.....	110
Figure 12: Diagramme $\sigma/\tau$ montrant les cinq effets caractéristiques concernant l'intensité d'un mélange AB (Ferreira, 2012a).....	123
Figure 13 : Représentation des IO de 520 mélanges issus de la littérature (points bleus) sur un diagramme $\sigma/\tau$ avec les valeurs médianes (traits d'union rouge). Les triangles verts et points noirs représentent des valeurs modélisées issues des travaux de Ferreira (Ferreira, 2012a) .	124
Figure 14: Exemples montrant différents degrés d'asymétrie dans la perception de l'intensité globale dans des mélanges de deux odorants, AB. Les représentations sont des graphiques $\sigma/\tau_B$ pour (a) un mélange pyridine/n-butanol (Olsson, 1994); (b) acétate d'heptyle/salicylate d'éthyle	



(Thomas-Danguin and Chastrette, 2002); and (c) (E)-2-décénal/(E)-2-hexénal (Laing and Willcox, 1983). Les figures sont issues de Ferreira, 2012a .....	125
Figure 15: Effet du nombre de composants dans un mélange sur son intensité globale. Tous les composés dans tous les mélanges étaient iso-intenses (Ferreira, 2012a).....	126
Figure 16 : Diagramme $\tau/\tau'$ mettant en relation l'intensité odorante relative perçue d'un odorant dans un mélange, $\tau'$ , vs la composition en termes d'odeur du mélange $\tau$ (Ferreira, 2012b) ..	127
Figure 17 : Représentations des diagrammes $\tau/\tau'$ de deux mélanges binaires étudiés par Laing, 1994 (a) couple acide propanoïque/eugénol, (dominance symétrique) et (b) couple acide propanoïque/carvone (dominance asymétrique) (Ferreira, 2012b) .....	128
Figure 18: Représentation d'un mélange composé de trois constituants à l'aide d'un diagramme ternaire.....	144
Figure 19 : Plan d'expérience d'un mélange de trois composants avec un modèle cubique réduit. Les losanges noirs (sommets) sont les constituants purs, les carrés rouges (centre des arêtes) sont des mélanges binaires équi-proportionnels et le point bleu (centre de gravité) est un mélange ternaire équi-proportionnel .....	146
Figure 20: schéma représentatif de la démarche de la thèse et les perspectives pour le développement d'un modèle de dispersion des émissions odorantes .....	190

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Quelques exemples non exhaustifs des actions entreprises par les entreprises pour réduire les émissions odorantes entre 2002 et 2012 (Atmo Normandie, 2013).....	44
Tableau 2 : La liste des produits potentiellement émis en cas d'incident dans la zone industrielle du Havre et de Port Jérôme-sur-Seine avec leur numéro de CAS, leur seuil d'exposition immédiat (SEI) et leur classement cancérigène/mutagène/reprotoxique (CMR). N.D. signifie non déterminé.....	72
Tableau 3 : Le maximum, le minimum et la moyenne géométrique des seuils de perception des produits de la liste pris de la littérature (Amoore and Hautala, 1983; Falcy and Malard, 2005; Nagata, 2003; Ruth, 1986) .....	75
Tableau 4 : Composition des mélanges étudiés : concentration massique de chaque composé individuel dans la triacétine (C en % massique), caractérisation de la nature odorante de chaque composé individuel .....	106
Tableau 5 : Concentrations massiques des solutions de référents quantitatifs pour les échelles ERIO <sub>i</sub> des mélanges étudiés.....	107
Tableau 6 : Facteurs d'extinction observés pour les différents mélanges ; R <sup>2</sup> et R <sup>2</sup> ajusté, obtenus par régression linéaire .....	109
Tableau 7 : Odorants étudiés individuellement avec leur concentration pour obtenir un IO <sub>i</sub> =7 .....	112
Tableau 8 : Coefficients d'extinction des odorants individuels étudiés et R <sup>2</sup> , avec les écart-type des panélistes, les moyennes de ces coefficients et les coefficients d'extinction des mélanges respectifs.....	113
Tableau 9 : demi-vies atmosphériques des différents odorants pour la réaction avec les radicaux OH produits photo chimiquement (5×10 <sup>5</sup> radicaux/cm <sup>3</sup> ) à 25°C.....	114
Tableau 10 : Liste initiale des odorants candidats pour l'étude en mélange avec leur assignation à un pôle du Langage des Nez <sup>®</sup> , l'indication de leur présence dans le profil incidentel ou parmi les odorants incidentels, leur présence comme référents des notes quotidiennes avec leurs données d'extinction. Les * indiquent les odorants qui ne font pas partie des référents du LdN. ....	133
Tableau 11 : Liste initiale des odorants candidats (voir tableau 1) incluant les données de stabilité à l'état gazeux dans les canisters et les sacs. ....	142



## LISTE DES PUBLICATIONS

1. Hawko, C., Verrielle, M., Hucher, N., Crunaire, S., Leger, C., Locoge, N., Savary, G., 2021a. Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using the Langage des Nez® method: application to the industrial zone of Le Havre. *Environ Sci Pollut Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12899-6>
2. Hawko, C., Verrielle, M., Hucher, N., Crunaire, S., Leger, C., Locoge, N., Savary, G., 2021b. A review of environmental odor quantification and qualification methods: The question of objectivity in sensory analysis. *Science of The Total Environment* 795, 148862. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148862>
3. Hawko, C., Verrielle, M., Hucher, N., Crunaire, S., Leger, C., Locoge, N., & Savary, G. (2021). Modelling the Quality of Odor Mixtures in Environment: a New Approach Using the Experimental Mixture Design Combined with the Langage Des Nez®. *Chemical Engineering Transactions*, 85, 103-108.
4. Hawko, C., Verrielle, M., Hucher, N., Crunaire, S., Leger, C., Locoge, N., & Savary, G. (2021). Toward an Objective Odor Characterization of Compounds Emitted in Industrial Zones: the “langage Des Nez®” as an Efficient Tool. *Chemical Engineering Transactions*, 85, 73-78.
5. Article Soumis en *Analytica Chimica Acta*, intitulé “How the experimental design associated with objectivized sensory analysis can be used to predict odor quality of gaseous mixtures?” avec un *Data In Brief* relié à cet article intitulé: “Dataset for studying the stability of various odorants in canisters and Nalophan® bags.”



# **Introduction**



L'Europe a été la première des grandes régions du monde à développer une économie moderne basée sur l'agriculture commerciale, le développement industriel et la fourniture de services spécialisés. Son secteur industriel est dynamique et la production diversifiée : industrie lourde (production métallurgique, industrie des machines lourdes, raffineries, verrerie, etc.), industrie chimique (produits pharmaceutiques, phytosanitaires, cosmétiques, plastiques, peintures etc.), industrie légère (textile, agroalimentaire, etc.) sans oublier le secteur de production d'énergie. Ces industries se sont installées sur les ports et dans les estuaires ou bien à côté des mines de charbon pour faciliter le transport des biens et/ou l'accès aux sources d'énergies (Windley et al., 2020). Ces contraintes en termes de localisation géographique ont induit l'apparition des villes industrielles, voire industrialo-portuaires.

Cependant, avec cette activité importante, apparaît le problème des effluents résultant de la production. Ainsi par exemple, en 2017, selon l'agence environnementale européenne (EEA), le secteur industriel (production et utilisation des solvants/produits) a été responsable de  $\approx 44\%$  (3618 ktonnes) des émissions de composés organiques volatils non méthaniques (COV-NM) en Europe (incluant les 33 pays membres) (EEA, 2017). Certains de ces COV, co-émis avec d'autres composés inorganiques ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) sont susceptibles d'être responsables de nuisances odorantes.

Les émissions des odorants, associé à l'émission des composés inorganiques et COV précités, ainsi que leurs dispersions dans l'air ambiant ont pour conséquences des gênes olfactives, d'autres sensations ou effets sur la santé comme l'irritation des yeux, de la gorge et du nez, maux de tête ou nausées, etc. (Schiffman and Williams, 2005). Elles peuvent aussi induire des difficultés psychiques comme le stress, la fatigue, des frustrations (Schiffman et al., 1995). Les conséquences des nuisances odorantes ne touchent pas seulement l'être humain sur le plan sanitaire mais ont aussi des répercussions sur la qualité de vie offerte dans les environnements urbains ou sur l'économie d'une région, ville, ou quartier (marché immobilier, tourisme) (Li and Li, 2018) (Călămar et al., 2018).

Pour toutes ces raisons, le besoin de lutter contre les nuisances odorantes dans les villes industrielles augmente. Néanmoins, la gestion des nuisances odorantes est un exercice complexe ; d'une part, car les composés odorants qui sont la cause des nuisances sont nombreux et diversifiés. Les déterminants de leurs concentrations sont pluriels, liés aux facteurs d'émission, aux conditions de dispersion et à la réactivité atmosphérique. Ils peuvent avoir un impact olfactif à de très faibles concentrations, et peuvent coexister avec des composés sans



impact olfactif présents à des concentrations parfois supérieures de plusieurs ordres de grandeur. D'autre part, les facteurs modulant la gêne olfactive sont nombreux et interconnectés ; ils sont au nombre de quatre (Jaubert, 2010):

- (i) Les dimensions des odeurs perçues : la nature odorante (NO) reliée à la structure chimique des odorants (Bushdid et al., 2016) et les interactions sensorielles quand ces odorants se mélangent. Une autre dimension est l'intensité odorante (IO) reliée à la structure chimique et à la concentration (Wu et al., 2016) avec les interactions en mélange.
- (ii) Les éléments psycho-socioculturels : comme les expériences personnelles, l'éducation, le mode de vie, etc.
- (iii) Les éléments circonstanciels : le contexte spatio-temporel comme l'endroit où on sent l'odeur, quand on sent l'odeur, à quelle fréquence, etc., et les conditions météorologiques comme la vitesse du vent.
- (iv) Les éléments reliés à la population : s'il s'agit de résidents ou de personnes de passage, l'âge de la population, les éléments socioprofessionnels, etc.

La caractérisation des nuisances odorantes, de leurs sources et l'estimation de la gêne passent par le déploiement de méthodes sensorielles (qui dépendent d'un panel humain), complémentaires aux méthodes d'analyses physico-chimiques classiquement utilisées pour la caractérisation de la pollution de l'air ambiant et des sources d'émission. Le recours à l'analyse sensorielle, malgré tous les avantages qu'elle présente vis-à-vis de la gestion des nuisances odorantes environnementales, pose cependant certaines questions du fait de son niveau de subjectivité, menaçant la répétabilité et la fiabilité des résultats. Néanmoins, c'est le seul moyen de prendre en compte les effets de mélanges et de mesurer directement l'impact sur les populations.

Si la plupart des travaux publiés se concentrent sur l'étude de la dispersion de panaches odorants perçus au quotidien, l'anticipation des émissions odorantes en cas d'incident industriel reste une question peu traitée. En effet, la subjectivité que présentent les méthodes sensorielles a été un obstacle à la compréhension des effets de mélanges et à la prédiction des odeurs perçues dans l'environnement à partir de la caractérisation des sources.

Ce projet vise à long terme le développement d'une méthodologie inédite et efficiente, basée sur l'analyse olfactive objectivée qui permettra l'anticipation des nuisances odorantes perçues quotidiennement et en cas d'incident. Dans cette thèse, nous cherchons à mettre en place les

éléments de base de cette méthodologie en commençant par une meilleure compréhension des effets de dispersion et de mélanges des odeurs depuis les sources vers le milieu récepteur. Sont attendus des éléments de connaissances nouveaux quant à la dimension psycho-physiologique telle qu'explicité ci-avant.

Pour atteindre cet objectif, la ville industrielle du Havre a été choisie comme exemple d'application. Le Havre est une ville présentant un secteur industriel très actif, comparable aux autres villes industrialo-portuaires européennes. Par ailleurs, les données de caractérisation des émissions odorantes par typologie de sources ainsi que les observations dans le milieu récepteur sont nombreuses. Ce travail de thèse bénéficie de l'apport important de données collectées depuis plus de 20 ans sur la zone du Havre par Atmo Normandie.

Cette thèse a bénéficié d'un financement conjoint apporté par la communauté urbaine Le Havre Seine Métropole et par ATMO Normandie. Il s'agit d'un projet multi-partenarial qui s'est déroulé sur plusieurs sites avec une collaboration entre (i) le laboratoire Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire, URCOM, à l'Université Le Havre Normandie, qui est spécialisé en analyse sensorielle notamment olfactive, l'extraction et l'analyse chimique des composés volatils et la mise en relation avec l'odeur perçue ; (ii) l'IMT Nord Europe avec son expertise en métrologie des composés organiques volatils, méthodologie dédiée aux composés odorants: de l'échantillonnage à l'analyse et (iii) Atmo Normandie expert en surveillance de la qualité de l'air, incluant sa dimension odorante, en relation avec les acteurs et les industriels de la ville du Havre.

Les étapes du développement de la méthodologie visée sont décrites dans ce manuscrit dans 4 chapitres.

Le **premier chapitre** présente l'état de l'art des méthodes sensorielles pour la quantification et la qualification des émissions odorantes et des odeurs environnementales en se concentrant sur celles qui montrent le moins de subjectivité liée aux réponses du panel. Ce chapitre est construit autour d'une revue bibliographique intitulée « A review of environmental odor quantification and qualification methods: The question of objectivity in sensory analysis » et publiée dans le journal *Science of Total Environment*. Dans ce premier chapitre, nous présentons également le contexte de la ville du Havre comme site d'étude expérimental et pourquoi elle a été choisie pour cette thèse. Cela nous amènera à la définition des objectifs et la démarche de ce travail de thèse pour atteindre le but exposé.

Dans le **deuxième chapitre**, nous présentons l'analyse objective de l'odeur des composés pouvant être émis incidentellement par la méthode du Langage des Nez<sup>®</sup> (LdN). L'analyse concerne plus de 40 composés qui ont été sélectionnés en fonction notamment de leur seuil de perception et des données toxicologiques. Les critères de sélection sont détaillés dans ce chapitre. L'objectif était de constituer une base de données sensorielles, qui constitue un socle de connaissance pour l'identification des sources de polluants odorants en cas d'incident. De plus, ce travail a permis de confirmer l'intérêt de la méthode du LdN et sa robustesse quand elle est associée à un traitement adéquat des données. Ce deuxième chapitre est construit autour de la publication « Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using the Langage des Nez<sup>®</sup> method: application to the industrial zone of Le Havre » publiée dans *Environmental Science and Pollution Research*.

La meilleure connaissance des notes odorantes pouvant être émises à la source, nous a conduit à évaluer comment les odorants responsables de ces notes sont susceptibles de voyager dans l'espace et dans le temps, soumis à la dilution atmosphérique et aux réactions chimiques atmosphériques. Ce point est abordé dans le **troisième chapitre** qui se base sur une approche quantitative de l'impact des odorants. Nous avons étudié l'évolution de l'intensité de l'odeur perçue en fonction de la concentration chimique des odorants. On parlera de l'extinction des notes odorantes, qui correspond à la concentration pour laquelle l'intensité odorante devient très faible ou imperceptible.

Le **quatrième chapitre** propose une approche qualitative qui vise à étudier les interactions sensorielles entre odorants et leurs effets sur la nature de l'odeur perçue. Notre objectif est de mieux comprendre les effets de mélanges entre composés odorants à l'état gazeux dans l'environnement. Ce chapitre commence avec l'état de l'art sur les interactions sensorielles et les effets de mélange sur la qualité de l'odeur perçue. Le manque de données dans la littérature nous a guidés vers le développement d'un modèle qui se base sur les plans de mélange. Les résultats de ce travail sont présentés sous forme de l'article « Predicting the odor nature of gaseous mixtures: a new approach using experimental mixture design » soumis dans *Analytica Chimica Acta*. Les modèles sont construits à partir de résultats d'analyse sensorielle sur des mélanges odorants à l'état gazeux. La stabilité des odorants à l'état de gaz et la préparation d'échantillons avec une concentration d'odeur précise sont aussi présentés dans ce chapitre (*data in brief*).

A la fin de ce manuscrit, une **conclusion générale** permet de faire une synthèse des travaux et d'aborder des perspectives à ce travail de recherche.



# **CHAPITRE I**

Méthodes de quantification et de  
qualification des odeurs  
environnementales : la question de  
l'objectivité en analyse sensorielle



Après avoir introduit le contexte général de la gestion des nuisances odorantes dans l'environnement, ce premier chapitre de thèse :

- (i) Propose une revue de l'état de l'art centrée sur les méthodologies de surveillance et de suivi des émissions odorantes par analyse sensorielle ;
- (ii) Décrit le cadre d'étude choisi pour ce travail de thèse, à savoir la zone urbano-industrielle du Havre.

Ces deux premières parties permettent d'aboutir à la mise en évidence des manques et verrous scientifiques à lever pour améliorer l'anticipation des incidents odorants dans le périmètre des zones urbano-industrielles considérées à risque. Les objectifs de mon travail de thèse ainsi que la méthodologie suivie sont détaillés à la fin de ce chapitre.



# **1 Revue bibliographique - Les méthodes quantitatives et qualitatives pour la caractérisation des odeurs dans l'environnement : la question de l'objectivité en analyse sensorielle**

La lutte contre les nuisances odorantes commence par la surveillance et la compréhension des émissions odorantes. Pour cela, des démarches diverses sont menées impliquant des moyens d'analyses physico-chimiques et/ou des méthodologies d'analyses sensorielles. Nombreuses sont les techniques instrumentales qui rendent accessibles l'identification et la quantification des composés chimiques potentiellement odorants (méthodes séparatives, spectrométrie de masse, capteurs...). Néanmoins, si ces instruments permettent une approche objective, ils ne peuvent rendre compte des perceptions sensorielles que les composés identifiés engendrent parmi la population, et ce pour plusieurs raisons : (i) certains odorants dans l'environnement peuvent être perçus par la population à des concentrations très basses qui ne sont pas détectables par les méthodes instrumentales (Rappert and Müller, 2005) ; (ii) la perception est très souvent la résultante de la stimulation des récepteurs olfactifs par plusieurs composés ; les synergies entre les composés du point de vue de l'intensité et de la nature odorante ne sont généralement pas prédictibles. Par ailleurs, la métrologie des composés odorants souvent émis par bouffées, et parfois impliqués dans des mécanismes de réactivité atmosphérique, constitue encore actuellement un vrai challenge (Merlen et al., 2017).

Pour les raisons discutées, l'analyse sensorielle reste donc une approche complémentaire indispensable pour évaluer quantitativement (intensité ou concentration d'odeur) et qualitativement (nature odorante et ton hédonique) les émissions odorantes et/ou les odeurs environnementales perçues par la population. L'analyse sensorielle se base sur une évaluation par un panel humain entraîné. Ce type d'analyse est utilisé pour (i) étudier l'impact d'une nuisance odorante sur une population (caractérisation de la gêne, détermination de la zone géographique d'impact) et (ii) identifier et caractériser la source et évaluer son potentiel d'odorisation. Ce travail de thèse poursuivant des objectifs liés à l'anticipation des nuisances quotidiennes et incidentelles en ayant recours à l'analyse sensorielle, il est apparu nécessaire de dédier ce premier chapitre à l'état de l'art relatif aux méthodes sensorielles pour quantifier et qualifier les émissions odorantes dans l'environnement. Par ailleurs, comme il existe dans la littérature des articles de revue très récents faisant l'état de l'art des méthodes de surveillance des nuisances odorantes ayant recours à l'analyse physico-chimique (Conti et al., 2020), ce

point n'est pas traité dans le présent manuscrit de thèse. Le travail de bibliographie a fait l'objet de l'écriture d'une revue, parue dans le journal *Science of Total Environment*, en 2021. Cette revue est divisée en 3 parties principales. La première partie traite des méthodes de prélèvements mobilisables en vue d'une analyse sensorielle ; elle discute des avantages et inconvénients de chaque méthode identifiée. La deuxième partie est dédiée aux méthodologies de quantification de l'odeur. Dans cette partie, les différentes méthodes et stratégies pour déterminer l'intensité et la concentration d'odeur, ainsi que les propriétés du panel sont discutées. Les points faibles et forts de chaque approche sont comparés. La même structure est suivie dans la troisième partie qui discute de la qualification de l'odeur en différenciant la nature odorante du ton hédonique.



Review

## A review of environmental odor quantification and qualification methods: The question of objectivity in sensory analysis



Charbel Hawko<sup>a,b</sup>, Marie Verrièle<sup>a</sup>, Nicolas Hucher<sup>b</sup>, Sabine Crunaire<sup>a</sup>, Céline Leger<sup>c</sup>, Nadine Locoge<sup>a</sup>, Géraldine Savary<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> IMT Lille Douai, SAGE, Université de Lille, F-59500 Douai, France

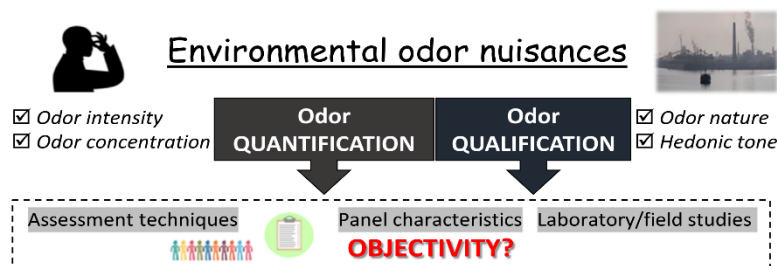
<sup>b</sup> Normandie Univ, UNIHAVRE, FR3038 CNRS, URCOM, 76600 Le Havre, France

<sup>c</sup> Atmo Normandie, F-76000 Rouen, France

### HIGHLIGHTS

- This review covers the various assessment methodologies for odor intensity, concentration, nature, and hedonic tone.
- For each of the discussed odor dimensions, the various sources of bias and subjectivity are debated.
- A comparison among the various methodologies is provided, offering a guide for environmental odor sensory analysis.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 May 2021  
Received in revised form 30 June 2021  
Accepted 1 July 2021  
Available online 3 July 2021

Editor: Pavlos Kassomenos

#### Keywords:

Outdoor odor monitoring  
Odor intensity  
Odor concentration  
Odor nature  
Hedonic tone  
Sensory analysis

### ABSTRACT

For several years, various issues have up surged linked to odor nuisances with impacts on health and economic concerns. As awareness grew, recent development in instrumental techniques and sensorial analysis have emerged offering efficient and complementary approaches regarding environmental odor monitoring and control. While chemical analysis faces several obstacles, the sensory approach can help overcome them. Therefore, this latter may be considered as subjective, putting the reliability of the studies at risk. This paper is a review of the most commonly sensory methodology used for quantitative and qualitative environmental assessment of odor intensity (OI), odor concentration (OC), odor nature (ON) and hedonic tone (HT). For each of these odor dimensions, the assessment techniques are presented and compared: panel characteristics are discussed; laboratory and field studies are considered and the objectivity of the results is debated. For odor quantification, the use of a reference scale for OI assessment offers less subjectivity than other techniques but at the expense of ease-of-use. For OC assessment, the use of dynamic olfactometry was shown to be the least biased. For odor qualification, the ON description was less subjective when a reference-based lexicon was used but at the expense of simplicity, cost, and lesser panel-training requirements. Only when assessing HT was subjectivity an accepted feature because it reflects the impacted communities' acceptance of odorous emissions. For all discussed dimensions, field studies were shown to be the least biased due to the absence of air sampling, except for OC, where the dispersion modeling approach also showed great potential. In conclusion, this paper offers the reader a guide for environmental odor sensory analysis with the capacity to choose among different methods depending on the study nature, expectations, and capacities.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

\* Corresponding author.

E-mail address: [geraldine.savary@univ-lehavre.fr](mailto:geraldine.savary@univ-lehavre.fr) (G. Savary).

Contents

1. Introduction . . . . .	2
2. Air sampling . . . . .	3
3. Odor quantification . . . . .	3
3.1. Odor intensity assessment . . . . .	3
3.1.1. Scaling techniques . . . . .	3
3.1.2. Assessment strategy . . . . .	6
3.1.3. Panel characteristics . . . . .	9
3.2. Odor concentration . . . . .	10
3.2.1. Determining odor concentration . . . . .	10
3.2.2. Assessment strategy . . . . .	12
3.2.3. Panel characteristics . . . . .	13
3.3. Comparison of odor intensity and odor concentration assessment . . . . .	14
4. Odor qualification . . . . .	15
4.1. Odor nature . . . . .	15
4.1.1. Description method . . . . .	15
4.1.2. Assessment strategies . . . . .	18
4.1.3. Jury characteristics . . . . .	18
4.2. Hedonic tone . . . . .	18
5. Conclusion . . . . .	20
Declaration of competing interest . . . . .	20
Acknowledgments . . . . .	20
References . . . . .	20

1. Introduction

Odor nuisance constitutes the major subject of complaint regarding air pollution in Europe and the United States (Leonardos, 1995). This nuisance brings about many negative effects on human life, such as health risks. Health concerns may be physiological, such as headache, nausea, drowsiness, and irritation (Schiffman et al., 1995, 2000; Schiffman and Williams, 2005), or psychological, such as stress and alterations in mood (Oiamo et al., 2015). According to Schiffman and Williams, these health effects may be explained by either (i) exposure to odorants, which are chemical compounds that trigger odor perception, (ii) copollutants, or (iii) innate (genetically coded) and learned aversion (Schiffman and Williams, 2005). Odor nuisance implicates not only health risks but also economic difficulties. Real estate prices are affected by nearby odor emissions (Li and Li, 2018). Sometimes, residents consider even moving, which can lead to grief that increases with attachment to their current residence (Wojnarowska et al., 2020). Moreover, degradation of the quality of life has been observed (Călămar et al., 2018; Heisterberg et al., 2014), as well as negative effects on the subjective well-being of residents (Eltarkawe and Miller, 2018).

Odor nuisance cases refer to situations where residents declare mismatches between the perceived odors and expected odors (Pourtier, 2013). Jaubert described odor nuisance as a combination of four main components: (i) psychosociocultural factors such as social opinions, personal experiences, and memories; (ii) circumstantial factors including the spatiotemporal context where the odor was smelled, frequency and persistence of odor perception (Schlegelmilch et al., 2005), meteorological effects, etc.; (iii) the characteristics of the affected population, its average age, etc.; and (iv) the psychophysical properties of the odor, such as odor concentration (OC), odor intensity (OI) and odor nature (ON) (Jaubert, 2010).

Odor perception begins when odorous substances reach the nasal cavity, by respiration or by sniffing, and activate olfactory receptor cells (Forest et al., 2017; Rodríguez et al., 2011). An olfactory receptor may be activated by different odorants, and on the other hand, each odorant may activate different olfactory receptors. Once activated, an electric message is triggered from the olfactory receptor and carried through the olfactory bulb to the brain to be analyzed, associating these stimuli with memories and experiences. Various odorant substances are recognized and distinguished by activating different

olfactory receptor combinations, i.e., a specific pattern corresponds to each odorant (Firestein, 2001). The perceived odor is the result of complex mixtures of odorants, usually volatile organic compounds (VOCs) (Blanes-Vidal et al., 2009). Its intensity is mainly related to the concentration of odorant substances (Wu et al., 2016) whereas the odor nature is mainly related to their chemical structure (Bushdid et al., 2016).

Odor emissions may be assessed using two approaches: chemical analysis and sensory analysis. Chemical analysis is widely used to determine the molecules present in the air and their chemical concentrations (Davoli et al., 2003; Kim et al., 2007; Zhang et al., 2010). This approach for environmental assessment has already been discussed (Conti et al., 2020) and it is considered as a powerful and relevant methodology. However, chemical analysis faces several obstacles when applied to monitor odors in ambient air. First, chemical analysis does not provide data on the sensory properties of the analyzed molecules. Second, the concentration levels at which some odorants are smelled may be less than the instrumental detection limits (Rappert and Müller, 2005). Third, mixture effects on odor intensity and odor nature (Ferreira, 2012a,b; Yan et al., 2014) are not considered by chemical analysis (Capelli et al., 2008; Kim and Park, 2008). Last, odors in the environment are emitted in puffs (Zannetti, 1981), which can be a challenge to analyze consistently.

Hence, sensory analysis is used as a complementary tool. This approach depends on human assessors, called a panel, who smell and analyze the odor. Sensory analysis offers many advantages, such as providing organoleptic data and allowing the quantification and qualification of the odor. It has been applied in many environmental domains, offering a less expensive analytical technique relative to chemical analysis (Lewkowska et al., 2015) and is easier to deploy in large areas. Sensory analysis has become very reliable, especially after introducing several standards regarding odor assessment in the environment, such as OC determination, intensity, hedonic tone assessment, odor frequency, and dispersion (EN13725, 2003; Guillot et al., 2012; van Harreveld et al., 1999; VDI 3882, part 1, 1992), ensuring more reproducible and repeatable results.

However, sensory analysis is disputed related to the subjectivity of the human panel and psychological factors that could affect the analysis (Conti et al., 2020). Thus, objectivity in sensory analysis is a requirement for monitoring odors over large periods, comparing data from different panels, and ideally establishing a relationship between sensory and

chemical data, especially when a quantitative approach is considered. This, alongside the absence of a complete understanding of the effect of odor mixtures, constitutes the main obstacle when assessing odors in the environment. This might be a source of biases that could lead to ineffective measurements. Several attempts to "objectify" sensory analysis and to limit the biases have been made. Unfortunately, little work has been done to compare the different sensory analytical methods and to discuss their degree of objectivity.

In this review, we will focus on the psychophysical properties of odor nuisance. Therefore, we will discuss the most commonly used sensory methods to assess the psychophysical properties of odors. The two main aspects of sensory analysis in environmental studies, the quantification and qualification of odors, will be discussed in detail. For each dimension, we will cover and discuss the sensory techniques used to evaluate the odor, the assessment strategy, whether it is in a laboratory or in the field, and the panel characteristics. Based on studies performed in the environment, this review offers a guideline for sensory analytical campaigns or laboratory assessments, allowing the reader to choose the appropriate approach based on his/her needs and constraints.

## 2. Air sampling

As will be presented later, odorous air can be analyzed in the laboratory and in the field. Analysis in the laboratory offers the complete anonymity of the sample, thus lowering the risk of prejudgments. For this approach, odorous air needs to be sampled. Samples may be gathered using various containers. Tedlar® (PVF), Nalophan® (PET), or Teflon (FEP) bags (Muñoz et al., 2010) are widely used, even if the use of glass vials has also been described in the literature (Agus et al., 2012; NFX 43-103, 1996). Air sampling is recommended to be done with the least contact possible with the pump and sampling material to reduce any contamination (EN13725, 2003) for that, "lung sampler" is favored (a sampling technic based on creating a depression in a solid container with a bag inside so that the air is introduced to the bag by the difference in pressures between ambient air and the solid container). Odors may be smelled directly from sampling bags (bags may be equipped with a mouthpiece) or connected to olfactometers, as is discussed in Section 3.2.

The use of sampling bags presents two obstacles. First, odorant compounds may be released by the bag material, especially phenol-like odors (Keener et al., 2002; Trabue et al., 2006). Abraham et al. studied the effect of odor treatment from wastewater treatment plants by using seashell biofilters. They used Tedlar® bags to sample odorous air. The results showed that the presence of phenol/medicinal-like odors emitted from the bag itself interfered with their results (Abraham et al., 2015).

The second problem is sample losses that may occur in sampling bags (Kasper et al., 2018; Koziel et al., 2005; Mochalski et al., 2009; Zhou et al., 2016). For example, Koziel et al. found that losses in concentrations of p-cresol were approximately 95% in commercial Tedlar® half an hour after sampling and 99.1% after 24 h (Koziel et al., 2005). Losses in odor concentration were also reported after 12 h in Nalophan® bags (from 11,227 ou<sub>E</sub>/m<sup>3</sup> at 5.1 h to 4789 ou<sub>E</sub>/m<sup>3</sup> at 31.5 h) (van Harreveld, 2003). Sample losses may imply the modification of sensory interactions between the odorants that may occur, affecting the overall odor quantity and quality of the sampled odorous air.

In addition, sampling canisters have been used in several studies to sample odorous air. However, sampling canisters show to be, in some examples, less efficient than bags. Koziel et al. showed that the mean recovery percentages for 11 odorants (found in odorous emissions from livestock) were 4.2% et 0.5% for 0.5- and 24-hour storage time respectively. On the other hand, the lowest mean recovery found in bags was 47.3% and 37.4% for 0.5 and 24 h respectively (Koziel et al., 2005). In another study, Trabue et al. found losses of up to 40% of hydrogen sulfide, methanethiol, and dimethyl disulfide in field samples from animal feeding operation after passing through calcium chloride drying tube (Trabue et al., 2008).

## 3. Odor quantification

Odor quantification is widely used to assess odor nuisance impacts in addition to frequency, location, duration, and hedonic tone (Nicell, 2009). When studying environmental odors and quantifying the odorous compounds responsible for the nuisance, the first obstacle to overcome is the gap between odor perception limits and the detection limits of the instruments used for chemical analyses (Rappert and Müller, 2005). Hence, the need to quantify an odor may be assured by sensory analyses. Odor intensity and odor concentration are used for odor quantification using a human panel. Indeed, the electronic nose (a sensor array that mimics the human olfactory epithelium) can distinguish odor fingerprints, and recent advancements in the field have given electronic noses the ability to assess the intensity of the signals (Yan et al., 2017). However, electronic noses are not within the scope of this review and have been discussed in other works (Karakaya et al., 2020; Röck et al., 2008; Szulczyński et al., 2017).

On the one hand, OI quantifies the odor based on the strength of the stimuli created by the odor when smelled by the assessor. On the other hand, OC quantifies the odor based on the number of dilutions needed until it becomes imperceptible. OI and OC are related to the chemical concentrations of the odorants by using two relations: Stevens law (Eq. (1)) and Weber-Fechner law (Eq. (2)).

$$OI = C^n \quad (1)$$

where C is the concentration, generally in g/L, and n is the Stevens coefficient,

$$OI_i = K_i \log \left( \frac{C_i}{C_{OT,i}} \right) + 0.5 = K_i \log (OC_i) + 0.5 \quad (2)$$

where K<sub>i</sub> is the Weber-Fechner coefficient, C<sub>i</sub> is the chemical concentration of i, C<sub>OT,i</sub> is the detection threshold of i and OC<sub>i</sub> is the odor concentration of i.

The two laws were developed by psychophysicists to relate a perceived intensity to its stimuli for any sense: taste, odor, brightness, etc. For some authors, Stevens law is more descriptive of stimulus-perceived intensity than Weber-Fechner law (Nutter Jr, 2010).

### 3.1. Odor intensity assessment

Intensity assessment is performed under various conditions described by three parameters: (i) the scaling techniques that are used to "express" the strength of the odor intensity, (ii) the type of study, whether under laboratory conditions or in the field, and (iii) the panel performing the assessment. To address this point, Table 1 summarizes 22 studies performed between 1994 and 2018 mostly in Europe, East Asia, and the United States; it presents several examples of environmental odor assessments from various application domains, such as industrial plants, waste treatment, and animal production.

For each point addressed within this part, different approaches will be presented along with their concepts. Afterward, examples of applications will be discussed, and their advantages and disadvantages will be described. In the next sections of this review, the same structure will be followed for each odor parameter.

#### 3.1.1. Scaling techniques

When assessing odor intensity, the panel needs to use a communication technique to express the strength of the stimulus. For this, assessors may scale the magnitude of the stimuli using description-based numbers or other methods. The three main scaling techniques used in environmental studies are category scale, odor intensity reference scale, and cross-modality matching (Table 1).

**Table 1**  
Odor intensity studies for environmental odor nuisance assessment. Scaling techniques, assessment strategies, and panel characteristics are given.

Scaling technique: category scale		
Study, reference	Assessment strategy	Panel characteristics
Assessing odor emissions from six different industries (Sucker et al., 2008b)	Field study	10–16 assessors according to EN13725, 2003; 1456 residents
Assessing odor impact from waste and sewage treatment plants on residents (Aatamila et al., 2011)	Field study	1142 residents randomly selected
Assessing odor impact from several industrial plants on residents (Lee et al., 2013)	Field study	200 residents not living in the industrial zone
Evaluating odor annoyance from a complex industrial area (Nicolas et al., 2010)	Field study	44 residents
Assessing odors in an urban area (Sówka et al., 2018)	Field study	9 assessors according to EN13725, 2003
Assessing ambient odors near a swine-finishing operation (Stowell et al., 2007)	Field study	5–7 assessors
Identifying odor sources in cities through community participation, chemical analyses, and modeling (Gallego et al., 2008)	Field study	Resident participation
Assessing waste decomposition odors and relating them to chemical composition (Qamaruz-Zaman and Milke, 2012)	Laboratory analysis	2 assessors
Studying ofactory interactions among odorants found in food waste disposal plant emissions (Wu et al., 2015)	Laboratory analysis	Not mentioned
Identifying odorants responsible for odors in wastewater effluents (Agus et al., 2012)	Laboratory analysis	8 assessors who were not anosmic
Scaling technique: odor intensity reference scale		
Study, reference	Assessment strategy	Panel characteristics
Determining the relationship between different odor properties in odors coming from poultry and dairy barns (Huang and Guo, 2018)	Laboratory analysis	18 assessors according to EN13725, 2003
Assessing odors from a pulp and paper industry to develop an electronic nose for rapid measurements (Deshmukh et al., 2014)	Laboratory analysis	6 assessors
Characterizing odors from anaerobic treatment plants of swine manure (Heber et al., 2000)	Laboratory analysis	8 assessors according to standard ASTM, 1981
Assessing odor emissions from dairy manure (Wheeler et al., 2011)	Laboratory analysis	5 trained assessors
Assessing odors from different industrial plants (Junior et al., 2010)	Laboratory analysis	13 assessors selected using the odor intensity reference scale
Assessing odors from swine nurseries (Lim et al., 2001)	Laboratory analysis	8 assessors selected using the odor intensity reference scale
Assessing odor emissions after deodorization of a sewage treatment plant (Truppel et al., 2005)	Laboratory analysis	Trained assessors
Assessing odor annoyance in industrial zones (Quéré et al., 1994)	Field study	A panel of qualified experts
Cross-modality matching		
Study, reference	Assessment strategy	Panel characteristics
Quantifying and identifying odors from a trash-transfer station (Curren et al., 2016)	Field study	10 assessors selected using the University of Pennsylvania Smell Identification Test (UPSIT)
Characterizing odors from a composting plant (Suffet et al., 2009)	Laboratory analysis	4 trained assessors
Assessing odors from the Huangpu river (Sun et al., 2013)	Laboratory analysis	4 assessors
Determining the relation between OC and OI when studying odor emissions from alumina refineries (Jiang et al., 2006)	Laboratory analysis	Assessors according to EN13725, 2003

3.1.1.1. *Category scale.* For category scale, odor intensity is scaled using numbers. The widely used scale is a seven-point scale where 0 is the absence of perception and 6 is an extremely strong perception (Kim, 2010, 2011; Sucker et al., 2008b; Wu et al., 2016). The German Standard VDI 3881 also recommends a seven-point scale: extremely strong (6), very strong (5), strong (4), distinct (3), weak (2), very weak (1), and not perceptible (0) (VDI 3882, part 1, 1992). This scale allows the application of mathematical operations, e.g., developing equations to relate OI to chemical concentration (Kim, 2010, 2011; Wu et al., 2016, 2017). It should be mentioned that if the odor intensity of odorant A is equal to 1 and the OI of B = 5, this does not indicate that  $OI_B = 5 \times OI_A$  (Gostelow et al., 2001).

The category scale is easy to use and does not require much training. When Sucker et al. assessed the intensity, hedonic tone, and frequency of odors emanating from six different industries, they gathered data from 10 to 16 selected assessors per site in addition to the data gathered from 1456 residents (approximately 200 per site). The results of the OI assessment from assessors and residents are shown in Fig. 1. The averaged results show close OIs between panelists and residents for rusk, cast iron, and seed oil industries but a difference of approximately one magnitude for sweets, textile, and fat industries. Sucker et al. argued that the differences between the results of the residents and those of the assessors may be a result of the residents using memory-based ratings while the assessors relied solely on the stimuli (Sucker et al., 2008b).

The use of these category scales to assess stimuli is highly subjective. Actually, (i) the sensitivity towards an odor may differ from one person to another for many reasons, e.g., hormonal, gender, physiology, etc.

(Doty and Cameron, 2009; Jaeger et al., 2013) and (ii) the strength of perception relative to a specific scale level from an assessor may be distinct from another. Sucker et al. proposed more training to improve panelist assessment (Sucker et al., 2008b). Furthermore, if training is a promising solution, it may be an obstacle when a large number of evaluators is needed, such as for odor dispersion studies in very large cities where many residents are involved covering a large geographic area (Lee et al., 2013; Tran et al., 2019).

The use of category scales can also be biased by adaptive phenomena relative to the area context. Indeed, as 15 °C can be considered a mild temperature in the cold season but a cold temperature in the hot season, a “weak” odor coming from a certain industry may not correspond to the same intensity coming from another. Therefore, the category scale is similar to a rubber ruler that contracts or stretches to fit the domain of applications (Bartoshuk et al., 2004; Lawless, 2000).

Defining each level of magnitude may be a solution to overcome this difficulty. In the work of Qamaruz-Zaman and Milke on odors as an indicator of decomposition of wasted food, they asked two assessors to describe the intensity of the odor released by decomposing food using a category scale (Qamaruz-Zaman and Milke, 2012). Each magnitude (number) was affiliated with a well-defined OI category (1 for weak, etc.) (Table 2).

While this approach may remove ambiguity when using the category scale by defining each magnitude, thus offering a simple and reliable OI scale, Qamaruz-Zaman and Milke used only two assessors, and no difference between the results of the panelists was visualized to compare the efficiency when using a category scale with or without defining each magnitude.

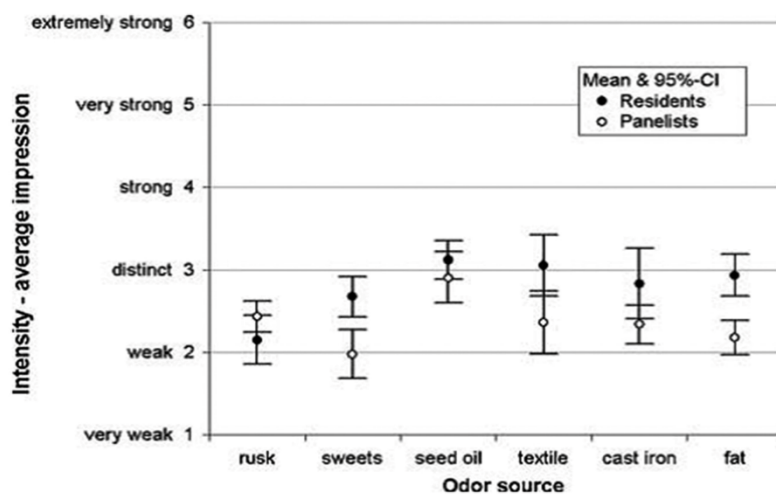


Fig. 1. Comparison of mean rating values and their 95% confidence intervals for the average intensity rating by panelists and residents for odors from six different industries (rusk, sweets, seed oil, textile, cast iron, and fat industries) (Sucker et al., 2008b).

Atanasova et al. mentioned that the category scale poses a question since assessors have to affiliate a number to a sensation without a point of reference (Atanasova et al., 2004). The Odor Intensity Reference Scale (OIRS) and the cross-modality may solve this problem by comparing the scented odor's intensity to the intensity of another reference.

3.1.1.2. *Odor Intensity Reference Scale (OIRS)*. The concept of the OIRS is to compare the intensity of the odor of interest to the intensity of a referent odor. The referent odorant is prepared at different concentrations, thus resulting in a scale of different magnitudes of OIs (Yu et al., 2010). Several standards recommend using the OIRS, such as the American ASTM Standard E-544 (ASTM.E544-75, 1999) and the French Experimental Norm NFX 43-103 (NFX 43-103, 1996). The most commonly used referent is n-butanol (Table 1), as it is readily available in high purity, relatively nontoxic, stable, and has a reasonably pleasant odor that is unrelated to most other odors of interest (Mackie et al., 1998). The samples are sniffed, and their intensities are compared with the intensity of a solution of n-butanol (Deshmukh et al., 2014). Other referents have also been used, such as pyridine (CAS: 110-86-1), orycton (CAS: 32210-23-4), and ethyl butanoate (CAS: 105-54-4) (Devos et al., 2002; Quéré et al., 1994). The OIRS can be divided into five (Guo et al., 2005), eight (Zhang et al., 2005), or 12 levels (Kośmider and Krajewska, 2007). The concentration of n-butanol generally increases following a geometric progression of 2; however, there are scales in which a geometric progression of 1.5 or 3 is used (Kośmider and Krajewska, 2007). The number of levels and the increasing factors depend on the study.

Huang and Guo studied odorous emissions from poultry and dairy barns to determine the relationship between several odor properties,

including OI, OC, and hedonic tone. The assessment of OI was performed using a six-point n-butanol OIRS (0 to 5). Fig. 2 shows the results obtained when determining OC, OI, and hedonic tone from various barns over several months (Huang and Guo, 2018). The results show the relationship between OC and OI and a decreased hedonic tone (HT) when the OC increases.

Atanasova et al. analyzed the OI of various concentrations of two odorants (ethyl butyrate and guaiacol) using a six-point n-butanol OIRS with a panel consisting of 16 assessors. The results showed a small within-subject deviation in comparison to other methods (a residual standard error between 0.39 and 0.47 arbitrary units) (Atanasova et al., 2004).

The OIRS is considered an objective approach (Deshmukh et al., 2014). Training is less important because referent solutions may be available to the assessors when determining the OI of an odor of interest. However, when the study is conducted with residents, the use of many referents becomes more complex in regard to distributing referent samples. Therefore, smaller scales were developed to economize time and to simplify the analysis for assessors, such as the three-point scale adapted by Guo et al. (2001), making the use of the OIRS in the field easier. Nevertheless, when managing several panelists, the use of the OIRS demands more preparation and consumes more time than the category scale. Moreover, the use of n-butanol, which can be distinct from the odor of interest, may lead to confusion and hence difficulties when assessing the OI of the sample. In addition, different sensitivities of assessors towards butanol may lead to a decrease in panel homogeneity (Atanasova et al., 2004).

3.1.1.3. *Cross modality matching*. Cross modality matching is based on matching the intensity of an odor to another different sensorial modality,

Table 2  
The odor intensity rating and the definition of each magnitude used by Qamaruz-Zaman and Milke (2012).

Scale	1		3		5
Intensity level	Very light	Light	Moderate	Strong	Very strong
Description	Activates the sense of smell Characteristics may not be distinguishable	Activates the sense of smell Distinguishable and definite Not necessarily objectionable in short durations	Easily activates the sense of smell Very distinct and clearly distinguishable May tend to be objectionable and/or irritating	Objectionable Cause a person to attempt to avoid it completely Could indicate a tendency to possibly produce physiological effects during prolonged exposure	So strong it is overpowering and intolerable for any length of time Could tend to easily produce some physiological effects

C. Hawko, M. Verrièle, N. Hucher et al.

Science of the Total Environment 795 (2021) 148862

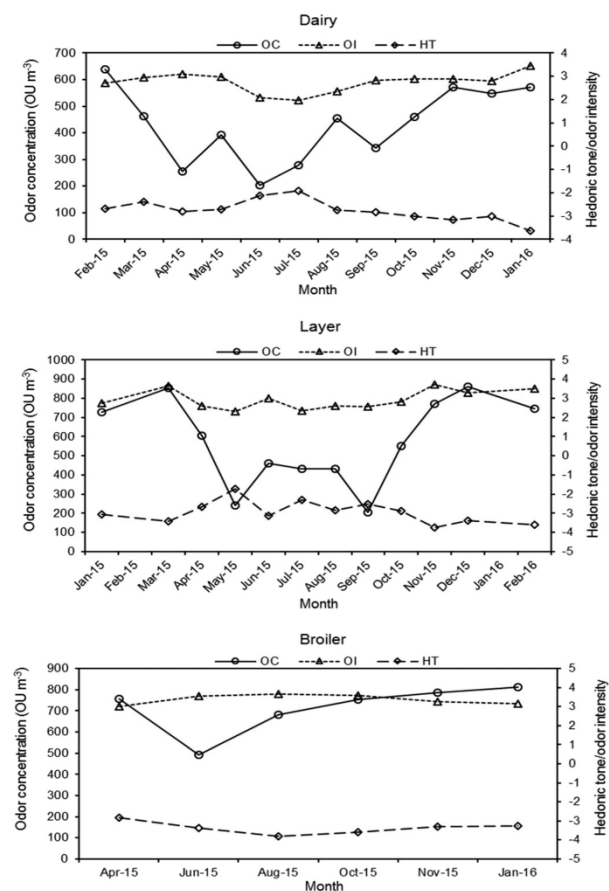


Fig. 2. OC, OI, and hedonic tone variations among seasons for odors coming from dairy, layer, and broiler barns (Huang and Guo, 2018).

e.g., matching the intensity of an odor with the length of a line. In environmental use, one of the most commonly used cross-modality matchings is the flavor profile method (FPA) (Table 1). Initially used for flavors and odors in drinking water, the FPA method uses a seven-point intensity scale (scale values of 1, 2, 4, 6, 8, 10, and 12) to measure the intensity of an odor in comparison with a taste intensity (APHA, 2012). Three of the intensity points are anchored to standards of sugar concentrations in water: point 4 corresponds to the tasting intensity of 5% sugar in water, point 8 to 10%, and point 12 to 15%. This method was based on the cross-modal assertion that our senses are linked; therefore, taste can be used to inform the sense of smell (Spence, 2016).

In a study related to odor nuisance from a trash-transfer station, Curren et al. determined the OI at different locations around the station using the FPA method (Curren et al., 2016). The results presented in Fig. 3 exhibit an important standard deviation wherever the site, regardless of the odor quality, and whenever the assessment was performed. This deviation may have been the result of panel sensitivity discrepancies (panel selection is discussed in Section 3.1.3), or this may have been due to the FPA method itself.

Curren et al. compared the two scales (the n-butanol OIRS and FPA) when assessing the OI of dimethyl sulfide and butyric acid at different concentrations with a panel of eight assessors. The variance of results between panelists and between sessions was determined. The results showed that the OIRS appeared to show less variance between panelists

and that the FPA appeared to show less variance between sessions (Curren et al., 2014).

Cross modality matching is not only based on comparing the OI to taste intensity. Indeed, Jiang et al. used a scale with matching temperatures (Table 3) in a study on the relation between the odor concentration and the odor intensity when analyzing odors issued from alumina refineries (Jiang et al., 2006).

**3.1.1.4. Choosing the appropriate scale.** Choosing the right method depends on several factors, e.g., the intended study, the aims, logistics, etc. In this part, the scales described earlier are compared. Table 4 summarizes the different methods presenting their advantages and disadvantages.

In 2002, Devos et al. performed a comparative study of Stevens' coefficients obtained by different psychophysical methods. Devos et al. analyzed sensory data of 249 odorants from 87 papers (21,663 potential data) in which odor intensity was assessed using different odor intensity scales. After data analysis and selection, Devos et al. showed that data from the category scale and the n-butanol OIRS were more in accordance than data from cross-modality matching (Devos et al., 2002).

However, it is important to keep in mind that whatever scale is chosen, fatigue will always be an issue for its consequence on decreasing the reliability and a limiting factor to the number of possible measurements per assessor e.g. Agus et al. limited each assessor to a maximum of two samples per day, separated by at least 4 h between runs to avoid fatigue (Agus et al., 2012).

**3.1.2. Assessment strategy**

Two main assessment strategies widely used (Table 1) are: laboratory assessment and field assessment. In laboratory assessments, samples are collected from the source or impacted area, and later, the odor characteristics are analyzed. The field assessment consists of a direct on-site analysis of ambient odor quality. The choice of strategy depends on the objectives of the study.

**3.1.2.1. Laboratory analysis.** Sampling odorous air and assessing the OI have been reported in several studies (Huang and Guo, 2018; Junior et al., 2010; Lim et al., 2001; Truppel et al., 2005). Nevertheless, as OI is proportional to the chemical concentration, OI results may be biased due to sampling complications explained by air sampling (part 1). Therefore, field studies are sometimes encouraged.

**3.1.2.2. Field study.** In environmental odor pollution cases, direct assessments on-site may be performed to assess odor intensity (Curren et al., 2016; Guo et al., 2001; Hile et al., 2015). Field studies may be performed by using the following strategies: the grid method, the plume method, and community assessment. Essentially, the grid method was standardized to determine the distribution of the odor-hour frequency, while the plume method was developed to determine the dispersion of odors from a specific source, without the mention of OI, OC, and odor quality assessment (EN 16841-1, 2016; EN 16841-2, 2016; Guillot et al., 2012). However, several field studies were based on the measurement and deployment strategy offered by both approaches, as presented later.

**3.1.2.2.1. Grid measurement methodology.** Grid measurement methodology is a technique in which the assessors register odor data following measuring grids within the area under study for a fixed period of time (NF EN 16841-1, 2016; Sówka, 2010; Guillot et al., 2012) (Fig. 4). A large period is considered (6 months to one year), as well as subsequently a multiplicity of meteorological conditions. In addition, the method allows us to cover a large impacted area and to assess areas that are not exposed or are low exposed, as well as highly exposed areas (Sucker et al., 2008b). The grid edges are recommended to be 250 m, but they can be adjusted to 50, 125, or even 500 m depending on the conditions and needs (Yusoff and Zaman, 2017).



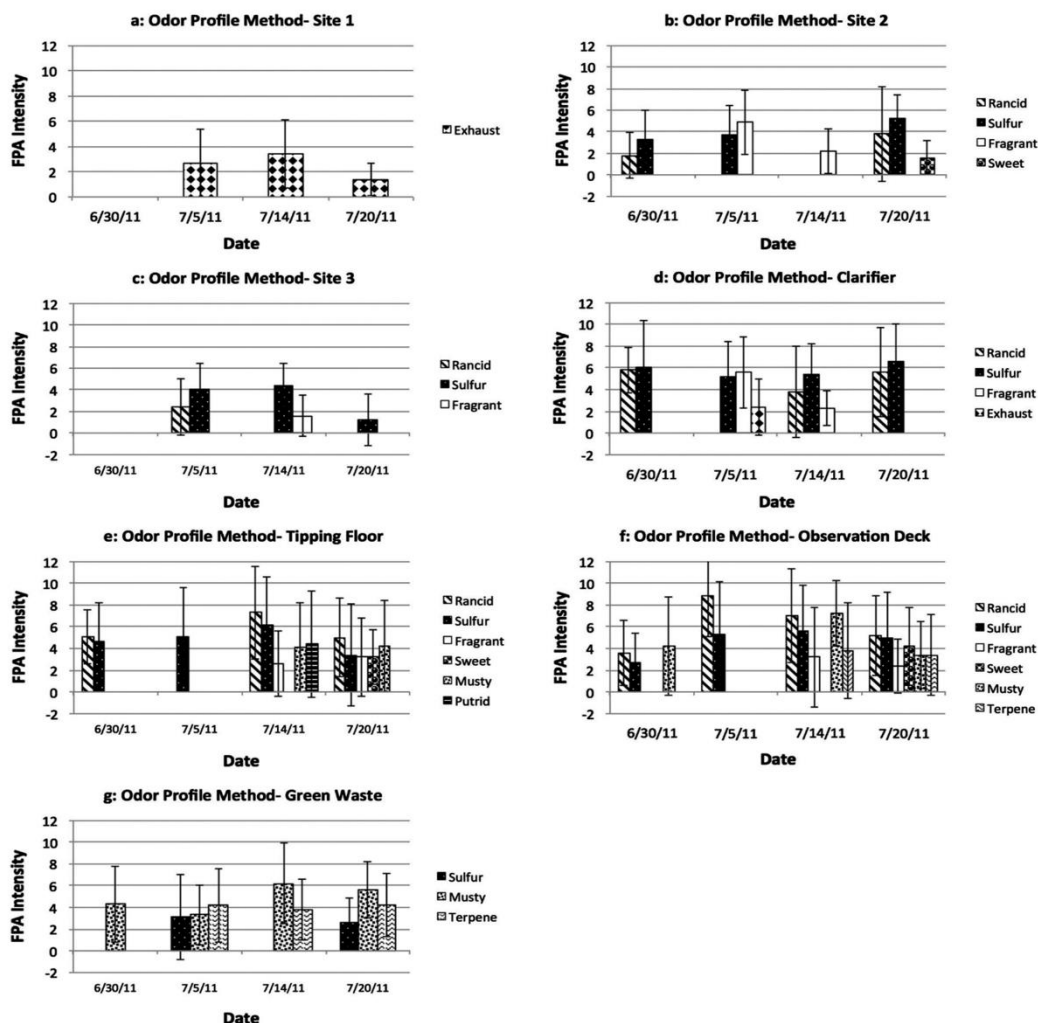


Fig. 3. OI, with error bars, of various odors coming from different analysis sites in a trash-transfer station. The OI was determined using the FPA method (Curren et al., 2016).

Sówka et al. studied odors coming from numerous industries in an urban area located in the southern part of Poland. Nine assessors selected according to their sensitivity towards n-butanol (EN13725, 2003) assessed the odors at each grid point and noted the intensity and character of the smelled odors. This allowed them to identify the odor sources in the region along with the extent of these odors (Sówka et al., 2018).

3.1.2.2.2. *The plume method.* The plume method allows the definition of the dispersion area of the odor. Based on the wind direction and source localization, the dispersion direction is supposed, and the jury can experimentally define the plume delineation (EN 16841-2, 2016). The plume method is efficient when assessing the dispersion of an isolated odor source (Yusoff and Zaman, 2017). The panel walks in a crisscross itinerary along with the wind direction starting from the

Table 3  
Odor intensity scale used by Jiang et al. (2006) with equivalent temperature sensation for the magnitude categories as a reference.

Odor	OI	Equivalent temperature sensation	Comments
Extremely strong	6	>60 °C	The exposure to the odor is annoying. An instinctive reaction would be to mitigate against further exposure.
Very strong	5	>50 °C	The odor is annoying. Exposure to this level would be considered undesirable.
Strong	4	>40 °C	The odor character is recognizable. Long-time exposure to the odor is not tolerable.
Distinct	3	>30 °C	The odor character is recognizable.
Weak	2		The odor is present but cannot be described using precise words/terms.
Very weak	1		There is probably some doubt whether the odor is present. Similar to odor threshold measurement.
Not perceptible	0		No odor when compared with the odor-free port.

**Table 4**  
Comparison of OI analytical methods: concept, advantages, and disadvantages.

Method	Concept	Examples	Advantages	Disadvantages
Category scale	Describing OI using numbers Ex: 0 for nonperceptible and 6 for a strong odor	(Aatamila et al., 2010; Lee et al., 2013; Nicolas et al., 2010; Qamaruz-Zaman and Milke, 2012; Sakawi et al., 2011; Sucker et al., 2008a; Wu et al., 2015)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Does not require too much training<sup>a</sup></li> <li>Allows use of mathematical operations to predict OI out of chemical concentration<sup>b</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Subjective<sup>c</sup></li> <li>Poor repeatability (Poulton, 1989)</li> <li>Problem of contrast<sup>d</sup></li> <li>Affiliating numbers to sensation<sup>e</sup></li> </ul>
OIRS	Comparing OI of an odor to the OI of one defined odorant reference at different concentrations Ex: comparing to the OI of n-Butanol solutions at 320, 640, 1280 ppm.	(Deshmukh et al., 2014; Heber et al., 2000; Huang and Guo, 2018; Quéré et al., 1994; Wheeler et al., 2011)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Objective<sup>f</sup></li> <li>Repeatable results from a panelist to another<sup>g</sup></li> <li>May be used in mathematical operations to relate it to odor concentration<sup>h</sup></li> <li>Matches stimuli (OI) to another instead of matching sensation directly to numbers<sup>c</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Results not repeatable from one session to another<sup>h</sup></li> <li>The referent may have a different character from the odor of interest, thus leading to panel confusion<sup>i</sup></li> <li>Difference in sensitivity towards the referent may lead to a decrease in panel homogeneity<sup>g</sup></li> </ul>
Cross-modality matching	Intensity scale that uses matching the OI to the intensity of another sensation, e.g., flavor, temperature, etc.	(Agus et al., 2011; Curren et al., 2016; Mel Suffet et al., 2009; Sun et al., 2013; Zhou, 2017)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Matches stimuli (OI) to another instead of matching sensation directly to numbers<sup>e</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Less repeatable from one assessor to another<sup>j</sup></li> </ul>

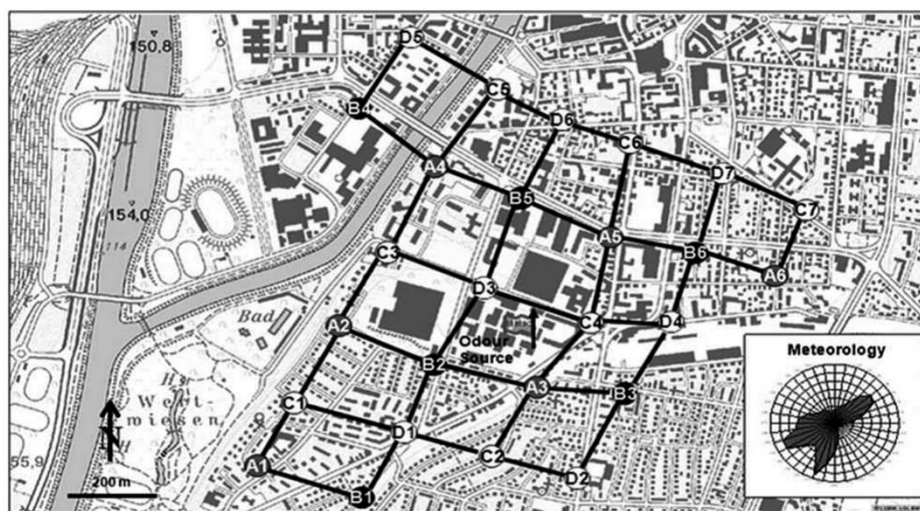
<sup>a</sup> As stated by Curren et al. (2014).  
<sup>b</sup> Wu et al. (2016).  
<sup>c</sup> As stated by Wu et al. (2015).  
<sup>d</sup> Lawless (2000) and Risky et al. (1979).  
<sup>e</sup> Cain and Moskowitz (1974).  
<sup>f</sup> As stated by Deshmukh et al. (2014).  
<sup>g</sup> Atanasova et al. (2004).  
<sup>h</sup> Zhang et al. (2002).  
<sup>i</sup> Curren et al. (2014).  
<sup>j</sup> As stated by Junior et al. (2010).

source, as shown in Fig. 5. In this way, the panel can detect the expansion of the odor plume. This is called a dynamic plume method. The static-dynamic plume method is where the jury walks perpendicularly to the wind direction, walking in and out of the plume (Guillot et al., 2012). Other itineraries included simply traveling downwind from the odor source and assessing all directions (Stowell et al., 2007).

However, as a relatively fast method (in comparison with the grid method), yearlong meteorological factors, in addition to wind direction

and actual weather, may not be well understood (Guillot et al., 2012). This limits the approach to rapid assessments instead of a well-understood odor impact.

**3.1.2.2.3. Community assessment.** Community assessment is when residents may be involved to report the odors impacting their community. Residents usually answer a questionnaire where they describe the odor: intensity, offensiveness, frequency, etc. (Gallego et al., 2008; Lee et al., 2013; Sucker et al., 2008b). Some questionnaires may include health



**Fig. 4.** The grid method. The measurement points are represented by dots. Measurement round A consists of six measurement points: A1, A2, A3, A4, A5, and A6; measurement round B consists of six measurement points: B1, B2, B3, B4, B5, and B6; measurement round C consists of seven measurement points: C1, C2, C3, C4, C5, C6, and C7; and measurement round D consists of seven measurement points: D1, D2, D3, D4, D5, D6, and D7 (Guillot et al., 2012).

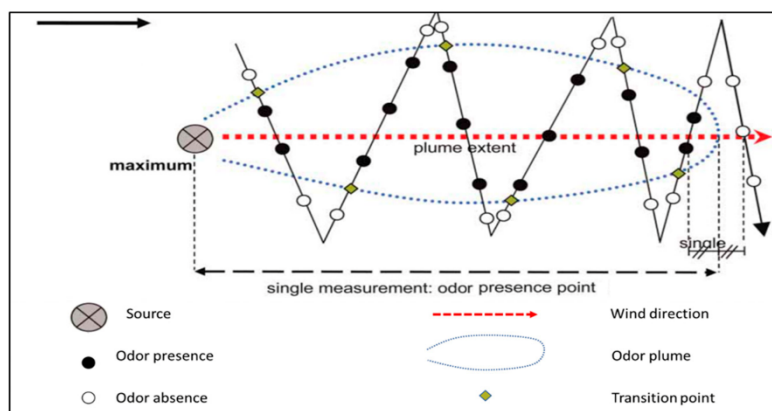


Fig. 5. Dynamic plume method: Jury's itinerary performed to determine the area affected by the odor plume (adapted from Guillot et al., 2012).

data of the residents (Aatamila et al., 2010) and/or sociodemographic data, e.g., job, smoking habits, hours spent in residence, etc. (Avishan et al., 2012) to better contextualize the impact. On the one hand, community assessment is considered an effective method to acquire an odor impact (Hayes et al., 2014). This may be due to the great number of participants. On the other hand, the results from exposed residents may be biased due to their more subjective judgment (Lee et al., 2013; Nicolas et al., 2010) and the deficiency of training (Gallego et al., 2008). For further readings considering questionnaires and community involvement, one may read the review by Hayes et al. (2014).

To conclude, field assessments offer many advantages over laboratory analyses because (i) when studying odors directly in the field, one can easily skip sampling, thus economizing time; (ii) because no sampling container was used, there was no sample alteration, thus eliminating the bias related to odorant stability in the sampling container (Hayes et al., 2014); and (iii) field assessment is relatively less expensive than laboratory assessment in regard to the long-term follow-up of complex odor emission areas. Furthermore, if well trained, local communities may be an efficient network of panelists to assess odors in the long term in a large geographic area. However, one must consider that when assessing odors in the field, the panel may have assumptions about the odors due to their presence near the sources, unlike laboratory assessment, where the analysis is done in complete anonymity.

### 3.1.3. Panel characteristics

A panel consists of at least four to ten assessors depending on the purpose of the study and the level of expertise of the assessors. They are usually trained to use the intended scaling method and notified that eating, drinking, or smoking may influence their analysis (Junior et al., 2010). Training the panel is a real added value, as Sucker et al. has highlighted. The disparities between assessors and residents have been explained as a result of the absence of training for the residents (Sucker et al., 2008b). When the assessment is performed with the community, the number of participating residents varies from 44 to 1456 participants, usually volunteers. Thus, training is not conceivable. They do not need to be experts to study the impact on their communities and nuisance level, rather than determining the OI objectively. However, residents living near emission sources are sometimes avoided because they tend to assess odor more subjectively than others (Lee et al., 2013; Nicolas et al., 2010).

Panel selection is a factor that may affect the entire assessment. Smokers and assessors in poor health or old may have a decreased sensitiveness (Gostelow et al., 2001). In addition, assessors who are used to the odor may also have a decrease in sensitiveness due to olfactory fatigue (Dravnieks and Jarke, 1980; Gostelow et al., 2001).

To limit these biases, screening tests are performed to select panelists with homogeneous olfactory capabilities. The French standard NFX43-103 proposes selecting panelists according to their capability to rearrange odorant solutions (basically n-butanol or pyridine) by order, according to their odor intensity (NFX43-103, 1996). Spearman's rank correlation coefficient was calculated between the panelist ranking and the expected ranking. Usually, a coefficient  $>0.8$  or  $0.9$  is considered a good indicator, and the panelist is chosen. However, Issanchou et al. applied the ranking test with growing concentrations of 1-octen-3-ol on a panel of 103 to 118 assessors. Their results showed that 56% of the panelists found the right ranking, and 81% had a correlation score  $>0.9$  (Issanchou et al., 1995). They argued that the test is easy, which is why it may not be very effective.

Curren et al. selected panelists using the University of Pennsylvania Smell Identification Test (UPSIT) (Curren et al., 2016). The concept is to identify odors from a collection of 40 odorants. Panelists are classified into five categories: normosmia, mild hyposmia, severe hyposmia, moderate hyposmia, and anosmia. If 34 odorants or more are identified, the panelist is considered to have "normosmia" or normal olfaction (Frank et al., 2006). Nevertheless, it is important to mention that this approach does not check the ability of the panelist to properly assess the OI.

Laor et al. developed a screening method for field assessments. Their test comprises three parts: odor identification using forced-choice, intensity assessment, hedonic tone, and quality assessment. The intensity assessment was divided into two parts: (i) based on the OI, placing a solution of n-butanol in its place in a series of n-butanol solutions with increasing concentrations and (ii) describing the OI of the previously assessed n-butanol solutions using a category scale. Each panelist results are graded based on (i) the positioning of the unknown solution and (ii) on the difference between the OI attributed by the panelist and the mean of all participants (Laor et al., 2008). It has been shown that this test was useful in selecting panelists with good smelling capability. The test also covers many odor properties, such as odor nature and hedonic tone. Furthermore, intensity-based screening tests evaluate the ability of a panelist to correctly determine an unknown odor intensity.

To conclude, tests that focus on intensity only are not that common. Usually, selection procedures for other assessments are used, e.g., panel selection tests for odor concentration determination or tests that require identifying odorants. A screening procedure that considers multiple odor properties may be efficient when selecting assessors such as the one devised by Laor et al. (2008).

3.2. Odor concentration

Odor concentration (OC) offers a direct quantification not based on scales but on a dilution factor. OC is the number of dilutions needed for the odorous sample to become inodorous, i.e., reaching the detection threshold. Its unit is ou<sub>E</sub>/m<sup>3</sup>, European odor unit per cubic meter. The European Norm EN 13725 defines the OC of an odor at 1 ou<sub>E</sub>/m<sup>3</sup> as having the same stimulus as one European reference odor mass (EROM) (n-butanol), equivalent to 123 µg, evaporated in 1 m<sup>3</sup> (EN13725, 2003). Table 5 presents twenty studies, performed mostly in Europe, from 2008 to 2018, focusing on environmental odor assessments where the OC determination approach was used. Table 5 shows the OC determination method used, whether by dynamic or static olfactometry or calculated using chemical concentrations; the assessment strategy used, whether analyses were performed in a laboratory using sampling from the exposed area, field assessments or using the dispersion method; and the panel characteristics. Analysis performed in a laboratory with sampling from exposed areas enables the determination of the OC of air samples collected directly in the field. Dispersion modeling allows the prediction of odor impacts in a certain area and enables real-time surveillance without the use of a human panel by determining the OC in the laboratory using samples collected directly from the source. Finally, field olfactometry allows the determination of the OC directly in the field in exposed areas without the need for sampling.

3.2.1. Determining odor concentration

In the literature, three methods are mentioned to determine the OC: the dynamic olfactometry method, static olfactometry method, and OC determination method using chemical concentrations (Table 5). The first two methods rely only on sensory analysis, while the third method depends mainly on chemical analysis and detection thresholds.

3.2.1.1. The dynamic olfactometry method. The use of a dynamic olfactometer is the most commonly used method. Most international odor policies are based on a required compliance odor frequency with maximum allowable odor concentrations. Thus, OC measurements by using the dynamic olfactometry method have indisputably become the most commonly employed sensorial technique (Muñoz et al., 2010), especially because the use of dynamic olfactometers, as shown later, offers less bias. It is a device that allows automatic dilution of a gaseous odorous sample with neutral gas (nitrogen or clean air). The sampling bag in "air sampling" (part 1) is attached directly to the olfactometer, which in turn dilutes the odor and transfers it to panelists at increasing concentrations (Muñoz et al., 2010). The odor concentration is determined when the diluted odor sample reaches the olfactory detection threshold for 50% of the panel.

This approach is widely used in many environmental domains, e.g., landfills, industrial zones, wastewater treatment, etc. (Table 5) (Capelli et al., 2011, 2012; Sironi et al., 2010; Toledo et al., 2018;

**Table 5**  
Studies using odor concentration for environmental odor assessments. The OC determination method used, the assessment strategy, and the panel characteristics are given.

OC determination: dynamic olfactometry		
Study, reference	Assessment strategy	Panel characteristics
Determining OC and health risks from a landfill (Wu et al., 2015)	Laboratory assessment-sampling from source	Not mentioned
Determining OC emissions rates from a rendering plant and comparing them with the local standards (Vieira et al., 2016)	Laboratory assessment-sampling from source	6 trained assessors
Determining odor dispersion characteristics from a wastewater treatment plant (Baltrėnas et al., 2013)	Laboratory assessment-sampling from exposed sites	6 assessors
Assessing odor nuisance from the food industry (Sówka et al., 2011)	Laboratory assessment-sampling from source	According to EN13725, 2003
Assessing odor impact from a landfill on the surrounding area (Palmiotto et al., 2014)	Odor dispersion modeling	According to EN13725, 2003
Assessing odor impact from several industrial plants (Capelli et al., 2011)	Odor dispersion modeling	4 assessors according to EN13725, 2003
Assessing odor impact from similar sources (rendering plant) (Sironi et al., 2010)	Odor dispersion modeling	4 assessors according to EN13725, 2003
Determining odor impact from landfills: expansion scenarios (Naddeo et al., 2016)	Odor dispersion modeling	4 assessors according to EN13725, 2003
Modeling odor dispersion from waste incineration plants (Dođruparmak et al., 2018)	Odor dispersion modeling	6 assessors according to EN13725, 2003
Assessing odor impact from an organic fraction from a municipal solid waste plant (Gutiérrez et al., 2015a,b)	Odor dispersion modeling	4 assessors
Assessing odor emissions from a composting plant (Toledo et al., 2018)	Odor dispersion modeling	4 assessors according to EN13725, 2003
Investigating air odor quality near a landfill (Gębicki et al., 2017)	Field olfactometry	4 assessors according to St. Croix Sensory, 2006
Comparing sensory and analytical methods used to assess odors from a wastewater treatment plant (Barczak and Kulig, 2017)	Field olfactometry	2 assessors according to St. Croix Sensory, 2006
Assessing odors from dairy manure (Brandt et al., 2008)	Field olfactometry	4 assessors according to EN13725, 2003
Monitoring odor emissions in agricultural biogas facilities (Nicolas et al., 2013)	Field olfactometry	6 assessors
Odor impact on the urban area (Kitson et al., 2019)	Field olfactometry	Not mentioned
OC determination: calculated from chemical concentration solely or combined with dynamic olfactometry		
Study, reference	Assessment strategy	Panel characteristics
Comparing three odor assessment approaches during a landfill odor study (Capelli et al., 2008)	Laboratory assessment-sampling from exposed sites and source	8 assessors
Evaluating the olfactory and toxic impact of odors from industrial plants (Capelli et al., 2012)	Odor dispersion modeling	4 assessors according to EN13725, 2003
Assessing the odor impact of trace sulfur compounds coming from a landfill (Liu et al., 2018)	Odor dispersion modeling	Not mentioned
OC determination: static olfactometry		
Study, reference	Assessment strategy	Panel characteristics
A two-year-long study on a typical anaerobic landfill in China to characterize odor emission on the working face (Wenjing et al., 2015)	Laboratory assessment-sampling from the exposed working face	6 panelists selected based on their capacity to identify mixed odorants

Wu et al., 2015). For example, Vieira et al. determined the odor concentration coming from a rendering plant using a dynamic olfactometer. This enabled them to calculate the odor emission rate and compare it to the Brazilian Standard for compliance (Vieira et al., 2016).

In regard to the detection of the perception threshold by the panel using olfactometers, two methods exist: the Yes/No method and the forced-choice method. In the Yes/No method, the panelists smell various concentrations, one at a time; at each olfaction, they answer by "yes" if they smell something or "no" if they do not. The forced choice consists of obliging the panel to select between two (or more) samples, one containing the odor sample and the other(s) containing neutral gas, which is odorous (EN13725, 2003). The forced-choice method is generally preferred over the Yes/No method (Dravnieks and Jarke, 1980; van Harreveld et al., 1999), which may be because the forced-choice method yields a higher OC than the Yes/No method (Ueno et al., 2009).

**3.2.1.2. The static olfactometry method.** In the case of the static olfactometry method, dilution is performed manually using sampling bags until the detection threshold is reached (Li et al., 2019; Wenjing et al., 2015). This method does not require complex instrumentation and hence is easier and less expensive than dynamic olfactometry.

Nevertheless, as it is a manual dilution, errors related to the manipulator may increase, and using several sampling bags may introduce additional biases. Moreover, biases may be due to the use of multiple sampling bags.

Ueno et al. compared the triangle odor bag method (a forced-choice using three bags, one odorous and two neutral, in static olfactometry) with dynamic olfactometry using the Yes/No and forced-choice methods. The results showed that the triangle odor bag method yielded a higher OC than dynamic olfactometry using the forced choice method but yielded the same OC levels using dynamic olfactometry as the Yes/No method. According to Ueno et al., the difference between static and dynamic olfactometry may be decreased if the same panel screening method is used (Ueno et al., 2009).

**3.2.1.3. Determination using chemical analyses.** The determination of the OC can also be calculated from the chemical concentration determined by chemical analyses using the following equation:

$$OC = \sum_{i=0}^n \frac{C_i}{C_{OT,i}} \quad (3)$$

where  $C_i$  is the chemical concentration of odorant  $i$  and  $C_{OT,i}$  is the olfactory detection threshold of  $i$  (Cariou et al., 2016).

This approach is also known as the odor activity value (OAV) (Kim and Park, 2008; Parker et al., 2010, 2012):

$$OC = \sum OAV_i = \sum_{i=0}^n \frac{C_i}{C_{OT,i}} \quad (3')$$

The OAV does not require the intervention of a human panel. The detection threshold can be obtained from the literature.

However, Capelli et al. studied odors coming from a landfill and compared the determination of the OC using dynamic olfactometry and using the OAV. Air samples were analyzed by gas chromatography–mass spectrometry to identify and quantify the different VOCs (hydrocarbons, oxygenated, sulfured, halogenated, and nitrogenous compounds). They showed that the measured odor concentration with dynamic olfactometry did not correlate with the calculated odor concentration. Capelli et al. argued that the difference may have been due to two factors: (i) the detection thresholds taken from the literature and used to calculate the OAV were not accurate and (ii) the model proposed, which was a simple summation (Eq. (3)), did not match the potential interaction, synergy, and masking effects (Capelli et al., 2008). Additionally, chemical and sensory analyses were compared for different odor sources, including the steel industry, different chemical industries, and wastewater treatment plants (Capelli et al., 2012). Fig. 6 shows the relation between the OAV calculated from chemical analysis and the OC ( $C_{OD}$ ) determined by dynamic olfactometry. The OAV was more than two to three orders of magnitude lower than the corresponding measured OC.

To investigate the effect of imprecision on the detection thresholds taken from the literature, Cariou et al. studied the prediction of the odor concentration by using gas chromatography on a mixture of six odorants. The OC calculated from the sum of the OAV of each odorant based on perception thresholds from the literature was approximately 5000 dilution-fold, while based on detection thresholds measured in the laboratory, it was around 18,400 dilution-fold (Cariou et al., 2016). They showed that the perception threshold determined in the laboratory yielded better results than those gathered from the literature. The OC of the mixture of odorants determined by dynamic olfactometry was approximately 12,000 dilution-fold. Thus, the need to determine the studying panel perception thresholds and not to use ones from the literature is a must when using the OAV method (Cariou et al., 2016). These values illustrate the crucial role of taking into consideration the sensory interactions when determining the OC of a mixture of odorants.

Hence, Wu et al. introduced a factor called the OAV coefficient,  $\gamma$ , which is a coefficient that evaluates the interactions between two odorants. Odorants were identified by chemical analysis from samples

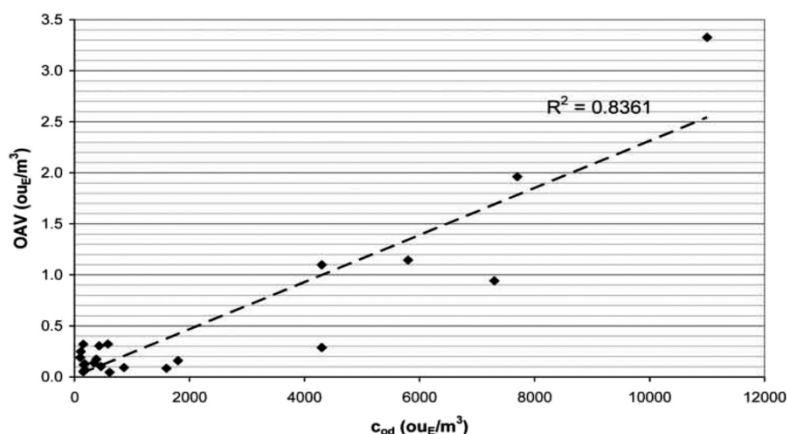


Fig. 6. Relation between the calculated OAV and determined OC ( $C_{OD}$ ) from different industries (Capelli et al., 2012).

collected at waste disposal plants.  $\gamma$  is calculated from the ratio between the OAV of a single odorant yielding a certain  $Ol_{target}$ , determined with sensory approaches, and the OAV of a mixture of the odorant and a referent odorant at the same  $Ol_{target}$ , determined using the concentration-to-perception threshold ratio. As mentioned,  $\gamma$  reflects the binary interactions in an odorous mixture e.g., the  $\gamma$  phenol decreased from 0.56 to 0.15 as  $Ol_{target}$  increased from 2 to 4.5 indicating that more phenol is needed in a mixture with  $H_2S$  to maintain the same  $Ol_{target}$  as in its pure form, thus indicating an antagonistic effect. On the contrary,  $\gamma$  values of trimethylamine increased from 5.57 to 17.64 as  $Ol_{target}$  rose from 2 to 4.5 indicating a synergetic interaction where less trimethylamine is needed to maintain an  $Ol_{target}$  of a mixture with  $H_2S$ . Then,  $\gamma$  is multiplied by the OAV of a mixture composed of the previously identified odorants. This yields an odor activity factor (OAF). The OAF showed a good correlation with the OC determined by dynamic olfactometry (Wu et al., 2015). This study confirms the important role of sensory interactions among odorants in field studies. However, as OAF requires many experiments, including olfactometric experiments, static and dynamic olfactometry methods are still preferred.

### 3.2.2. Assessment strategy

Assessment strategies are grouped into three categories as presented in Table 5: (i) laboratory assessment with sampling from the exposed area, where ambient air is sampled from exposed areas and OC is assessed in a laboratory; (ii) odor dispersion modeling, where air samples are collected from odor emission sources, OC is assessed in a laboratory using an air dispersion model, and OC in exposed areas is modeled; and (iii) field olfactometry, where the OC in the ambient air in exposed areas is assessed directly in the field using a field olfactometer. As the most commonly used methods are dispersion models and field olfactometry, more details will be given mostly on these two methods.

**3.2.2.1. Laboratory assessment-sampling from exposed areas.** In this approach, ambient air samples are collected from exposed areas, usually in bags, and their OC is determined using olfactometry or by calculating it using the OAV (Palmiotto et al., 2014; Wu et al., 2018). This allows the detection of OC in exposed areas using olfactometry. Laboratory analyses are necessary in some cases because, unlike OI, it needs an instrument that cannot be easily deployed in the field. However, when studying the odor impact on communities, dynamic olfactometry, performed using on-site collected samples, is unsuitable due to the lack of precision when OC levels are low: some laboratory olfactometers have method detection minimal limits of 5–10 dilutions (McGinley and McGinley, 2004). Therefore, laboratory assessment of OC by direct sampling from the exposed area is not often used and is substituted by odor dispersion modeling or field olfactometry.

**3.2.2.2. Laboratory assessment-sampling from the source and dispersion modeling.** Dispersion models use odor concentration emission rates from odorous sources combined with topological and meteorological data to model the concentrations and frequency of odors from specific sources, i.e., the impacted zone and odor concentrations during a definite percentage of time (Fig. 7). At the source, odorous air is sampled in bags over a definite period. Afterward, the samples are analyzed in a laboratory to determine the odor concentration emitted during the sampling time to calculate the odor concentration emission rate ( $ou_E/s$ ) (Capelli et al., 2013a).

Odor concentrations at the source are high; hence, the use of laboratory-based olfactometry is pertinent and not limited by the factors mentioned for laboratory assessment. Then, the most common approach is using a dispersion model that considers the odor concentration emission rate along with meteorological and topological data such as elevation, wind speed, wind direction, etc. Different models have been used, such as analytical stationary plume models, puff models, Langrangian models, etc., or hybrids of different models (Capelli et al., 2013b). For

example, this method has been used in many environmental studies pertaining to industrial plants (Capelli et al., 2011; Sironi et al., 2010), landfills (Naddeo et al., 2016), or waste treatment plants (Doğruparmak et al., 2018; Gutiérrez et al., 2015a; Toledo et al., 2018).

**3.2.2.3. Field olfactometry.** Field studies can be used to determine OC in specific areas surrounding an odor source (Bax et al., 2020; Capelli et al., 2013b; Hayes et al., 2014). This approach allows studying odors at the receptor, i.e., directly in exposed residential areas. Studies can follow both grid and plume measure and deployment strategies. While the grid offers a long time period, the plume offers a relatively fast approach but under specific meteorological conditions (Capelli et al., 2013b).

To determine the OC on-site, portable or field olfactometers have been developed. In 2000, McGinley and McGinley used a Nasal Ranger® developed by St Croix Sensory, Inc., Lake Elmo, MN, USA. It is a portable device that dilutes the odor using carbon-filtered air from the atmosphere at different ratios: from a dilution factor of 2 to 500 (Fig. 8) (McGinley and McGinley, 2004).

In 2014, Szydlowski used another field olfactometer, the Scentroid SM100 (IDES Canada, Inc.) which uses compressed neutral air to dilute the odor (Szydlowski, 2014). For example, field olfactometers have been used to quantify odors from different sources: municipal landfills (Gębicki et al., 2017), water treatment plants (Barczak and Kulig, 2017), land manure (Brandt et al., 2008), agriculture (Nicolas et al., 2013), and livestock (Pan et al., 2007).

This can be illustrated by the study done by Kitson et al., where odor emissions from different industries in an urban area in Camden, NJ, USA, were determined. They used the Nasal Ranger® field olfactometer coupled with odor description using five descriptors: food, emission/fuel, waste, natural, and smoke. The study combined sensory analysis with cartography to geolocate the odor data (Kitson et al., 2019). Fig. 9 shows the map where OC (referred to as smell intensity with dilution to the threshold D/T as a unit) and the odor character are represented at each analysis point (randomly selected).

Field olfactometry seems to have many advantages over laboratory analyses: (i) there is no need to sample ambient air, and thus, there are no sample losses related to the use of sampling recipients and conditions, (ii) field olfactometry is more cost-effective, and (iii) this approach allows real-time analysis and odor quantification at receptor locations (Fig. 9).

However, in an analysis of 3096 individual OCs collected from observations at livestock facilities, Brandt et al. utilized the field olfactometry approach using Nasal Ranger® and found that the method was repeatable between assessors but not reproducible from one olfactory session to another. The results showed the influence of odor source distance, wind direction, barometric pressure, and wind velocity (Brandt et al., 2011). The same reproducibility results were found by McGinley and McGinley when determining the OC of hydrogen sulfide at different concentrations in a controlled chamber using Nasal Ranger® (McGinley and McGinley, 2004).

Moreover, several factors may bias the results, such as fatigue, anxiety, judgments of odors, and distractions, as well as not mentioning background odors, that may occur in the field, which may be more easily managed in laboratory analyses (Brandt et al., 2011). Some studies on the Nasal Ranger® even showed the absence of correlation between this field olfactometer and a laboratory olfactometer (Bokowa, 2008, 2013). They also found that small charcoal filters can sometimes not be able to completely filter the air used to dilute odorous air when odors are at a high OC (Bokowa, 2008). The Scentroid SM100, on the other hand, correlated well with laboratory results (Damuchali and Guo, 2019) with some deviations from the manufacturer specifications (Maurer et al., 2018). Furthermore, in a study by Vieira et al., the two instruments were shown to be unsuitable for assessing OC within odor plumes, especially on the boundaries of the plume and at further distances from the plume due to nose fatigue (in the case of Nasal Ranger®) and high dilution gas consumption (in the case of Scentroid

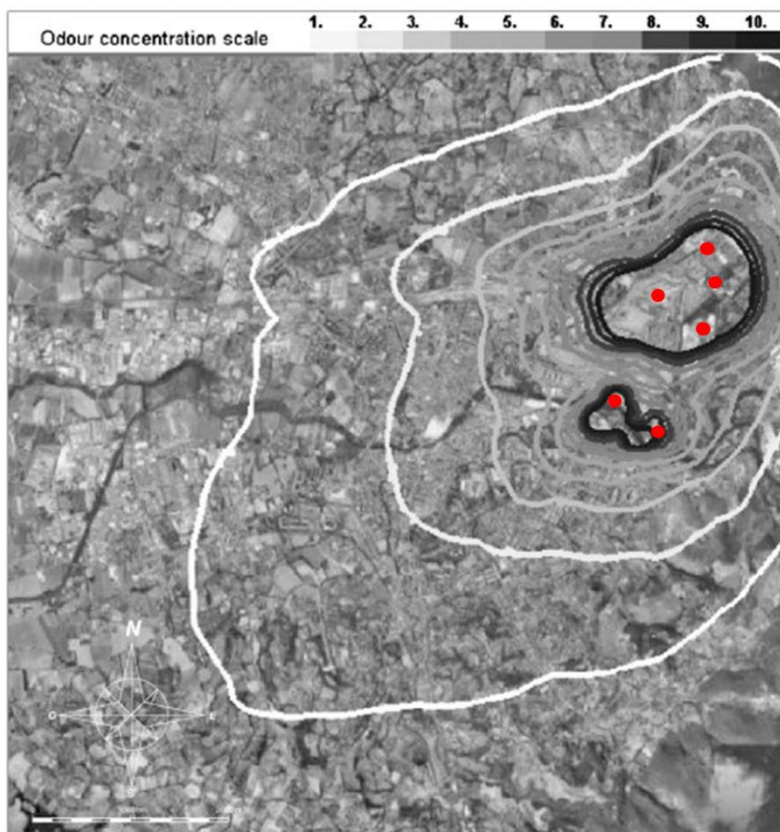


Fig. 7. A map showing the 98 percentile of peak odor concentrations relevant to odorous emissions from a steel industry (the red dots) in the city of Terni, Italy (Capelli et al., 2011). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

SM100), but showed that field olfactometry is a reliable method to validate odor dispersion modeling (Vieira et al., 2018). For all of these discrepancies, the use of portable or field olfactometers are not recommended any more in the last revised version of the EN 13725 standard (van Harreveld et al., 2020).

Few data exist on the direct comparison between field olfactometry and odor dispersion modeling. One study performed on odors coming from a palm oil mill realized by Yaacof et al. compared the use of field olfactometry (with Scentroid SM100) with the dispersion model,

CALPUFF (a Lagrangian puff model created by Earth Tech, Inc. for the California Air Resources Board (CARB) and the U.S. Environmental Protection Agency (US EPA)). Their study showed that there was no good correlation between the two approaches regarding odor quantification. However, on a macro level, when the model predicted an increase in OC, the results of the field olfactometry showed a similar increase (Yaacof et al., 2017). This might have been due to many factors, including the sample losses in the sampling Nalophan bag, which decreased the OC, thus biasing the odor emission rate and consequently the results of the model.

### 3.2.3. Panel characteristics

Generally, the panel (four to eight assessors) passes a screening test to narrow the sensitivity disparity, and then the assessors are trained to use the olfactometer (Table 5). The most commonly used screening test is the one proposed by the European norm EN13725 (EN13725, 2003). This is achieved by determining the individual threshold estimate (ITE), which is the individual perception limit of n-butanol, of each panelist using dynamic olfactometry. The ITE is determined ten times during three sessions with a minimum pause of one day between each session. Then, two criteria must be respected to choose a panelist: (i) the antilog of the standard deviation calculated from the logarithms of the individual ITEs needs to be below 2.3; and (ii) the geometric mean of the ITEs should be between 60 and 250  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

As Capelli et al. argued, laboratories tend to use the same initial n-butanol concentration (approximately 182  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) and the same



Fig. 8. A Nasal Ranger® portable olfactometer designed by St. Croix Sensory, Inc. (St. Croix Sensory, Inc., 2006).

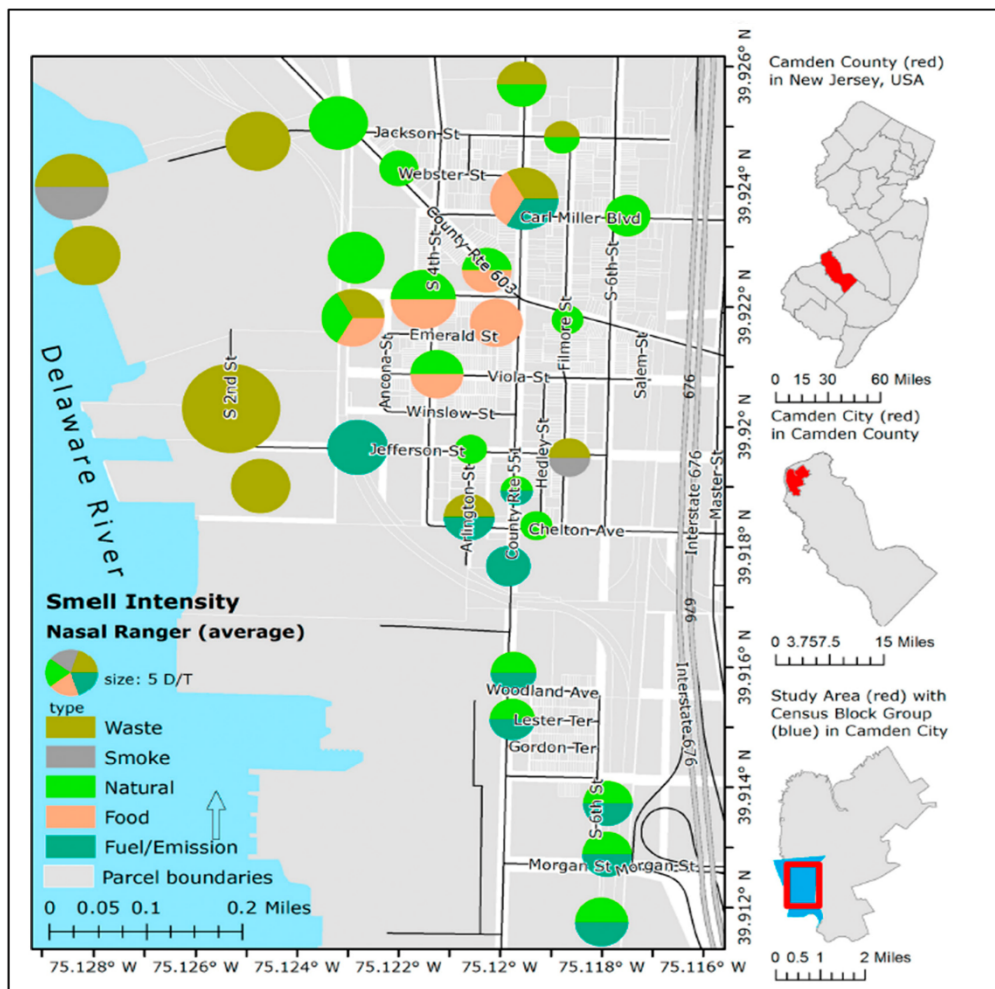


Fig. 9. Odor data collected at each analysis site in the Waterfront South neighborhood in Camden, NJ (Kitson et al., 2019).

dilution factors between the ten ITE determination sessions. This induces memory effects among the assessors. They proposed changing the initial butanol solution concentration and that the olfactometer operator does not know it to avoid this bias (double-blind methodology). The application of these modifications showed a drop in panel selection from 60% to 33% (Capelli et al., 2010).

However, the use of n-butanol as a reference certainly helps to select a panel with sensitivity within a defined bandwidth (EN13725, 2003) but does not guarantee the same sensitivity towards other odorous compounds because each individual has a unique set of genetic variations that lead to variation in olfactory perception (Mainland et al., 2014).

Some methods also require panel selection to be based on the identification of components of a mixture at defined concentrations, such as the procedure established by the Korean Ministry of the Environment, where panelists are chosen if they manage to identify the components of a mixture containing 1% acetic acid, 0.1% trimethylamine, 3.2% methylcyclopentanone, and 1%  $\beta$ -phenyl ethyl alcohol (Kim, 2010, 2011).

### 3.3. Comparison of odor intensity and odor concentration assessment

In regard to quantifying environmental odors, a choice has to be made between assessing the OI or the OC. Both methods offer a quantifiable dimension, but each one has different advantages and disadvantages.

In a field inspection studying five odor sources in Idaho, Sheffield et al. compared the use of laboratory dynamic olfactometry using forced-choice (LDOFC), field olfactometers, the field OIRS, and the laboratory OIRS. They found that the LDOFC and the Nasal Ranger® showed lower variability in their results. Furthermore, differences with poor correlation between laboratory results and field results were noticeable (Sheffield et al., 2004). In another study performed on manure odor in a controlled atmosphere, Henry et al. quantified the odor using LDOFC, two field olfactometers, and the field OIRS. They showed a good correlation between the results of the field olfactometers and the results using the OIRS. However, the correlation was poor between field methods and the LDOFC. They proposed that the absence of correlation may be due to the interference from the background odors present in the Tedlar bags® used to sample the air from the control room to perform olfactometry (Henry et al., 2011).



To compare the different approaches, Table 6 presents the major advantages and disadvantages of the most commonly used methods in environmental studies: field OI assessment, field olfactometry, and odor dispersion modeling. While these methods have different pros and cons, the choice of the method remains a question of the available resources (budget, personnel, etc.) and exigency.

#### 4. Odor qualification

In environmental studies, odor profile qualification is frequently used in connection with the evaluation of the impact of odor nuisance on the population. Odor quality aggregates two dimensions: the odor nature (ON) and the hedonic tone (HT), also known as offensiveness. The ON, which is what the odor smells like, is often used to identify odor sources (Muñoz et al., 2010). HT is how pleasant or unpleasant an odor is to assessors and is often used when assessing odor nuisance impacts in exposed areas (Nicell, 2009). Hence, odor quality is a predictor of odor annoyance (Weitensfelder et al., 2019).

##### 4.1. Odor nature

Odor nature, as mentioned before, is used mainly to identify the source(s) of odors or to characterize the profile of odorous emissions. This helps in identifying the main cause (geographical emission source and/or odorants potentially responsible for the odor) of odor nuisances in the exposed areas. In Table 7, ten studies from 2009 to 2019 where ON was assessed are presented along with the assessment strategy and the panel characteristics.

##### 4.1.1. Description method

Three main methods used to describe the odor nature in the environment are evocations, the odor profile method, and odor nature reference description (Table 7).

**4.1.1.1. Evocations.** When describing the nature of any sensation, one may tend to describe it by analogy to a known source. When smelling an odor, we tend to use evocation-related sources to describe it; e.g., limonene is ascribed to the odor of orange, pinene to pine, etc.; to use evocation-related adjectives such as fruity, musky, woody, etc.; or sensation-like adjectives such as sharp, pungent, etc. (Auffarth, 2013; Trabue et al., 2011).

Zarra et al. evaluated odor nuisance in an industrial area to optimize field inspection methods for odor impact assessment. They described the odor nature using four descriptors: sewage, waste, smog, and others. The first three descriptors were sufficient to describe the majority of the encountered odors (Zarra et al., 2010). As illustrated in the study by Zarra et al. (2010), the use of descriptors is simple because it refers to "labels" for everyday items that everybody knows very well.

However, odor description language was not constructed via discussions of a shared meaning during verbal communication (Dubois and Rouby, 1997), which indicates that odor descriptions (including intensity and nature) are not common to all humanity. The olfactory stimuli are complex and make common education difficult, contrary to learning colors that include clear and common references. Odor naming and memory storing are influenced by the social, cultural, and historical context and can differ among populations (Baccino et al., 2010). Thus, the interference of a person's experiences, memories, and acquisitions (such as education) may lead to the subjectivity of odor perception (Jaubert, 1990).

**Table 6**  
Comparison between field odor intensity assessment, field olfactometry, and odor dispersion modeling.

Approach	Concept	Examples	Advantages	Disadvantages
Field OI assessment	Quantification of the odor based on the strength of the stimulus	(Curren et al., 2016; Huang and Guo, 2018; Sucker et al., 2008b)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple and less expensive than the other methods</li> <li>• Enables community involvement, which allows more data on the olfactory nuisance<sup>a</sup></li> <li>• Maybe objectified by the use of referent scales<sup>b</sup></li> <li>• Performed directly on impacted zones and in real-time</li> <li>• No need for sampling</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Subjective<sup>c</sup></li> <li>• Depending on the scale, maybe not repeatable and nonreproducible</li> <li>• Needs long-time field studies to cover several meteorological scenarios<sup>d</sup></li> </ul>
Field olfactometry	Quantification of the odor on the field using portable olfactometers	(Barczak and Kulig, 2017; Gębicki et al., 2017; Kitson et al., 2019)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Less expensive than laboratory olfactometry<sup>e</sup></li> <li>• Performed directly on impacted zones and in real-time</li> <li>• No need for sampling</li> <li>• Repeatable within assessors<sup>f</sup></li> <li>• Efficient at low OC levels<sup>h</sup></li> <li>• Immediate results<sup>h</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technical problems may occur<sup>g</sup></li> <li>• Not repeatable within sessions<sup>f</sup></li> <li>• Negative impacts on the panel, such as fatigue and distraction, may occur<sup>f</sup></li> <li>• Not covered by official standards</li> </ul>
Odor dispersion modeling	Modeling the OC dispersion using odor emission flow rate (detected from field sampling and dynamic olfactometry performed in a laboratory), meteorological and topological data	(Cai et al., 2015; Capelli et al., 2008, 2011)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Allows real-time surveyance and prediction of OC in an exposed area without human panel</li> <li>• Laboratory analyses can avoid<sup>i</sup> certain drawbacks on the panel such as fatigue and distraction<sup>f</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Background odors from sampling bags may interfere with results<sup>l</sup>, as well as sample losses<sup>k</sup></li> <li>• Careful panel selection needed<sup>l</sup></li> <li>• Not very efficient at low levels of OC<sup>h</sup></li> </ul>

<sup>a</sup> Lee et al. (2013).

<sup>b</sup> As stated by Deshmukh et al. (2014).

<sup>c</sup> As mentioned by Wu et al. (2015).

<sup>d</sup> Curren et al. (2014).

<sup>e</sup> Sheffield et al. (2004).

<sup>f</sup> Brandt et al. (2011).

<sup>g</sup> Bokowa (2008) and Maurer et al. (2018).

<sup>h</sup> McGinley and McGinley (2004).

<sup>i</sup> Capelli et al. (2011).

<sup>j</sup> Guillot et al. (2012).

<sup>k</sup> van Harreveld (2003).

<sup>l</sup> EN13725 (2003).

**Table 7**  
Odor nature assessments from environmental odor nuisance studies with the description methods used, the assessment strategy, and the panel characteristics.

Description method: evocations		
Study, reference	Assessment strategy	Panel characteristics
Chemical and sensory analysis of odor emissions from swine manure (Trabue et al., 2011)	Laboratory analysis	8 untrained assessors
Assessing odors in an industrial area to optimize field assessments (Zarra et al., 2010)	Field study	5 assessors according to EN13725
Odor impact on the urban area (Kitson et al., 2019)	Field study	Not mentioned
Mapping the odors in urban streets in several cities (Quercia et al., 2015)	Field study	Between 10 and 58 participants
Developing a method that enables the industrial community to communicate (Hayes et al., 2017)	Laboratory analysis	2 assessors selected regarding their sensitivity towards n-butanol and industrial sites operators
Description method: odor profile method		
Study, reference	Assessment strategy	Panel characteristics
Treating odor emissions from a wastewater treatment plant using seashell biofilters (Abraham et al., 2015)	Laboratory analysis	3–4 assessors
Characterizing odor nuisance from municipal wastewater residuals composting operations (Suffet et al., 2009)	Laboratory analysis and field study	4 well-trained assessors
Evaluating the total odor profile of emissions from a wastewater treatment plant and identifying the sources of different odors (Burlingame, 2009)	Field study	3–4 assessors
Quantifying and identifying odors from a trash-transfer station (Curren et al., 2016)	Field study	10 assessors selected using the University of Pennsylvania Smell Identification Test (UPSIT)
Description method: odor nature reference description (ONRD)		
Study, reference	Assessment strategy	Panel characteristics
Surveying the ambient odor quality in the industrial city of Le Havre (Atmo Normandie, 2015)	Field study	30 trained assessors

Some researchers believe that training improves odor assessment. The greater the panel is trained, the more efficiently they use the descriptors. An untrained assessor may, for example, use “Grandma’s linen cupboard” as an accurate descriptor, whereas a trained assessor would describe it as woody (the cupboard), musky (the linen), and camphoraceous (the mothballs) (Turin and Yoshii, 2003). However, this does not remove the ambiguity of an odor description; e.g., geosmin and 2-methyl isoborneol are considered earthy odors, but each molecule produces a different perception.

Thus, the use of evocations is ill fated with the subjectivity that biases the results. Even if training improves the assessment conditions, the use of descriptors based on evocations still poses some questions. It is worth mentioning in the literature that odor nature is described using a well-defined vocabulary (Brancher et al., 2017; Verrielle et al., 2012), e.g., odor wheels (Fig. 10), which are a method to classify odor nature descriptors or characters that are usually developed for each domain based on odors and/or odorants frequented during sensory analysis (Suffet and Rosenfeld, 2007).

**4.1.1.2. Odor profiling method (OPM).** The OPM is one of the most commonly used methods worldwide to describe odor nature in the environment (Table 7). The odor profiling method is an odor evaluation approach based on attributing an intensity to different odor descriptors. The intensity scale used is usually the FPA (cross-modality) described in Section 3.1.1 (Burlingame, 1999). However, due to the subjectivity of odor descriptors based on evocations, lists of descriptors were developed as the odor wheel.

Burlingame et al. evaluated the odors coming from different processes for treating wastewater to identify the source of the odors. Therefore, they developed a specific odor wheel for the wastewater treatment plants shown in Fig. 10. Odor wheels have been developed for many domains, such as for drinking water (Suffet et al., 1999), compost (Rosenfeld et al., 2004a), urban odors (Rosenfeld et al., 2004b), and even wines (Noble et al., 1987). As seen in Fig. 10, the odor wheel proposed by Burlingame et al. (2004) is divided into three degrees of precision. The inner circle represents the primary category, such as the primary colors of the rainbow. The outer circle gives some precision to the primary category, e.g., in the fragrant/fruity primary category, there are several subcategories: soapy/detergenty, fruity, citrusy, and

green. Chemical substances that may be responsible for the odor character are suggested, e.g., the citrusy character may be caused by d-limonene (Suffet and Rosenfeld, 2007).

Odor wheels aim to create a unified lexicon to describe the odor nature in a targeted domain “to standardize the basis on which to classify, communicate and identify odor qualities” (Muñoz et al., 2010). Information present in odor wheels may be presented at different levels of detail and may be adapted to communities to create simpler information that residents without experience or training can use (Hayes et al., 2017).

Often, the results linked to the OPM are useful in guiding the type of chemical analyses required to identify compounds (Abraham, 2014).

Furthermore, odor wheels have been used to assess odor annoyance by attributing an annoyance level to each odor character. The results helped create a framework used to assess odor nuisance at the fence line of the plant (Burlingame, 2009).

Nevertheless, despite the progress that the OPM presents to create a standardized vocabulary, odor wheels still rely on evocative descriptors, which is still a subjective method. Muñoz et al. argued that due to the subjectivity of the method, comparison and interoperation of data collected by different laboratories (or even between different analysts) can be difficult (Muñoz et al., 2010). Moreover, the lack of diversity of molecules responsible for the odor character may be a source of imprecision. Furthermore, the same odor may be caused by different odorants with different chemical structures, e.g., methyl methacrylate (CAS: 80-62-6) is described as having a solvent odor (Fig. 10), but in another study, methyl methacrylate was shown to have a sulfurous odor (Hawko et al., 2021). Hence, in this case, choosing a specific sulfur detector will not be successful in detecting this molecule.

**4.1.1.3. Odor nature reference description.** To describe colors, one can refer to an evocation, e.g., red is the color of strawberries. However, to create a unified lexicon that will not change from one person to another, color references are used, such as Pantone® numbers or the RGB system. The same logic may be applied to odors. Odor Nature Reference Description (ONRD) uses odor references as descriptors instead of evocations. “Field of odors®” and “Langage des Nez®” (LdN) methods are known to use referents as odor nature descriptors.

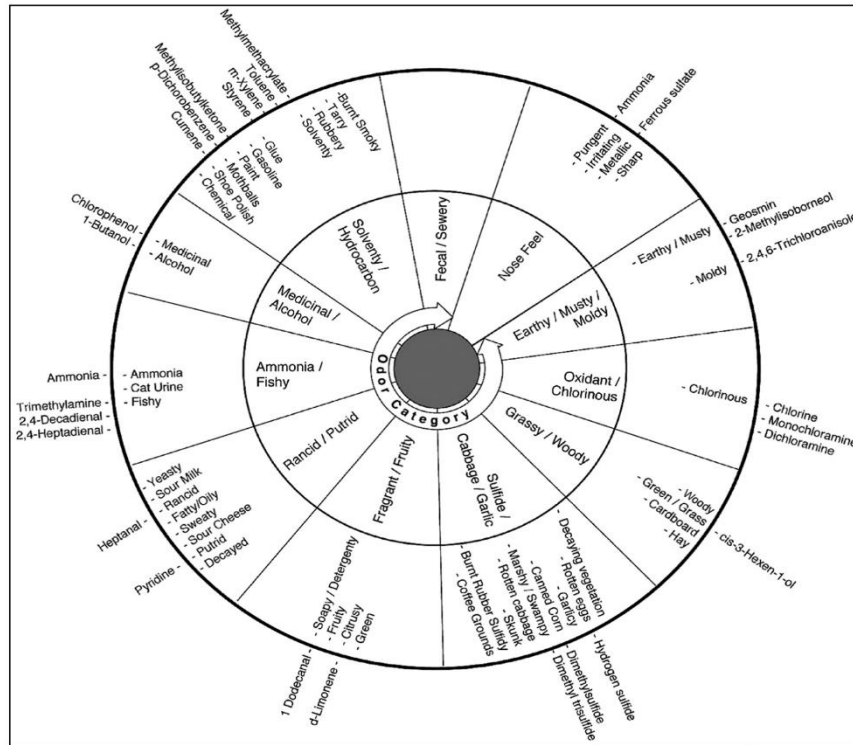


Fig. 10. Odor wheel developed for wastewater treatment plants (Burlingame et al., 2004).

The field of odors is an organized collection of 45 odor referents (Jaubert et al., 1995). LdN is a collection of 26 referents (chemical substances) distributed in seven poles based on their odorous similarities (Fig. 11). The seven poles are terpenic, alkyl, ester, amine, phenol/pyrogenic, sulfurous, and aromatic; they are not defined following evocations but rather in reference to chemical substances. These poles are built around a nucleus, constituted by one to three referent(s) (represented on the first concentric circle) and gather

one to three satellite referents (represented on the second and third concentric circles), as seen in Fig. 11. For example, the alkyl pole is defined by the two referents, diacetyl and nonanal (number 7 and number 6 in the figure), at the center of the pole. Additionally, three referents are associated with this pole, butyric acid, cis-hexenol, and acetic acid, which share an alkyl-like odor but tend to reach other poles, such as acetic acid, which presents an ester-like facet.

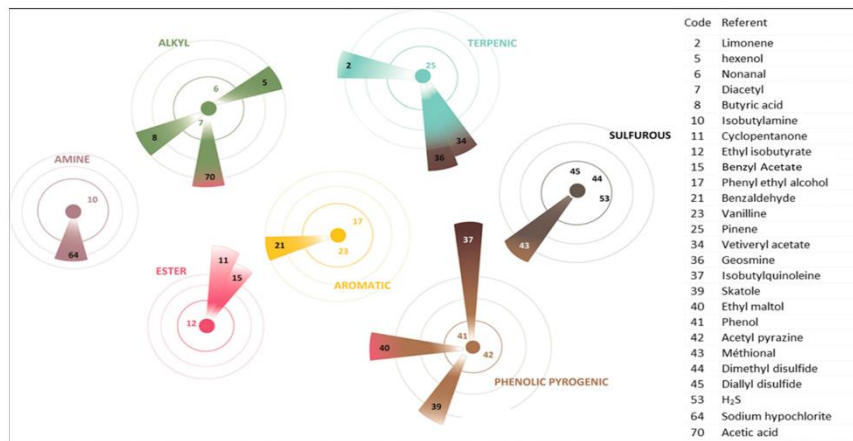


Fig. 11. The 2-D representation of the 3-D olfactory space of the reference collection of LdN (Hawko et al., 2021).

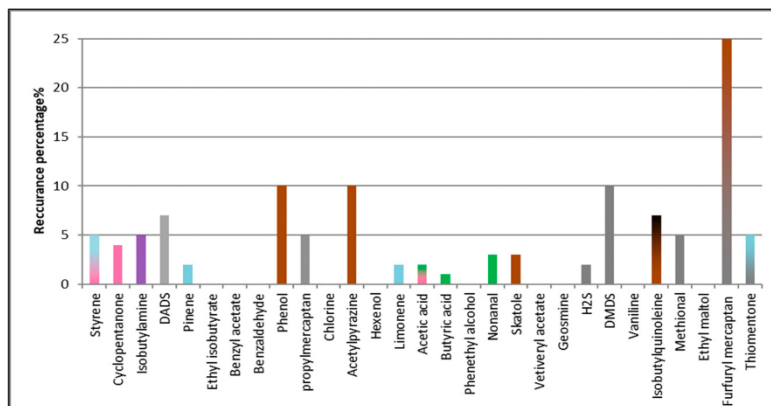


Fig. 12. Recurrence percentage (%) obtained during a yearlong campaign at Le Havre, France. Furfuryl mercaptan, thiomethone, propyl mercaptan, and styrene were added to the basic collection as complementary referents (adapted from *Atmo Normandie*, 2015).

ONRD requires a specially trained panel that must memorize the odor of each referent. When characterizing an “unknown” odor, the panel describes the scented odor by comparing it with the less different referents.

In an effort to survey the ambient air odor quality in Normandy, France, Atmo Normandie, the air pollution monitoring network in the region, trained hundreds of volunteer residents to use ONRD. Thus, they deployed a network of assessors in a vast area (approximately 300 km<sup>2</sup>) that assessed the nature of air odors, helping to collect information about the perceived daily odors (Leger, 2008). Moreover, there are trained assessors in industrial enterprises that help to create an odor profile and to keep track of the odors emitted from their industrial plants (Capo and Leger, 2017).

For example, in 2012, Atmo Normandie held a yearlong campaign in the city of Le Havre, France. Thirty-three local assessors were asked to sniff the air two times per day and to describe the odor nature using odor referents. The results of their observations created a description of the odor of the city (Fig. 12), where dimethyl disulfide (DMDS), phenol, acetyl pyrazine, and furfuryl mercaptan-like odors were the most frequent (Atmo Normandie, 2015). When compared with odor descriptions of the different industries in the region, this approach allowed the identification of odor sources in the city (Leger, 2016).

The use of odor referents provides objective and repeatable results over time and between assessors, as shown with the odor nature description of 44 compounds potentially released in the industrial zone of Le Havre (Hawko et al., 2021). Descriptions refer to the odor of a chemical substance that assessors have memorized and not to evocations that could differ from one person to another (Jaubert et al., 1995). Thus, it creates a unified lexicon to describe odors objectively by linking the description to the odor sensation directly (Verrielle et al., 2012). Furthermore, depending on the study, referents may be added to the basic collection to more precisely describe the perceived odor. As an example, in Fig. 12, furfuryl mercaptan was added as a referent to the odors emitted by the coffee roasting industry in the city. Likewise, Verrielle et al. adapted the referent list to describe the odor in a new car cabin (Verrielle et al., 2012).

However, this method requires a long training (Leger, 2017) in addition to the extensive memorization of the many referents to have an efficient panel, and therefore, upkeeping with the jury is a must (Verrielle et al., 2012). Unfortunately, there are few published works using ONRD to discuss and compare methods.

4.1.1.4. *Method comparison.* As mentioned before, choosing a method depends on the study, its requirements, and its logistic capacities. To

compare them, Table 8 presents the advantages and disadvantages of each method.

Thus, using any description method cited in Table 8 is a matter of trading the subjectivity with more training and upkeeping.

#### 4.1.2. Assessment strategies

As with other odor dimensions, ON can be assessed in a laboratory or in the field (Table 7). As discussed before, laboratory assessment may implicate many biases; thus, field studies are encouraged.

Field studies may also be performed according to a grid (Zarra et al., 2010) or by analyzing the plumes (Burlingame, 2009). These studies were performed with trained assessors. Therefore, community assessments are not so frequent. However, even if full of constraints, resident and industrial employee training to assess ambient odor quality may be done (Capo and Leger, 2017; Leger, 2016), offering a network of assessors that may be an efficient and less costly alternative to air surveillance instruments. Moreover, as mentioned before, the human nose can smell odors at very low concentrations, sometimes lower than instruments, and it can provide sensory data on the odor. Nevertheless, with all the advantages, one must consider the important time and logistic engagement to train the residents and their upkeep, especially if ONRD is used.

Nevertheless, in an attempt to facilitate community assessment, methodologies can be adapted or developed. As an example, an application called ODO was developed to allow residents to signal any odor nuisance using a restricted list of odor evocations (“ODO - Grand Public”, 2020).

#### 4.1.3. Jury characteristics

When assessing odor nature, the number of assessors may be between three and ten. OPM usually recommends three to four well-trained assessors (Burlingame, 2009). There is no general screening test used to select the panel even if Curren et al. used the UPSIT (see Section 3.1.3), which relies on the capacity to identify odorants (Curren et al., 2016; Frank et al., 2006). ONRD does not require screening tests.

On the other hand, training is needed for OPM and ONRD. Burlingame et al. mentioned a training method based on smelling odorants that are recurring in the environment (Burlingame, 2009). ONRD training is a must. Training consists of memorizing the referents and describing known and unknown odors in mixtures.

#### 4.2. Hedonic tone

HT is used to assess the pleasantness of an odor and to reflect the odor impact on communities alongside frequency, odor intensity (OI)/

**Table 8**  
Comparison of the three methods used to describe odor nature, their advantages, and disadvantages.

Method	Concept	Examples	Advantages	Disadvantages
Evocations	Describing odors based on memories and individual information	(Kitson et al., 2019; Quercia et al., 2015; Zarra et al., 2010)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Easy to use</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Subjective<sup>a</sup></li> <li>• Differs from a group to another<sup>b</sup></li> <li>• Panel training is needed<sup>c</sup></li> <li>• Subjective, which leads to difficult data comparison between laboratories<sup>d</sup></li> </ul>
OPM	A defined lexicon of a certain domain where the descriptors are arranged in a wheel according to categories. The profile of an odor is built by addressing an OI to each descriptor	(Abraham et al., 2015; Curren et al., 2016; Suffet et al., 2009)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Provides a basis for standardization<sup>d</sup></li> <li>• Can be adapted to many domains<sup>e</sup></li> <li>• Potential to identify odor sources<sup>f</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requires much training<sup>g</sup></li> <li>• Requires jury upkeep<sup>h</sup></li> </ul>
ONRD	Describing an odor by comparing it to an odor referent consisting of a chemical substance	(AtmoNormandie, 2013)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A lexicon that links directly the word to the odor<sup>h</sup></li> <li>• Objective<sup>i</sup></li> <li>• Repeatable<sup>j</sup></li> <li>• Adapted for several domains<sup>h,j</sup></li> </ul>	

<sup>a</sup> Baccino et al. (2010).  
<sup>b</sup> Candau (2001).  
<sup>c</sup> Turin and Yoshii (2003).  
<sup>d</sup> Muñoz et al. (2010).  
<sup>e</sup> Suffet and Rosenfeld (2007).  
<sup>f</sup> Burlingame (2009).  
<sup>g</sup> Leger (2017).  
<sup>h</sup> Verrielle et al. (2012).  
<sup>i</sup> Jaubert et al. (1995).  
<sup>j</sup> Hawko et al. (2021).

odor concentration (OC), duration, and location. Recently, Invernizzi et al. developed an odor nuisance index (ONI) based on the HT, OC, frequency, duration, and location to determine the annoyance levels in exposed areas (Invernizzi et al., 2017). Having a different point of view, the HT will be discussed differently than the other parameters.

The HT of an odor is assessed using a negative to positive offensiveness scale (Nicell, 2009). The German standard VDI 1994, part 2, recommends using a 9-point scale from -4 to +4, where -4 is extremely unpleasant, 0 is neutral and +4 extremely pleasant (VDI 3882, part 2, 1992). Other studies reported using a 21-point scale: from -10 to +10 where -10 is extremely unpleasant and +10 is extremely pleasant (McGinley and McGinley, 2002).

HT was used to assess odor impact on communities from many sources, such as animal production (Nimmermark, 2011; Stowell et al., 2007), industries (Both et al., 2004; Sucker et al., 2008b), waste transfer stations (Qamaruz Zaman et al., 2017), etc. Pérez et al. studied odor nuisances from sewer networks focalizing on various geographic points to identify the most critical ones. They used a nine-point scale

to assess the HT of the odor of samples collected using sampling bags. The analysis was performed using a panel of sixteen assessors who also analyzed the OC and OI. The results obtained showed a decrease in HT when the OC was high (Pérez et al., 2013).

However, the HT faces the problem of subjectivity. Sucker et al. studied the relationship between odor frequency, OI, and HT of emissions coming from six industries: two generally considered pleasant (rusk and sweets industries), two generally considered neutral (seed oil and textile industries) and two generally considered unpleasant (cast iron and fat industries) using a -4 to +4 scale for HT and a category scale for OI. The study was conducted in the field following the grid method plus a community assessment. In Fig. 13, the results of the assessment of HT and OI both by residents and assessors are presented as a relation between HT as a function of OI. Sucker et al. justified the differences between results from the residents and results from the assessors as a consequence of memory-based responses from the residents, while trained assessors analyzed the odor based solely on the stimuli (Sucker et al., 2008b).

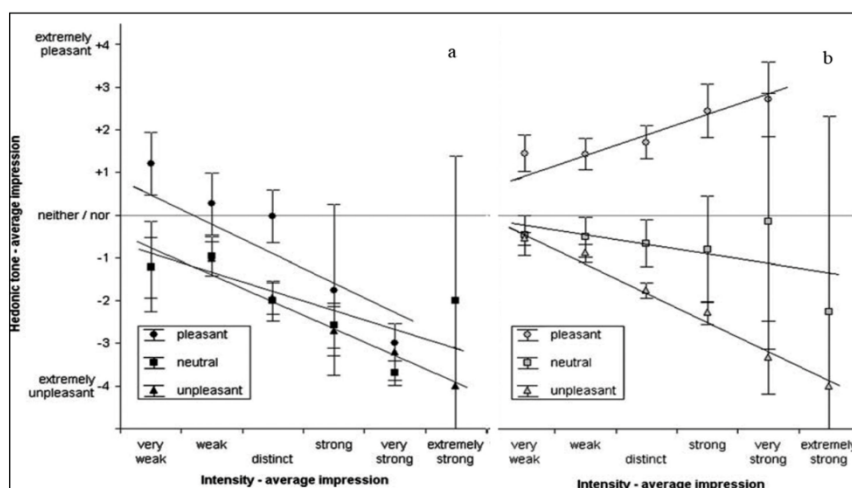


Fig. 13. HT as a function of intensity for the pleasant, neutral, and unpleasant odors considered. Assessment was performed by residents (a) and assessors (b) (Sucker et al., 2008b).

As seen in the figure, the standard deviations are sometimes large, showing a discord among residents and assessors, notably when assessing "strong to extremely strong" odors. Even the general correlation between the OI and HT in pleasant industries changed between residents and assessors: a negative correlation when the assessment was performed by residents and a positive correlation when it was performed by assessors. Hence, as a resident or an assessor, evaluating HT remains subjective due to the influence of memories and past experiences.

HT may be related to the spatiotemporal context, memories, experiences, and social background of the assessor analyzing the odor (Jaubert, 2010). The spatiotemporal situation may be explained by the example of the odor of fries: if smelled in the morning, it may not be appreciated in the same way as smelled around lunchtime. In another comparison, the same odor of fries may not be appreciated the same way it is smelled in the bedroom or the kitchen. Moreover, previous experiences and the social background of the individual may affect his/her appreciation of the odor (Candau, 2001). For example, a person who lived in an agricultural society may not be offended by odorous emissions from agricultural domains (livestock or natural fertilizers) as a person living in modern metropolises.

Hence, the HT is by essence subjective. Therefore, if needed to be assessed, HT may be used to study the impact of olfactory annoyance on a population. Community assessment (Brancher and Lisboa, 2014; Sucker et al., 2008b) in this case seems to be a more suitable strategy. Residents are reliable specialists to evaluate odor annoyance due to their exposure history. Indeed, the laboratory assessment of OC alone is not sufficient because data on the perception of the odor by the community are missing (Drew et al., 2007). During odor annoyance studies, the community assessment of HT offers results that reflect the reality more due to the social and spatiotemporal background they share: residents smell the odors at the same time, in their homes and they share the same social background (agricultural communities, urban residents, etc.), which assessors (used during a field study or laboratory assessment) do not experience. In this case, the panel of residents needs to be as representative of the studied area as possible (60 naïve assessors according to AFNOR (NF XP V 09-500, 2000)) and should be chosen among the targeted population of the area. Community assessment should need neither preselection nor intensive training. Residents are randomly selected (Blanes-Vidal et al., 2012).

However, HT assessed in a laboratory has always been done (Le et al., 2009; Lim et al., 2003a,b; Nimmermark, 2006; Parker et al., 2005). Field studies performed by trained assessors have also been reported following a plume methodology (Lin et al., 2006, 2007; Stowell et al., 2007) or a grid methodology (Both et al., 2004; Sucker et al., 2008b). Both strategies depend on trained assessors. It is a panel comprising a minimum of four assessors who are trained to use the scale and are selected using tests adapted for OC or OI. For example, the jury may be chosen following EN 13725 if there is an OC assessment (Lin et al., 2007).

## 5. Conclusion

Olfactory analysis is essential when assessing odor nuisance in the environment. However, authors may face many difficulties, especially because it relies on human perception instead of instrumentation. As seen in this review, the authors developed several methods to quantify and qualify environmental odors using sensory approaches.

To quantify, the authors used the odor intensity, the strength of the stimulus, and/or the odor concentration, i.e., the dilution factor needed for an odor to become imperceptible. While both methods were used in the field and in the laboratory, authors favor in-field studies due to the difficulties faced when sampling odorant air. Moreover, delicate panel selection and training are needed.

To qualify the odor, the authors considered two different factors, the odor nature, i.e., what does the odor smells like, and the hedonic tone,

i.e., the pleasantness of an odor. On the one hand, odor nature determination was used to identify the emission sources. On the other hand, the hedonic tone was used to study odor annoyance in the exposed population because it reflects the level of pleasantness of the ambient odor in addition to not requiring any expertise. However, odor nature determination requires very well-trained assessors, which is time-consuming. For odor quantification, authors prefer in-field studies due to sampling issues.

When quantifying odors, odor intensity assessment may be objectified by using intensity references. Nevertheless, when authors gained objectivity, studies became more complex and difficult to use in field studies. Moreover, odor concentration offers a standardized approach with the ability to be easily applied in the field but requires the use of olfactometers.

For odor qualification, similar to the OI, the description of odor nature was assessed objectively by authors by using odor references as descriptors, yielding better repeatability than the use of evocation-based descriptors. However, similar to OI, studies became more complex and time-consuming, not to mention the need to train the panel and maintain upkeep. The hedonic tone is the most subjective dimension of an odor. When studied, authors tend to assess the hedonic tone by the exposed community to obtain results that reflect its sensation or by a trained panel.

After reviewing the existing methods, for odor quantification and qualification, subjectivity in the olfactory analysis may be restrained but at the expense of simplicity, thus leading to more panel training and screening. Moreover, the biases may also be moderated by limiting sampling as much as possible.

This review revisited the most commonly used sensory analytical techniques for environmental odors with their advantages and disadvantages. Assessment strategies and panel characteristics were also discussed. Thus, the review presents a guide to the reader on sensory analyses performed to assess environmental odors.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgments

This study was supported by Le Havre Seine Métropole and by Atmo Normandie. The authors sincerely thank the contributors and financers for their support.

## References

- Aatamila, M., Verkasalo, P.K., Korhonen, M.J., Viluksela, M.K., Pasanen, K., Tiittanen, P., Nevalainen, A., 2010. Odor annoyance near waste treatment centers: a population-based study in Finland. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 60, 412–418. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.4.412>.
- Aatamila, M., Verkasalo, P.K., Korhonen, M.J., Suominen, A.L., Hirvonen, M.-R., Viluksela, M.K., Nevalainen, A., 2011. Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres. *Environ. Res.* 111, 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.11.008>.
- Abraham, S.M., 2014. *Measurement and Treatment of Nuisance Odors at Wastewater Treatment Plants*. (Doctoral dissertation). UCLA.
- Abraham, S., Joslyn, S., Suffet, I.H. (Mel), 2015. Treatment of odor by a seashell biofilter at a wastewater treatment plant. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 65, 1217–1228. <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1075918>.
- Agus, E., Lim, M.H., Zhang, L., Sedlak, D.L., 2011. Odorous compounds in municipal wastewater effluent and potable water reuse systems. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9347–9355. <https://doi.org/10.1021/es202594z>.
- Agus, E., Zhang, L., Sedlak, D.L., 2012. A framework for identifying characteristic odor compounds in municipal wastewater effluent. *Water Res.* 46, 5970–5980. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.018>.
- APHA, 2012. *Standard Methods for the Evaluation of Water and Wastewater*. 22nd ed. American Public Health Association (APHA)/American Water Works Association (AWWA)/Water Environment Federation (WEF), Washington, DC, USA.
- ASTM E544-75, 1999. *Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity*. Annual Book of ASTM Standards. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, Pa.

C. Hawko, M. Verrièle, N. Hucher et al

Science of the Total Environment 795 (2021) 148862

- Atanasova, B., Langlois, D., Nicklaus, S., Chabanet, C., Etiévant, P., 2004. Evaluation of olfactory intensity: comparative study of two methods. *J. Sens. Stud.* 19, 307–326. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2004.tb00150.x>.
- Atmo Normandie, 2015. Gazette N°57-Résultats les nouveaux cyrano, 3ème campagne de veille. La gazette des Nez.
- Atmo Normandie, 2013. Résultats de la 3ème campagne de veille des Nez au Vent à Port-Jérôme. La Gazette des Nez, 53. <http://www.atmonormandie.fr/Publications/Publications-telechargeables/La-Gazette-des-Nez>.
- Auffarth, B., 2013. Understanding smell—the olfactory stimulus problem. *Neurosci. Biobehav. Rev.* 37, 1667–1679. <https://doi.org/10.1016/j.neubiorev.2013.06.009>.
- Avishan, M., Monazzam, M.R., Asghari, M., Boubehrej, M., 2012. Assessment of community response to odor annoyance in nearby residents of a vegetable oil processing plant. *Adv. Environ. Biol.* 6, 1834–1841.
- Baccino, T., Cabrol-Bass, D., Candau, J., Meyer, C., Scheer, T., Vuillaume, M., Wathélet, O., 2010. Sharing an olfactory experience: the impact of oral communication. *Food Qual. Prefer.* 21, 443–452. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2009.11.001>.
- Baltrėnas, P., Andrulevičius, L., Zuokaitė, E., 2013. Application of dynamic olfactometry to determine odor concentrations in ambient air. *Pol. J. Environ. Stud.* 22, 331–336.
- Barczak, R.J., Kulig, A., 2017. Comparison of different measurement methods of odour and odorants used in the odour impact assessment of wastewater treatment plants in Poland. *Water Sci. Technol.* 75, 944–951. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.560>.
- Bartoschuk, L.M., Duffy, V.B., Green, B.G., Hoffman, H.J., Ko, C.-W., Lucchina, L.A., Marks, L.E., Snyder, D.J., Weiffenbach, J.M., 2004. Valid across-group comparisons with labeled scales: the gLMS versus magnitude matching. *Physiol. Behav.* 82, 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.physbeh.2004.02.033>.
- Bax, C., Sironi, S., Capelli, L., 2020. How can odors be measured? An overview of methods and their applications. *Atmosphere* 11, 92. <https://doi.org/10.3390/atmos11010092>.
- Blanes-Vidal, V., Hansen, M.N., Adamsen, A.P.S., Feilberg, A., Petersen, S.O., Jensen, B.B., 2009. Characterization of odor released during handling of swine slurry: part I. Relationship between odorants and perceived odor concentrations. *Atmos. Environ.* 43, 2997–3005. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.016>.
- Blanes-Vidal, V., Suh, H., Nadimi, E.S., Løfstrøm, P., Ellermann, T., Andersen, H.V., Schwartz, J., 2012. Residential exposure to outdoor air pollution from livestock operations and perceived annoyance among citizens. *Environ. Int.* 40, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.11.010>.
- Bokowa, A.H., 2008. Ambient Odour Assessments: Comparison of Two Techniques Used for Assessing Ambient Odours.
- Bokowa, A.H., 2013. Assessing Accuracy of a New Portable Olfactometer, Scentroid SM100 for Measuring Ambient Odours—A Comparative Analytical Study of SM100 and Traditional Olfactometry Techniques. ORTECH Environmental.
- Both, R., Sucker, K., Winneke, G., Koch, E., 2004. Odour intensity and hedonic tone - important parameters to describe odour annoyance to residents? *Water Sci. Technol.* 50, 83–92. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0227>.
- Brancher, M., Lisboa, H.D.M., 2014. Odour impact assessment by community survey. *Chem. Eng. Trans.* 40, 139–144. <https://doi.org/10.3303/CET1440024>.
- Brancher, M., Griffiths, K.D., Franco, D., de Melo Lisboa, H., 2017. A review of odour impact criteria in selected countries around the world. *Chemosphere* 168, 1531–1570. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.160>.
- Brandt, R.C., Elliott, H.A., Adviento-Borbe, M.A.A., Wheeler, E.F., Kleinman, P.J.A., Beegle, D.B., 2008. Field Olfactometry Assessment of Dairy Manure Land Application Methods.
- Brandt, R.C., Adviento-Borbe, M.A.A., Elliott, H.A., Wheeler, E.F., 2011. Protocols for reliable field olfactometry odor evaluations. *Appl. Eng. Agric.* 27, 457–466. <https://doi.org/10.13031/2013.37072>.
- Burlingame, G.A., 1999. Odor profiling of environmental odors. *Water Sci. Technol.* 40, 31–38.
- Burlingame, G.A., Suffet, I.H., Khiari, D., Bruchet, A.L., 2004. Development of an odor wheel classification scheme for wastewater. *Water Sci. Technol.* 49, 201–209. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0571>.
- Burlingame, G.A., 2009. A practical framework using odor survey data to prioritize nuisance odors. *Water Sci. Technol.* 59, 595. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.872>.
- Bushdid, C., de March, C.A., Topin, J., Antonczak, S., Bensafi, M., Golebiowski, J., 2016. Those molecules that lead us by the nose: the molecular coding of smell perception. *Actual. Chim.* 21–30.
- Cain, W.S., Moskowitz, H.R., 1974. Psychophysical scaling of odor. Human responses to environmental odors, pp. 1–32.
- Cai, B., Wang, Jinnan, Long, Y., Li, W., Liu, J., Ni, Z., Bo, X., Li, D., Wang, Jianghao, Chen, X., Gao, Q., Zhang, L., 2015. Evaluating the impact of odors from the 1955 landfills in China using a bottom-up approach. *J. Environ. Manag.* 164, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.009>.
- Călămar, A.-N., Toth, L., Găman, G.-A., Kovacs, M., 2018. Analysis of olfactory discomfort, generated by industrial activities neighboring residential areas, affecting the quality of life and health of population. *Int. Multidiscip. Sci. Geof. SGM 18*, 35–42.
- Candau, J., 2001. De la ténacité des souvenirs olfactifs. *Recherche (Paris 1970)*, pp. 58–62.
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Il Grande, M., 2008. A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmos. Environ.* 42, 7050–7058. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.009>.
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Bonati, S., 2010. Improvement of olfactometric measurement accuracy and repeatability by optimization of panel selection procedures. *Water Sci. Technol.* 61, 1267–1278. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.023>.
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Rossi, A., Austeri, C., 2011. Olfactometric approach for the evaluation of citizens' exposure to industrial emissions in the city of Terni, Italy. *Sci. Total Environ.* 409, 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.054>.
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Bianchi, G., Davoli, E., 2012. Olfactory and toxic impact of industrial odour emissions. *Water Sci. Technol.* 66, 1399–1406. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.352>.
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., 2013a. Odor sampling: techniques and strategies for the estimation of odor emission rates from different source types. *Sensors* 13, 938–955. <https://doi.org/10.3390/s130100938>.
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Guillot, J.-M., 2013b. Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: a review. *Atmos. Environ.* 79, 731–743. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.029>.
- Capo, S., Leger, C., 2017. The First French Companies' Noses Network. The Noses of the Estuary – Companies From Le Havre. Presented at the Atmo'sFair, Lyon, France.
- Cariou, S., Chaignaud, M., Montreux, P., Fages, M., Fanlo, J.-L., 2016. Odour concentration prediction by gas chromatography and mass spectrometry (gc-ms): importance of vocs quantification and odour threshold accuracy. *Chem. Eng. Trans.* 67–72. <https://doi.org/10.3303/CET1654012>.
- Conti, C., Guarino, M., Bacenetti, J., 2020. Measurements techniques and models to assess odor annoyance: a review. *Environ. Int.* 134, 105261. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105261>.
- Curren, J., Snyder, C.L. (Cher), Abraham, S., Suffet, I.H. (Mel), 2014. Comparison of two standard odor intensity evaluation methods for odor problems in air or water. *Water Sci. Technol.* 69, 142–146. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.567>.
- Curren, J., Hallis, S.A., Snyder, C. (Cher) L., Suffet, I. (Mel) H., 2016. Identification and quantification of nuisance odors at a trash transfer station. *Waste Manag.* 58, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.021>.
- Damuchali, A.M., Guo, H., 2019. Evaluation of a field olfactometer in odour concentration measurement. *Biosyst. Eng.* 187, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.09.007>.
- Davoli, E., Gangai, M.L., Morselli, L., Tonelli, D., 2003. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere* 51, 357–368. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00845-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00845-7).
- Deshmukh, S., Jana, A., Bhattacharyya, N., Bandyopadhyay, R., Pandey, R.A., 2014. Quantitative determination of pulp and paper industry emissions and associated odor intensity in methyl mercaptan equivalent using electronic nose. *Atmos. Environ.* 82, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.041>.
- Devos, M., Rouault, J., Laffort, P., 2002. *Standardized Olfactory Power Law Exponents*. Editions Universitaires de Dijon, ed. France.
- Doğruparmak, Ş.Ç., Pekey, H., Arslanbaş, D., 2018. Odor dispersion modeling with CALPUFF: case study of a waste and residue treatment incineration and utilization plant in Kocaeli, Turkey. *Environ. Forensic* 19, 79–86. <https://doi.org/10.1080/15275922.2017.1408160>.
- Doty, R.L., Cameron, E.L., 2009. Sex differences and reproductive hormone influences on human odor perception. *Physiol. Behav.* 97, 213–228. <https://doi.org/10.1016/j.physbeh.2009.02.032>.
- Dravnieks, A., Jarke, F., 1980. Odor threshold measurement by dynamic olfactometry: significant operational variables. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 30, 1284–1289. <https://doi.org/10.1080/00022470.1980.10465182>.
- Drew, G.H., Smith, R., Gerard, V., Burge, C., Lowe, M., Kinnersley, R., Sneath, R., Longhurst, P.J., 2007. Appropriateness of selecting different averaging times for modelling chronic and acute exposure to environmental odours. *Atmos. Environ.* 41, 2870–2880. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.022>.
- Dubois, D., Rouby, C., 1997. Une approche de l'olfaction: du linguistique au neuronal. *Intellectica* 24, 9–20. <https://doi.org/10.3406/intel.1997.1544>.
- Eltarkawe, M., Miller, S., 2018. The impact of industrial odors on the subjective well-being of communities in Colorado. *IJERPH* 15, 1091. <https://doi.org/10.3390/ijerph15061091>.
- EN 16841-1, 2016. *Ambiant Air – Determination of Odor Presence by Terrain Mesures – Part 1: Grid Method*.
- EN 16841-2, 2016. *Ambiant Air – Determination of Odor Presence by Terrain Mesures – Part 2: Plum Method*.
- EN13725, 2003. *Air Quality—Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry*. CEN (European Committee for Standardization), French Standards, AFNOR.
- Ferreira, V., 2012a. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 2: qualitative aspects. A review: qualitative odour properties of odour mixtures. *Flavour Fragr. J.* 27, 201–215. <https://doi.org/10.1002/ffj.2091>.
- Ferreira, V., 2012b. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review: intensity and detectability of odour mixtures. *Flavour Fragr. J.* 27, 124–140. <https://doi.org/10.1002/ffj.2090>.
- Firestein, S., 2001. How the olfactory system makes sense of scents. *Nature* 413, 211–218. <https://doi.org/10.1038/35093026>.
- Forest, J., Midroit, M., Mandairon, N., 2017. La plasticité hors du commun du système olfactif. *Pollut. Atmosph.* <https://doi.org/10.4267/pollution-atmosphérique.5247>.
- Frank, R.A., Gesteland, R.C., Bailie, J., Rybalsky, K., Seiden, A., Dulay, M.F., 2006. Characterization of the sniff magnitude test. *Arch. Otolaryngol. Head Neck Surg.* 132, 532. <https://doi.org/10.1001/archotol.132.5.532>.
- Gallego, E., Soriano, C., Roca, F.X., Perales, J.F., Alarcón, M., Guardino, X., 2008. Identification of the origin of odour episodes through social participation, chemical control and numerical modelling. *Atmos. Environ.* 42, 8150–8160. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.004>.
- Gębicki, J., Dymerski, T., Namieśnik, J., 2017. Investigation of air quality beside a municipal landfill: the fate of malodour compounds as a model VOC. *Environments* 4, 7. <https://doi.org/10.3390/environments4010007>.
- Gostelov, P., Parsons, S.A., Stuetz, R.M., 2001. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Res.* 35, 579–597. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00313-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00313-4).

- Guillot, J.M., Bilsen, I., Both, R., Hangartner, M., Kost, W.J., Kunz, W., Nicolas, J., Oxbol, A., Secanella, J., Van Belois, H., Van Elst, T., Van Harrevelde, T., Milan, B., 2012. The future European standard to determine odour in ambient air by using field inspection. *Water Sci. Technol.* 66, 1691–1698. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.375>.
- Guo, H., Jacobson, L.D., Schmidt, D.R., Nicolai, R.E., 2001. Calibrating Inpuff-2 model by resident-panelists for long-distance odor dispersion from animal production sites. *Appl. Eng. Agric.* 17, 859–868.
- Guo, H., Jacobson, L.D., Schmidt, D.R., Nicolai, R.E., Zhu, J., Janni, K.A., 2005. Development of the offset model for determination of odor-annoyance-free setback distances from animal production sites: part ii. Model development and evaluations. *Trans. ASAE* 48, 2269–2276. <https://doi.org/10.13031/2013.20090>.
- Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., Serrano, A., Chica, A.F., 2015a. Monitoring of pile composting process of OFMSW at full scale and evaluation of odour emission impact. *J. Environ. Manag.* 151, 531–539. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.034>.
- Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., Pagans, E., Vera, L., García-Olmo, J., Chica, A.F., 2015b. Dynamic olfactometry and GC-TOFMS to monitor the efficiency of an industrial biofilter. *Sci. Total Environ.* 512–513, 572–581. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.074>.
- Hawko, C., Verrielle, M., Hucher, N., Cruinaire, S., Leger, C., Locoge, N., Savary, G., 2021. Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using the Langage des Nez® method: application to the industrial zone of Le Havre. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12899-6>.
- Hayes, J.E., Stevenson, R.J., Stuetz, R.M., 2014. The impact of malodour on communities: a review of assessment techniques. *Sci. Total Environ.* 500–501, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.003>.
- Hayes, J.E., Fisher, R.M., Stevenson, R.J., Mannebeck, C., Stuetz, R.M., 2017. Unrepresented community odour impact: improving engagement strategies. *Sci. Total Environ.* 609, 1650–1658. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.013>.
- Heber, A.J., Lim, T.T., Ni, J., Sutton, A.L., 2000. Odor and Gas Emission From Anaerobic Treatment of Swine Manure. Final Report to: Office of the Commissioner of Agriculture (Indiana). p. 15.
- Heisterberg, M.V., Menné, T., Johansen, J.D., 2014. Fragrance allergy and quality of life – a case-control study. *Contact Dermatitis* 70, 81–89. <https://doi.org/10.1111/cod.12128>.
- Henry, C.G., Schulte, D.D., Hoff, S.J., Jacobson, L.D., Parkhurst, A.M., 2011. Comparison of ambient odor assessment techniques in a controlled environment. *Trans. ASABE* 54, 865–1872.
- Hile, M.L., Brandt, R.C., Allen, A.L., Fabian-Wheeler, E., 2015. Reducing odor emissions using subsurface litter application technology. 2015 ASABE International Meeting. Presented at the 2015 ASABE International Meeting, American Society of Agricultural and Biological Engineers <https://doi.org/10.13031/aim.20152182493>.
- Huang, D., Guo, H., 2018. Relationships between odor properties and determination of odor concentration limits in odor impact criteria for poultry and dairy barns. *Sci. Total Environ.* 630, 1484–1491. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.318>.
- Invernizzi, M., Capelli, L., Sironi, S., 2017. Proposal of odor nuisance index as urban planning tool. *CHEMSE* 42, 105–110. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjw103>.
- Issanchou, S., Lesschaeve, I., Köster, E.P., 1995. Screening individual ability to perform descriptive analysis of food products: basic statements and application to a camembert cheese descriptive panel. *J. Sens. Stud.* 10, 349–368. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.1995.tb00025.x>.
- Jaeger, S.R., McRae, J.F., Bava, C.M., Beresford, M.K., Hunter, D., Jia, Y., Chheang, S.L., Jin, D., Peng, M., Gamble, J.C., Atkinson, K.R., Axten, L.G., Paisley, A.G., Tooman, L., Pineau, B., Rouse, S.A., Newcomb, R.D., 2013. A Mendelian trait for olfactory sensitivity affects odor experience and food selection. *Curr. Biol.* 23, 1601–1605. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.07.030>.
- Jaubert, J.N., 1990. Des éléments de la construction de notre référentiel olfactif. *Parfums, cosmétiques, arômes*. pp. 87–94.
- Jaubert, J., 2010. La gène olfactive: composantes – moyens d'appréciation. *Pollut. Atmosph.* <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.91>.
- Jaubert, J.-N., Tapiero, C., Dore, J.-C., 1995. The field of odors: toward a universal language for odor relationships. *Perfumer Flavorist* 20, 1–16.
- Jiang, J., Coffey, P., Toohey, B., 2006. Improvement of odor intensity measurement using dynamic olfactometry. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56, 675–683. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464474>.
- Junior, G.N. da R.C., Filho, P.B., Lisboa, H. de M., Schirmer, W.N., Lacey, M.E.Q., 2010. Odor assessment tools and odor emissions in industrial processes. *Acta Sci. Technol.* 32, 287–293. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v32i3.4778>.
- Karakaya, D., Ulucan, O., Turkan, M., 2020. Electronic nose and its applications: a survey. *Int. J. Autom. Comput.* 17, 179–209. <https://doi.org/10.1007/s11633-019-1212-9>.
- Kasper, P.L., Oxbol, A., Hansen, M.J., Feilberg, A., 2018. Mechanisms of loss of agricultural odoriferous compounds in sample bags of Nalophan, Tedlar, and PTFE. *J. Environ. Qual.* 47, 246–253. <https://doi.org/10.2134/jeq2017.07.0289>.
- Keener, K.M., Zhang, J., Bottcher, R.W., Munilla, R.D., 2002. Evaluation of thermal desorption for the measurement of artificial swine odorants in the vapor phase. *Trans. ASAE* 45. <https://doi.org/10.13031/2013.11063>.
- Kim, K.-H., 2010. Experimental demonstration of masking phenomena between competing odorants via an air dilution sensory test. *Sensors* 10, 7287–7302. <https://doi.org/10.3390/s100807287>.
- Kim, K.-H., 2011. The averaging effect of odorant mixing as determined by air dilution sensory tests: a case study on reduced sulfur compounds. *Sensors* 11, 1405–1417. <https://doi.org/10.3390/s110201405>.
- Kim, K.-H., Park, S.-Y., 2008. A comparative analysis of malodor samples between direct (olfactometry) and indirect (instrumental) methods. *Atmos. Environ.* 42, 5061–5070. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.017>.
- Kim, K.-H., Jeon, E.-C., Koo, Y.-S., Im, M.-S., Youn, Y.-H., 2007. An on-line analysis of reduced sulfur gases in the ambient air surrounding a large industrial complex. *Atmos. Environ.* 41, 3829–3840. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.01.032>.
- Kitson, J., Leiva, M., Christman, Z., Dalton, P., 2019. Evaluating urban odor with field olfactometry in Camden, NJ. *Urban Sci.* 3, 93. <https://doi.org/10.3390/urbansci3030093>.
- Košmider, J., Krajewska, B., 2007. Determining Temporary Odour Concentration Under Field Conditions – Comparison of Methods. p. 11.
- Koziel, J.A., Spinhirne, J.P., Lloyd, J.D., Parker, D.B., Wright, D.W., Kuhrt, F.W., 2005. Evaluation of sample recovery of malodorous livestock gases from air sampling bags, solid-phase microextraction fibers, Tenax TA sorbent tubes, and sampling canisters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 55, 1147–1157. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464711>.
- Laor, Y., Orenstein, P., Baybikov, R., Ravid, U., 2008. A screening test for field and resident odor assessors. *Proc. Water Environ. Fed.* 2008, 303–313. <https://doi.org/10.2175/193864708788807691>.
- Lawless, H.T., 2000. Contrast and range effects for category, magnitude and labeled magnitude scales in judgements of sweetness intensity. *Chem. Senses* 25, 85–92. <https://doi.org/10.1093/chemse/25.1.85>.
- Le, P.D., Aarnink, A.J.A., Jongbloed, A.W., 2009. Odour and ammonia emission from pig manure as affected by dietary crude protein level. *Livest. Sci.* 121, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.livsci.2008.06.021>.
- Lee, H.-D., Jeon, S.-B., Choi, W.-J., Lee, S.-S., Lee, M.-H., Oh, K.-J., 2013. A novel assessment of odor sources using instrumental analysis combined with resident monitoring records for an industrial area in Korea. *Atmos. Environ.* 74, 277–290. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.001>.
- Leger, C., 2008. Odeurs Supervision Setting by Air Normand, Air Pollution Monitoring Network.
- Leger, C., 2016. Odour pollution tracking: the interest to use a framework and to set up olfactory signatures. The Experience of Air Normand, Air Quality Monitoring in Upper Normandy. Presented at the Atmos'Fair, Paris, France.
- Leger, C., 2017. Le Langage des Nez®: a framework for odor monitoring. The experience of Air Normand, approved air quality monitoring association. *Pollut. Atmosph.* <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.5231>.
- Leonardos, G., 1995. Review of odor control regulations in the USA. *Odors, Indoor and Environmental Air, Proceedings of a Specialty Conference of the Air and Waste Management Association*, Bloomington, MN, pp. 73–84.
- Lewkowska, P., Dymerski, T., Namieśnik, J., 2015. Use of sensory analysis methods to evaluate the odor of food and outside air. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 2208–2244. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1010429>.
- Li, R.Y.M., Li, H.C.Y., 2018. Have housing prices gone with the smelly wind? Big data analysis on landfill in Hong Kong. *Sustainability* 10, 341. <https://doi.org/10.3390/su10020341>.
- Li, J., Zou, K., Li, W., Wang, G., Yang, W., 2019. Olfactory characterization of typical odorous pollutants part I: relationship between the hedonic tone and odor concentration. *Atmosphere* 10, 524. <https://doi.org/10.3390/atmos10090524>.
- Lim, T.T., Heber, A.J., Ni, J.Q., Sutton, A.L., Kelly, D.T., 2001. Characteristics and Emission Rates of Odor From Commercial Swine Nurseries. vol. 44, pp. 1275–1288. <https://doi.org/10.13031/2013.6432>.
- Lim, T.T., Heber, A.J., Ni, J.Q., 2003a. Air Quality Measurements at a Laying Hen House: Odor and Hydrogen Sulfide Emissions.
- Lim, T.T., Heber, A.J., Ni, J.-Q., Sutton, A.L., Shao, P., 2003b. Odor and gas release from anaerobic treatment lagoons for swine manure. *J. Environ. Qual.* 32, 406. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.0406>.
- Lin, X.-J., Barrington, S., Nicell, J., Choinière, D., Vézina, A., 2006. Influence of windbreaks on livestock odour dispersion plume in the field. *Agric. Ecosyst. Environ.* 116, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.02.014>.
- Lin, X.-J., Barrington, S., Nicell, J., Choinière, D., King, S., 2007. Livestock odour dispersion as affected by natural windbreaks. *Water Air Soil Pollut.* 182, 263–273. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9337-9>.
- Liu, Y., Lu, W., Wang, H., Huang, Q., Gao, X., 2018. Odor impact assessment of trace sulfur compounds from working faces of landfills in Beijing, China. *J. Environ. Manag.* 220, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.122>.
- Mackie, R.L., Stroot, P.C., Varel, V.H., 1998. Biochemical identification and biological origin of key odor components in livestock waste. *J. Anim. Sci.* 76, 1331. <https://doi.org/10.2527/1998.7651331x>.
- Mainland, J.D., Keller, A., Li, Y.R., Zhou, T., Trimmer, C., Snyder, L.L., Moberly, A.H., Adipietro, K.A., Liu, W.L.L., Zhuang, H., Zhan, S., Lee, S.S., Lin, A., Matsunami, H., 2014. The missense of smell: functional variability in the human odorant receptor repertoire. *Nat. Neurosci.* 17, 114–120. <https://doi.org/10.1038/nn.3598>.
- Maurer, D.L., Bragdon, A.M., Short, B.C., Ahn, Heekwon, Koziel, J.A., 2018. Improving Environmental Odor Measurements: Comparison of Lab-Based Standard Method and Portable Odor Measurement Technology. <https://doi.org/10.24425/119699>.
- McGinley, C.M., McGinley, M.A., 2002. Odor testing biosolids for decision making. Presented at the Proceedings of the Water Environment Federation 2002. vol. 3, pp. 1055–1072.
- McGinley, M.A., McGinley, C.M., 2004. Comparison of field olfactometers in a controlled chamber using hydrogen sulfide as the test odorant. *Water Sci. Technol.* 50, 75–82.
- Mochalski, P., Wzorek, B., Śliwka, I., Amann, A., 2009. Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis. *J. Chromatogr. B* 877, 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.12.003>.
- Muñoz, R., Sivret, E.C., Parsci, G., Lebrero, R., Wang, X., Suffet, I.H. (Mel), Stuetz, R.M., 2010. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Res.* 44, 5129–5149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.013>.
- Naddeo, V., Zarra, T., Oliva, G., Chiavola, A., Vivarelli, A., 2016. Environmental odour impact assessment of landfill expansion scenarios: case study of Borgo Montello (Italy). *Chem. Eng. Trans.* 54, 73–78. <https://doi.org/10.3303/CET1654013>.
- NF XP V 09-500, 2000. Sensory Analysis- Methodologie - General Guidance for Conducting Hedonic Tests in Sensory Analysis Laboratory or in Controlled Conditions Rooms Involving Consumers. AFNOR.



- NFX 43-103, 1996. Air Quality-Olfactometric Measurements - Measurement of the Odor of a Gaseous Effluent-Suprathreshold Methods.
- NFX43-103, 1996. Mesures olfactométriques-mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux.
- Nicell, J.A., 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmos. Environ.* 43, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.033>.
- Nicolas, J., Cors, M., Romain, A.-C., Delva, J., 2010. Identification of odour sources in an industrial park from resident diaries statistics. *Atmos. Environ.* 44, 1623–1631. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.046>.
- Nicolas, J., Adam, G., Ubeda, Y., Romain, A.-C., 2013. Multi-Method Monitoring of Odor Emissions in Agricultural Biogas Facilities.
- Nimmermark, S., 2006. Characterization of odour from livestock and poultry operations by the hedonic tone. 2006 Portland, Oregon, July 9–12, 2006. Presented at the 2006 Portland, Oregon, July 9–12, 2006. American Society of Agricultural and Biological Engineers <https://doi.org/10.13031/2013.21151>.
- Nimmermark, S., 2011. Influence of odour concentration and individual odour thresholds on the hedonic tone of odour from animal production. *Biosyst. Eng.* 108, 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2010.12.003>.
- Noble, A.C., Arnold, R.A., Buechsenstein, J., Leach, E.J., Schmidt, J.O., 1987. Modification of a standardized system of wine aroma terminology. *Am. J. Enol. Vitic.* 38, 143–146.
- Nutter Jr., F.W., 2010. Weber-Fechner Law. *Encyclopedia of Research Design*. SAGE Publications, Inc., 2455 Teller Road, Thousand Oaks California 91320 United States <https://doi.org/10.4135/9781412961288.n494>.
- ODO, 2020. Grand public [WWW document]. URL <https://www.atmo-odo.fr/>.
- Oiamo, T.H., Luginah, I.N., Baxter, J., 2015. Cumulative effects of noise and odour annoyances on environmental and health related quality of life. *Soc. Sci. Med.* 146, 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.socscimed.2015.10.043>.
- Palmiotto, M., Fattore, E., Paiano, V., Celeste, G., Colombo, A., Davoli, E., 2014. Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: toxicological risk and odour nuisance effects. *Environ. Int.* 68, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.004>.
- Pan, L., Yang, S.X., DeBruyn, J., 2007. Factor analysis of downwind odours from livestock farms. *Biosyst. Eng.* 96, 387–397. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2006.10.017>.
- Parker, D.B., Rhoads, M.B., Schuster, G.L., Koziel, J.A., Perschbacher-Buser, Z.L., 2005. Odor characterization at open-lot beef cattle feedyards using triangular forced-choice olfactometry. *Trans. ASAE* 48, 1527–1535. <https://doi.org/10.13031/2013.19184>.
- Parker, D.B., Perschbacher-Buser, Z.L., Cole, N.A., Koziel, J.A., 2010. Recovery of agricultural odors and odorous compounds from polyvinyl fluoride film bags. *Sensors* 10, 8536–8552. <https://doi.org/10.3390/s100908536>.
- Parker, D.B., Koziel, J.A., Cai, L., Jacobson, L.D., Akdeniz, N., Bereznicki, S.D., Lim, T.T., Caraway, E.A., Zhang, S., Hoff, S.J., Heber, A.J., Heathcote, K.Y., Hetchler, B.P., 2012. Odor and odorous chemical emissions from animal buildings: part 6. Odor activity value. *Trans. ASABE* 55, 2357–2368. <https://doi.org/10.13031/2013.42498>.
- Pérez, A., Manjón, C., Martínez, J.V., Juárez-Galan, J.M., Barillon, B., Bouchy, L., 2013. Odours in sewer networks: nuisance assessment. *Water Sci. Technol.* 67, 543–548. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.595>.
- Poulton, E.C., 1989. *Bias in Quantifying Judgments*. Erlbaum, London.
- Pourtier, L., 2013. Evaluation des nuisances olfactives et désodorisation. *Odeur et Goût: De La Neurobiologie Des Sens Chimiques Aux Applications*, pp. 451–457.
- Qamaruz Zaman, N., Yu Huan, V., Yacof, N., Yusoff, S., 2017. Comparison between use of lysol and effective microorganism to manage odour at municipal waste transfer station. *JPS* 28, 41–51. <https://doi.org/10.21315/jps2017.28.3.3>.
- Qamaruz-Zaman, N., Milke, M.W., 2012. VFA and ammonia from residential food waste as indicators of odor potential. *Waste Manag.* 32, 2426–2430. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.06.023>.
- Quercia, D., Schifanella, R., Aiello, L.M., McLean, K., 2015. Smelly Maps: The Digital Life of Urban Smellscapes. [arXiv:1505.06851 \[cs\]](https://arxiv.org/abs/1505.06851).
- Queré, S., Perrin, M.L., Huchet, N., Delmas, V., Ledeven, P., 1994. Odour annoyance in industrial zones of the river seine estuary. *Studies in Environmental Science*. Elsevier, pp. 127–136 [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)72049-1](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)72049-1).
- Rappert, S., Müller, R., 2005. Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries. *Waste Manag.* 25, 887–907. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.008>.
- Riskey, D.R., Parducci, A., Beauchamp, G.K., 1979. Effects of context in judgments of sweetness and pleasantness. *Percept. Psychophys* 26, 171–176. <https://doi.org/10.3758/BF03199865>.
- Röck, F., Barsan, N., Weimar, U., 2008. Electronic nose: current status and future trends. *Chem. Rev.* 108, 705–725. <https://doi.org/10.1021/cr068121q>.
- Rodríguez, O., Teixeira, M.A., Rodrigues, A.E., 2011. Prediction of odour detection thresholds using partition coefficients: predicting odour detection thresholds. *Flavour Fragr. J.* 26, 421–428. <https://doi.org/10.1002/ffj.2076>.
- Rosenfeld, P., Clark, J.J., Suffet, I.H. (Mel), 2004a. The Value of an Odor-Quality-Wheel Classification Scheme for Compost Facility Evaluations.
- Rosenfeld, P., Clark, J.J., Suffet, I.H. (Mel), 2004b. Classification Scheme for an Urban Odor Wheel.
- Sakawi, Z., Mastura, S.A., Jaafar, O., Mahmud, M., 2011. Community perception of odor pollution from the landfill. *J. Res. Environ. Earth Sci.* 3, 142–145.
- Schiffman, S.S., Williams, C.M., 2005. Science of odor as a potential health issue. *J. Environ. Qual.* 34, 10.
- Schiffman, S.S., Sattely Miller, E.A., Suggs, M.S., Graham, B.G., 1995. The effect of environmental odors emanating from commercial swine operations on the mood of nearby residents. *Brain Res. Bull.* 37, 369–375. [https://doi.org/10.1016/0361-9230\(95\)00015-1](https://doi.org/10.1016/0361-9230(95)00015-1).
- Schiffman, S.S., Walker, J.M., Dalton, P., Lorig, T.S., Raymer, J.H., Shusterman, D., Williams, C.M., 2000. Potential health effects of odor from animal operations, wastewater treatment, and recycling of byproducts. *J. Agromed.* 7, 7–81. [https://doi.org/10.1300/J096v07n01\\_02](https://doi.org/10.1300/J096v07n01_02).
- Schlegelmilch, M., Streese, J., Biedermann, W., Herold, T., Stegmann, R., 2005. Odour control at biowaste composting facilities. *Waste Manag.* 25, 917–927. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.011>.
- Sheffield, R., Thompson, M., Dye, B., Parker, D., 2004. Evaluation of field-based odor assessment methods. *Proc. Water Environ. Fed.* 2004, 870–879. <https://doi.org/10.2175/193864704784327584>.
- Sironi, S., Capelli, L., Céntola, P., Del Rosso, R., Pierucci, S., 2010. Odour impact assessment by means of dynamic olfactometry, dispersion modelling and social participation. *Atmos. Environ.* 44, 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.029>.
- Sówka, I., 2010. Assessment of air quality in terms of odour according to selected European guidelines: grid and plume measurements. *Environ. Prot. Eng.* 36, 133–141.
- Sówka, I., Skr. M., Szklarczyk, A., Zwo, J., 2011. Evaluation of nuisance of odour from food industry. *Environ. Prot. Eng.* 37, 5–12.
- Sówka, I., Miller, U., Bezyk, Y., Nych, A., Grzelka, A., Dąbrowski, Ł., 2018. Application of field inspections and odour observation diaries in the assessment of air quality and odour in urban areas. *E3S Web Conf.* 45, vol. 00086. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184500086>.
- Spence, C., 2016. Oral referral: on the mislocalization of odours to the mouth. *Food Qual. Prefer.* 50, 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2016.02.006>.
- Stowell, R.R., Henry, C.G., Koelsch, R.K., Schulte, D.D., 2007. Association of Odor Measures With Annoyance: Results of an Odor-Monitoring Field Study. *Nebraska Swine Reports*, p. 47.
- St. Croix Sensory, 2006. Odor sensitivity testing. *Nasal Ranger® Field Olfactometer Technical Specifications and Operations Guide*. St. Croix Sensory, Inc, Stillwater, MN.
- Sucker, K., Both, R., Bischoff, M., Guski, R., Krämer, U., Winneke, G., 2008a. Odor frequency and odor annoyance Part II: dose-response associations and their modification by hedonic tone. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 81, 683–694. <https://doi.org/10.1007/s00420-007-0262-4>.
- Sucker, K., Both, R., Bischoff, M., Guski, R., Winneke, G., 2008b. Odor frequency and odor annoyance. Part I: assessment of frequency, intensity and hedonic tone of environmental odors in the field. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 81, 671–682. <https://doi.org/10.1007/s00420-007-0259-z>.
- Suffet, I.H., Rosenfeld, P., 2007. The anatomy of odour wheels for odours of drinking water, wastewater, compost and the urban environment. *Water Sci. Technol.* 55, 335–344. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.196>.
- Suffet, I.H.M., Khari, D., Bruchet, A., 1999. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol. *Water Sci. Technol.* 40, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00531-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00531-4).
- Suffet, I.H.M., Decottignies, V., Senante, E., Bruchet, A., 2009. Sensory assessment and characterization of odor nuisance emissions during the composting of wastewater biosolids. *Water Environ. Res.* 81, 670–679. <https://doi.org/10.2175/106143008X390762>.
- Sun, D., Yu, J., An, W., Yang, M., Chen, G., Zhang, S., 2013. Identification of causative compounds and microorganisms for musty odor occurrence in the Huangpu River, China. *J. Environ. Sci.* 25, 460–465. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60012-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60012-6).
- Szulczyński, B., Wasilewski, T., Wojnowski, W., Majchrzak, T., Dymerski, T., Namieśnik, J., Gębicki, J., 2017. Different ways to apply a measurement instrument of E-nose type to evaluate ambient air quality with respect to odour nuisance in a vicinity of municipal processing plants. *Sensors* 17, 2671. <https://doi.org/10.3390/s17112671>.
- Szylowski, M., 2014. Comparison of two types of field olfactometers for assessing odours in laboratory and field tests. *Chem. Eng. Trans.* 40, 67–72. <https://doi.org/10.33031/CET1440012>.
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018. Full-scale composting of sewage sludge and market waste: stability monitoring and odor dispersion modeling. *Environ. Res.* 167, 739–750. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.001>.
- Trabue, S.L., Anhalt, J.C., Zahn, J.A., 2006. Bias of Tedlar bags in the measurement of agricultural odorants. *J. Environ. Qual.* 35, 1668–1677. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0370>.
- Trabue, S., Scoggin, K., Mitloehner, F., Li, H., Burns, R., Xin, H., 2008. Field sampling method for quantifying volatile sulfur compounds from animal feeding operations. *Atmos. Environ.* 42, 3332–3341. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.016>.
- Trabue, S., Kerr, B., Bearson, B., Ziemer, C., 2011. Swine odor analyzed by odor panels and chemical techniques. *J. Environ. Qual.* 40, 1510. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0522>.
- Tran, L.H., Murayama, T., Nishikizawa, S., 2019. Social impact of odor induced by municipal solid waste treatment facilities in Ho Chi Minh City. *Asian J. Environ. Ecol.* 1–13. <https://doi.org/10.9734/ajee/2019/v9i430101>.
- Truppel, A., Camargos, J.L.M., da Costa, R.H.R., Filho, P.B., 2005. Reduction of odors from a facultative pond using two different operating practices. *Water Sci. Technol.* 51, 205–211. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0463>.
- Turin, L., Yoshii, F., 2003. Structure-odor relations: a modern perspective. *Handbook of Olfaction and Gustation*, pp. 275–294.
- Ueno, H., Amano, S., Merecka, B., Košmider, J., 2009. Difference in the odor concentrations measured by the triangle odor bag method and dynamic olfactometry. *Water Sci. Technol.* 59, 1339–1342. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.112>.
- van Harreveld, A.P. (Ton), 2003. Odor concentration decay and stability in gas sampling bags. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 53, 51–60. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466121>.
- van Harreveld, A.P. (Ton), Heeres, P., Harssema, H., 1999. A review of 20 years of standardization of odor concentration measurement by dynamic olfactometry in Europe. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 49, 705–715. <https://doi.org/10.1080/10473289.1999.11499900>.
- van Harreveld, T., Diaz Jimenez, C., Bilsen, I., Rossi, A., Sneath, R., Mannebeck, C., Guillot, J.M., Both, R., de Bree, F., Boheemen, A., Oxhol, A., Noiset, O., Capelli, L., Sironi, S., Van Belois, H., Baas, N., den Heijer, T., 2020. Update on the revised EN 13725:2021. *Chem. Eng. Trans.* 82.
- VDI 3882, part 1, 1992. Olfactometry. Determination of Odour Intensity. VDI.
- VDI 3882, part 2, 1992. Olfactometry – Determination of Hedonic Odour Tone. VDI.
- Verrielle, M., Plaisance, H., Vandenbilcke, V., Locoge, N., Jaubert, J.N., Meunier, G., 2012. Odor evaluation and discrimination of car cabin and its components: application of the “field

- of odors" approach in a sensory descriptive analysis: odor evaluation of car cabin. *J. Sens. Stud.* 27, 102–110. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2012.00371.x>.
- Vieira, M.M., Schirmer, W.N., de Melo Lisboa, H., Belli Filho, P., Guillot, J.-M., 2016. Pragmatic evaluation of odour emissions from a rendering plant in southern Brazil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 24115–24124. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7509-0>.
- Vieira, M.M., Guillot, J.-M., Belli Filho, P., Romain, A.-C., Adam, G., Delva, J., Baron, M., Van Elst, T., 2018. Can We Combine Field Olfactometry and Plume Method Measurements?
- Weitensfelder, L., Moshhammer, H., Öttl, D., Payer, I., 2019. Exposure-complaint relationships of various environmental odor sources in Styria, Austria. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 9806–9815. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04410-z>.
- Wenjing, L., Zhenhan, D., Dong, L., Jimenez, L.M.C., Yanjun, L., Hanwen, G., Hongtao, W., 2015. Characterization of odor emission on the working face of landfill and establishing of odorous compounds index. *Waste Manag.* 42, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.030>.
- Wheeler, E.F., Adviento-Borbe, M.A.A., Brandt, R.C., Topper, P.A., Topper, D.A., Elliott, H.A., Graves, R.E., Hristov, A.N., Ishler, V.A., Bruns, M.A.V., 2011. Evaluation of odor emissions from amended dairy manure: preliminary screening. *Agric. Eng. Int. CIGR J.* 13.
- Wojnarowska, M., Soltysik, M., Sagan, A., Stobiecka, J., Plichta, J., Plichta, G., 2020. Impact of odor nuisance on preferred place of residence. *Sustainability* 12, 3181. <https://doi.org/10.3390/su12083181>.
- Wu, C., Liu, J., Yan, L., Chen, H., Shao, H., Meng, T., 2015. Assessment of odor activity value coefficient and odor contribution based on binary interaction effects in waste disposal plant. *Atmos. Environ.* 103, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.045>.
- Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Piringir, M., Schaubberger, G., 2016. Conversion of the chemical concentration of odorous mixtures into odour concentration and odour intensity: a comparison of methods. *Atmos. Environ.* 127, 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.051>.
- Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Yan, L., Piringir, M., Schaubberger, G., 2017. Conversion of the chemical concentration into odour concentration: evaluation of the key parameters. *Austrian Contrib. Vet. Epidemiol.* 9, 5.
- Wu, C., Liu, J., Liu, S., Li, W., Yan, L., Shu, M., Zhao, P., Zhou, P., Cao, W., 2018. Assessment of the health risks and odor concentration of volatile compounds from a municipal solid waste landfill in China. *Chemosphere* 202, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.068>.
- Yaacof, N., Qamaruzzaman, N., Yusup, Y., 2017. Comparison method of odour impact evaluation using Calpuff dispersion modelling and on-site odour monitoring. *Eng. Herit. J.* 1, 1–5. <https://doi.org/10.26480/gwk.01.2017.01.05>.
- Yan, L., Liu, J., Wang, G., Wu, C., 2014. An odor interaction model of binary odorant mixtures by a partial differential equation method. *Sensors* 14, 12256–12270. <https://doi.org/10.3390/s140712256>.
- Yan, L., Liu, J., Shen, J., Wu, C., Gao, K., 2017. The regular interaction pattern among odorants of the same type and its application in odor intensity assessment. *Sensors* 17, 1624. <https://doi.org/10.3390/s17071624>.
- Yu, Z., Guo, H., Laguë, C., 2010. Livestock odor dispersion modeling: a review. *Trans. ASABE* 53, 1231–1244. <https://doi.org/10.13031/2013.32588>.
- Yusoff, S., Zaman, N.Q., 2017. Correlation between odour concentration and odour intensity from exposure to environmental odour. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 226, 012069. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/226/1/012069>.
- Zannetti, P., 1981. An improved puff algorithm for plume dispersion simulation. *J. Appl. Meteorol.* 20, 1203–1211. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1981\)020<1203:AIPAFP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1981)020<1203:AIPAFP>2.0.CO;2).
- Zarra, T., Naddeo, V., Giuliani, S., Belgiorio, V., 2010. Optimization of field inspection method for odour impact assessment. *Chem. Eng. Trans.* 23, 93–98. <https://doi.org/10.3303/CET1023016>.
- Zhang, Q., Feddes, J.J.R., Edeogu, I.K., Zhou, X.J., 2002. Correlation between odour intensity assessed by human assessors and odour concentration measured with olfactometers. *Canadian Biosyst. Eng.* 44, 6.
- Zhang, Q., Zhou, X.J., Guo, H.Q., Li, Y.X., Cicek, N., 2005. Odour and Greenhouse Gas Emissions From Hog Operations. Final Report Submitted to Manitoba Livestock Manure Management Initiative Inc.
- Zhang, S., Cai, L., Koziel, J.A., Hoff, S.J., Schmidt, D.R., Clanton, C.J., Jacobson, L.D., Parker, D.B., Heber, A.J., 2010. Field air sampling and simultaneous chemical and sensory analysis of livestock odorants with sorbent tubes and GC-MS/olfactometry. *Sensors Actuators B Chem.* 146, 427–432. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.028>.
- Zhou, Y., Braithwaite, S., Vitko, T., Suffet, I.H.M., 2016. Investigation of Losses of Odorants in the Tedlar and Teflon Sampling Bags. *Water Environment Federation*, pp. 6089–6101 <https://doi.org/10.2175/193864716819713178>.
- Zhou, Y., 2017. The Identification, Analysis, and Treatment of Odor Nuisance Released from Wastewater Treatment Plants - eScholarship. UCLA.

## 2 Gestion des nuisances odorantes sur la zone urbano-industrielle du Havre : historique

Le Havre est une ville française, située en Normandie sur la rive droite de l'estuaire de la Seine. Elle est connue pour son activité industrielle et son port, premier en France en termes de volume de conteneurs (2866 EVP<sup>1</sup> en 2018) et douzième en Europe (Eurostat, 2018). Le Havre est décrit comme le premier centre pétrochimique de France avec 50% de la production de matières plastiques et d'élastomères, 80% de la production d'additifs et d'huiles, et 220 entreprises pétrochimiques et chimiques comme Total raffinerie et pétrochimie, ExxonMobil, Lubrizol, etc. (Figure 3) (Le Havre Développement, 2013).

En lien avec cette activité foisonnante, Atmo Normandie, l'observatoire de la qualité de l'air en Normandie, a mis en place un recueil des plaintes des habitants pour nuisances odorantes. Ces signalements ont augmenté avec le temps (Figure 1) pouvant traduire à la fois un accroissement des nuisances, une baisse de la résilience des odeurs de la part des populations ou encore une meilleure connaissance des moyens pour les signaler.

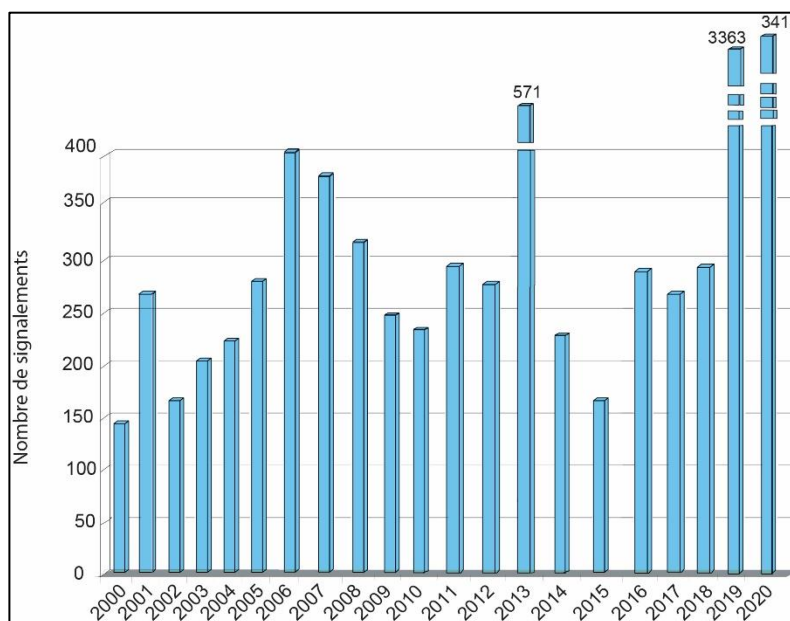


Figure 1: Evolution des signalements reçus par Atmo Normandie (données internes fournies par Atmo Normandie)

De plus, l'augmentation du nombre des signalements enregistrée en 2013 est en lien avec un incident odorant à l'entreprise Lubrizol Rouen et celles enregistrées en 2019 et 2020 sont liées

<sup>1</sup> L'équivalent vingt pieds (en anglais : twenty-foot equivalent unit, TEU) est une unité approximative de mesure des terminaux et navires porte-conteneurs basé sur le volume d'un conteneur de 20 pieds (6,1 mètres)

à l'incendie des entrepôts de stockage puis au chantier de déblaiement des décombres de cette même entreprise.

De nombreuses actions de caractérisation et de remédiation ont été menées par Atmo Normandie en partenariat avec les collectivités, les industriels, les services de l'Etat et la Chambre de Commerce et d'Industrie Seine Estuaire. Le paragraphe suivant retrace l'historique de ces actions et fait le bilan des connaissances sur cette zone choisie comme « modèle », et servant de support aux méthodologies qui seront développées dans ce travail de thèse.

(i) En novembre 1990, une première campagne est lancée par Atmo Normandie (désigné à l'époque par le nom d'Air Normand) en collaboration avec la Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement de Haute-Normandie (DREAL actuelle) et le laboratoire d'olfactométrie du Commissariat à l'Energie Atomique. C'est « l'opération Cyrano ». Son objectif était d'identifier les sources probables des émissions odorantes gênantes dans toute la zone de l'estuaire de la Seine. L'impact de ces émissions a été évalué durant une année par 370 volontaires habitant l'estuaire de la Seine et devant remplir quotidiennement un questionnaire papier sur la perception de leur gêne. Le questionnaire consistait à reporter cette perception sur une échelle allant de « pas du tout gêné » à « extrêmement gêné », notions restant basées sur un ressenti subjectif, propre à chaque observateur.

Les résultats (30 000 réponses), croisés avec les directions de vent (« roses de gêne »), ont permis d'identifier 26 sources d'émissions odorantes, à la base des odeurs appelées « industrielles » (odeurs de mercaptans, sulfure d'hydrogène, de produits soufrés, de solvants ou d'hydrocarbures, voire plus rarement comme des odeurs d'imbrûlés ou de torréfaction). Ces entreprises étaient en majorité des industries chimiques et pétrochimiques, des incinérateurs de déchets, une usine de tabac et un torréfacteur de café. L'étude mettait également en évidence des sources d'origine agricole et urbaine (Quéré et al., 1994). A la suite de cette phase d'observation, un travail de fond a été engagé afin d'élaborer un programme de réduction des émissions odorantes d'origine industrielle et basé sur le volontariat dans le cadre de la commission Air du Secrétariat Permanent pour la Prévention des Pollutions industrielles en Basse Seine (SPPPI, 1997). Pour citer quelques exemples :

- utilisation d'un nouveau catalyseur et mise en place d'une unité d'acide sulfurique et de laveurs de gaz pour réduire les émissions d'hydrogène sulfuré dans le traitement de minerai à Rhône Poulenc Thann & Mulhouse,

- mise en place d'une unité de traitement de l'hydrogène sulfuré et des mercaptans ainsi qu'amélioration de l'étanchéité des bacs de stockage chez Chevron Chemical,
- arrêt de l'incinération des eaux sulfureuses pour leur valorisation en sulfhydrate de sodium chez Lubrizol,
- diminution de l'utilisation de solvants par véhicule et installation d'un incinérateur sur l'étuve mastic chez Renault,
- mise en dépression du local de déchargement des ordures et limitation de la teneur en imbrûlés des mâchefers à l'usine d'incinération de la ville du Havre,
- rénovation des nez de torches, récupération et incinération des incondensables chez Total raffinage.

Des investissements d'envergure (800 millions de francs fin 1998) ont été déclenchés par certaines entreprises et les résultats ont été reconnus positivement par une majorité de riverains sans supprimer complètement le problème des odeurs. Cyrano a démontré l'intérêt d'une opération de concertation avec la population et les différentes parties prenantes.

(ii) En 2002, après le succès de la démarche engagée en 1997 autour du Havre, des démarches similaires ont été entamées sur d'autres secteurs de la région, en utilisant des méthodologies d'analyse objectivée (telles que décrites sous le sigle ONRD dans la revue proposée ci-avant). Atmo Normandie a alors entraîné et entretenu un réseau de 30 résidents au Havre, appelés « Nez habitants » (ou « Nouveaux Cyrano »). Ces travaux ont d'abord été menés avec le bureau d'études IAP Sentic et la méthode du « Champ des Odeurs® » (Jaubert et al., 1995). 10 255 relevés issus des 400 jours de veille des « Nez » depuis leur domicile ont pu être exploités. En parallèle et avec cette même méthode, des relevés effectués par des experts au sein des sites industriels ont été comparés avec ceux des « Nez », en vue d'établir des empreintes olfactives des différentes unités industrielles et l'impact sur les zones habitées.

Un classement des 39 entreprises participantes a pu être dressé en fonction de leur contribution (sous forme d'un indicateur sans unité, l'IPe, qui traduit l'aptitude d'un site à émettre des effluents odorants basé sur des relevés des odeurs sur le site étudié) au « paysage odorant » ambiant (un exemple de 2011 est présenté en Figure 2) (Atmo Normandie, 2013). Chaque entreprise a bénéficié d'un rapport précis des odeurs émises par ses activités, qualitativement et quantitativement, lui permettant d'établir des priorités d'interventions par rapport à ce qui pouvait être perçu à l'extérieur du site par les populations riveraines.

Afin de suivre l'évolution odorante et l'efficacité des actions d'abattement des odeurs mises en place par les entreprises volontaires, Atmo Normandie a répété les campagnes de relevés à

l'aide des Nouveaux Cyrano. Au total, trois campagnes, d'une durée d'un an chacune, ont ainsi été menées sur le secteur de l'estuaire : 2003-2004, 2007-2008, 2012-2013.

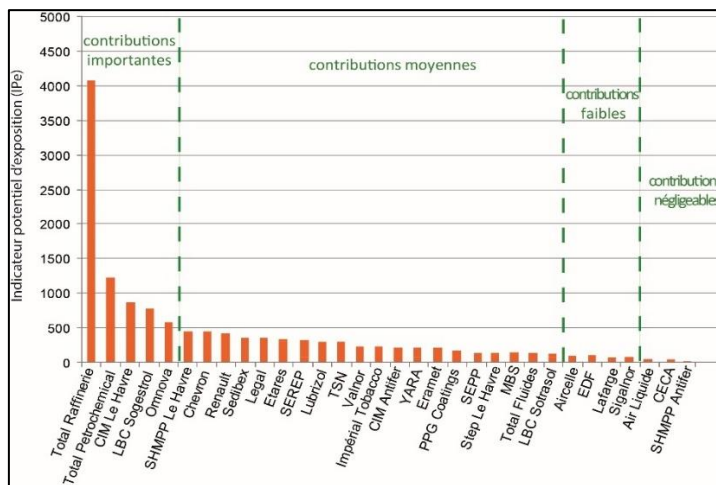


Figure 2 : indicateur potentiel d'exposition pour 39 entreprises de la zone industrielle du Havre suite à la mise à jour des profils olfactifs en 2011-2012 (Atmo Normandie, 2013)

Pendant la campagne la plus récente en 2012-2013, la zone étudiée (Figure 3) a été divisée en 4 secteurs : secteur ville (le secteur urbain entouré en rouge sur la Figure 3), secteur zone industrielle (la zone où les entreprises sont localisées sur la carte) et les secteurs Nord et Sud de la zone industrielle.

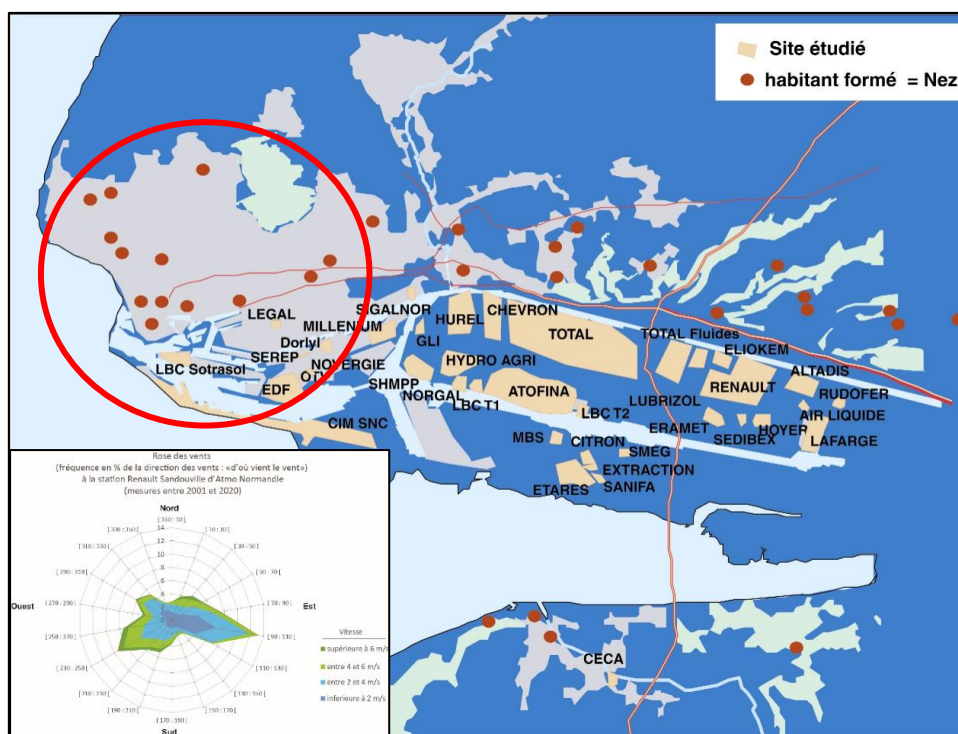


Figure 3 : Plan de la zone industrielle du Havre (secteur urbain entouré en rouge) présentant la localisation des Nez (points rouges) et les sites industriels surveillés d'après Atmo Normandie. L'insert présente la rose des vents dominants

Les résultats des riverains sont présentés dans la Figure 4 en fonction des secteurs géographiques. Dans cette figure, on observe la distribution des sommes des niveaux d'intensité, attribués par les Nez suite à une olfaction standard (olfaction effectuée systématiquement par tous les observateurs en un lieu précis et à des heures fixes déterminées au préalable et pendant une période assez longue) et complémentaire (observation olfactive effectuée par certains observateurs en dehors des olfactions standard), par note odorante selon les secteurs géographiques.

Le travail effectué lors de ces campagnes a permis de faire évoluer la méthode de caractérisation, l'ONRD, en sélectionnant notamment les référents odorants les plus fréquemment rencontrés dans l'environnement. Ainsi pour la zone havraise, des référents complémentaires ont été ajoutés pour faciliter la description, éviter des descriptions trop approximatives ou pour se rapprocher des odeurs perçues sur la zone. C'est le cas par exemple du *Furfurylmercaptan*, du *Propylmercaptan*, de la *Thiomenthone* et du *Styrène* (Annexe 1).

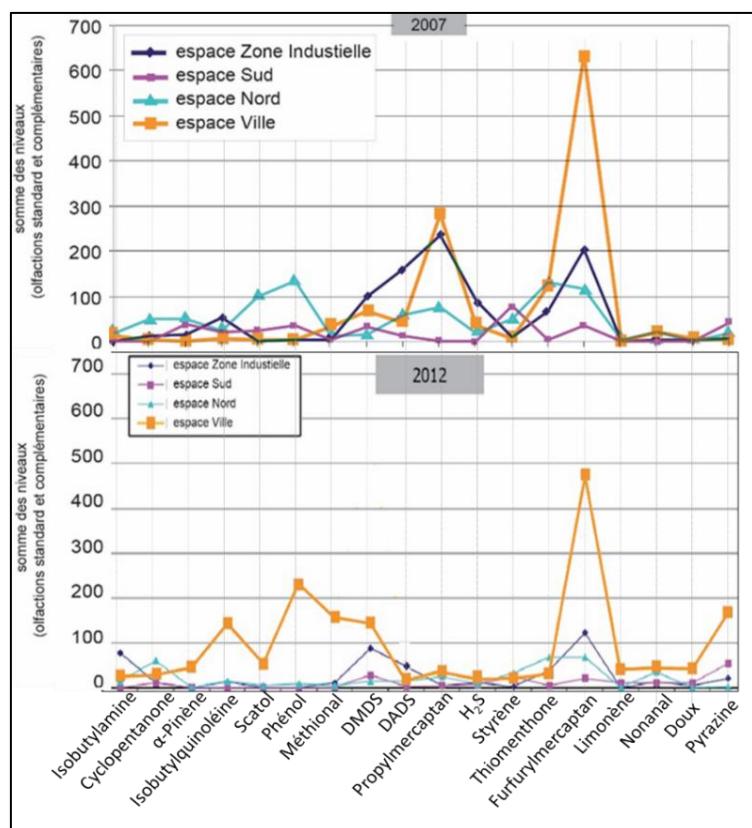


Figure 4 : Profils des Perceptions odorantes « cumulées » sur l'ensemble des Nez participants aux campagnes de 2007 et 2012 et en fonction de leur secteur géographique de la région havraise (Atmo Normandie, 2015). Les référents Anéthol, Phényléthanol (APE), Frambinone, très peu utilisés, ont été groupés sous une dénomination « Doux ». La dénomination « Irritant » désigne les perceptions entraînant une sensation d'irritation.

Le profil des perceptions (Figure 4) montre que les référents pour lesquels la somme des niveaux est la plus importante dans la zone étudiée sont : *DMDS*, *DADS*, *Propylmercaptan*,

*H<sub>2</sub>S*, *Furfurylmercaptan* et *Thiomenthone*. Le référent *Furfurylmercaptan* montre une somme des niveaux élevée dans le secteur ville, marqueur de l'activité de torréfaction de café. Ce constat est resté inchangé depuis la première campagne (en 2003/2004) (Atmo Normandie, 2015).

Des sommes élevées des niveaux pour les référents *Phénol*, *Pyrazine* et *Méthional* marquent également la signature olfactive de la zone urbaine spécifiquement pour la campagne de 2012. Cette perception du *Phénol* est probablement à relier à l'émission de composés odorants émanant des bitumes déposés dans le cadre du déploiement du réseau de tramway.

#### *Des profils qui évoluent*

En comparant les deux profils globaux des campagnes de 2007 et 2012, une baisse globale se confirme pour les composés soufrés. La baisse est remarquable pour l'*H<sub>2</sub>S* qui a quasiment disparu des relevés des Nez. Par ailleurs mais dans une moindre mesure, les résultats montrent une légère augmentation des sommes des niveaux d'intensité pour les notes *Phénol*, *Amine (isobutylamine)*, *Isobutylquinoléine (IBQ)*, *Méthional*, *Pyrazine (Acétylpyrazine)* et *DMDS* sans pour autant atteindre leur niveau mesuré lors de la campagne de 2007.

Les améliorations constatées sont à mettre en regard des actions conduites par les exploitants : maintenance, nettoyage, traitement des effluents odorants, modifications de procédé, etc. (Tableau 1).

Ainsi des diminutions des nuisances ont pu être mises en évidence du fait des actions de réduction des émissions odorantes mises en place par certains sites émetteurs et du fait de la fermeture d'entreprises contributrices aux odeurs ambiantes (Millenium (ex Thann & Mulhouse), Dorlyl, Citron, OTV, Novergie, Extract'ion). La région havraise reste cependant, bien que dans une moindre proportion, soumise aux émissions odorantes. Grâce aux campagnes de veille et au cumul de données, la connaissance du « paysage olfactif » havrais a fortement progressé. Atmo Normandie a alors modifié son protocole afin de privilégier les remontées d'information en temps réel permettant plus de réactivité dans leur analyse et permettant d'augmenter la rapidité d'intervention, notamment lors d'épisodes odorants inhabituels (en nature ou en intensité). Atmo Normandie a ainsi pérennisé son réseau de Nez en renforçant régulièrement les équipes et en maintenant leur niveau de compétence grâce à des séances d'entraînement mensuelles et en mettant à leur disposition un outil (ODO) de mise en réseau et d'alerte (via smartphone ou internet). De surcroît, Atmo Normandie s'est associée à la Chambre



de Commerce et d'Industrie Seine Estuaire et à ses partenaires industriels pour constituer un réseau de Nez salariés, inter-entreprises, formés à la même méthode de reconnaissance des odeurs (Langage des Nez®).

Tableau 1 : Quelques exemples non exhaustifs des actions entreprises par les entreprises pour réduire les émissions odorantes entre 2002 et 2012 (Atmo Normandie, 2013)

<b>Entreprise</b>	<b>Actions</b>
Total	Stockage des boues de traitement des eaux dans des capacités confinées. Mise en place d'installations de centrifugation des boues de traitement des eaux couvertes et traitement des effluents sur filtres à charbon actif. Remplacement du fondoir par une unité couverte de traitement des boues huileuses avec traitement des effluents gazeux.
Chevron	Collecte et traitement des événements des unités Carboxylate et Alkyltoluènes. Mise en place d'une unité de secours pour le traitement de l'H <sub>2</sub> S. Collecte des gardes hydrauliques.
Etares	Construction d'une unité de traitement des lixiviats. Mise en place d'une unité de valorisation du biogaz.
Serep	Arrêt de l'activité de lavage de wagons citernes. Refroidissement en ligne des combustibles produits à partir des déchets d'hydrocarbures, avant leur stockage en bacs. Mise en place de soupapes sur les événements de bacs de stockage. Capotage des fosses de réception de déchets. Modernisation de la filière de traitement des boues. Fiabilisation des installations de traitement des eaux.
Lubrizol	Modification de la station de traitement des eaux. Filtre charbon actif en secours de l'oxydateur. Suppression d'un traitement thermique. Collecte de certains événements vers l'incinérateur.

Ce réseau est effectif depuis 2016 pour la zone industrialo-portuaire du Havre. Il concerne actuellement 55 salariés et 19 entreprises. Ce dispositif a été dupliqué sur la plateforme industrielle de Port-Jérôme (Seine-Maritime) et en cours de montage en région rouennaise (Seine-Maritime).

*Et pour le profil des sites émetteurs ?*

Les experts des sites émetteurs, quant à eux, sont passés à nouveau dans les entreprises participantes pour la mise à jour des empreintes olfactives en 2011-2012 (Figure 2 et Figure 5). La Figure 5 présente les pourcentages de  $Pe_n$  (une valeur qui caractérise l'ambiance odorante que peut émettre le site). L'inventaire des notes odorantes sur les sites émetteurs montre que la note *Cyclopentanone* est la plus dominante (Figure 5). De plus, si on combine les pourcentages de  $Pe_n$  des référents *Méthional*, *DMDS*, *DADS*, *Propylmercaptan*,  $H_2S$ , et *Thiomenthone*, on obtient 28% des émissions globales depuis les sites émetteurs. L'ensemble de ces référents sont proches en nature odorante, appartenant au pôle « soufré ». Cette distribution fait donc apparaître une forte dominante des notes soufrées et de la note *Cyclopentanone* sur les sites émetteurs la zone étudiée.

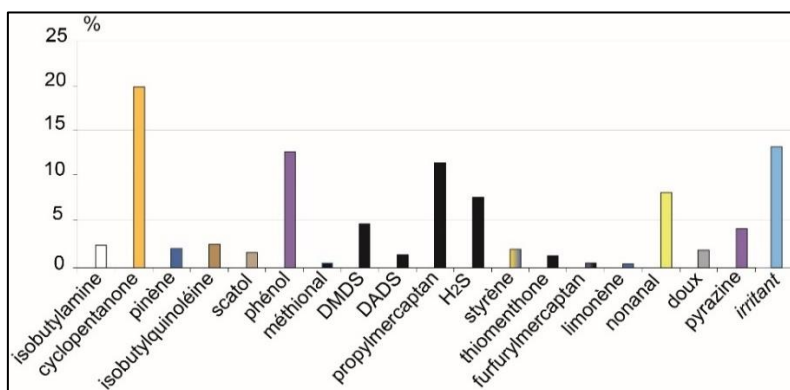


Figure 5 : Inventaire des notes odorantes effectué depuis les sites émetteurs lors de la mise à jour de leur profil odorant (2011-2012) (Atmo Normandie, 2013)

*Plus que des odeurs senties au quotidien...*

Par ailleurs, plusieurs incidents industriels odorants survenus en Normandie, dépassant quelques fois ses limites administratives, ont généré un grand nombre de plaintes. Le recours à l'analyse sensorielle ou aux compétences acquises par les Nez a permis d'objectiver les descriptions et de comprendre l'origine de l'odeur. On peut citer par exemple les incidents/accidents suivants : Chevron Oronite (Le Havre, 2001, 105 signalements, référents identifiés : *DADS*, *Ethyl* et *Propylmercaptan*, *Thiomenthone*), Lubrizol (Rouen, 2013, 202 signalements, référents identifiés : *Sulfure de limonène*, *Thiomenthone*, *Phénol*, *Pyrazine*), Lubrizol (Rouen, 2019-2020, + de 6000 signalements, référents identifiés : *DADS*, *Ethyl* et *Propylmercaptan*, *Pyrazine*, *Alcool phenyl ethylique*, *Benzaldéhyde*), Valgo (Rouen, 2021, 43 signalements, référents identifiés : *Phénol*, *DADS*, *Ethyl* et *Propylmercaptan*).

L'incident odorant ayant eu lieu chez Chevron Oronite est particulièrement instructif et justifie en partie les objectifs poursuivis au sein de cette thèse. C'est par ailleurs grâce à cet événement que la mise en place de la démarche des Nouveaux Cyrano a été facilitée, suite à l'intervention du sous-Préfet du Havre, et sur le modèle de ce qu'Atmo Normandie faisait sur d'autres secteurs de la région.

En octobre 2001, les Nez habitants signalent une perception odorante envahissant la région havraise sur plusieurs dizaines de kilomètres durant une semaine.

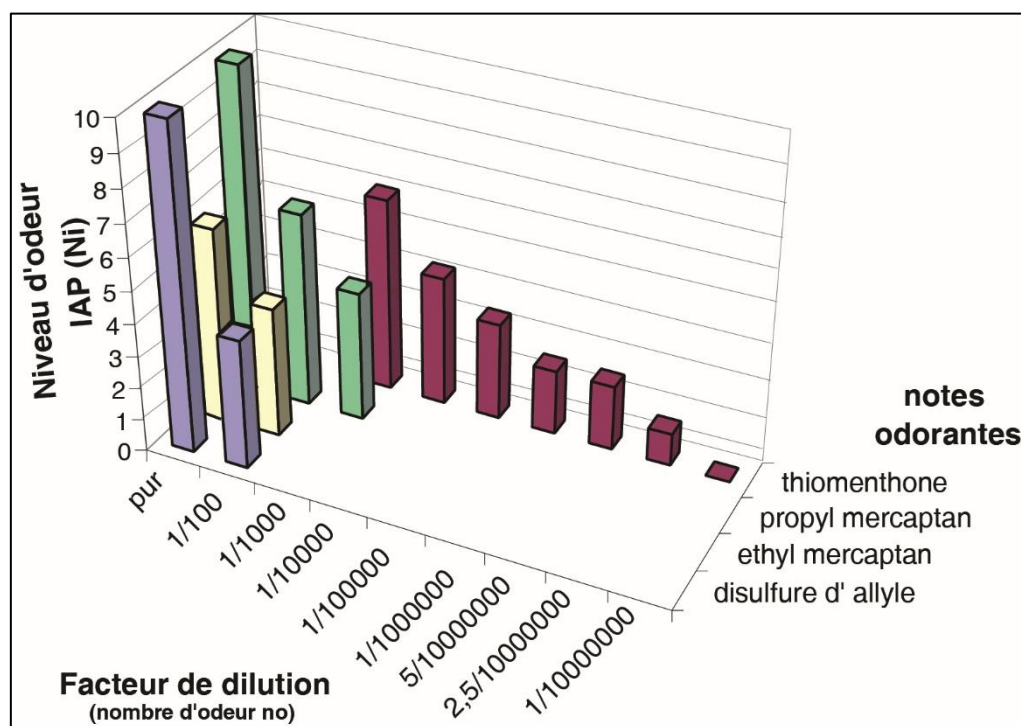


Figure 6 : Analyse sensorielle (Ni : niveau d'intensité) par dilutions successives (Echantillon odorant Chevron Oronite – Octobre 2001) (Atmo Normandie, 2001)

Parmi les entreprises interrogées, Chevron Oronite avait bien déclaré une anomalie avec une production non conforme et mise de côté. Or la nature odorante des émissions liées à cette anomalie n'avait aucun lien avec celle sentie à l'extérieur et déclarée par les Nez habitants. Finalement, un échantillon de ce produit liquide a été prélevé et envoyé en laboratoire (IAP Sentic) pour analyse sensorielle. Ce n'est qu'après une dilution par 1 000 que la note odorante responsable des nombreux signalements a été mise en évidence (Figure 6). Elle était masquée dans l'échantillon prélevé par des composés soufrés à l'état pur, provoquant une odeur n'ayant rien à voir avec les perceptions des riverains. Le produit s'évaporant dans l'atmosphère subissait avec la distance une dilution naturelle. Depuis cet événement, l'industriel a notamment mis en place une équipe de Nez en interne.

Quant à l'incident odorant de l'entreprise Lubrizol Rouen en 2013 (perçu jusque dans la région parisienne et le sud de l'Angleterre), il a donné lieu à l'instruction gouvernementale du 12 août 2014. Ce texte contient des recommandations pour une meilleure mobilisation et coordination de tous les acteurs pouvant apporter une réponse en matière d'alerte, d'expertise et d'information, lors d'événements ayant un impact sur la qualité de l'air. C'est dans ce cadre qu'Atmo Normandie, d'abord de façon expérimentale, a modifié et adapté ses pratiques pour renforcer son organisation, ses dispositifs d'analyses et de modélisation afin de pouvoir accompagner les autorités compétentes dans la limite de ses moyens (triple astreinte, embauche d'un ingénieur dédié à ce sujet, conventionnement avec les services d'incendie et secours et des industriels...).

### 3 Objectifs et démarche de la thèse

A la lumière des deux parties précédentes, il apparaît que sur le plan méthodologique pour la caractérisation qualitative et quantitative des émissions odorantes et/ou des odeurs environnementales perçues par la population, l'analyse sensorielle est essentielle pour pouvoir disposer d'un dispositif efficace de surveillance et d'alerte permettant ensuite de pouvoir mettre en place des actions de remédiation ciblées. Néanmoins, l'objectivité de l'analyse sensorielle notamment pour l'évaluation de la nature odorante est remise en question. L'application de la méthode de description objectivée (ONRD) dans la ville du Havre depuis 2002 et plus largement en région Normandie et en France montre son efficacité pour l'identification des sources de pollution. Néanmoins, l'anticipation des nuisances à la fois quotidiennes et incidentelles reste un verrou à lever. L'approche visant à disposer de la caractérisation olfactive, via le Langage des Nez®, des substances potentiellement émises en cas d'incidents est ainsi une demande émanant des industriels et des autorités. Par ailleurs, ce processus ne pourra être mis en place sans résoudre la question de l'évolution de l'intensité et de la nature odorante des émissions au cours de leur transport dans l'atmosphère.

Alors, les principaux objectifs de cette thèse sont :

1. Dévoiler les odeurs potentiellement perçues en milieu récepteur après une émission odorante incidentelle des sites industriels pour permettre de les anticiper ;
2. Décrypter l'effet des odorants en mélange sur les dimensions olfactives.

Ces deux objectifs constituent les premières briques nécessaires au développement d'une méthodologie inédite qui se base sur l'analyse sensorielle pour (i) faciliter l'identification des

odorants probablement responsables des odeurs perçues au milieu récepteur après un incident industriel, permettant de déployer les moyens de caractérisation physico-chimique adaptés grâce aux relevés d'odeurs des Nez, et (ii) d'anticiper la dispersion des émissions odorantes incidentelles et quotidiennes en prenant compte de l'évolution de la nature odorante des émissions au cours de leur transport.

Cette méthodologie sera développée et appliquée à une zone d'étude restreinte, en l'occurrence ici la zone industrialo-portuaire du Havre sur laquelle les profils olfactifs d'émissions des industries sont déjà bien renseignés. Elle s'appuiera sur le Langage des Nez<sup>®</sup>, approche éprouvée sur la zone considérée. Toutefois, le but est de pouvoir approfondir les connaissances, afin que la méthodologie développée devienne via un support scientifique solide et ambitieux une référence au niveau national et qu'elle puisse être disséminée sur d'autres zones d'études.

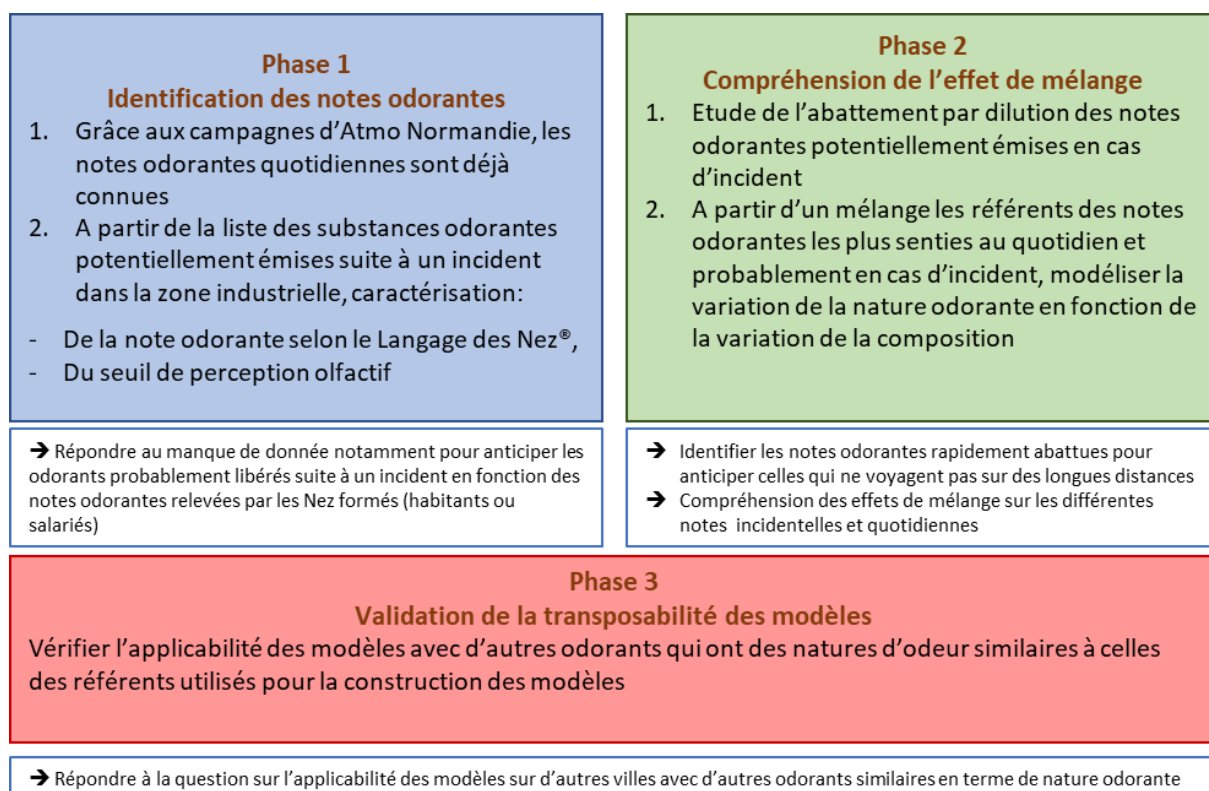


Figure 7: Démarche de la thèse

Pour atteindre ces objectifs, une démarche en 3 phases a été développée. Elle est présentée sur la Figure 7 qui présente les objectifs de chacune des phases ainsi que la démarche déployée et les livrables obtenus. La première phase constitue le chapitre 2 de ce manuscrit. La deuxième phase est présentée dans deux chapitres : le 3<sup>ème</sup> chapitre est dédié à l'étude de l'abattement des notes odorantes par dilution et le 4<sup>ème</sup> à l'étude des mélanges. La 3<sup>ème</sup> phase n'a pas été menée à terme et ne sera pas présenté dans ce manuscrit.

Dans un premier temps, il est nécessaire de construire une base de données permettant d'identifier l'ensemble des substances odorantes émises par les industriels de la zone du Havre, et de rassembler leurs propriétés olfactives. Cela comprend i) leur seuil de perception olfactif, bon nombre d'entre eux sont déjà rapportés dans la littérature ; ii) leur nature odorante, il s'agira alors de la caractériser en utilisant le Langage des nez<sup>®</sup>. Cependant, puisque l'ensemble de ces travaux requiert la mise en œuvre d'une analyse olfactive par panel humain, ces expériences doivent exclure tout risque toxicologique, par conséquent il convient avant tout de s'assurer que les odorants étudiés sont non toxiques aux concentrations envisagées pour les olfactions. Même si les odorants peuvent généralement être perçus à des concentrations plus faibles que celles présentant des impacts sanitaires (Rappert and Müller, 2005), il convient avant tout de s'assurer que les odorants étudiés sont non toxiques aux concentrations envisagées pour les olfactions. L'utilisation de ces données associées, aux relevés olfactifs effectués lors d'un épisode de pollution par des nez (habitants ou industriels) formés au Langage des Nez<sup>®</sup> permettra de mettre en place des actions permettant d'anticiper les odorants probablement libérés lors de cet épisode et *in fine* permettant de mettre en place des mesures pertinentes.

Dans un second temps, une étude de l'extinction quantitative (imitation de la dilution dans l'atmosphère) des notes odorantes les plus fréquentes d'après la phase 1 sera menée, dans le but d'identifier les notes qui sont rapidement abattues une fois libérées dans l'atmosphère. Cela permet de filtrer les notes qui ne voyagent pas sur de longues distances à cause de la dilution dans l'atmosphère. Cette étape devient cruciale en particulier si on se réfère à l'exemple de la perception des notes similaires à la *Cyclopentanone* sur les sites émetteurs mais pas sur les sites récepteurs (partie 3 de ce chapitre) sans avoir une explication précise et définitive.

Lorsque la sélection des notes rapidement abattue est réalisée, un mélange des référents des notes odorantes, perçues au quotidien et en cas d'incident (les moins rapidement abattues), est étudié. Avec la méthode du plan de mélange, des mélanges avec ces référents sont préparés, en changeant les quantités de chacun d'entre eux et leurs natures odorantes globales sont décrites. La variation de la nature odorante des mélanges avec la composition est modélisée. Cette modélisation permettra de (i) prédire la nature odorante d'un mélange de ces référents en se basant sur leurs concentrations chimiques et de (ii) dévoiler les interactions sensorielles entre ces odorants. Cette étape constitue l'originalité de cette thèse en particulier au regard du fait que les modèles de nature odorante des mélanges ne sont pas encore largement développés.

Enfin, la troisième phase prévue dans le cadre de ce travail est de vérifier la transposabilité des modèles obtenus vu que, jusqu'à ce point, ils décrivent la nature odorante d'un mélange de quelques référents seulement choisis sur la base de la zone d'étude et des notes odorantes fréquemment identifiées. Le but de cette dernière phase est de vérifier si ces modèles sont applicables à des mélanges ayant des natures odorantes similaires à celles des référents utilisés pour la construction des modèles.

Après cette présentation de l'état de l'art, du contexte associé à la zone urbano-industrielle du Havre, des objectifs et de la démarche de la thèse, passons au chapitre 2 dans lequel la construction de la base de données est explicitée afin d'identifier les notes odorantes les plus probablement senties en cas d'incident industriel.

## Références

- Aatamila, M., Verkasalo, P.K., Korhonen, M.J., Viluksela, M.K., Pasanen, K., Tiittanen, P., Nevalainen, A., 2010. Odor Annoyance near Waste Treatment Centers: A Population-Based Study in Finland. *Journal of the Air & Waste Management Association* 60, 412–418. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.4.412>
- Abraham, S., Joslyn, S., Suffet, I.H. (Mel), 2015. Treatment of odor by a seashell biofilter at a wastewater treatment plant. *Journal of the Air & Waste Management Association* 65, 1217–1228. <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1075918>
- Abraham, S.M., 2014. Measurement and Treatment of Nuisance Odors at Wastewater Treatment Plants (Doctoral dissertation). UCLA.
- Agus, E., Lim, M.H., Zhang, L., Sedlak, D.L., 2011. Odorous Compounds in Municipal Wastewater Effluent and Potable Water Reuse Systems. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9347–9355. <https://doi.org/10.1021/es202594z>
- Agus, E., Zhang, L., Sedlak, D.L., 2012. A framework for identifying characteristic odor compounds in municipal wastewater effluent. *Water Research* 46, 5970–5980. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.018>
- APHA, 2012. Standard Methods for the Evaluation of Water and Wastewater, 22nd ed. American Public Health Association (APHA)/American Water Works Association (AWWA)/Water Environment Federation (WEF), Washington, DC, USA.
- ASTM.E544-75, 1999. Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, Pa.: American Society of Testing and Materials.
- Atanasova, B., Langlois, D., Nicklaus, S., Chabanet, C., Etiévant, P., 2004. Evaluation Of Olfactory Intensity: Comparative Study Of Two Methods. *J Sensory Studies* 19, 307–326. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2004.tb00150.x>
- Atmo Normandie, 2015. Gazette N°57-Résultats les nouveaux cyrano, 3ème campagne de veille. La gazette des Nez.
- Atmo Normandie, 2013. Gazette N°51-Mise à jour des profils olfactifs des entreprises du Havre. La gazette des Nez.
- Atmo Normandie, 2001. Gazette N°7-Une odeur de pipi de chat dans l'air du Havre. La gazette des Nez.
- AtmoNormandie, 2013. Résultats de la 3ème campagne de veille des Nez au Vent à Port-Jérôme. La Gazette des Nez, 53, <http://www.atmonormandie.fr/Publications/Publications-telechargeables/La-Gazette-des-Nez>.
- Auffarth, B., 2013. Understanding smell—The olfactory stimulus problem. *Neuroscience & Biobehavioral Reviews* 37, 1667–1679. <https://doi.org/10.1016/j.neubiorev.2013.06.009>
- Avishan, M., Monazzam, M.R., Asghari, M., Boubehrejeh, M., 2012. Assessment of community response to odor annoyance in nearby residents of a vegetable oil processing plant. *Advances in Environmental Biology* 6, 1834–1841.



- Baccino, T., Cabrol-Bass, D., Candau, J., Meyer, C., Scheer, T., Vuillaume, M., Wathelet, O., 2010. Sharing an olfactory experience: The impact of oral communication. *Food Quality and Preference* 21, 443–452. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2009.11.001>
- Barczak, R.J., Kulig, A., 2017. Comparison of different measurement methods of odour and odorants used in the odour impact assessment of wastewater treatment plants in Poland. *Water Science and Technology* 75, 944–951. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.560>
- Bartoshuk, L.M., Duffy, V.B., Green, B.G., Hoffman, H.J., Ko, C.-W., Lucchina, L.A., Marks, L.E., Snyder, D.J., Weiffenbach, J.M., 2004. Valid across-group comparisons with labeled scales: the gLMS versus magnitude matching. *Physiology & Behavior* 82, 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.physbeh.2004.02.033>
- Bax, C., Sironi, S., Capelli, L., 2020. How Can Odors Be Measured? An Overview of Methods and Their Applications. *Atmosphere* 11, 92. <https://doi.org/10.3390/atmos11010092>
- Blanes-Vidal, V., Hansen, M.N., Adamsen, A.P.S., Feilberg, A., Petersen, S.O., Jensen, B.B., 2009. Characterization of odor released during handling of swine slurry: Part I. Relationship between odorants and perceived odor concentrations. *Atmospheric Environment* 43, 2997–3005. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.016>
- Blanes-Vidal, V., Suh, H., Nadimi, E.S., Løfstrøm, P., Ellermann, T., Andersen, H.V., Schwartz, J., 2012. Residential exposure to outdoor air pollution from livestock operations and perceived annoyance among citizens. *Environment International* 40, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.11.010>
- Bokowa, A.H., 2013. Assessing Accuracy of a New Portable Olfactometer, Scentroid SM100 for Measuring Ambient Odours-A Comparative Analytical Study of SM100 and Traditional Olfactometry Techniques. ORTECH Environmental.
- Bokowa, A.H., 2008. Ambient Odour Assessments: Comparison of Two Techniques Used for Assessing Ambient Odours.
- Both, R., Sucker, K., Winneke, G., Koch, E., 2004. Odour intensity and hedonic tone - important parameters to describe odour annoyance to residents? *Water Science and Technology* 50, 83–92. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0227>
- Brancher, M., Griffiths, K.D., Franco, D., de Melo Lisboa, H., 2017. A review of odour impact criteria in selected countries around the world. *Chemosphere* 168, 1531–1570. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.160>
- Brancher, M., Lisboa, H.D.M., 2014. Odour impact assessment by community survey. *Chemical Engineering Transactions* 40, 139–144. <https://doi.org/10.3303/CET1440024>
- Brandt, R.C., Adviento-Borbe, M.A.A., Elliott, H.A., Wheeler, E.F., 2011. Protocols for Reliable Field Olfactometry Odor Evaluations. *Applied Engineering in Agriculture* 27, 457–466. <https://doi.org/10.13031/2013.37072>
- Brandt, R.C., Elliott, H.A., Adviento-Borbe, M.A.A., Wheeler, E.F., Kleinman, P.J.A., Beegle, D.B., 2008. Field Olfactometry Assessment of Dairy Manure Land Application Methods.
- Burlingame, G.A., 2009. A practical framework using odor survey data to prioritize nuisance odors. *Water Science & Technology* 59, 595. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.872>

- Burlingame, G.A., 1999. Odor profiling of environmental odors. *Water Science & Technology* 40, 31–38.
- Burlingame, G.A., Suffet, I.H., Khiari, D., Bruchet, A.L., 2004. Development of an odor wheel classification scheme for wastewater. *Water Science and Technology* 49, 201–209. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0571>
- Bushdid, C., de March, C.A., Topin, J., Antonczak, S., Bensafi, M., Golebiowski, J., 2016. Those molecules that lead us by the nose: the molecular coding of smell perception. *Actualité Chimique* 21–30.
- Cai, B., Wang, Jinnan, Long, Y., Li, W., Liu, J., Ni, Z., Bo, X., Li, D., Wang, Jianghao, Chen, X., Gao, Q., Zhang, L., 2015. Evaluating the impact of odors from the 1955 landfills in China using a bottom-up approach. *Journal of Environmental Management* 164, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.009>
- Cain, W.S., Moskowitz, H.R., 1974. Psychophysical scaling of odor. Human responses to environmental odors 1–32.
- Călămar, A.-N., Toth, L., Găman, G.-A., Kovacs, M., 2018. Analysis of olfactive discomfort, generated by industrial activities neighboring residential areas, affecting the quality of life and health of population. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM 18*, 35–42.
- Candau, J., 2001. De la ténacité des souvenirs olfactifs. *Recherche (Paris 1970)* 58–62.
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., 2013a. Odor Sampling: Techniques and Strategies for the Estimation of Odor Emission Rates from Different Source Types. *Sensors* 13, 938–955. <https://doi.org/10.3390/s130100938>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Bianchi, G., Davoli, E., 2012. Olfactory and toxic impact of industrial odour emissions. *Water Science and Technology* 66, 1399–1406. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.352>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Bonati, S., 2010. Improvement of olfactometric measurement accuracy and repeatability by optimization of panel selection procedures. *Water Science and Technology* 61, 1267–1278. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.023>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Il Grande, M., 2008. A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmospheric Environment* 42, 7050–7058. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.009>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Rossi, A., Austeri, C., 2011. Olfactometric approach for the evaluation of citizens' exposure to industrial emissions in the city of Terni, Italy. *Science of The Total Environment* 409, 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.054>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Guillot, J.-M., 2013b. Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review. *Atmospheric Environment* 79, 731–743. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.029>
- Capo, S., Leger, C., 2017. The first French companies' noses network. The noses of the Estuary – Companies from Le Havre. Presented at the Atmo'sFair, Lyon, France.

- Cariou, S., Chaignaud, M., Montreer, P., Fages, M., Fanlo, J.-L., 2016. Odour concentration prediction by gas chromatography and mass spectrometry (gc-ms): importance of vocs quantification and odour threshold accuracy. *Chemical Engineering Transactions* 67–72. <https://doi.org/10.3303/CET1654012>
- Conti, C., Guarino, M., Bacenetti, J., 2020. Measurements techniques and models to assess odor annoyance: A review. *Environment International* 134, 105261. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105261>
- Curren, J., Hallis, S.A., Snyder, C. (Cher) L., Suffet, I. (Mel) H., 2016. Identification and quantification of nuisance odors at a trash transfer station. *Waste Management* 58, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.021>
- Curren, J., Snyder, C.L. (Cher), Abraham, S., Suffet, I.H. (Mel), 2014. Comparison of two standard odor intensity evaluation methods for odor problems in air or water. *Water Science and Technology* 69, 142–146. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.567>
- Damuchali, A.M., Guo, H., 2019. Evaluation of a field olfactometer in odour concentration measurement. *Biosystems Engineering* 187, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.09.007>
- Davoli, E., Gangai, M.L., Morselli, L., Tonelli, D., 2003. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere* 51, 357–368. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00845-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00845-7)
- Deshmukh, S., Jana, A., Bhattacharyya, N., Bandyopadhyay, R., Pandey, R.A., 2014. Quantitative determination of pulp and paper industry emissions and associated odor intensity in methyl mercaptan equivalent using electronic nose. *Atmospheric Environment* 82, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.041>
- Devos, M., Rouault, J., Laffort, P., 2002. Standardized olfactory power law exponents, France: Editions Universitaires de Dijon. ed.
- Doğruparmak, Ş.Ç., Pekey, H., Arslanbaş, D., 2018. Odor dispersion modeling with CALPUFF: Case study of a waste and residue treatment incineration and utilization plant in Kocaeli, Turkey. *Environmental Forensics* 19, 79–86. <https://doi.org/10.1080/15275922.2017.1408160>
- Doty, R.L., Cameron, E.L., 2009. Sex differences and reproductive hormone influences on human odor perception. *Physiology & Behavior* 97, 213–228. <https://doi.org/10.1016/j.physbeh.2009.02.032>
- Dravnieks, A., Jarke, F., 1980. Odor Threshold Measurement by Dynamic Olfactometry: Significant Operational Variables. *Journal of the Air Pollution Control Association* 30, 1284–1289. <https://doi.org/10.1080/00022470.1980.10465182>
- Drew, G.H., Smith, R., Gerard, V., Burge, C., Lowe, M., Kinnersley, R., Sneath, R., Longhurst, P.J., 2007. Appropriateness of selecting different averaging times for modelling chronic and acute exposure to environmental odours. *Atmospheric Environment* 41, 2870–2880. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.022>
- Dubois, D., Rouby, C., 1997. Une approche de l'olfaction : du linguistique au neuronal. *Intellectica* 24, 9–20. <https://doi.org/10.3406/intel.1997.1544>

Eltarkawe, M., Miller, S., 2018. The Impact of Industrial Odors on the Subjective Well-Being of Communities in Colorado. *IJERPH* 15, 1091. <https://doi.org/10.3390/ijerph15061091>

EN 16841-1, 2016. Ambient air – Determination of odor presence by terrain mesures – Part 1: grid method.

EN 16841-2, 2016. Ambient air – Determination of odor presence by terrain mesures – Part 2: plum method.

EN13725, 2003. Air quality—Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. CEN (European Committee for Standardization), French Standards, AFNOR.

Ferreira, V., 2012a. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 2: qualitative aspects. A review.: Qualitative odour properties of odour mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 201–215. <https://doi.org/10.1002/ffj.2091>

Ferreira, V., 2012b. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review.: Intensity and detectability of odor mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 124–140. <https://doi.org/10.1002/ffj.2090>

Firestein, S., 2001. How the olfactory system makes sense of scents. *Nature* 413, 211–218. <https://doi.org/10.1038/35093026>

Forest, J., Midroit, M., Mandairon, N., 2017. La plasticité hors du commun du système olfactif. *Pollution atmosphérique*. <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.5247>

Frank, R.A., Gesteland, R.C., Bailie, J., Rybalsky, K., Seiden, A., Dulay, M.F., 2006. Characterization of the Sniff Magnitude Test. *Arch Otolaryngol Head Neck Surg* 132, 532. <https://doi.org/10.1001/archotol.132.5.532>

Gallego, E., Soriano, C., Roca, F.X., Perales, J.F., Alarcón, M., Guardino, X., 2008. Identification of the origin of odour episodes through social participation, chemical control and numerical modelling. *Atmospheric Environment* 42, 8150–8160. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.004>

Gębicki, J., Dymerski, T., Namieśnik, J., 2017. Investigation of Air Quality beside a Municipal Landfill: The Fate of Malodour Compounds as a Model VOC. *Environments* 4, 7. <https://doi.org/10.3390/environments4010007>

Gostelow, P., Parsons, S.A., Stuetz, R.M., 2001. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research* 35, 579–597. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00313-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00313-4)

Guillot, J.M., Bilsen, I., Both, R., Hangartner, M., Kost, W.J., Kunz, W., Nicolas, J., Oxbol, A., Secanella, J., Van Belois, H., Van Elst, T., Van Harreveld, T., Milan, B., 2012. The future European standard to determine odour in ambient air by using field inspection. *Water Science and Technology* 66, 1691–1698. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.375>

Guo, H., Jacobson, L.D., Schmidt, D.R., Nicolai, R.E., 2001. Calibrating inpuuff-2 model by resident-panelists for long-distance odor dispersion from animal production sites. *Applied engineering in agriculture* 17, 859–868.

Guo, H., Jacobson, L.D., Schmidt, D.R., Nicolai, R.E., Zhu, J., Janni, K.A., 2005. Development of the offset model for determination of odor-annoyance-free setback distances from animal production sites: part ii. Model development and evaluations. *Transactions of the ASAE* 48, 2269–2276. <https://doi.org/10.13031/2013.20090>

Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., Serrano, A., Chica, A.F., 2015. Monitoring of pile composting process of OFMSW at full scale and evaluation of odour emission impact. *Journal of Environmental Management* 151, 531–539. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.034>

Hawko, C., Verrièle, M., Hucher, N., Crunaire, S., Leger, C., Locoge, N., Savary, G., 2021. Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using the Langage des Nez® method: application to the industrial zone of Le Havre. *Environ Sci Pollut Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12899-6>

Hayes, J.E., Fisher, R.M., Stevenson, R.J., Mannebeck, C., Stuetz, R.M., 2017. Unrepresented community odour impact: Improving engagement strategies. *Science of The Total Environment* 609, 1650–1658. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.013>

Hayes, J.E., Stevenson, R.J., Stuetz, R.M., 2014. The impact of malodour on communities: A review of assessment techniques. *Science of The Total Environment* 500–501, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.003>

Heber, A.J., Lim, T.T., Ni, J., Sutton, A.L., 2000. Odor and Gas Emission from Anaerobic Treatment of Swine Manure. Final Report to: Office of the Commissioner of Agriculture (Indiana) 15.

Heisterberg, M.V., Menné, T., Johansen, J.D., 2014. Fragrance allergy and quality of life – a case–control study. *Contact Dermatitis* 70, 81–89. <https://doi.org/10.1111/cod.12128>

Henry, C.G., Schulte, D.D., Hoff, S.J., Jacobson, L.D., Parkhurst, A.M., 2011. Comparison of Ambient Odor Assessment Techniques in a Controlled Environment. *Transactions of the ASABE* 54, 865–1872.

Hile, M.L., Brandt, R.C., Allen, A.L., Fabian-Wheeler, E., 2015. Reducing Odor Emissions Using Subsurface Litter Application Technology, in: 2015 ASABE International Meeting. Presented at the 2015 ASABE International Meeting, American Society of Agricultural and Biological Engineers. <https://doi.org/10.13031/aim.20152182493>

Huang, D., Guo, H., 2018a. Relationships between odor properties and determination of odor concentration limits in odor impact criteria for poultry and dairy barns. *Science of The Total Environment* 630, 1484–1491. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.318>

Huang, D., Guo, H., 2018b. Relationships between odor properties and determination of odor concentration limits in odor impact criteria for poultry and dairy barns. *Science of The Total Environment* 630, 1484–1491. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.318>

Invernizzi, M., Capelli, L., Sironi, S., 2017. Proposal of Odor Nuisance Index as Urban Planning Tool. *CHEMSE* 42, 105–110. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjw103>

Issanchou, S., Lesschaeve, I., Köster, E.P., 1995. Screening individual ability to perform descriptive analysis of food products: basic statements and application to a camembert cheese descriptive panel. *J Sensory Studies* 10, 349–368. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.1995.tb00025.x>

- Jaeger, S.R., McRae, J.F., Bava, C.M., Beresford, M.K., Hunter, D., Jia, Y., Chheang, S.L., Jin, D., Peng, M., Gamble, J.C., Atkinson, K.R., Axten, L.G., Paisley, A.G., Tooman, L., Pineau, B., Rouse, S.A., Newcomb, R.D., 2013. A Mendelian Trait for Olfactory Sensitivity Affects Odor Experience and Food Selection. *Current Biology* 23, 1601–1605. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.07.030>
- Jaubert, j, 2010. La gène olfactive : composantes – moyens d'appréciation. *Pollution Atmosphérique*. <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.91>
- Jaubert, J.N., 1990. Des éléments de la construction de notre référentiel olfactif. *Parfums, cosmétiques, arômes* 87–94.
- Jaubert, J.-N., Tapiero, C., Dore, J.-C., 1995. The field of odors: toward a universal language for odor relationships. *Perfumer & flavorist* 20, 1–16.
- Jiang, J., Coffey, P., Toohey, B., 2006. Improvement of Odor Intensity Measurement Using Dynamic Olfactometry. *Journal of the Air & Waste Management Association* 56, 675–683. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464474>
- Junior, G.N. da R.C., Filho, P.B., Lisboa, H. de M., Schirmer, W.N., Lacey, M.E.Q., 2010. Odor assessment tools and odor emissions in industrial processes. *Acta Scientiarum. Technology* 32, 287–293. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v32i3.4778>
- Karakaya, D., Ulucan, O., Turkan, M., 2020. Electronic Nose and Its Applications: A Survey. *Int. J. Autom. Comput.* 17, 179–209. <https://doi.org/10.1007/s11633-019-1212-9>
- Kasper, P.L., Oxbøl, A., Hansen, M.J., Feilberg, A., 2018. Mechanisms of Loss of Agricultural Odorous Compounds in Sample Bags of Nalophan, Tedlar, and PTFE. *Journal of Environmental Quality* 47, 246–253. <https://doi.org/10.2134/jeq2017.07.0289>
- Keener, K.M., Zhang, J., Bottcher, R.W., Munilla, R.D., 2002. Evaluation of thermal desorption for the measurement of artificial swine odorants in the vapor phase. *Transactions of the ASAE* 45. <https://doi.org/10.13031/2013.11063>
- Kim, K.-H., 2011. The Averaging Effect of Odorant Mixing as Determined by Air Dilution Sensory Tests: A Case Study on Reduced Sulfur Compounds. *Sensors* 11, 1405–1417. <https://doi.org/10.3390/s110201405>
- Kim, K.-H., 2010. Experimental Demonstration of Masking Phenomena between Competing Odorants via an Air Dilution Sensory Test. *Sensors* 10, 7287–7302. <https://doi.org/10.3390/s100807287>
- Kim, K.-H., Jeon, E.-C., Koo, Y.-S., Im, M.-S., Youn, Y.-H., 2007. An on-line analysis of reduced sulfur gases in the ambient air surrounding a large industrial complex. *Atmospheric Environment* 41, 3829–3840. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.01.032>
- Kim, K.-H., Park, S.-Y., 2008. A comparative analysis of malodor samples between direct (olfactometry) and indirect (instrumental) methods. *Atmospheric Environment* 42, 5061–5070. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.017>
- Kitson, J., Leiva, M., Christman, Z., Dalton, P., 2019. Evaluating Urban Odor with Field Olfactometry in Camden, NJ. *Urban Science* 3, 93. <https://doi.org/10.3390/urbansci3030093>

- Kośmider, J., Krajewska, B., 2007. Determining Temporary Odour Concentration under Field Conditions – Comparison of Methods 11.
- Koziel, J.A., Spinhirne, J.P., Lloyd, J.D., Parker, D.B., Wright, D.W., Kuhrt, F.W., 2005. Evaluation of Sample Recovery of Malodorous Livestock Gases from Air Sampling Bags, Solid-Phase Microextraction Fibers, Tenax TA Sorbent Tubes, and Sampling Canisters. *Journal of the Air & Waste Management Association* 55, 1147–1157. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464711>
- Laor, Y., Orenstein, P., Baybikov, R., Ravid, U., 2008. A Screening Test for Field and Resident Odor Assessors. *proc water environ fed* 2008, 303–313. <https://doi.org/10.2175/193864708788807691>
- Lawless, H.T., 2000. Contrast and Range Effects for Category, Magnitude and Labeled Magnitude Scales in Judgements of Sweetness Intensity. *Chemical Senses* 25, 85–92. <https://doi.org/10.1093/chemse/25.1.85>
- Le, P.D., Aarnink, A.J.A., Jongbloed, A.W., 2009. Odour and ammonia emission from pig manure as affected by dietary crude protein level. *Livestock Science* 121, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.livsci.2008.06.021>
- Lee, H.-D., Jeon, S.-B., Choi, W.-J., Lee, S.-S., Lee, M.-H., Oh, K.-J., 2013. A novel assessment of odor sources using instrumental analysis combined with resident monitoring records for an industrial area in Korea. *Atmospheric Environment* 74, 277–290. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.001>
- Leger, C., 2017. Le Langage des Nez®: a framework for odor monitoring. The experience of Air Normand, approved air quality monitoring association. *Pollution atmosphérique*. <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.5231>
- Leger, C., 2016. Odour pollution tracking : the interest to use a framework and to set up olfactory signatures. The experience of Air Normand, air quality monitoring in UpperNormandy. Presented at the Atmos'Fair, Paris, France.
- Leger, C., 2008. Odours supervision setting by Air Normand, air pollution monitoring network.
- Leonardos, G., 1995. Review of odor control regulations in the USA, in: *Odors, Indoor and Environmental Air, Proceedings of a Specialty Conference of the Air and Waste Management Association, Bloomington, MN*. pp. 73–84.
- Lewkowska, P., Dymerski, T., Namieśnik, J., 2015. Use of Sensory Analysis Methods to Evaluate the Odor of Food and Outside Air. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 2208–2244. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1010429>
- Li, J., Zou, K., Li, W., Wang, G., Yang, W., 2019. Olfactory Characterization of Typical Odorous Pollutants Part I: Relationship Between the Hedonic Tone and Odor Concentration. *Atmosphere* 10, 524. <https://doi.org/10.3390/atmos10090524>
- Li, R.Y.M., Li, H.C.Y., 2018. Have Housing Prices Gone with the Smelly Wind? Big Data Analysis on Landfill in Hong Kong. *Sustainability* 10, 341. <https://doi.org/10.3390/su10020341>
- Lim, T.T., Heber, A.J., Ni, J.Q., 2003a. Air Quality Measurements at a Laying Hen House: Odor and Hydrogen Sulfide Emissions.

- Lim, T.T., Heber, A.J., Ni, J.Q., Sutton, A.L., Kelly, D.T., 2001. Characteristics And Emission Rates Of Odor From Commercial Swine Nurseries. 1275-1288 44. <https://doi.org/10.13031/2013.6432>
- Lim, T.T., Heber, A.J., Ni, J.-Q., Sutton, A.L., Shao, P., 2003b. Odor and Gas Release from Anaerobic Treatment Lagoons for Swine Manure. *Journal of Environment Quality* 32, 406. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.0406>
- Lin, X.-J., Barrington, S., Nicell, J., Choinière, D., King, S., 2007. Livestock Odour Dispersion as Affected by Natural Windbreaks. *Water Air Soil Pollut* 182, 263–273. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9337-9>
- Lin, X.-J., Barrington, S., Nicell, J., Choinière, D., Vézina, A., 2006. Influence of windbreaks on livestock odour dispersion plume in the field. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 116, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.02.014>
- Mackie, R.I., Stroot, P.G., Varel, V.H., 1998. Biochemical identification and biological origin of key odor components in livestock waste. *Journal of Animal Science* 76, 1331. <https://doi.org/10.2527/1998.7651331x>
- Mainland, J.D., Keller, A., Li, Y.R., Zhou, T., Trimmer, C., Snyder, L.L., Moberly, A.H., Adipietro, K.A., Liu, W.L.L., Zhuang, H., Zhan, S., Lee, S.S., Lin, A., Matsunami, H., 2014. The Missense of Smell: Functional Variability in the Human Odorant Receptor Repertoire. *Nat Neurosci* 17, 114–120. <https://doi.org/10.1038/nn.3598>
- Maurer, D.L., Bragdon, A.M., Short, B.C., Heekwon Ahn, Koziel, J.A., 2018. Improving environmental odor measurements: comparison of lab-based standard method and portable odor measurement technology. <https://doi.org/10.24425/119699>
- McGinley, C.M., McGinley, M.A., 2002. Odor testing biosolids for decision making. Presented at the Proceedings of the Water Environment Federation 2002 (3), pp. 1055–1072.
- McGinley, M.A., McGinley, C.M., 2004. Comparison of field olfactometers in a controlled chamber using hydrogen sulfide as the test odorant. *Water Science and Technology* 50, 75–82.
- Mel Suffet, I.H., Decottignies, V., Senante, E., Bruchet, A., 2009. Sensory Assessment and Characterization of Odor Nuisance Emissions during the Composting of Wastewater Biosolids. *Water Environment Research* 81, 670–679. <https://doi.org/10.2175/106143008X390762>
- Merlen, C., Verrièle, M., Crunaire, S., Ricard, V., Kaluzny, P., Locoge, N., 2017. Quantitative or only qualitative measurements of sulfur compounds in ambient air at ppb level? Uncertainties assessment for active sampling with Tenax TA®. *Microchemical Journal* 132, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.014>
- Mochalski, P., Wzorek, B., Śliwka, I., Amann, A., 2009. Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis. *Journal of Chromatography B* 877, 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.12.003>
- Muñoz, R., Sivret, E.C., Parcsi, G., Lebrero, R., Wang, X., Suffet, I.H. (Mel), Stuetz, R.M., 2010. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Research* 44, 5129–5149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.013>



- Naddeo, V., Zarra, T., Oliva, G., Chiavola, A., Vivarelli, A., 2016. Environmental odour impact assessment of landfill expansion scenarios: case study of borgo montello (italy). *Chemical Engineering Transactions* 54, 73–78. <https://doi.org/10.3303/CET1654013>
- NF XP V 09-500, 2000. Sensory analysis- Methodologie - General guidance for conducting hedonic tests in sensory analysis laboratory or in controlled conditions rooms involving consumers. AFNOR.
- NFX 43-103, 1996. Air quality-Olfactometric measurements- Measurement of the odor of a gaseous effluent-Suprathreshold methods.
- NFX43-103, Mesures olfactométriques-mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux, 1996.
- Nicell, J.A., 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment* 43, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.033>
- Nicolas, J., Adam, G., Ubeda, Y., Romain, A.-C., 2013. Multi-method monitoring of odor emissions in agricultural biogas facilities.
- Nicolas, J., Cors, M., Romain, A.-C., Delva, J., 2010. Identification of odour sources in an industrial park from resident diaries statistics. *Atmospheric Environment* 44, 1623–1631. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.046>
- Nimmermark, S., 2011. Influence of odour concentration and individual odour thresholds on the hedonic tone of odour from animal production. *Biosystems Engineering* 108, 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2010.12.003>
- Nimmermark, S., 2006. Characterization of Odor from Livestock and Poultry Operations by the Hedonic Tone, in: 2006 Portland, Oregon, July 9-12, 2006. Presented at the 2006 Portland, Oregon, July 9-12, 2006, American Society of Agricultural and Biological Engineers. <https://doi.org/10.13031/2013.21151>
- Noble, A.C., Arnold, R.A., Buechsenstein, J., Leach, E.J., Schmidt, J.O., 1987. Modification of a Standardized System of Wine Aroma Terminology. *American journal of enology and viticulture* 38, 143–146.
- Nutter Jr, F.W., 2010. Weber–Fechner Law, in: *Encyclopedia of Research Design*. SAGE Publications, Inc., 2455 Teller Road, Thousand Oaks California 91320 United States. <https://doi.org/10.4135/9781412961288.n494>
- ODO - Grand Public [WWW Document], 2020. URL <https://www.atmo-odo.fr/> (accessed 8.27.20).
- Oiamo, T.H., Luginaah, I.N., Baxter, J., 2015. Cumulative effects of noise and odour annoyances on environmental and health related quality of life. *Social Science & Medicine* 146, 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.socscimed.2015.10.043>
- Palmiotto, M., Fattore, E., Paiano, V., Celeste, G., Colombo, A., Davoli, E., 2014. Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: Toxicological risk and odor nuisance effects. *Environment International* 68, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.004>

- Pan, L., Yang, S.X., DeBruyn, J., 2007. Factor Analysis of Downwind Odours from Livestock Farms. *Biosystems Engineering* 96, 387–397. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2006.10.017>
- Parker, D.B., Koziel, J.A., Cai, L., Jacobson, L.D., Akdeniz, N., S. D. Bereznicki, T. T. Lim, E. A. Caraway, S. Zhang, S. J. Hoff, A. J. Heber, K. Y. Heathcote, B. P. Hetchler, 2012. Odor and Odorous Chemical Emissions from Animal Buildings: Part 6. Odor Activity Value. *Transactions of the ASABE* 55, 2357–2368. <https://doi.org/10.13031/2013.42498>
- Parker, D.B., Perschbacher-Buser, Z.L., Cole, N.A., Koziel, J.A., 2010. Recovery of Agricultural Odors and Odorous Compounds from Polyvinyl Fluoride Film Bags. *Sensors* 10, 8536–8552. <https://doi.org/10.3390/s100908536>
- Parker, D.B., Rhoads, M.B., Schuster, G.L., Koziel, J.A., Perschbacher-Buser, Z.L., 2005. Odor Characterization At Open-Lot Beef Cattle Feedyards Using Triangular Forced-Choice Olfactometry. *Transactions of the ASAE* 48, 1527–1535. <https://doi.org/10.13031/2013.19184>
- Pérez, A., Manjón, C., Martínez, J.V., Juárez-Galan, J.M., Barillon, B., Bouchy, L., 2013. Odours in sewer networks: nuisance assessment. *Water Science and Technology* 67, 543–548. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.595>
- Poulton, E.C., 1989. *Bias in Quantifying Judgments*. Erlbaum, London.
- Pourtier, L., 2013. Evaluation des nuisances olfactives et désodorisation, in: *Odorat et Goût: De La Neurobiologie Des Sens Chimiques Aux Applications*. pp. 451–457.
- Qamaruz Zaman, N., Yu Huan, V., Yaacof, N., Yusoff, S., 2017. Comparison between Use of Lysol and Effective Microorganism to Manage Odour at Municipal Waste Transfer Station. *JPS* 28, 41–51. <https://doi.org/10.21315/jps2017.28.3.3>
- Qamaruz-Zaman, N., Milke, M.W., 2012. VFA and ammonia from residential food waste as indicators of odor potential. *Waste Management* 32, 2426–2430. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.06.023>
- Quercia, D., Schifanella, R., Aiello, L.M., McLean, K., 2015. Smelly Maps: The Digital Life of Urban Smellscapes. *arXiv:1505.06851 [cs]*.
- Quéré, S., Perrin, M.L., Huchet, N., Delmas, V., Ledenvic, P., 1994. Odour Annoyance in Industrial Zones of the River Seine Estuary, in: *Studies in Environmental Science*. Elsevier, pp. 127–136. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)72049-1](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)72049-1)
- Rappert, S., Müller, R., 2005. Microbial degradation of selected odorous substances. *Waste Management* 25, 940–954. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.015>
- Riskey, D.R., Parducci, A., Beauchamp, G.K., 1979. Effects of context in judgments of sweetness and pleasantness. *Perception & Psychophysics* 26, 171–176. <https://doi.org/10.3758/BF03199865>
- Röck, F., Barsan, N., Weimar, U., 2008. Electronic Nose: Current Status and Future Trends. *Chemical Reviews* 108, 705–725. <https://doi.org/10.1021/cr068121q>
- Rodríguez, O., Teixeira, M.A., Rodrigues, A.E., 2011. Prediction of odour detection thresholds using partition coefficients: Predicting odour detection thresholds. *Flavour and Fragrance Journal* 26, 421–428. <https://doi.org/10.1002/ffj.2076>

- Rosenfeld, P., Clark, J.J., Suffet, I.H. (Mel), 2004a. The value of an odor-quality-wheel classification scheme for compost facility evaluations.
- Rosenfeld, P., Clark, J.J., Suffet, I.H. (Mel), 2004b. Classification scheme for an urban odor wheel.
- Sakawi, Z., Mastura, S.A., Jaafar, O., Mahmud, M., 2011. Community Perception of Odor Pollution from the Landfill. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences* 3, 142–145.
- Schiffman, S.S., Sattely Miller, E.A., Suggs, M.S., Graham, B.G., 1995. The effect of environmental odors emanating from commercial swine operations on the mood of nearby residents. *Brain Research Bulletin* 37, 369–375. [https://doi.org/10.1016/0361-9230\(95\)00015-1](https://doi.org/10.1016/0361-9230(95)00015-1)
- Schiffman, S.S., Walker, J.M., Dalton, P., Lorig, T.S., Raymer, J.H., Shusterman, D., Williams, C.M., 2000. Potential Health Effects of Odor from Animal Operations, Wastewater Treatment, and Recycling of Byproducts. *Journal of Agromedicine* 7, 7–81. [https://doi.org/10.1300/J096v07n01\\_02](https://doi.org/10.1300/J096v07n01_02)
- Schiffman, S.S., Williams, C.M., 2005. Science of Odor as a Potential Health Issue. *J. Environ. Qual.* 34, 10.
- Schlegelmilch, M., Streese, J., Biedermann, W., Herold, T., Stegmann, R., 2005. Odour control at biowaste composting facilities. *Waste Management* 25, 917–927. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.011>
- Sheffield, R., Thompson, M., Dye, B., Parker, D., 2004. Evaluation of Field-based Odor Assessment Methods. *proc water environ fed* 2004, 870–879. <https://doi.org/10.2175/193864704784327584>
- Sironi, S., Capelli, L., Céntola, P., Del Rosso, R., Pierucci, S., 2010. Odour impact assessment by means of dynamic olfactometry, dispersion modelling and social participation. *Atmospheric Environment* 44, 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.029>
- Sówka, I., 2010. Assessment of air quality in terms of odour according to selected european guidelines: grid and plume measurements. *Environment Protection Engineering* 36, 133–141.
- Sówka, I., Miller, U., Bezyk, Y., Nych, A., Grzelka, A., Dąbrowski, Ł., 2018. Application of field inspections and odour observation diaries in the assessment of air quality and odour in urban areas. *E3S Web Conf.* 45, 00086. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184500086>
- Spence, C., 2016. Oral referral: On the mislocalization of odours to the mouth. *Food Quality and Preference* 50, 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2016.02.006>
- SPPPI, 1997. Identification et traitement des odeurs d'origine industrielle, Cahier Technique N°7. Secrétariat permanent pour la prévention des pollutions industrielles en Basse-Seine.
- St. Croix Sensory, Inc., 2008. The Nasal Ranger®, Field Olfactometer, Operation Manual, V6.2.
- Stowell, R.R., Henry, C.G., Koelsch, R.K., Schulte, D.D., 2007. Association of Odor Measures with Annoyance: Results of an Odor-Monitoring Field Study. *Nebraska Swine Reports* 47.

- Sucker, K., Both, R., Bischoff, M., Guski, R., Krämer, U., Winneke, G., 2008a. Odor frequency and odor annoyance Part II: dose–response associations and their modification by hedonic tone. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 81, 683–694. <https://doi.org/10.1007/s00420-007-0262-4>
- Sucker, K., Both, R., Bischoff, M., Guski, R., Winneke, G., 2008b. Odor frequency and odor annoyance. Part I: assessment of frequency, intensity and hedonic tone of environmental odors in the field. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 81, 671–682. <https://doi.org/10.1007/s00420-007-0259-z>
- Suffet, I.H., Rosenfeld, P., 2007. The anatomy of odour wheels for odours of drinking water, wastewater, compost and the urban environment. *Water Science and Technology* 55, 335–344. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.196>
- Suffet, I.H.M., Decottignies, V., Senante, E., Bruchet, A., 2009. Sensory Assessment and Characterization of Odor Nuisance Emissions during the Composting of Wastewater Biosolids. *Water Environment Research* 81, 670–679. <https://doi.org/10.2175/106143008X390762>
- Suffet, I.H.M., Khiari, D., Bruchet, A., 1999. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol. *Water Science and Technology* 40, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00531-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00531-4)
- Sun, D., Yu, J., An, W., Yang, M., Chen, G., Zhang, S., 2013. Identification of causative compounds and microorganisms for musty odor occurrence in the Huangpu River, China. *Journal of Environmental Sciences* 25, 460–465. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60012-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60012-6)
- Szulczyński, B., Wasilewski, T., Wojnowski, W., Majchrzak, T., Dymerski, T., Namieśnik, J., Gębicki, J., 2017. Different Ways to Apply a Measurement Instrument of E-Nose Type to Evaluate Ambient Air Quality with Respect to Odour Nuisance in a Vicinity of Municipal Processing Plants. *Sensors* 17, 2671. <https://doi.org/10.3390/s17112671>
- Szydłowski, M., 2014. Comparison of two types of field olfactometers for assessing odours in laboratory and field tests. *Chemical Engineering Transactions* 40, 67–72. <https://doi.org/10.3303/CET1440012>
- Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018. Full-scale composting of sewage sludge and market waste: Stability monitoring and odor dispersion modeling. *Environmental Research* 167, 739–750. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.001>
- Trabue, S., Kerr, B., Bearson, B., Ziemer, C., 2011. Swine Odor Analyzed by Odor Panels and Chemical Techniques. *Journal of Environment Quality* 40, 1510. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0522>
- Trabue, S.L., Anhalt, J.C., Zahn, J.A., 2006. Bias of Tedlar Bags in the Measurement of Agricultural Odorants. *Journal of Environmental Quality* 35, 1668–1677. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0370>
- Tran, L.H., Murayama, T., Nishikizawa, S., 2019. Social Impact of Odor Induced by Municipal Solid Waste Treatment Facilities in Ho Chi Minh City. *Asian Journal of Environment & Ecology* 1–13. <https://doi.org/10.9734/ajee/2019/v9i430101>

- Truppel, A., Camargos, J.L.M., da Costa, R.H.R., Filho, P.B., 2005. Reduction of odors from a facultative pond using two different operating practices. *Water Science and Technology* 51, 205–211. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0463>
- Turin, L., Yoshii, F., 2003. Structure-odor relations: a modern perspective. *Handbook of olfaction and gustation* 275–294.
- Ueno, H., Amano, S., Merecka, B., Kośmider, J., 2009. Difference in the odor concentrations measured by the triangle odor bag method and dynamic olfactometry. *Water Science and Technology* 59, 1339–1342. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.112>
- van Harreveld, A.P. (Ton), 2003. Odor Concentration Decay and Stability in Gas Sampling Bags. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, 51–60. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466121>
- van Harreveld, A.P. (Ton), Heeres, P., Harssema, H., 1999. A Review of 20 Years of Standardization of Odor Concentration Measurement by Dynamic Olfactometry in Europe. *Journal of the Air & Waste Management Association* 49, 705–715. <https://doi.org/10.1080/10473289.1999.11499900>
- van Harreveld, T., Diaz Jimenez, C., Bilsen, I., Rossi, A., Sneath, R., Mannebeck, C., Guillot, J.M., Both, R., de Bree, F., Boheemen, A., Oxbol, A., Noiset, O., Capelli, L., Sironi, S., Van Belois, H., Baas, N., den Heijer, T., 2020. Update on the revised EN 13725:2021. *Chemical Engineering Transactions* 82.
- VDI 3882, part 1, 1992. Olfactometry. Determination of Odour Intensity, VDI.
- VDI 3882, part 2, 1992. Olfactometry – Determination of Hedonic Odour Tone, VDI.
- Verrielle, M., Plaisance, H., Vandenbilcke, V., Locoge, N., Jaubert, J.N., Meunier, G., 2012. Odor evaluation and discrimination of car cabin and its components: application of the “field of odors” approach in a sensory descriptive analysis: odor evaluation of car cabin. *Journal of Sensory Studies* 27, 102–110. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2012.00371.x>
- Vieira, M.M., Guillot, J.-M., Belli Filho, P., Romain, A.-C., Adam, G., Delva, J., Baron, M., Van Elst, T., 2018. Can we combine field olfactometry and plume method measurements ?
- Vieira, M.M., Schirmer, W.N., de Melo Lisboa, H., Belli Filho, P., Guillot, J.-M., 2016. Pragmatic evaluation of odour emissions from a rendering plant in southern Brazil. *Environ Sci Pollut Res* 23, 24115–24124. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7509-0>
- Weitensfelder, L., Moshhammer, H., Öttl, D., Payer, I., 2019. Exposure-complaint relationships of various environmental odor sources in Styria, Austria. *Environ Sci Pollut Res* 26, 9806–9815. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04410-z>
- Wenjing, L., Zhenhan, D., Dong, L., Jimenez, L.M.C., Yanjun, L., Hanwen, G., Hongtao, W., 2015. Characterization of odor emission on the working face of landfill and establishing of odorous compounds index. *Waste Management* 42, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.030>
- Wheeler, E.F., Adviento-Borbe, M.A.A., Brandt, R.C., Topper, P.A., Topper, D.A., Hristov, A.N., Ishler, V.A., 2011. Evaluation of Odor Emissions from Amended Dairy Manure: Preliminary Screening. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal* 13.

- Wojnarowska, M., Softysik, M., Sagan, A., Stobiecka, J., Plichta, J., Plichta, G., 2020. Impact of Odor Nuisance on Preferred Place of Residence. *Sustainability* 12, 3181. <https://doi.org/10.3390/su12083181>
- Wu, C., Liu, J., Liu, S., Li, W., Yan, L., Shu, M., Zhao, P., Zhou, P., Cao, W., 2018. Assessment of the health risks and odor concentration of volatile compounds from a municipal solid waste landfill in China. *Chemosphere* 202, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.068>
- Wu, C., Liu, J., Yan, L., Chen, H., Shao, H., Meng, T., 2015. Assessment of odor activity value coefficient and odor contribution based on binary interaction effects in waste disposal plant. *Atmospheric Environment* 103, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.045>
- Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Piringer, M., Schauburger, G., 2016. Conversion of the chemical concentration of odorous mixtures into odour concentration and odour intensity: A comparison of methods. *Atmospheric Environment* 127, 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.051>
- Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Yan, L., Piringer, M., Schauburger, G., 2017. Conversion of the chemical concentration into odour concentration: evaluation of the key parameters. *Austrian Contributions to Veterinary Epidemiology* 9, 5.
- Yaacof, N., Qamaruzzaman, N., Yusup, Y., 2017. Comparison Method Of Odour Impact Evaluation Using Calpuff Dispersion Modelling And On-Site Odour Monitoring. *Eng. herit. j.* 1, 1–5. <https://doi.org/10.26480/gwk.01.2017.01.05>
- Yan, L., Liu, J., Shen, J., Wu, C., Gao, K., 2017. The Regular Interaction Pattern among Odorants of the Same Type and Its Application in Odor Intensity Assessment. *Sensors* 17, 1624. <http://dx.doi.org/10.3390/s17071624>
- Yan, L., Liu, J., Wang, G., Wu, C., 2014. An Odor Interaction Model of Binary Odorant Mixtures by a Partial Differential Equation Method. *Sensors* 14, 12256–12270. <https://doi.org/10.3390/s140712256>
- Yu, Z., Guo, H., Laguë, C., 2010. Livestock Odor Dispersion Modeling: A Review. *Transactions of the ASABE* 53, 1231–1244. <https://doi.org/10.13031/2013.32588>
- Yusoff, S., Zaman, N.Q., 2017. Correlation between odour concentration and odour intensity from exposure to environmental odour. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 226, 012069. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/226/1/012069>
- Zannetti, P., 1981. An Improved Puff Algorithm for Plume Dispersion Simulation. *J. Appl. Meteor.* 20, 1203–1211. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1981\)020<1203:AIPAFP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1981)020<1203:AIPAFP>2.0.CO;2)
- Zarra, T., Naddeo, V., Giuliani, S., Belgiorno, V., 2010. Optimization of field inspection method for odour impact assessment. *Chemical Engineering Transactions* 23, 93–98. <https://doi.org/10.3303/CET1023016>
- Zhang, Q., Feddes, J.J.R., Edeogu, I.K., Zhou, X.J., 2002. Correlation between odour intensity assessed by human assessors and odour concentration measured with olfactometers. *Canadian Biosystems Engineering* 44, 6.

Zhang, Q., Zhou, X.J., Guo, H.Q., Li, Y.X., Cicek, N., 2005. Odour and greenhouse gas emissions from hog operations. Final report submitted to Manitoba Livestock Manure Management Initiative Inc.

Zhang, S., Cai, L., Koziel, J.A., Hoff, S.J., Schmidt, D.R., Clanton, C.J., Jacobson, L.D., Parker, D.B., Heber, A.J., 2010. Field air sampling and simultaneous chemical and sensory analysis of livestock odorants with sorbent tubes and GC–MS/olfactometry. *Sensors and Actuators B: Chemical* 146, 427–432. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.028>

Zhou, Y., 2017. The Identification, Analysis, and Treatment of Odor Nuisance Released from Wastewater Treatment Plants - eScholarship. UCLA.

Zhou, Y., Braithwaite, S., Vitko, T., Suffet, I.H.M., 2016. Investigation of Losses of Odorants in the Tedlar and Teflon Sampling Bags. *Water Environment Federation* 6089–6101. <https://doi.org/10.2175/1938647168197131>

## **CHAPITRE II**

Analyse objective des odeurs des  
composes émis incidentellement par la  
méthode Langage des Nez<sup>®</sup> : application  
a la zone industrielle du Havre





Comme expliqué dans le chapitre 1, le premier défi de ce projet est de caractériser les natures odorantes des composés potentiellement émis en cas d'incident dans la ville du Havre. Grâce aux campagnes d'Atmo Normandie, les notes odorantes les plus fréquemment perçues au quotidien sont proches au *DMDS*, *Furfurylmercaptan*, *Phénol* et *Acétylpyrazine*. Ces résultats se basent sur la distribution des notes du champ des odeurs rencontrées par les riverains lors de leurs relevés quotidiens sur une année lors de la troisième veille réalisée au Havre (entre janvier 2012 et janvier 2013) (Atmo Normandie, 2015).

Cependant, les notes odorantes qui risquent d'être perçues en cas d'incident restent inconnues car les molécules susceptibles d'être libérées n'ont pas toutes été caractérisées olfactivement. Il est donc essentiel de s'y intéresser. Cette tâche a été réalisée en construisant une base de données comprenant les produits potentiellement émis en cas d'incidents, leurs seuils de perception olfactifs et leurs données toxicologiques (indispensables pour mener des analyses sensorielles). Cette base de données a permis de sélectionner les molécules à étudier. Nous avons écarté les molécules toxiques aux concentrations envisagées pour l'analyse sensorielle, les molécules dont la nature odorante était déjà décrite avec le Langage des Nez<sup>®</sup> et les produits inodores avec des seuils de perception élevés (les seuils de perceptions étant élevés, les concentrations nécessaires pour qu'ils soient aperçus sont aussi élevés et alors non atteignables dans l'environnement). Une fois la sélection établie, la nature odorante des molécules retenues a été décrite avec la méthode du Langage des Nez<sup>®</sup>.

Cette méthode de description de la nature odorante a été choisie afin de pouvoir comparer les natures odorantes des composés nouvellement caractérisés au profil olfactif global de la ville du Havre. De plus, nous disposons de panélistes formés au Langage des Nez<sup>®</sup>. Il peut s'agir de riverains, de chercheurs ou d'étudiants de l'Université Le Havre Normandie, de personnels des entreprises locales ou d'Atmo Normandie. Si la méthode de caractérisation a déjà fait ses preuves dans le passé, il apparaît que la démarche de traitement des données nécessite encore des développements. En effet, le positionnement des natures odorantes des odeurs d'intérêt dans l'espace odorant se basait, par le passé, sur un consensus établi par des 2-3 experts hautement spécialisés ayant développé la méthode. Cela ne correspond pas à la réalité du terrain où des données sont recueillies auprès d'un panel d'experts tous formés mais présentant une diversité et étant plus nombreux. Notre objectif était donc aussi de mettre en place une démarche objective de traitement des données. Cette étape a également permis d'évaluer la robustesse et la pertinence de la caractérisation par les panélistes de la méthode du Langage des Nez<sup>®</sup>. Enfin, comme cela a été décrit dans le chapitre 1, la méthode du LdN est utilisée au Havre depuis de

nombreuses années pour évaluer les nuisances odorantes. Elle tend à se développer dans les autres AASQA françaises et il nous semblait judicieux de présenter cette approche au niveau international à travers un article scientifique. Cette publication constitue le cœur de ce chapitre. Dans une première partie, l'établissement de la base de données sera détaillé.

## **1 La base de données des produits potentiellement émis en cas d'incident**

### **1.1 La liste des produits susceptibles d'être émis en cas d'incident**

Une liste a été établie suite à la circulaire du 12 août 2014 relative à la gestion des situations incidentelles ou accidentelles grâce à Atmo Normandie et « France Chimie en Normandie ». Elle intègre les produits stockés et les produits secondaires susceptibles d'être libérés suite à un incident ou accident, et les produits déjà libérés incidentellement auparavant dans la zone industrielle du Havre et de Port Jérôme-sur-Seine. Cette liste est constituée de 85 composés (Tableau 2). Ces composés couvrent un grand nombre des familles chimiques : des alcanes/alcènes (6 composés), des aromatiques (11 composés), des esters (7 composés), des alcools (7 composés), des amines (8 composés), des produits soufrés (9 composés), des composés inorganiques (6 composés), etc.

Les seuils de perception dans l'air de chaque composé ont été collectés dans différents travaux de la littérature. Cette valeur est une grandeur qui varie énormément au sein d'une population, en fonction du sexe, de l'âge, etc. mais aussi en fonction de la méthode mise en œuvre pour la déterminer. Nous avons ainsi obtenu une plage de seuils et une moyenne géométrique représentative pour chaque composé. Dans le Tableau 3, les seuils de perception de chaque odorant sont présentés avec leurs valeurs minimales et maximales de la littérature et la moyenne géométrique. Les différences entre les différents travaux étaient parfois de plusieurs ordres de grandeurs ( $\times 10$ ,  $\times 100$  et parfois même  $\times 1000$ ). Il nous a donc semblé plus adapté de calculer la moyenne géométrique plutôt que la moyenne arithmétique.

On peut constater dans le Tableau 3 que les composés ont des seuils de perception allant de  $0,00055 \text{ mg/m}^3$  jusqu'à  $11869 \text{ mg/m}^3$ , pour le 1-butanethiol et le propane respectivement. Cette gamme couvre donc une grande plage des ordres de grandeur des seuils de perceptions. Cependant, il apparaît clairement que les composés soufrés ont les seuils de perception les plus bas (maximum  $0,01 \text{ mg/m}^3$  pour le DMDS) tandis que les alcanes ont les seuils les plus élevés

(minimum 153 mg/m<sup>3</sup> pour l'heptane) (Nagata, 2003). Les amines ont aussi des seuils de perceptions relativement bas, entre 0,11 et 5,8 mg/m<sup>3</sup> (Tableau 3).

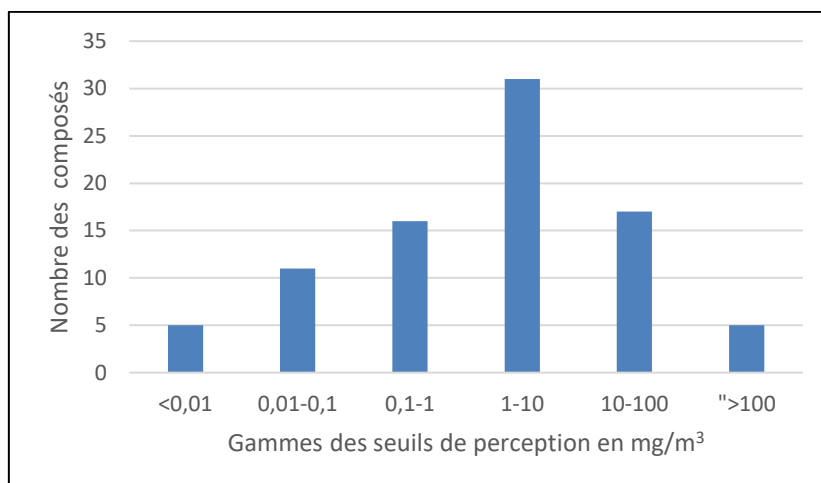


Figure 8 : distribution des composés selon leur seuil de perception

La majorité des produits ont des seuils de perception entre 1 et 10 mg/m<sup>3</sup> (Figure 8). Parmi les 85 produits, 4 ont des seuils de perception en dessous de 0.01 mg/m<sup>3</sup>, il s'agit de composés soufrés.

## Chapitre II : Analyse objective des odeurs des composés émis incidentellement par la méthode Langage des Nez® : application à la zone industrielle du havre

Tableau 2 : La liste des produits potentiellement émis en cas d'incident dans la zone industrielle du Havre et de Port Jérôme-sur-Seine avec leur numéro de CAS, leur seuil d'exposition immédiat (SEI) et leur classement cancérigène/mutagène/reprotoxique (CMR). N.D. signifie non déterminer

CAS	Produit	SEI (ppm)	Class CMR	CAS	Produit	SEI (ppm)	Class CMR	CAS	Produit	SEI (ppm)	Class CMR
109-79-5	1-Butanethiol	N.D.		92-52-4	Biphényle	<b>9,6</b>		75-31-0	Isopropylamine	N.D.	
71-41-0	1-Pentanol	N.D.		106-97-8	Butane	17000		80-62-6	Méthacrylate de méthyle	120	
71-23-8	1-Propanol	N.D.		109-73-9	Butylamine	N.D.		74-93-1	Méthanethiol	25	
95-50-1	1,2-Dichlorobenzène	N.D.		25167-67-3	Butylène	N.D.		67-56-1	Méthanol	1000	
78-87-5	1,2-Dichloropropane	N.D.	C1B	105-60-2	Caprolactame	N.D.		1634-04-4	Méthyl tert-butyl éther	1000	
106-99-0	1,3-Butadiène	500	C1A M1B	7782-50-5	Chlore	19		60-34-4	Méthylhydrazine	<b>0,9</b>	
108-67-8	1,3,5-Triméthylbenzène	360		108-90-7	Chlorobenzène	150		110-91-8	Morpholine	N.D.	
123-91-1	1,4-Dioxane	320	C2	67-66-3	Chloroforme	50	C2 R2	91-20-3	Naphtalène	N.D.	C2
78-92-2	2-Butanol	N.D.		98-88-4	Chlorure de benzoyle	<b>5</b>		75-52-5	Nitrométhane	N.D.	
100-37-8	2-Diéthylaminoéthanol	N.D.		7647-01-0	Chlorure d'hydrogène	40		60-29-7	Oxyde de diéthyle	N.D.	
111-42-2	2,2'-Iminodiéthanol	N.D.		108-93-0	Cyclohexanol	N.D.		108-20-3	Oxyde diisopropyle	N.D.	
108-11-2	4-Méthylpentane-2-ol	N.D.		110-83-8	Cyclohexène	N.D.		101-84-8	Phényle éther	ND	
108-10-1	4-Méthylpentane-2-one (Hexone)	N.D.		111-44-4	Dichloroéthyléther	N.D.	C2 R2	95-47-6	o-Xylène	N.D.	
16219-75-3	5-Ethylidène-8,9,10-trinorburn-2-ène	100		77-73-6	Dicyclopentadiène	<b>5</b>		1314-80-3	Pentasulfure de phosphore	N.D.	
75-07-0	Acétaldéhyde	200	C2	109-89-7	Diéthylamine	N.D.		108-95-2	Phénol	50	
123-86-4	Acétate de n-butyle	3000		108-18-9	Diisopropylamine	N.D.		74-98-6	Propane	17000	
108-05-4	Acétate de vinyle	75		124-40-3	Diméthylamine	880		115-07-1	Propène	N.D.	
141-78-6	Acétate d'éthyle	N.D.		10102-44-0	Dioxyde d'azote (NO <sub>2</sub> )	40		110-86-1	Pyridine	N.D.	
108-21-4	Acétate d'isopropyle	N.D.		05/09/7446	Dioxyde de soufre	81		100-42-5	Styrène	250	
64-19-7	Acide acétique	35		122-39-4	Diphénylamine	N.D.		75-18-3	Sulfure de méthyle	1000	
79-10-7	Acide acrylique	50		624-92-0	Disulfure de diméthyle	50		7783-06-4	Sulfure d'hydrogène	80	
7664-39-3	Acide sulfurique	<b>9</b>		75-08-1	Ethanethiol	120		109-99-9	Tetrahydrofurane	500	C2
96-33-3	Acrylate de méthyle	N.D.		100-41-4	Ethylbenzène	1100		108-88-3	Toluène	300	R2
141-32-2	Acrylate de n-butyle	25		107-15-3	Ethylène-diamine	<b>9,7</b>		121-44-8	Triéthylamine	ND	
107-13-1	Acrylonitrile	22	C1B	50-00-0	Formaldéhyde	<b>10</b>	C1B M2	7637-07-2	Trifluorure de bore	71	
108-24-7	Anhydride acétique	15		77-47-4	Hexachlorocyclopentadiène	N.D.		1300-73-8	Xylidines	N.D.	
108-31-6	Anhydride maléique	<b>2</b>		302-01-2	Hydrazine	<b>5</b>					
71-43-2	Benzène	150	C1A M1B	95-13-6	Indène	N.D.					

## 1.2 Sélection des produits à analyser

La liste principale présente tous les produits susceptibles d'être émis en cas d'incidents (Tableau 1). Parmi ces produits, il y en a certains dont l'odeur est déjà connue ou qui font partie des référents du LdN. D'autres peuvent être considérés comme des composés inodores au vu de leur seuil de perception. Ajoutons à ces critères, les produits toxiques ou CMR que nous avons éliminé puisque ces produits ne peuvent pas être analysés par un jury humain.

### 1.2.1 Toxicologie et propriétés cancérigènes

Dans le Tableau 2, 11 produits CMR (1A : effets avérés, 1B : effets présumés, 2 : effets suspectés) ont été signalés dont certains sont aussi mutagènes, et un produit suspecté reprotoxique, le toluène. De plus, 9 produits ont été éliminés parce qu'ils avaient un  $SEI \leq 10$  ppm (seuil en dessous duquel le produit est considéré très toxique) dont le formaldéhyde qui est aussi CMR.

Sur la base de ces données toxicologiques, 20 composés ont été éliminés : 1,2-dichloropropane, 1,3-butadiène, 1,4-dioxane, acétaldéhyde, acétate de vinyle, acrylonitrile, benzène, butane, chloroforme, dichloroéthyléther, formaldéhyde, naphthalène, tetrahydrofuranne, acide sulfurique, anhydride maléique, chlorure de benzoyle, dicyclopentadiène, éthylène-diamine, hydrazine, méthylhydrazine et biphényle.

### 1.2.2 Produits connus ou inodores

Parmi les produits restants, 13 produits sont déjà des référents du LdN : l'acétate d'éthyle du pôle ester/lactone, l'acide acétique du pôle alkyl avec tendance vers ester/lactone, l'ammoniac et le chlore du pôle aminé, le toluène et le styrène du pôle terpénique avec tendance vers ester/lactone, le phénol du pôle phénolé/pyrogéné, l'éthanethiol, le méthane-thiol, le sulfure d'hydrogène, le disulfure de diméthyle du pôle soufré, et finalement le dioxyde de soufre comme représentant de la sensation trigéminal piquante. Le dioxyde d'azote ne fait pas partie des référents LdN mais il a une odeur déjà décrite comme le dioxyde de soufre.

Le butane et le propane sont considérés comme inodores vu que leurs seuils de perception sont 4916 et 11869  $\text{mg}/\text{m}^3$  (Tableau 3). Des valeurs de concentrations proches des seuils de perception de l'ordre du  $\text{g}/\text{m}^3$  dans l'environnement du site récepteur sont impossibles à atteindre compte tenu de la dilution des émissions dans l'atmosphère. Pour cette raison, ces produits n'ont pas été retenus. Le méthanol ayant un seuil de perception important ( $> 200 \text{ mg}/\text{m}^3$ ) a été aussi écarté (Tableau 3).

### 1.2.3 Produits éliminés pour d'autres raisons

De la liste principale, et pour des raisons logistiques, 4 autres produits n'ont pas pu être analysés car ils étaient indisponibles chez les fournisseurs à la pureté souhaitée : le butylène, l'hexachlorocyclopentadiène, le trifluorure de bore et le 5-éthylidène-8,9,10-trinorborn-2-ène. Enfin, le propène n'est pas vendu sans un produit soufré ajouté pour des raisons de sécurité, il a donc été écarté.

Après cette sélection, les 44 produits restants ont été étudiés. Ces produits couvrent plusieurs familles chimiques (les mêmes trouvées dans la liste principale) avec des masses molaires allant de 45,1 et 444,6 g/mol. La description de leur nature odorante en utilisant le LdN est présentée dans la partie 3 de ce chapitre sous la forme d'un article.

Chapitre II : Analyse objective des odeurs des composés émis incidentellement par la méthode  
Langage des Nez<sup>®</sup> : application à la zone industrielle du havre

Tableau 3 : Le maximum, le minimum et la moyenne géométrique des seuils de perception des produits de la liste pris de la littérature (Amoore and Hautala, 1983; Falcy and Malard, 2005; Nagata, 2003; Ruth, 1986)

Produit	Seuil de perception (mg/m <sup>3</sup> )			Produit	Seuil de perception (mg/m <sup>3</sup> )			Produit	Seuil de perception (mg/m <sup>3</sup> )		
	Min	Max	Moyenne		Min	Max	Moyenne		Min	Max	Moyenne
1-Butanethiol	0,00001	0,00093	0,00055	Biphényle	0,00083	0,048	0,016	Isopropylamine	0,06	210	5,54
1-Pentanol	0,36	0,46	0,86	Butane	2900	6400	4916	Méthacrylate de méthyle	0,2	0,35	0,44
1-Propanol	0,23	200	18,62	Butylamine	0,24	2,1	1,28	Méthanethiol	0,00014	0,043	0,0035
1,2-Dichlorobenzène	1,8	52	17,96	Butylène	4,5	25	29,42	Méthanol	3,9	21000	238,10
1,2-Dichloropropane	1,2	140	12,59	Caprolactame	0,3	6,3	9,01	Méthyl tert-butyl éther	0,32	0,09	0,32
1,3-Butadiène	0,35	1,6	1,36	Chlore	0,03	5,4	0,79	Méthylhydrazine	1,8	2,9	3,21
1,3,5-Triméthylbenzène	0,59	0,74	0,66	Chlorobenzène	0,98	63	12,99	Morpholine	0,035	0,14	0,09
1,4-Dioxane	0,011	180	17,80	Chloroforme	12	210	157,18	Naphtalène	0,44	25	4,73
2-Butanol	0,36	52	7,29	Chlorure de benzoyle	0,04	0,007	0,04	Nitrométhane	8,7	100	65,25
2-Diéthylaminoéthanol	0,053	0,011	0,05	Chlorure d'hydrogène	1,1	34	10,14	Oxyde de diéthyle	0,99	8,9	5,34
2,2'-Iminodiéthanol	1,2	0,27	1,20	Cyclohexanol	0,61	100	29,88	Oxyde de diisopropyle	0,071	310	3,11
4-Méthylpentane-2-ol	0,29	0,54	1,13	Cyclohexène	0,6	0,18	0,60	Phényle éther	0,0012	0,1	0,03
4-Méthylpentane-2-one	0,3	47	4,05	Dichloroéthyléther	0,29	380	28,35	o-Xylène	0,3	0,38	0,69
5-Ethylidène-8,9,10-trinorburn-2-ène	0,014	0,075	0,09	Dicyclopentadiène	0,016	0,98	0,58	Pentasulfure de phosphore	0,085	0,0047	0,09
Acétaldéhyde	0,0002	0,66	0,04	Diéthylamine	0,06	40	1,21	Phénol	0,022	6,1	0,53
Acétate de n-butyle	0,076	21	6,17	Diisopropylamine	0,52	1,8	2,87	Propane	1800	21000	11869
Acétate de vinyle	0,36	0,5	1,15	Diméthylamine	0,061	0,34	0,11	Propène	22	76	71,99
Acétate d'éthyle	0,02	190	8,80	Dioxyde d'azote	0,21	5,5	1,27	Pyridine	0,009	4,8	0,63
Acétate d'isopropyle	0,19	380	16,12	Dioxyde de soufre	1,2	5	3,56	Styrène	0,15	210	3,72
Acide acétique	0,015	110	2,37	Diphénylamine	0,15	0,022	0,15	Sulfure de méthyle	0,00036	0,021	0,0044
Acide acrylique	0,28	1,1	0,65	Disulfure de diméthyle	0,0001	0,094	0,01	Sulfure d'hydrogène	0,00057	0,01	0,0034
Acide sulfurique	1	0,26	1	Ethanethiol	0,000022	0,038	0,0015	Tetrahydrofuranne	2	60	17,06
Acrylate de méthyle	0,017	21	2,51	Ethylbenzène	0,74	210	25,04	Toluène	1,2	41	15,08
Acrylate de n-butyle	0,18	0,035	0,18	Ethylène-diamine	2,5	12	5,80	Triéthylamine	0,022	0,48	0,33
Acrylonitrile	8,1	38	29,91	Formaldéhyde	0,061	62	2,31	Trifluorure de bore	4,4	1,7	4,47
Ammoniac	0,027	59	1,73	Heptane	2,7	330	152,70	Xylènes	0,22	42	3,43
Anhydride acétique	0,54	0,36	0,74	Hexachloro-cyclopentadiène	0,33	0,31	1,05	Xylidines	0,024	0,056	0,06
Anhydride maléique	1,3	0,51	1,63	Hydrazine	3	3,7	3,95				
Benzène	4,5	88	30,68	Indène	0,015	0,071	0,02				





## Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using the Langage des Nez® method: application to the industrial zone of Le Havre

Charbel Hawko<sup>1,2</sup> · Marie Verrielle<sup>1</sup> · Nicolas Hucher<sup>2</sup> · Sabine Crunaire<sup>1</sup> · Céline Leger<sup>3</sup> · Nadine Locoge<sup>1</sup> · Géraldine Savary<sup>2</sup>

Received: 7 September 2020 / Accepted: 8 February 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021

### Abstract

Environmental odor studies are usually done using two approaches: nuisance impact assessment and source identification. The latter may be done using chemical analysis or sensory analysis. While sensory analyses offer many advantages, they also face the main obstacle: odor nature description still uses conventional methods based on subjective evocations as odor descriptors. This makes the sensory method ineffective especially when the expected outcome is the source identification in the context of an industrial accident. This work wants to fulfill this gap proposing to build an objective database including the odor nature description of selected potentially emitted compounds using a promising approach: the Langage des Nez® (LdN). Using definite odorous compounds as odor referents, this work provides the odor nature description of 44 compounds, reported as potential incidentally released chemical compounds in the industrial zone of Le Havre. The city of Le Havre, France, was chosen as a model due to a history of odorous emissions of industrial origins. A trained panel described the odor of each compound using up to three referents of the LdN referents collection and attributed a score to each referent. A data analysis method was developed based on the frequency of citation of the referents and the attributed scores allowing the categorization of each compound in three types of consensus categories. The data analysis results showed that around 80% of compounds were described with a good consensus, showing the LdN as a well-adapted lexicon. This study does not point to any correlation between the chemical structures of the compounds of interest and their relative referents. When compared to conventional methods, LdN revealed a more objective and precise approach. The proposed experimental method and the results provided in this work offer the first insight for time-efficient approaches to objectively describe environmental odors, especially potentially emitted odors during incidents. This work may be supplemented by abatement and mixture effect investigations for a complete understanding of odor dispersion.

**Keywords** Odor nature · Langage des Nez® · Environmental odors · Sensory analysis · Olfactory incidents

### Introduction

Odor annoyance is the leading cause of complaints regarding environmental issues (Hayes et al. 2014). Surrounding population of industrial areas, landfills, waste management sites, water

treatment plants, livestock farming, etc. may be exposed to odorous compounds and subsequently to odors (Aatamila et al. 2011; Boers et al. 2016; Capelli et al. 2011; Fang et al. 2012; Lebrero et al. 2011; Lee et al. 2013; Palmiotto et al. 2014). Odor annoyance may imply several negative impacts: (i) psychological troubles, stress, and physiological impairments on exposed populations (Schiffman and Williams 2005) but also (ii) negative impacts on the local economy and significant degradation of the quality of life (Blanes-Vidal et al. 2012).

Odor annoyance cases refer to situations where residents declare mismatches between the odors they perceive and odors they expect (Pourtier 2013). It is the result of several factors linked to (i) the odor itself: its nature and its intensity, its frequency of occurrence, the duration of the perception; (ii) the context: the location, the weather, the socio-political

Responsible Editor: Philippe Garrigues

✉ Marie Verrielle  
marie.verrielle@imt-lille-douai.fr

<sup>1</sup> IMT Lille Douai, SAGE, Université de Lille, F-59500 Douai, France

<sup>2</sup> URCOM, Université Le Havre Normandie, F-76600 Le Havre, France

<sup>3</sup> Atmo Normandie, F-76000 Rouen, France

Published online: 04 March 2021

Springer

Content courtesy of Springer Nature, terms of use apply. Rights reserved.

context; and (iii) the impacted populations: its sensibility, its previous experiences and its education but also its age or socio-professional category (Jaubert 2010). European standards (EN 13725 and EN 16841) set out the evaluation of the exposure level to the environmental odor annoyance. Moreover, Invernizzi et al. proposed a review of the methods and models used for the characterization of odor annoyance and recommend the use of the FIDOL factors (frequency, intensity, duration, offensiveness, and location) to describe extensively and objectively the nuisance (Invernizzi et al. 2017). The description of the odor's nature often results in non-consensual information due to its high degree of subjectivity since this approach neglects the assessment of the odor quality in favor of the hedonic tone (reflected by the "offensiveness") (Griffiths 2014; Nicell 2009). If it is important for the population to consider their annoyance, and to reliably assess the impact on exposed areas, the objective characterization of the odor nature, intensity, and dispersion may be studied to identify odor sources and reduce them. However, the odor nature description when assessing odor emissions has been disregarded due to the subjectivity of the methods and the lack of standards.

Odors are mainly caused by the interaction of the olfactory system with volatile organic compounds (VOCs) (Brancher et al. 2017). Therefore, when studying odor sources, two approaches may be used: physico-chemical analyses and/or olfactory analyses. Physico-chemical approaches may be used to identify the potentially odorous compounds and quantify their respective concentrations (Sivret et al. 2010; Trabue et al. 2011; Zhang et al. 2010; Zhao et al. 2015; Zhu et al. 2016). Moreover, electronic noses were developed as devices that mimic the human nose. They consist of an array of sensors designed to detect volatile odorous compounds (Deshmukh et al. 2015; Szulczyński et al. 2017). Conventional physico-chemical methods and electronic noses are thus supposed to provide more reliable and objective results than using olfactory analyses with human panels. However, chemical analyses answer questions related neither to the nature of the odor nor to its intensity for a lot of interlinked reasons. Firstly, some odorous compounds are perceived at levels below the detection limits of the instrument (Nicell 2009). Secondly, odor results from a complex mixture of compounds and relies on (i) their concentrations and (ii) the olfactory interactions between them: masking or dominant effect, averaging effect, hypoadditivity, normal additivity, and hyperadditivity (Capelli et al. 2008; Ferreira 2012a, b). Moreover, physico-chemical analyses have some limitations: the integrity of the sampling during the storage of odorous compounds is not guaranteed; moreover, odorants are sometimes emitted by puffs which makes it difficult to trap. Advances were made in the field of electronic noses; several works have adopted methodologies to incorporate sensory interactions, especially mixture effects on the intensity through the use (Yan et al. 2015, 2017). However, several

models still lack sensibility especially when the odorants have odor perception thresholds in orders of ppb v/v (Szulczyński et al. 2017). Due to these obstacles, olfactory analyses are still a preferred solution. They allow the quantification (by assessing intensity and odor concentration) and qualification of perceptions by using a human panel (Burlingame 2009; Capelli et al. 2009, 2011). Sensory analyses may offer a simpler, cheaper, and more sensitive approach.

However, it should not be forgotten to mention that olfactory analyses still lead to subjectivity and non-repeatability issues. This may be due to the difference in odor perception and sensitivity toward some odorous compounds from a person to another (Jaeger et al. 2013). Intensity assessment can be objectified by the use of an odor intensity reference scale (OIRS) (Huang and Guo 2018; Wheeler et al. 2011) and by normalizing the odor concentration determination method by the European Norm EN13725 (EN13725 2003). Odor nature description methods still rely on conventional and obsolete methodologies that use descriptors based on evocations (e.g., lemony, oily, musty) like "odor wheels" (Burlingame et al. 2004; Fisher et al. 2018; Hayes et al. 2017). These methods are considered subjective because the descriptors used may vary from a person to another due to the intervention of emotions, behavior, and other past experiences when conveying sensorial information on a certain odor (Jaubert 1990; Muñoz et al. 2010). Thus, the use of odor nature to identify odor sources is biased by the subjectivity when using conventional methods, risking the results of odor source identification, especially when several odor sources are amassed such as around industrial zones.

In the effort to reduce this subjectivity, methods that rely on odor referents as odor descriptors were produced like "The Field of Odors" (Jaubert et al. 1995). These methods consist in comparing the odor to describe, to the odor of well-defined chemical referents; it was notably used to describe odor nature inside car cabins (Verrielle et al. 2012), but was never applied to any published environmental study. Nonetheless, methods that use odor references have shown a proven record of reliability in this field of application, and are usually used in France by industrials or specialized engineering consultants (Capo and Leger 2017; Leger 2017).

This work proposes a reliable tool enabling the fast identification of odorous compounds and their sources. A database including the odor nature description of 44 compounds, reported as potential incidentally released chemical compounds in the industrial zone of Le Havre, is provided. "The Langage des Nez®" is used to describe with a relatively low degree of subjectivity the odor nature of the 44 selected compounds. This paper deals with the experimentation of this methodology and the characterization of its performance. This falls in the context of developing a new approach to distinguish the various sources of odors caused by an industrial incident and thus

anticipating them or taking appropriate action. This approach could be used in addition to the methodologies assessing the odor impact (using the FIDOL factors or the determination of odor concentrations). The context of the city of Le Havre was chosen as a model to apply this new and objective odor monitoring method. The city of Le Havre in France has an active industry (petrochemical plants, oil refinery, coffee roasters, etc.) and a large harbor. The city has known odorous emissions from different industrial plants (Quére et al. 1994) and underwent several odorous incidents. Over the years, many campaigns were organized to characterize the air odor quality in the city using the LdN method to create a “daily odor profile” of the city and comparing the different profiles to reduce these odors (Leger 2016).

## Material and methods

### Selection of 44 compounds potentially emitted in the Le Havre industrial zone

A list of 68 stocked compounds, reaction by-products, and previously released by incident compounds was acquired from the industrials thanks to “France Chimie en Normandie” and “Atmo Normandie,” respectively the professional organization dedicated to the chemical companies and the air quality monitoring network in Normandy, France. From this list, the following were removed: (i) 13 carcinogenic, mutagenic, or toxic for reproduction compounds based on The French National Research and Safety Institute (INRS) data; (ii) 8 compounds whose immediate exposure limit  $\leq 10$  ppmv; and (iii) 3 inodorous compounds (having a detection threshold over 100 ppmv). Considering these requirements, 44 compounds were studied; they are named “odorants” within this paper (Table 1).

### The Langage des Nez®

#### Concept

The Langage des Nez® is a sensory method that uses a well-defined collection of chemical odorants as referents to describe an odor quality (Fig. 1). The list of referents and their distribution in poles comes from a method described by Jaubert (Jaubert et al. 1995). The Langage des Nez® (LdN) method includes a limited number of referents compared to the “Field of Odors.” The selection from the original method to the LdN method was made to facilitate its dissemination and was based on user experiments in the environmental field.

### The referents and their distribution

These 27 referents constitute a basic collection distributed in seven poles based on their similarities (Fig. 1). Each referent corresponds to a chemical compound, diluted into an inodorous solvent at a concentration inducing a medium intensity odor, i.e., an odor that can be perceived under natural breathing without sniffing. So, their concentrations vary from 0.0001 to 5% in triacetin. The 7 poles are terpenic, alkyl-like, esteric, amine like, phenolic/pyrogenic, sulfurous, and aromatic. Those poles are built around a nucleus, constituted by 1 to 4 referent(s) (represented on the first concentric circle), and gather 2 to 5 satellite referents (represented on the second and third concentric circles). Figure 1 describes the general structure of the considered odor space; it informs on the composition of each pole and the odor similarities between referents. The lower the distance to the nucleus, the closer are odors between the referent and the nucleus.

### Way of use

LdN® requires a specially trained panel that memorizes the odor of each referent. When characterizing an “unknown” odor, the panel describes the scented odor by comparing it to the less different referents in terms of odor nature. This approach is supposed to provide objective and repeatable results over time and assessors. Descriptors refer to the odor of a chemical substance that assessors have memorized and not to evocations that could differ from a person to another (Jaubert et al. 1995).

### Compound preparation

Odorants to be characterized, selected for this study, listed in Table 1, were prepared in triacetin (glycerin triacetate, Alfa Aesar, 98%), an odorless solvent from commercial standards provided with the highest purity available. Only heptane was prepared in isohexadecane for solubility reasons (isohexadecane is odorless). The concentrations (in w/w %) were adapted so that the odorant may have a similar medium intensity to the referents (Table 1). The purity of the solution and the absence of any reaction between the solvent and the odorant were verified by gas chromatography.

In each analysis session, the odor was evaluated, using odorless sniffing paper sticks. For each evaluation, the paper stick is dipped on 1 cm in the solution and used immediately.

### Jury

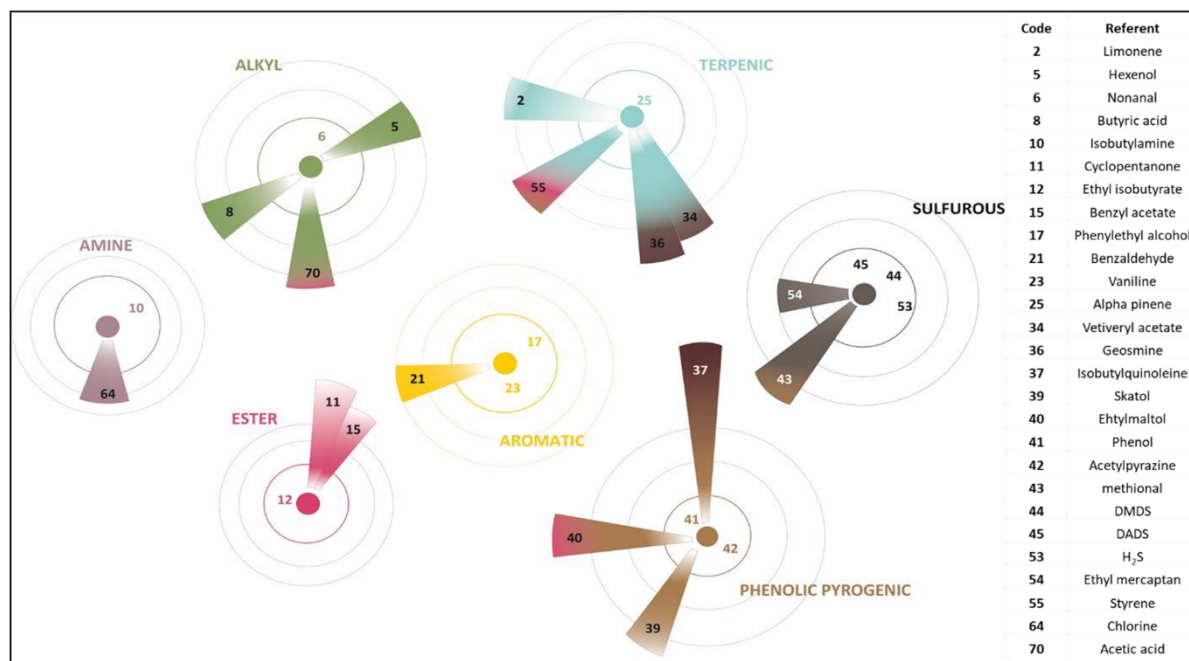
The jury consisted of 67 panelists (40 women and 27 men) aged from 22 to 82. They were students, residents of Le Havre, and employees from the surrounding industrial sites. All assessors had previously to this work followed a 32-h

**Table 1** List and characteristics of the 44 selected odorous compounds: CAS number, molar mass (in g/mol), mass concentration in triacetin (in w/w %), supplier, and evocative odor description from the literature

CAS	Odorant	Molar mass g/mol	Concentration (w/w %)	Supplier	Evocative odor description
1300-73-8	2,4-dimethylaniline	121.2	2	Acros Organics	Amine <sup>1</sup>
95-63-6	1,3,5-trimethylbenzene	120.19	1	Acros Organics	Aromatic <sup>2</sup>
109-79-5	1-butanethiol	90.18	0.0002	Acros Organics	Cabbage, garlic, sulfurous <sup>1</sup>
71-41-0	1-pentanol	88.15	1	Acros Organics	Sweet, alcohol <sup>3</sup>
71-23-8	1-propanol	60.1	20	Prolabo	Alcohol like <sup>1</sup>
111-42-2	2,2'-iminodiethanol	105.14	100	Lancaster	Ammonia <sup>1</sup>
78-92-2	2-butanol	74.12	5	Prolabo	Pleasant <sup>3,1</sup>
100-37-8	2-diethylaminoethanol	117.19	1	Acros Organics	Amine <sup>3</sup>
108-11-2	4-methylpentane-2-ol	102.74	0.5	Acros Organics	Sweet <sup>3</sup> , sweat <sup>1</sup>
108-24-7	Acetic anhydride	102.09	10	Avocado	Acid, sharp <sup>3</sup>
79-10-7	Acrylic acid	72.06	1	Aldrich chemicals	Rancid, sweet <sup>3</sup>
109-73-9	Butylamine	73.14	1	Prolabo	Ammonia <sup>3</sup>
105-60-2	Caprolactam	113.16	100	Acros Organics	Unpleasant <sup>1</sup>
108-90-7	Chlorobenzene	112.56	1	Lab-made	Almonds, sweet <sup>3</sup>
108-93-0	Cyclohexanol	100.16	0.5	Prolabo	Camphor <sup>1</sup>
110-83-8	Cyclohexene	82.14	0.5	Acros Organics	Sweet <sup>1</sup>
60-29-7	Diethyl ether	74.12	1	Fisher	Sweet, acid <sup>1</sup>
109-89-7	Diethylamine	73.14	0.5	Prolabo	Fishy, ammonia <sup>3</sup>
108-18-9	Diisopropylamine	101.19	0.5	Acros Organics	Fishy, amine <sup>3</sup>
108-20-3	Diisopropyl ether	102.18	1	Acros Organics	Sharp, sweet, ether-like <sup>1</sup>
75-18-3	Dimethyl sulfide	62.1	0.01	Acros Organics	Cooked cabbage <sup>3</sup>
124-40-3	Dimethylamine	45.08	0.5	Aldrich chemicals	Fishy, ammonia <sup>1</sup>
101-84-8	Diphenyl ether	170.2	1	Agro	Geranium like <sup>1</sup>
122-39-4	Diphenylamine	169.23	100	Alfa Aesar	Pleasant, floral <sup>1</sup>
100-41-4	Ethylbenzene	106.17	1	Acros Organics	Aromatic <sup>3</sup>
142-82-5	Heptane	100.21	15	Carlo Erba	Essence <sup>3</sup>
95-13-6	Indene	116.2	0.25	Fluka	Glue, mothballs <sup>4</sup>
108-21-4	Isopropyl acetate	102.13	5	Acros Organics	Fruity <sup>3</sup>
75-31-0	Isopropylamine	59.11	1	Aldrich chemicals	Acrid, ammonia <sup>3</sup>
96-33-3	Methyl acrylate	86.09	0.05	Acros Organics	Acrid <sup>1</sup>
108-10-1	Methyl isobutyl ketone (hexone)	100.2	1	Prolabo	Pleasant <sup>1</sup>
80-62-6	Methyl methacrylate	100.12	0.5	Acros Organics	Arid, fruity, sulfidy <sup>3</sup>
1634-04-4	Methyl tert-butyl ether	88.15	1	Acros Organics	Terpene like <sup>5</sup>
110-91-8	Morpholine	87.1	0.5	ProLabo	Ammonia <sup>1</sup>
108-38-3	m-Xylene	106.2	1	Alfa Aesar	Sweet <sup>3</sup> aromatic <sup>1</sup>
123-86-4	n-butyl acetate	116.16	0.5	Mane	Fruity <sup>3</sup>
141-32-2	n-butyle acrylate	128.17	0.5	Acros Organics	Musty <sup>3</sup>
75-52-5	Nitromethane	61.04	100	Acros Organics	Sweet, fruity <sup>3</sup>
95-50-1	o-Dichlorobenzene	147.01	1	Alfa Aesar	Aromatic, pleasing <sup>1</sup>
95-47-6	o-Xylene	106.2	1	Acros Organics	Aromatic <sup>1</sup>
1314-80-3	Phosphorus pentasulfide	444.6	0.005	Acros Organics	Rotten egg <sup>1</sup>
106-42-3	p-Xylene	106.2	1	Alfa Aesar	Sweet <sup>3</sup> aromatic <sup>1</sup>
110-86-1	Pyridine	79.1	0.5	Lab made	Fishy <sup>1</sup>
121-44-8	Triethylamine	101.2	0.25	Sigma Aldrich	Ammonia <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Barsan (2007); <sup>2</sup> Zarra et al. (2008); <sup>3</sup> Ruth (1986); <sup>4</sup> Schweitzer (1999); <sup>5</sup> Squillace et al. (1996)

Environ Sci Pollut Res



**Fig. 1** The Langage des Nez® basic collection, made up of 27 odor referents located in space around a nucleus with marked odor characteristics. DMDS, dimethyl disulfide; DADS, diallyl disulfide.

This version is adapted from the original one that can be found on ("Langage des Nez - Méthode - Atmo Normandie," 2020)

initial training: a dedicated training designed for the LdN by introducing the assessors to the concept, explaining the method works, and introducing the referents. After the initial training, the assessors attend a 1-h training session every month to revise the referents and to check their correct use of the method. Assessors are thus considered experts, as described by the ISO 8586 (ISO 8586 2012), considering their high level of training to the LdN® method. The panel represents many social factions of the Le Havre community.

### Olfactory test sessions

An arbitrary three-digit number was given to each compound. This covers its chemical identity and thus eliminating the possibility to attribute an odor referent based on the chemical structure and not the odor itself.

Three phases of analysis were achieved:

- Phase 1—First analysis: the odorants are scented and described using the LdN® by a minimum of 18 assessors. Panelists were demanded to choose within the referents of the LdN®, up to three referent(s) to describe the odor of the selected compound. If two or three referents are chosen, a score over nine is given as a degree of representativity. The sum of the attributed scores is 9. If one referent is chosen, the attributed score is automatically 9. Assessors

were asked to not use decimals. The score over nine was chosen to oblige assessors to choose a referent as more representative than the others; e.g., in case two referents are chosen, if the first got a score of 5, the other will get a score of 4.

Each session lasted 1 h where 10 compounds are submitted for evaluation. In the middle of each session, 5 min of rest was given to the panelists.

- Phase 2—Assessment of the quality of consensus and second analysis: According to the data processing described in part 2.6, the quality of agreement within the panel is evaluated. Then, for the compounds classified in the third category, a second analysis is imposed on the panel with a more restrictive referents list given.

### Data analysis

Two metrics were taken into consideration: the frequency of citation of a referent and the value given to it. For each tested odorant and each referent cited, (i) the frequency of citation  $f$  and (ii) the total relative contribution  $N_{ic}$  were calculated as:

$$f = \frac{\text{number of times the referent was cited}}{\text{number of panelists}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{and } N_{ic} = \frac{\sum \text{values given to a reference } i}{\sum \text{all the values given for all references}} \times 100 \quad (2)$$

Then, the tested odorants were divided into three categories according to the quality of agreement with the panel.

Categories are defined as:

- Category 1: the unknown odor is described by one, two, or three referents with  $f \geq 70\%$ ;
- Category 2: the unknown odor is described by one to three referents which are cited by more than 30% of the panelists but characterized by a  $N_{ic} \geq 10\%$ .
- Category 3: No referent was cited by more than 30% of the panelists or more than 4 referents had a  $N_{ic} \geq 10\%$ . In that case, a list of referents having a  $N_{ic} \geq 10\%$  is built for a second evaluation by the panel.

To get the final values, an odor score,  $OS_i$ , is calculated for each referent, based on the following equation:

$$OS_i = \frac{N_{ic,i}}{\sum N_{ic} \text{ of chosen referents}} \times 9 \quad (3)$$

The use of the odor score is to render the  $N_{ic}$  to a score of 9. This will help to determine which referent is the most representative of the odor since no half points are used.

## Results and discussion

### Consensus categorization

Data analysis showed that around 80% of the evaluations were classified in category 1 (36.3%) or category 2 (43.3%). Category 3 occurred for only 20.4% of the cases (Table 2). Odorants categorized as 1 and 2 are considered having a good consensus regarding their odors since more than 70% and 30%, respectively, of the jury agree on one to three referents. In the third category, since there is no concrete agreement over the odor nature (no referent with a frequency of citation over 30% or  $N_{ic}$  of four referents or more  $\geq 10\%$ ), odorants are considered having a bad consensus. In the framework of sensory studies, and more importantly, in the case of an odor nature assessment exercise, it is an excellent score. Indeed, it must be reminded that the trained jury was constituted with assessors coming from different backgrounds of the society: young and old aged assessors, different sexes, and different professional backgrounds. This means that the method provides not only precise descriptors but also a lexicon that is stable over time and will not change from a person to another.

The odorants in category 3 are o-dichlorobenzene, 1-butanethiol, methyl isobutyl ketone, caprolactam, cyclohexene, methyl tert-butyl ether, phenyl ether, o-xylene, and dimethyl

sulfide. This is not linked to a specific chemical category, but it was observed that the bad quality of consensus is often due to the scattering of responses from assessors within close referents from the same pole. As two examples, (i) butanethiol was described by assessors using  $H_2S$  ( $f = 44\%$ ,  $N_{ic} = 26\%$ ), DADS ( $f = 50\%$ ,  $N_{ic} = 27\%$ ), DMDS ( $f = 32\%$ ,  $N_{ic} = 17\%$ ), and ethyl mercaptan ( $f = 17\%$ ,  $N_{ic} = 10\%$ ) which are close referents in terms of odor nature and belong to “sulfurous pole” and (ii) methyl isobutyl ketone was described by assessors using styrene ( $f = 39\%$ ,  $N_{ic} = 18\%$ ), cyclopentanone ( $f = 39\%$ ,  $N_{ic} = 15\%$ ), ethyl isobutyrate ( $f = 50\%$ ,  $N_{ic} = 23\%$ ), and benzyl acetate ( $f = 50\%$ ,  $N_{ic} = 20\%$ ) with three of them close referents from the “ester pole” (Table 2).

For the odorants classified in category 3, a second analysis is proposed to the panel. For this second step, a more restrictive referents list is suggested. This list is built considering the odor referents having  $N_{ic}$  higher than 10%. This will help assessors to focus on lesser references, hence avoiding the dispersion in their evaluations. Coming from this second phase of evaluation, all the odorants except butanethiol were classified in category 1 and 2 respectively in the 55% and 43% proportions.

**The specific case of butanethiol** As indicated before, likely, the discrepancies observed in the description of the odor nature of butanethiol are linked to the use of very close referents. To overcome this difficulty, it was proposed to the panel to experiment with an alternative method considering the graphical representation of the  $LdN^{\circ}$ . It was demanded to the panelist to point on the basic collection representation (Fig. 1) the position of the butanethiol as if it was considered a referent. Figure 2 gathers the individual positions proposed by the panelists (blue dots) and the calculated center of gravity, corresponding to the “average” response of the panel (red dot). Results illustrated by this figure support the previous observations, confirm the effective consensus, and suggest that the odor nature of butanethiol is connected to the referent DADS.

Therefore, we were able to assess the odor description of 44 context-imposed odorants, developing a methodology combining sensory evaluation and data analysis. Figure 3 presents the approach followed that permits to transpose it to any odorant and/or context.

### Olfactory analysis results

Table 3 gathers the odor description for the 44 odorants considered in this study: it gives the cited referents, the  $OS_i$  over 9 calculated from Eq. 3, and the number of assessors who participated in the analysis. Results are discussed focusing (i) on links between the main chemical function of the targeted odorants and the referents cited and (ii) on the frequency of occurrence of the referents cited and the general daily odors pointed out in the city of Le Havre. Finally, the contribution of the

**Table 2** Results of the frequency of citations (%) and the Nic (%) of each referent (coded see Fig. 1) for each analyzed odorant with the corresponding consensus category (C) 1, 2, and 3

Referent		1,3,5-Trimethylbenzene	2,4-Dimethylaniline	1-Butanethiol	1-Pentanol	1-Propanol	2,2'-Iminodiethanol	2-Butanol	2-Diethylaminoethanol	4-Methylpentane-2-ol	Acetic anhydride	Acrylic acid	Butylamine	Caprolactam	Chlorobenzene	Cyclohexanol	Cyclohexene	Diethylamine	Diethyl ether	Diisopropylamine	Diisopropyl ether	Dimethylamine	Diphenylamine
45	f	0	0	50	0	0	4	0	0	4	10	21	3	0	0	1	26	0	0	3	6	3	0
	Nic	0	0	27	0	0	0	0	0	2	4	8	1	0	0	0	15	0	0	1	2	0	0
44	f	5	0	32	7	0	0	0	6	2	0	3	0	0	0	0	30	6	2	0	4	9	0
	Nic	1	0	17	4	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	16	1	0	0	3	4	0
53	f	0	0	44	2	0	0	0	6	4	2	0	0	0	0	2	3	0	0	0	15	0	0
	Nic	0	0	26	1	0	0	0	3	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	4	0	0
54	f	0	0	17	2	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	2	3	0	0	0	6	6	0
	Nic	0	0	10	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	3	3	0
43	f	0	0	12	6	0	13	0	6	0	6	0	3	0	0	0	3	0	2	5	3	10	0
	Nic	0	0	3	3	0	7	0	1	0	2	0	1	0	0	0	0	0	1	0	4	0	0
37	f	15	6	3	4	0	4	0	6	12	2	0	9	6	0	8	3	3	0	5	3	10	5
	Nic	7	2	2	2	0	1	0	3	4	0	0	5	4	0	3	1	1	0	1	2	3	4
41	f	25	35	6	8	33	0	5	0	12	0	0	15	29	20	69	12	3	11	0	12	0	10
	Nic	8	19	1	4	16	0	3	0	3	0	0	8	15	7	45	4	3	5	0	5	0	4
42	f	0	4	20	7	0	87	0	0	2	0	3	12	29	0	1	0	6	2	8	0	39	0
	Nic	0	1	5	1	0	72	0	0	1	0	1	9	8	0	0	0	1	0	1	0	18	0
40	f	0	2	0	0	6	17	0	0	4	0	0	0	12	2	4	0	0	0	0	0	2	19
	Nic	0	1	0	0	1	9	0	0	1	0	0	0	7	1	1	0	0	0	0	0	0	4
39	f	0	49	9	20	0	0	0	9	0	0	0	12	0	2	4	0	3	2	8	0	4	0
	Nic	0	29	4	9	0	0	0	5	0	0	0	5	0	1	1	0	0	1	4	0	2	0
23	f	0	2	0	4	6	4	0	0	10	0	3	3	12	2	17	0	0	0	0	0	0	10
	Nic	0	0	0	2	2	0	0	0	2	0	1	1	2	0	5	0	0	0	0	0	0	2
21	f	0	4	0	35	0	4	3	0	6	2	0	0	29	45	2	0	0	0	0	0	2	0
	Nic	0	1	0	16	0	1	2	0	3	1	0	0	18	20	1	0	0	0	0	0	0	0
17	f	3	4	0	12	22	0	5	0	8	0	0	6	7	15	6	0	2	0	6	0	24	0
	Nic	1	2	0	5	8	0	1	0	2	0	0	1	2	5	1	0	0	0	1	0	7	0
34	f	23	4	3	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	4	2	3	0	0	0	3	2	0
	Nic	8	3	1	0	0	0	0	0	12	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	2	0	0
36	f	60	2	0	0	0	4	0	3	4	0	0	6	0	0	13	0	0	0	0	4	0	
	Nic	33	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	
25	f	35	12	0	2	11	0	11	0	52	2	0	3	0	4	2	13	0	15	0	15	0	5
	Nic	18	5	0	1	3	0	4	0	28	1	0	0	0	2	2	4	0	6	0	8	0	4
2	f	3	0	3	0	0	0	8	3	20	2	0	3	6	0	2	0	0	0	0	3	1	67
	Nic	1	0	2	0	0	0	2	1	8	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	37
55	f	28	20	3	10	28	0	27	3	12	4	0	12	18	64	31	48	9	45	5	42	0	29
	Nic	11	10	1	3	16	0	16	0	5	2	0	5	5	37	14	22	2	24	1	22	0	16
6	f	3	6	0	4	0	0	0	0	12	2	6	15	6	2	0	9	0	0	0	6	2	10
	Nic	1	4	0	1	0	0	0	0	5	0	2	4	3	0	0	4	0	0	0	1	0	1
5	f	0	2	0	20	6	0	5	3	6	2	6	21	0	4	2	24	0	0	0	0	0	19
	Nic	0	0	0	10	1	0	1	1	0	1	13	0	1	1	11	0	0	0	0	0	0	5
8	f	0	2	0	47	0	0	5	6	6	8	29	18	0	0	2	0	12	2	3	0	4	5
	Nic	0	2	0	25	0	0	1	2	2	2	10	6	0	0	2	0	4	1	1	0	2	1
70	f	0	0	6	0	11	0	0	6	4	96	94	6	0	4	2	3	6	9	8	15	6	5
	Nic	0	0	1	0	5	0	0	1	1	80	71	2	0	1	0	1	1	5	4	6	1	2
10	f	3	2	0	2	0	17	8	81	4	2	3	38	0	4	0	3	97	6	95	3	80	0
	Nic	1	1	0	1	0	7	10	77	1	1	0	24	0	2	0	2	86	1	82	1	60	0
64	f	13	39	0	4	6	0	16	76	2	2	3	15	18	7	0	9	3	4	8	15	3	0
	Nic	4	18	0	2	2	0	5	1	1	1	8	14	2	0	3	1	2	3	4	1	0	0
11	f	18	8	0	14	67	4	70	3	24	12	15	12	29	41	31	24	3	64	3	39	0	10
	Nic	6	2	0	7	43	2	45	2	7	3	3	4	16	20	13	10	0	40	1	19	0	3
15	f	3	2	0	4	0	0	19	0	12	2	3	9	6	2	4	6	0	21	0	12	2	5
	Nic	1	0	0	1	0	0	8	0	4	1	1	4	5	0	2	2	0	12	0	6	1	2
12	f	0	0	0	6	6	4	5	6	2	2	3	0	0	4	8	3	0	9	0	21	0	14
	Nic	0	0	0	2	3	0	2	2	1	1	1	0	0	2	4	1	0	3	0	11	0	8
C		2	2	3	2	2	1	1	1	2	1	1	2	3	2	2	3	1	2	1	2	1	2

Chapitre II : Analyse objective des odeurs des composés émis incidentellement par la méthode Langage des Nez® : application a la zone industrielle du havre

Environ Sci Pollut Res

Table 2 (continued)

Referent	Ethylbenzene	Heptane	Indene	sopropylamine	sopropyl acetate	Methyl acrylate	Methyl isobutyl ketone	Methyl methacrylate	Methyl tert-butyl ether	Morpholine	m-Xylene	n-Butyl Acetate	n-Butyl acrylate	Nitromethane	p-Dichlorobenzene	p-Xylene	Phenyl Ether	Phosphorus pentasulfide	p-Xylenes	Pyridine	Dimethyl sulfide	Triethylamine
45	f 3	0	0	3	1	67	6	59	0	3	0	0	48	5	0	6	6	9	2	10	12	6
	N <sub>ic</sub> 3	0	0	0	1	52	2	37	0	1	0	0	27	1	0	2	1	4	1	2	6	2
44	f 3	0	0	6	0	27	6	15	10	9	0	0	3	5	2	2	0	18	4	43	39	0
	N <sub>ic</sub> 0	0	0	2	0	9	1	8	5	6	0	0	1	1	0	0	0	6	1	26	21	0
53	f 6	4	1	9	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	#	0	7	8	0
	N <sub>ic</sub> 1	1	1	4	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	#	0	4	5	0
54	f 0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	6	14	0
	N <sub>ic</sub> 0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2	9	0
43	f 3	0	0	6	0	6	0	9	2	3	0	2	0	0	0	0	0	0	0	#	20	0
	N <sub>ic</sub> 0	0	0	7	0	1	0	3	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	10	0
37	f 3	8	0	0	0	0	0	2	2	0	6	4	0	0	4	4	17	0	4	10	14	0
	N <sub>ic</sub> 1	2	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	2	4	0	1	3	7	0
41	f 15	8	22	6	2	8	0	0	18	3	26	8	24	19	38	33	17	0	32	0	4	0
	N <sub>ic</sub> 7	2	9	0	7	2	0	0	10	1	12	3	8	9	20	14	2	0	15	0	1	0
42	f 0	0	0	3	0	12	0	4	6	5	3	0	6	0	0	2	0	6	4	0	8	6
	N <sub>ic</sub> 0	0	0	1	0	3	0	1	5	1	2	0	3	0	0	0	0	2	1	0	3	2
40	f 3	4	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	8	3	0	0
	N <sub>ic</sub> 0	1	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0
39	f 3	0	6	6	0	0	6	0	2	3	0	0	3	0	6	4	0	6	12	10	2	6
	N <sub>ic</sub> 0	0	1	4	0	0	1	0	1	2	0	0	1	0	3	1	0	2	4	2	1	1
23	f 3	8	0	0	0	0	0	0	8	0	3	2	0	5	4	0	0	0	8	10	0	0
	N <sub>ic</sub> 0	3	0	0	0	0	0	0	2	0	1	0	0	1	1	0	0	0	2	3	0	0
21	f 6	0	6	0	0	0	6	0	2	0	3	2	3	10	21	0	0	0	10	0	2	0
	N <sub>ic</sub> 4	0	1	0	0	0	3	0	0	1	0	2	4	6	0	0	0	0	2	0	0	0
17	f 21	16	6	0	0	0	11	0	8	0	0	4	6	5	8	0	17	0	36	0	0	6
	N <sub>ic</sub> 6	7	1	0	0	0	3	0	4	0	0	1	1	2	4	0	6	0	18	0	0	1
34	f 0	0	0	0	0	0	0	4	2	0	3	0	0	0	6	8	0	0	8	0	2	0
	N <sub>ic</sub> 0	0	0	0	2	0	0	1	2	0	1	0	0	0	2	4	0	0	5	0	1	0
36	f 0	0	0	0	2	0	0	2	0	0	3	2	12	10	2	19	6	0	0	10	12	0
	N <sub>ic</sub> 0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	1	0	5	1	1	8	1	0	0	3	10	0
25	f 6	16	0	0	1	0	0	9	28	0	9	0	3	24	27	52	22	0	8	0	2	0
	N <sub>ic</sub> 2	8	0	0	1	0	0	2	22	0	3	0	0	8	11	27	12	0	3	0	1	0
2	f 0	16	0	0	0	2	0	2	12	2	6	4	9	10	2	2	56	0	6	10	6	0
	N <sub>ic</sub> 0	9	0	0	0	0	0	5	2	2	1	2	4	0	1	24	0	2	3	2	0	
55	f 88	40	100	0	3	13	39	36	22	0	69	14	21	5	52	38	28	3	48	0	2	0
	N <sub>ic</sub> 66	16	81	0	10	13	18	25	11	0	43	4	7	4	30	20	6	2	23	0	1	0
6	f 3	4	0	0	0	2	0	0	2	2	6	0	3	5	2	2	39	0	0	3	10	0
	N <sub>ic</sub> 1	3	0	0	0	2	0	0	1	1	2	0	1	1	0	0	18	0	0	1	4	0
5	f 6	16	0	0	0	16	6	23	2	0	11	4	9	10	2	0	39	0	8	0	14	0
	N <sub>ic</sub> 2	6	0	0	0	7	2	9	0	0	2	1	3	2	0	0	14	0	2	0	6	0
8	f 0	0	0	13	0	4	17	4	2	11	6	6	3	0	0	2	0	0	4	17	8	22
	N <sub>ic</sub> 0	0	0	4	0	1	2	0	0	2	1	1	1	0	0	2	0	0	2	8	2	6
70	f 0	12	0	6	5	4	22	6	6	8	9	6	6	0	0	2	0	15	0	10	2	6
	N <sub>ic</sub> 0	4	0	2	9	2	8	2	2	2	2	2	2	0	0	0	0	3	0	2	1	2
10	f 0	0	0	97	1	2	0	2	2	94	0	4	0	5	0	2	0	3	4	40	12	94
	N <sub>ic</sub> 0	0	0	73	4	1	0	2	1	76	0	1	0	1	0	0	0	1	1	25	4	85
64	f 3	20	11	9	1	2	6	4	2	5	9	0	0	14	15	8	11	0	0	3	2	6
	N <sub>ic</sub> 0	5	3	3	2	1	2	1	1	1	3	0	0	6	4	3	4	0	0	2	1	1
11	f 12	28	11	3	72	12	39	6	18	5	26	27	27	67	27	27	6	0	14	17	2	0
	N <sub>ic</sub> 4	12	3	0	41	4	15	2	13	1	11	12	8	43	14	12	2	0	6	3	1	0
15	f 6	28	0	6	0	50	2	22	0	11	86	30	0	4	8	11	0	8	13	2	0	
	N <sub>ic</sub> 3	15	0	0	9	0	20	2	9	0	6	61	17	0	1	3	6	0	3	2	1	0
12	f 0	16	0	0	7	0	50	9	14	0	9	25	15	29	2	2	0	0	16	7	6	0
	N <sub>ic</sub> 0	6	0	0	11	0	23	4	5	0	3	12	9	12	2	1	0	0	6	2	2	0
<b>C</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>



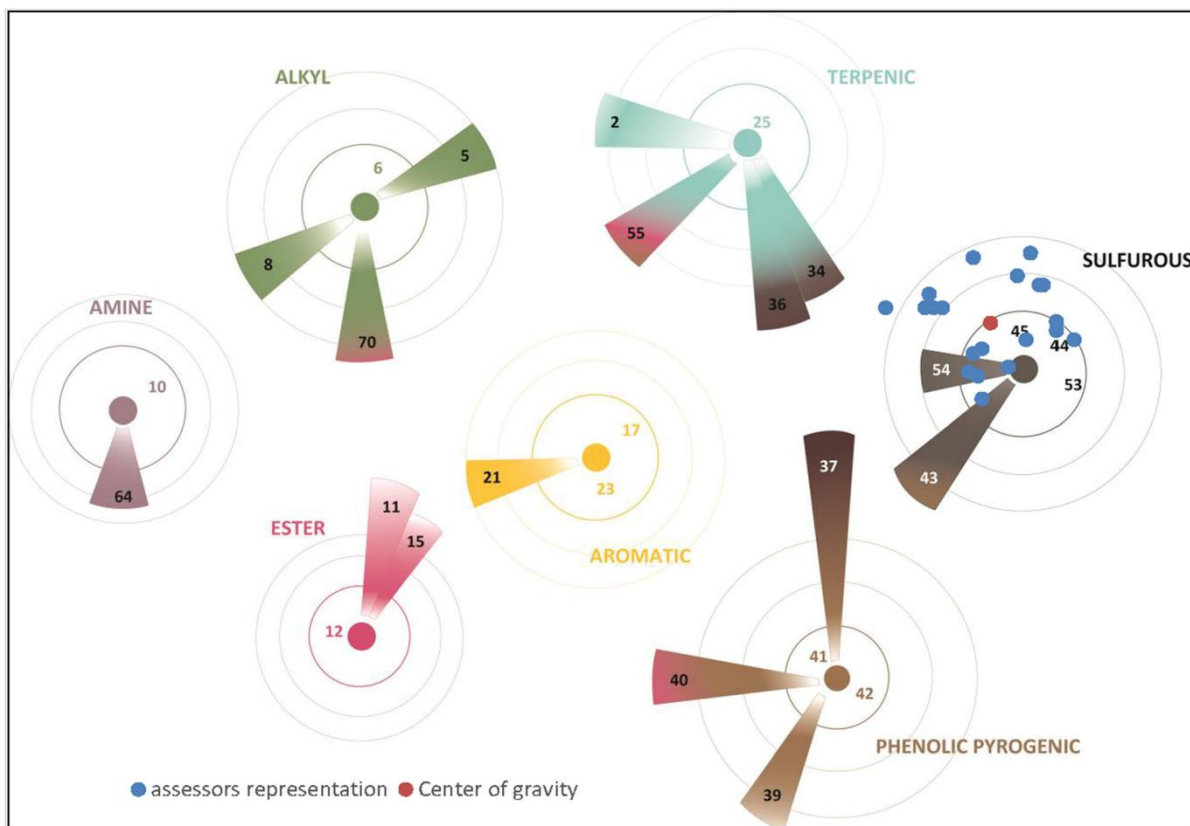


Fig. 2 Butanethiol positioning results: assessor positioning in blue and their center of gravity in red

developed methodology is discussed in the framework of the environmental odorous nuisances.

For 16 of the 44 targeted odorants, they are described using only one referent. Among them, we mainly found amines (2-diethylaminoethanol, diethylamine, diisopropylamine, isopropylamine, morpholine, and triethylamine) which are effectively described by the amine-like odor referent which is “Isobutylamine.” However, 2,2'-iminodiethanol and diphenylamine which also are characterized by an amine function are described by a distant referent, respectively “Acetylpyrazine” and “Limonene.”

For 11 of the 44 targeted odorants, they are described by two referents. These referents could belong to the same pole, as it is the case for the odorant 4-methylpentane-2-ol described by the referents “Pinene” and “Vetiveryl acetate.” Here the use of two close referents suggests the strict affiliation of this odorant to the terpenic pole and illustrating a specific note of this pole. Equivalent observation can be done for the odorant methyl isobutyl ketone. On the contrary, an odorant can be described by two distant referents as the odorant pyridine described by the referents “DADS” and “Isobutylamine.” In this case, two odorous facets are expressed. Note that only one

of two corresponds to the chemical structure of the targeted odorant. Indeed, pyridine showed a nitrogen atom in its structure. The same type of observation can be done concerning dimethylamine. Moreover, in this group of odorants, it can be noticed that the presence of an acrylate function (methyl acrylate, methyl methacrylate, and butyl acrylate) is correlated with the referent “DADS” from the sulfurous pole. An analysis was done using gas chromatography equipped with a flame photometric detector (GC-FPD) to detect any sulfurous contamination that might interfere with the odor of the compound. The GC-FPD used had a detection limit toward sulfurous compounds around 1 ng per 1 µL of pure odorant. The results showed no sulfurous contamination of the acrylates. It is quite surprising taking into correlation the absence of sulfur atoms in the structure of these molecules.

Finally, for 17 odorants of 44, they are described using three referents. For the main cases, these referents are coming from different poles and suggest an odor nature with several facets. In this group, it is interesting to compare the description of two odorants with close chemical structures: propanol and pentanol. For the first one, it is described using referents from the alkyl like and aromatic poles; for the second one using

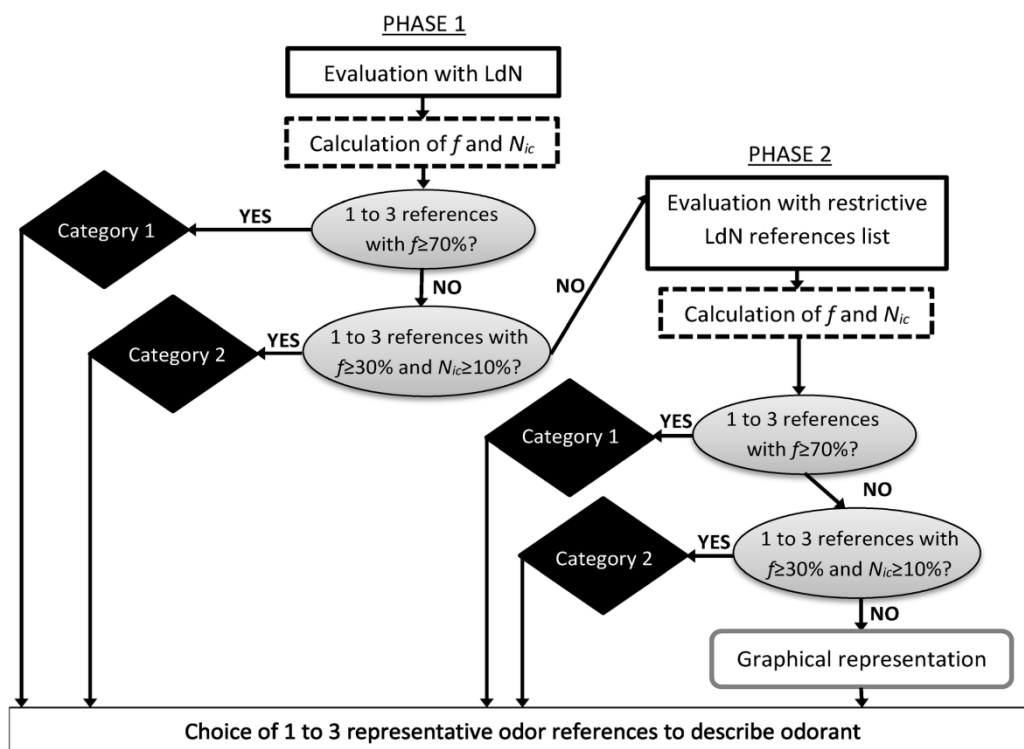


Fig. 3 Diagram of olfactory evaluations and data analysis to select representative LdN® referents to describe odorant (f: frequency of citation; Nic: total relative contribution)

referents from the esteric, terpenic, and phenolic/pyrogenic pole. So, despite a similar chemical structure, no odorous similarities can be noticed.

This analysis exhibits the fact that no prediction can be done in terms of odor description considering its main chemical function or chemical similarities with another odorous compound. Nevertheless, it is important to mention that discussing the relationship between chemical structure and odor nature is not in the aims of this article even if interesting trends are observed.

Considering the 44 targeted compounds, the percentage of citations of each referent was calculated and is presented in Fig. 4a. Colors refer to the LdN poles, as presented in Fig. 1. The referents “Styrene,” “Cyclopentanone,” and “Isobutylamine” are the most recurrent cited referents with an occupancy respectively of 20%, 16%, and 10%. Styrene described more than a third of targeted odorants (16 of the 44). More globally, the ester like and terpenic poles are the most represented, with more than 58% of citations. This distribution can be compared with the daily odor reported in the city of Le Havre. Indeed, dozens of residents suitably located in the vicinity of the Le Havre industrial zone have been trained to the LdN® method and were asked periodically by Atmo Normandie to report the nature of odors perceived around their homes. Figure 4 shows the most cited

referents after a year of assessment. “Acetylpyrazine” is the most cited referent with 25% of occurrence, followed by “DMDS” and “Phenol” with 23% and 10% respectively. Comparing the two profiles (Fig. 4), most cited daily odors are quite different from the most probably scented odors during an incident. “Styrene” and “Cyclopentanone” are common referents to the two profiles; however, they represent less than 5% of the reported daily odors. This suggests that odors that may be smelled during incidents might be very different from odors that the residents are used to, hence facilitating the detection of such incidents. However, it is noteworthy that the incidental profile is based on describing the odor nature of pure molecules but the daily odor’s profile is based on perceptions resulting from complex mixtures of compounds that are diluted in the atmosphere. For that, (i) abatement of the odorants from the incidental profile and (ii) the effect of mixtures when they are mixed or (iii) with other compounds from usual daily emissions must be studied.

For each of the 44 odorants, evocations (as reported in the literature) are given in Table 1. The words used are usually not precise and ambiguous (as an example “fruity” could refer to many odorants), and subjective (“pleasant”). These evocations prove the key strengths of the LdN® method: (i) the LdN® method permits to highlight multifaceted odorants as methyl acrylate, described in the literature as sharp, fruity, and sweet (Ruth 1986) while the

**Table 3** Odor analysis of the 44 selected compounds: cited referents, OS between brackets, and number of assessors who participated in the analysis

Odorants	Number of assessors	Odor referents		
		1	2	3
2,4-Dimethylaniline	51	Skatole (4)	Phenol (3)	Chlorine (2)
1,3,5-Trimethylbenzene	40	Geosmine (5)	Pinene (3)	Styrene (1)
1-Butanethiol	20	DADS (9)		
1-Pentanol	50	Butyric acid (5)	Benzaldehyde(3)	Hexenol (1)
1-Propanol	18	Cyclopentanone (5)	Phenol (2)	Styrene (2)
2,2'-Iminodiethanol	23	Acetylpyrazine (9)		
2-Diethylaminoethanol	32	Isobutylamine (9)		
2-Butanol	37	Cyclopentanone (9)		
4-Methylpentane-2-ol	50	Pinene (7)	Vetiveryl acetate (2)	
Acetic anhydride	49	Acetic acid (9)		
Acrylic acid	34	Acetic acid (9)		
Butylamine	34	Isobutylamine (6)	Hexenol (3)	
Caprolactam	20	Benzaldehyde (4)	Chlorine (3)	Cyclopentanone (2)
Chlorobenzene	56	Styrene (5)	Cyclopentanone (2)	Benzaldehyde (2)
Cyclohexanol	52	Phenol (6)	Styrene (2)	Cyclopentanone (1)
Cyclohexene	20	Styrene (3)	Cyclopentanone (3)	DADS (3)
Diethylamine	34	Isobutylamine (9)		
Diethyl ether	47	Cyclopentanone (5)	Styrene (3)	Benzyl Acetate (1)
Diisopropylamine	37	Isobutylamine (9)		
Diisopropyl ether	33	Styrene (4)	Cyclopentanone (3)	Ethyl isobutyrate (2)
Dimethyl Sulfide	20	DMDS (5)	Ethyl mercaptan (4)	
Dimethylamine	48	Isobutylamine (7)	Acetyl pyrazine (2)	
Diphenylamine	21	Limonene (6)	Styrene (3)	
Ethylbenzene	34	Styrene (9)		
Heptane	25	Styrene (3)	Cyclopentanone (3)	Benzyl acetate (3)
Indene	18	Styrene (9)		
Isopropylamine	31	Isobutylamine (9)		
Isopropyl acetate	32	Cyclopentanone (6)	Ethyl isobutyrate (2)	Styrene (1)
Methyl acrylate	49	DADS (7)	Styrene (2)	
Methyl isobutyl ketone	20	Ethyl isobutyrate (5)	Cyclopentanone (4)	
Methyl methacrylate	47	DADS (5)	Styrene (4)	
Methyl tert-butyl ether	20	Pinene (3)	Benzyl Acetate (3)	Cyclopentanone (3)
Morpholine	63	Isobutylamine (9)		
m-Xylene	35	Styrene (9)		
n-Butyl acrylate	33	DADS (6)	Benzyl Acetate (3)	
n-Butyl acetate	51	Benzyl Acetate (7)	Cyclopentanone (1)	Ethyl isobutyrate (1)
Nitromethane	20	Cyclopentanone (7)	Ethyl isobutyrate (2)	
o-Dichlorobenzene	20	Styrene (4)	Benzaldehyde (3)	Chlorine (2)
o-Xylene	20	Styrene (5)	Pinene (4)	
Phenyl ether	20	Limonene (3)	Nonanal (3)	Pinene (3)
Phosphorus pentasulfure	34	H2S (9)		
p-Xylenes	50	Styrene (4)	Phenyl ethyl alcohol (3)	Phenol (2)
Pyridine	31	DADS (5)	Isobutylamine (4)	
Triethylamine	18	Isobutylamine (9)		

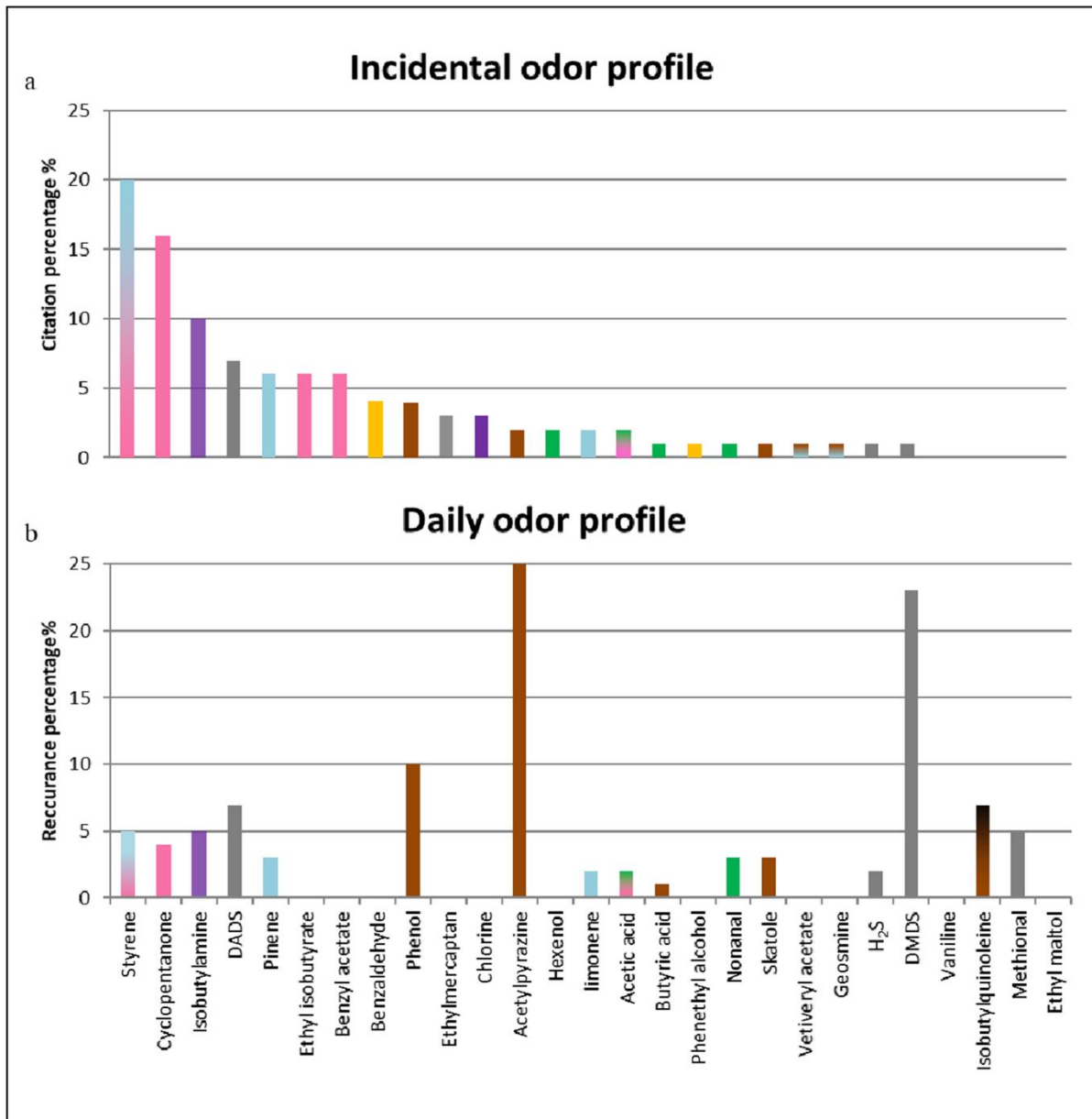


Fig. 4 a Diagram showing the percentage of citation of each referent when describing the odor of the 44 odorants. b General daily odors in the city of Le Havre done by a yearlong assessment extracted from the database of Atmo Normandie

LdN® description evidences a sulfurous facet. (ii) The LdN® method provides a differentiated description for 1,3,5-trimethyl benzene, ethylbenzene, and o-xylene whereas they are usually gathered under the same descriptor “aromatic odor.” (iii) Finally, hedonic descriptions are avoided while they are usually reported in the literature, as for caprolactam (NIOSH 2010).

The contributions of this method to the management of olfactory nuisance are undeniable. When comparing evocative lexicons reported by the literature and the description provided by this study, improvements are indisputable considering the homogeneity of odor description and will help to interpret odor alerts.

## Conclusion

This article presents a research study using an original methodology, the Langage des Nez®, to analyze environmental odors. In this work, 44 odorants that may be emitted incidentally in industrial cities had their odor nature described using this method based on chemical referents, which creates a lexicon that does not change from an assessor to another. In that regard, the developed approach allows reducing the degree of subjectivity in the odor nature description. The combination of Langage des Nez® and the data analysis method that was developed allows the description of an odorant with a relatively lesser time investment while managing numerous panelists. This characterization showed that it was independent of the chemical structure and thus displays the sensory analysis as an essential analysis along with chemical approaches, which are not sufficient by themselves. It is clear now that, in case of an incident, odors that may be smelled will be very different from the daily odors smelled in Le Havre. This will help to provide a rapid alert of authorities in charge of industrial risk assessment, thanks to suitably located trained residents and almost real-time monitoring, an alert system that cannot be obtained from more classical physico-chemical analysis systems. A key diagram of olfactory evaluation is given and made it possible to assess the odor characterization of any odorant using the LdN method.

This work was done as a proof of concept and may be transposed to other cities that are exposed to the risk of odorous incidents to anticipate them. If a new referents database has to be built for each situation, several odorants that have been studied may be found in other industries, thus reducing the list of new compounds needed to be studied. Moreover, if this paper considers a very large panel, it was done to demonstrate the robustness of the approach, but the number of assessors could be reduced to a dozen.

The objective analysis of odorants is an essential step regarding environmental issues to monitoring over time and the assessment of the impact of corrective actions. This work may be supplemented by abatement and mixture effect investigations for a complete understanding of odor dispersion.

**Acknowledgements** This study has been supported by Communauté Urbaine Le Havre Seine Métropole and by Atmo Normandie. The authors sincerely thank contributors and financers for their support and assessors for their voluntary participation. Special thanks to Maryline and Jean Noël Jaubert.

**Author contribution** Charbel Hawko, Marie Verrielle, Nicolas Hucher, Sabine Crunaire, Céline Leger, Nadine Locoge, and Géraldine Savary contributed to the study conception and design. Charbel Hawko performed material preparation, data collection, and analysis. The first draft of the manuscript was written by Charbel Hawko and Marie Verrielle, Nicolas Hucher, Sabine Crunaire, Céline Leger, Nadine Locoge, and Géraldine Savary commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

**Availability of data and materials** The datasets used and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

## Declarations

**Ethics approval and consent to participate** The study was conducted within the rules of ethics and with the consent of all parties involved.

**Conflict of interest** The authors declare no competing interests.

## References

- Aatamila M, Verkasalo PK, Korhonen MJ, Suominen AL, Hirvonen M-R, Viluksela MK, Nevalainen A (2011) Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres. *Environ Res* 111:164–170. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.11.008>
- Barsan ME (2007) NIOSH pocket guide to chemical hazards. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, DHHS (NIOSH). Publication No. 2005-149. NIOSH Publications, US
- Blanes-Vidal V, Suh H, Nadimi ES, Løfstrøm P, Ellermann T, Andersen HV, Schwartz J (2012) Residential exposure to outdoor air pollution from livestock operations and perceived annoyance among citizens. *Environ Int* 40:44–50. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.11.010>
- Boers D, Geelen L, Erbrink H, Smit LAM, Heederik D, Hooiveld M, Yzermans CJ, Huijbregts M, Wouters IM (2016) The relation between modeled odor exposure from livestock farming and odor annoyance among neighboring residents. *Int Arch Occup Environ Health* 89:521–530. <https://doi.org/10.1007/s00420-015-1092-4>
- Brancher M, Griffiths KD, Franco D, de Melo Lisboa H (2017) A review of odour impact criteria in selected countries around the world. *Chemosphere* 168:1531–1570. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.160>
- Burlingame GA (2009) A practical framework using odor survey data to prioritize nuisance odors. *Water Sci Technol* 59:595–602. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.872>
- Burlingame GA, Suffet IH, Khiari D, Bruchet AL (2004) Development of an odor wheel classification scheme for wastewater. *Water Sci Technol* 49:201–209. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0571>
- Capelli L, Sironi S, Del Rosso R, Céntola P, Il Grande M (2008) A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmos Environ* 42:7050–7058. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.009>
- Capelli L, Sironi S, Del Rosso R, Céntola P (2009) Predicting odour emissions from wastewater treatment plants by means of odour emission factors. *Water Res* 43:1977–1985. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.022>
- Capelli L, Sironi S, Del Rosso R, Céntola P, Rossi A, Austeri C (2011) Olfactometric approach for the evaluation of citizens' exposure to industrial emissions in the city of Terni. *Italy Sci Total Environ* 409:595–603. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.054>
- Capo S, Leger C (2017) The first French companies' noses network. The noses of the Estuary – Companies from Le Havre. Presented at the Atmo'sFair, Lyon
- Deshmukh S, Bandyopadhyay R, Bhattacharyya N, Pandey RA, Jana A (2015) Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring – an overview. *Talanta* 144:329–340. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.050>
- EN13725 (2003) Air quality—Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. CEN (European Committee for Standardization), French Standards. AFNOR, Paris, France

- Fang J-J, Yang N, Cen D-Y, Shao L-M, He P-J (2012) Odor compounds from different sources of landfill: characterization and source identification. *Waste Manag* 32:1401–1410. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.02.013>
- Ferreira V (2012a) Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: qualitative aspects. A review.: qualitative odour properties of odour mixtures. *Flavour Fragr J*. 27:201–215. <https://doi.org/10.1002/ffj.2091>
- Ferreira V (2012b) Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review.: intensity and detectability of odour mixtures. *Flavour Fragr J*. 27:124–140. <https://doi.org/10.1002/ffj.2090>
- Fisher RM, Barczak RJ, Suffet IH“M”, Hayes JE, Stuetz RM (2018) Framework for the use of odour wheels to manage odours throughout wastewater biosolids processing. *Sci Total Environ* 634:214–223. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.352>
- Griffiths KD (2014) Disentangling the frequency and intensity dimensions of nuisance odour, and implications for jurisdictional odour impact criteria. *Atmos Environ* 90:125–132. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.022>
- Hayes JE, Stevenson RJ, Stuetz RM (2014) The impact of malodour on communities: a review of assessment techniques. *Sci Total Environ* 500–501:395–407. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.003>
- Hayes JE, Fisher RM, Stevenson RJ, Mannebeck C, Stuetz RM (2017) Unrepresented community odour impact: improving engagement strategies. *Sci Total Environ* 609:1650–1658. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.013>
- Huang D, Guo H (2018) Relationships between odor properties and determination of odor concentration limits in odor impact criteria for poultry and dairy barns. *Sci Total Environ* 630:1484–1491. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.318>
- Invernizzi M, Capelli L, Sironi S (2017) Proposal of odor nuisance index as urban planning tool. *Chem Senses* 42:105–110. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjw103>
- ISO 8586 (2012) Sensory analysis — General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland
- Jaeger SR, McRae JF, Bava CM, Beresford MK, Hunter D, Jia Y, Chheang SL, Jin D, Peng M, Gamble JC, Atkinson KR, Axten LG, Paisley AG, Tooman L, Pineau B, Rouse SA, Newcomb RD (2013) A Mendelian trait for olfactory sensitivity affects odor experience and food selection. *Curr Biol* 23:1601–1605. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.07.030>
- Jaubert JN (1990) Des éléments de la construction de notre référentiel olfactif. *Parfums Cosmétiques Arômes* 87–94
- Jaubert J (2010) La gène olfactive : composantes – moyens d’appréciation. *Pollut Atmos* <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.91>
- Jaubert J-N, Tapiero C, Dore J-C (1995) The field of odors: toward a universal language for odor relationships. *Perfum Flavorist* 20:1–16
- Lebrero R, Bouchy L, Stuetz R, Muñoz R (2011) Odor assessment and management in wastewater treatment plants: a review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 41:915–950. <https://doi.org/10.1080/10643380903300000>
- Lee H-D, Jeon S-B, Choi W-J, Lee S-S, Lee M-H, Oh K-J (2013) A novel assessment of odor sources using instrumental analysis combined with resident monitoring records for an industrial area in Korea. *Atmos Environ* 74:277–290. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.001>
- Leger C (2016) Odour pollution tracking : the interest to use a framework and to set up olfactory signatures. The experience of Air Normand, air quality monitoring in Upper Normandy. Paris, France, Presented at the Atmos’Fair
- Leger C (2017) Le Langage des Nez®: a framework for odor monitoring. The experience of Air Normand, approved air quality monitoring association. *Pollut. Atmos.* <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.5231>
- Muñoz R, Sivret EC, Parcsi G, Lebrero R, Wang X, Suffet IH(M), Stuetz RM (2010) Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Res* 44:5129–5149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.013>
- Nicell JA (2009) Assessment and regulation of odour impacts. *Atmos Environ* 43:196–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.033>
- Palmioto M, Fattore E, Paiano V, Celeste G, Colombo A, Davoli E (2014) Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: toxicological risk and odor nuisance effects. *Environ Int* 68:16–24. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.004>
- Pourtier L (2013) Évaluation des nuisances olfactives et désodorisation. In: *Odorat et goût: De la neurobiologie des sens chimiques aux applications*. Quac, pp. 451–457
- Quérel S, Perrin ML, Huchet N, Delmas V, Ledevic P (1994) Odour annoyance in industrial zones of the river seine estuary, in: *studies in environmental science*. Elsevier, pp. 127–136. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)72049-1](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)72049-1)
- Ruth JH (1986) Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances: a review. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J* 47:A-142-A-151. <https://doi.org/10.1080/15298668691389595>
- Schiffman SS, Williams CM (2005) Science of odor as a potential health issue. *J Env Qual* 34:10
- Schweitzer, L., 1999. Exposure assessment of taste and odor standards used in the method of Flavor Profile Analysis. *Water Science and Technology* 40, 209–215
- Sivret EC, Parcsi G, Stuetz RM (2010) Sampling and analysis methodology concerns for volatile organo-sulfur compounds (VOSCs). *Air Waste Manag. Assoc. 103rd Annu. Conf. Exhib*
- Squillace, P.J., Zogorski, J.S., Wilber, W.G., Price, C.V., 1996. Preliminary Assessment of the Occurrence and Possible Sources of MTBE in Groundwater in the United States, 1993–1994. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1721–1730. <https://doi.org/10.1021/es9507170>
- Szulczyński B, Wasilewski T, Wojnowski W, Majchrzak T, Dymerski T, Namieśnik J, Gębicki J (2017) Different ways to apply a measurement instrument of E-nose type to evaluate ambient air quality with respect to odour nuisance in a vicinity of municipal processing plants. *Sensors* 17:2671. <https://doi.org/10.3390/s17112671>
- Trabus S, Kerr B, Bearson B, Ziemer C (2011) Swine odor analyzed by odor panels and chemical techniques. *J Environ Qual* 40:1510–1520. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0522>
- Verrielle M, Plaisance H, Vandenbilcke V, Locoge N, Jaubert JN, Meunier G (2012) Odor evaluation and discrimination of car cabin and its components: application of the “field of odors” approach in a sensory descriptive analysis: odor evaluation of car cabin. *J Sens Stud* 27: 102–110. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2012.00371.x>
- Wheeler EF, Adviento-Borbe MAA, Brandt RC, Topper PA, Topper DA, Hristov AN, Ishler VA (2011) Evaluation of odor emissions from amended dairy manure: preliminary screening. *Agric Eng Int CIGR J* 13(2)
- Yan L, Liu J, Fang D (2015) Use of a modified vector model for odor intensity prediction of odorant mixtures. *Sensors* 15:5697–5709. <https://doi.org/10.3390/s150305697>
- Yan L, Liu J, Shen J, Wu C, Gao K (2017) The regular interaction pattern among odorants of the same type and its application in odor intensity assessment. *Sensors* 17:1624. <https://doi.org/10.3390/s17071624>
- Zarra, T., Naddeo, V., Belgiorno, V., Reiser, M., Kranert, M., 2008. Odour monitoring of small wastewater treatment plant located in

- sensitive environment. *Water Science & Technology* 58, 89. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.330>
- Zhang S, Cai L, Koziel JA, Hoff SJ, Schmidt DR, Clanton CJ, Jacobson LD, Parker DB, Heber AJ (2010) Field air sampling and simultaneous chemical and sensory analysis of livestock odorants with sorbent tubes and GC–MS/olfactometry. *Sens Actuators B Chem* 146: 427–432. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.028>
- Zhao Y, Lu W, Wang H (2015) Volatile trace compounds released from municipal solid waste at the transfer stage: evaluation of environmental impacts and odour pollution. *J Hazard Mater* 300: 695–701. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.081>
- Zhu Y, Zheng G, Gao D, Chen T, Wu F, Niu M, Zou K (2016) Odor composition analysis and odor indicator selection during sewage sludge composting. *J Air Waste Manag Assoc* 66:930–940. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1188865>

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## 2 Conclusion du chapitre

Ce travail a permis de positionner l'odeur inconnue de 44 molécules dans l'espace odorant du Langage des Nez®. La Figure 9 présente le résultat de cette étude.

Ainsi, les référents les plus fréquemment cités pour décrire leurs odeurs sont le *Styrène*, la *Cyclopentanone*, l'*Isobutylamine*, les « terpéniques » ( *$\alpha$ -Pinène*, *Géosmine* et *Limonène*) et les composés soufrés (*DMDS*, *DADS*, *H<sub>2</sub>S*, et *Ethylmercaptan*). Ces notes seront donc notre cible dans les chapitres à venir et feront l'objet d'une attention particulière.

Le résultat de ce travail pourra être utile aux autorités compétentes telles que la DREAL, le service des pompiers ou Atmo Normandie. Il pourra permettre des suppositions sur la nature probable des composés chimiques libérés suite à un incident industriel en réduisant la liste des produits ayant une nature odorante similaire. Ainsi notre travail a été utilisée pour essayer d'identifier les odorants responsables des nuisances olfactives suite à l'accident Lubrizol à Rouen, en septembre 2019.

De plus, nous avons proposé une démarche pour le traitement des données obtenues en deux phases en fonction de deux paramètres : la fréquence de citation et la contribution relative totale. Ce travail pourra ainsi aider les utilisateurs de la méthode du Langage des Nez®. Outre l'article présenté ici, ce travail a fait l'objet du numéro 66 de la *Gazette des Nez*, publiée par Atmo Normandie auprès du grand public et des industriels locaux. Cet article de vulgarisation est disponible en annexe 2 ou sur le site d'Atmo Normandie.

<http://www.atmonormandie.fr/Publications/Publications-telechargeables/La-Gazette-des-Nez>)

Il faut cependant rappeler que notre étude reste partielle puisque nous n'avons pas pu étudier l'ensemble des 85 produits de la liste initiale. En considérant les 13 produits déjà connus, cela représente néanmoins environ une connaissance de la nature odorante de 70% des produits potentiellement émis en cas d'incident sur la région. Et puisqu'ils représentent les différentes familles chimiques de la liste initiale des produits « incidentels », on peut supposer que nos résultats sont représentatifs de l'ensemble des molécules.

Il faut cependant rester prudent car comme nous l'avons vu précédemment dans l'article, il existe des exceptions pour certaines molécules quant à la relation structure chimique – activité odorante. Nous avons rencontré des molécules parmi les 44 étudiées dont la nature odorante



n'était pas celle attendue au vu de leur structure chimique. Néanmoins, notre travail n'avait pas pour but d'étudier ce lien entre chimie et odeur ; lien qui reste la base, nous le rappelons ici, de la construction du LdN.

D'autre part, grâce à ce travail, le LdN, associé à un traitement adéquat des données, a montré être un lexique et une méthode adaptés et répétables pour caractériser précisément la nature odorante de composés avec un large panel hétérogène. Cependant, ce travail ne constitue qu'une base pour la compréhension des émissions odorantes incidentelles. Il y a en effet une différence fondamentale entre la perception des molécules odorantes à l'émission et au site (Burlingame, 2009). Dans notre article, nous avons confronté, de façon très simplifiée, le pourcentage de citation des référents retenus pour les 44 molécules (Article Chapitre II Figure 5.a) avec des relevés effectués par des riverains (Article Chapitre II Fig 5.b). Il s'agit donc d'une comparaison entre la perception à la source (à supposer que tous les incidents aient lieu en même temps sur toutes les usines dans les proportions adéquates) avec le profil moyen des référents perçus dans les lieux de résidence des riverains. En réalité, une fois libérés dans l'atmosphère, les odorants vont subir des phénomènes de dilution, des interactions avec d'autres odorants du panache, des réactions avec les constituants ou les radicaux libres présents dans l'air, tout ceci sous l'influence de la température, de l'humidité et des rayonnements. De plus, beaucoup d'autres facteurs jouent un rôle sur les odeurs potentiellement senties comme la probabilité qu'un odorant soit libéré, les produits stockés ou fabriqués dans l'entreprise ou l'incident a eu lieu, et les conditions de stockage.

Répondre à la question « Les riverains vont-ils sentir un incident survenu sur un site industriel ? » est donc complexe et nécessiterait une étude à part entière, par un bureau d'étude, sur un site ciblé en disposant des données à l'émission et des conditions météorologiques.

D'un point de vue plus fondamental, nous avons ciblé deux facteurs pour la suite de ce travail : (i) l'étude de l'extinction quantitative des odorants dû à la dilution dans l'atmosphère, c'est-à-dire comment évolue l'intensité odorante perçue lorsque la concentration diminue et (ii) l'effet du mélange des odorants dans l'air sur la nature odorante. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'extinction quantitative des notes odorantes. Le choix des notes est basé sur la fréquence de citation des référents lors de l'analyse faite dans ce chapitre.

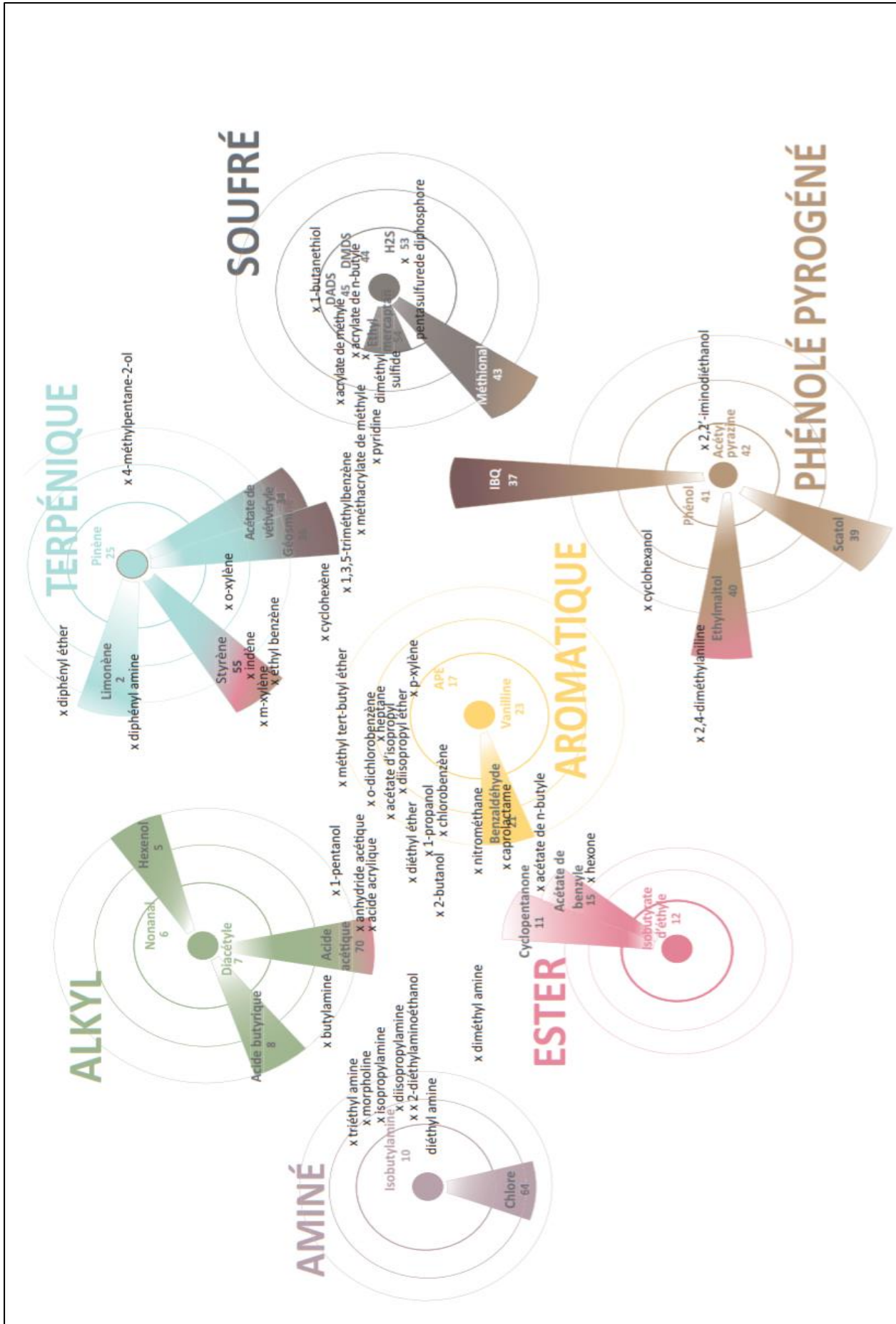


Figure 9 : représentation sur le socle du LdN des odorants étudiés d'après les barycentres des représentations des panélistes

## Références

- Aatamila, M., Verkasalo, P.K., Korhonen, M.J., Suominen, A.L., Hirvonen, M.-R., Viluksela, M.K., Nevalainen, A., 2011. Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres. *Environmental Research* 111, 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.11.008>
- Amoore, J.E., Hautala, E., 1983. Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *Journal of Applied Toxicology* 3, 272–290. <https://doi.org/10.1002/jat.2550030603>
- Atmo Normandie, 2015. Gazette N°57-Résultats les nouveaux cyrano, 3ème campagne de veille. La gazette des Nez.
- Blanes-Vidal, V., Suh, H., Nadimi, E.S., Løfstrøm, P., Ellermann, T., Andersen, H.V., Schwartz, J., 2012. Residential exposure to outdoor air pollution from livestock operations and perceived annoyance among citizens. *Environment International* 40, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.11.010>
- Boers, D., Geelen, L., Erbrink, H., Smit, L.A.M., Heederik, D., Hooiveld, M., Yzermans, C.J., Huijbregts, M., Wouters, I.M., 2016. The relation between modeled odor exposure from livestock farming and odor annoyance among neighboring residents. *Int Arch Occup Environ Health* 89, 521–530. <https://doi.org/10.1007/s00420-015-1092-4>
- Brancher, M., Griffiths, K.D., Franco, D., de Melo Lisboa, H., 2017. A review of odour impact criteria in selected countries around the world. *Chemosphere* 168, 1531–1570. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.160>
- Burlingame, G.A., 2009. A practical framework using odor survey data to prioritize nuisance odors. *Water Science & Technology* 59, 595. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.872>
- Burlingame, G.A., Suffet, I.H., Khiari, D., Bruchet, A.L., 2004. Development of an odor wheel classification scheme for wastewater. *Water Science and Technology* 49, 201–209. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0571>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., 2009. Predicting odour emissions from wastewater treatment plants by means of odour emission factors. *Water Research* 43, 1977–1985. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.022>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Il Grande, M., 2008. A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmospheric Environment* 42, 7050–7058. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.009>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Rossi, A., Austeri, C., 2011. Olfactometric approach for the evaluation of citizens' exposure to industrial emissions in the city of Terni, Italy. *Science of The Total Environment* 409, 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.054>
- Capo, S., Leger, C., 2017. The first French companies' noses network. The noses of the Estuary – Companies from Le Havre. Presented at the Atmo'sFair, Lyon, France.
- Deshmukh, S., Bandyopadhyay, R., Bhattacharyya, N., Pandey, R.A., Jana, A., 2015. Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and

monitoring – An overview. *Talanta* 144, 329–340. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.050>

EN13725, 2003. Air quality—Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. CEN (European Committee for Standardization), French Standards, AFNOR.

Falcy, M., Malard, S., 2005. Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité.pdf. INRS-Hygiène et sécurité du travail-Cahiers de notes documentaires 1er trimestre, 7–21.

Fang, J.-J., Yang, N., Cen, D.-Y., Shao, L.-M., He, P.-J., 2012. Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification. *Waste Management* 32, 1401–1410. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.02.013>

Ferreira, V., 2012a. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 2: qualitative aspects. A review.: Qualitative odour properties of odour mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 201–215. <https://doi.org/10.1002/ffj.2091>

Ferreira, V., 2012b. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review.: Intensity and detectability of odor mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 124–140. <https://doi.org/10.1002/ffj.2090>

Fisher, R.M., Barczak, R.J., Suffet, I.H., “Mel,” Hayes, J.E., Stuetz, R.M., 2018. Framework for the use of odour wheels to manage odours throughout wastewater biosolids processing. *Science of The Total Environment* 634, 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.352>

Griffiths, K.D., 2014. Disentangling the frequency and intensity dimensions of nuisance odour, and implications for jurisdictional odour impact criteria. *Atmospheric Environment* 90, 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.022>

Hayes, J.E., Fisher, R.M., Stevenson, R.J., Mannebeck, C., Stuetz, R.M., 2017. Unrepresented community odour impact: Improving engagement strategies. *Science of The Total Environment* 609, 1650–1658. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.013>

Hayes, J.E., Stevenson, R.J., Stuetz, R.M., 2014. The impact of malodour on communities: A review of assessment techniques. *Science of The Total Environment* 500–501, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.003>

Huang, D., Guo, H., 2018. Relationships between odor properties and determination of odor concentration limits in odor impact criteria for poultry and dairy barns. *Science of The Total Environment* 630, 1484–1491. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.318>

Invernizzi, M., Capelli, L., Sironi, S., 2017. Proposal of Odor Nuisance Index as Urban Planning Tool. *Chemse* 42, 105–110. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjw103>

ISO 8586, 2012. Sensory analysis — General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland.

Jaeger, S.R., McRae, J.F., Bava, C.M., Beresford, M.K., Hunter, D., Jia, Y., Chheang, S.L., Jin, D., Peng, M., Gamble, J.C., Atkinson, K.R., Axten, L.G., Paisley, A.G., Tooman, L., Pineau, B., Rouse, S.A., Newcomb, R.D., 2013. A Mendelian Trait for Olfactory Sensitivity Affects

Odor Experience and Food Selection. *Current Biology* 23, 1601–1605. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.07.030>

Jaubert, J., 2010. La gêne olfactive : composantes – moyens d’appréciation. *Pollution Atmosphérique*. <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.91>

Jaubert, J.N., 1990. Des éléments de la construction de notre référentiel olfactif. *Parfums, cosmétiques, arômes* 87–94.

Jaubert, J.-N., Tapiero, C., Dore, J.-C., 1995. The field of odors: toward a universal language for odor relationships. *Perfumer & flavorist* 20, 1–16.

Langage des Nez - Méthode - Atmo Normandie [WWW Document], 2020. . [www.atmonormandie.fr](http://www.atmonormandie.fr). URL <http://www.atmonormandie.fr/Langage-des-Nez/Methode> (accessed 3.25.20).

Lebrero, R., Bouchy, L., Stuetz, R., Muñoz, R., 2011. Odor Assessment and Management in Wastewater Treatment Plants: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41, 915–950. <https://doi.org/10.1080/10643380903300000>

Lee, H.-D., Jeon, S.-B., Choi, W.-J., Lee, S.-S., Lee, M.-H., Oh, K.-J., 2013. A novel assessment of odor sources using instrumental analysis combined with resident monitoring records for an industrial area in Korea. *Atmospheric Environment* 74, 277–290. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.001>

Leger, C., 2017. Le Langage des Nez®: a framework for odor monitoring. The experience of Air Normand, approved air quality monitoring association. *Pollution atmosphérique*. <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.5231>

Leger, C., 2016. Odour pollution tracking : the interest to use a framework and to set up olfactory signatures. The experience of Air Normand, air quality monitoring in UpperNormandy. Presented at the Atmos’Fair, Paris, France.

Muñoz, R., Sivret, E.C., Parcsi, G., Lebrero, R., Wang, X., Suffet, I.H. (Mel), Stuetz, R.M., 2010. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Research* 44, 5129–5149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.013>

Nagata, Y., 2003. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. *Odor measurement review* 118, 118–127.

Nicell, J.A., 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment* 43, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.033>

NIOSH, 2010. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Department of Health & Human Services, Centers for Disease Control & Prevention. National Institute for Occupational Safety & Health. DHHS (NIOSH).

Palmiotto, M., Fattore, E., Paiano, V., Celeste, G., Colombo, A., Davoli, E., 2014. Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: Toxicological risk and odor nuisance effects. *Environment International* 68, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.004>

Pourtier, L., 2013. Evaluation des nuisances olfactives et désodorisation, in: *Odorat et Goût: De La Neurobiologie Des Sens Chimiques Aux Applications*. pp. 451–457.

Quééré, S., Perrin, M.L., Huchet, N., Delmas, V., Ledenic, P., 1994. Odour Annoyance in Industrial Zones of the River Seine Estuary, in: *Studies in Environmental Science*. Elsevier, pp. 127–136. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)72049-1](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)72049-1)

Ruth, J.H., 1986. Odor Thresholds and Irritation Levels of Several Chemical Substances: A Review. *American Industrial Hygiene Association Journal* 47, A-142-A-151. <https://doi.org/10.1080/15298668691389595>

Schiffman, S.S., Williams, C.M., 2005. Science of Odor as a Potential Health Issue. *J. Environ. Qual.* 34, 10.

Schweitzer, L., 1999. Exposure assessment of taste and odor standards used in the method of Flavor Profile Analysis. *Water Science and Technology* 40, 209–215.

Sivret, E.C., Parcsi, G., Stuetz, R.M., 2010. Sampling and Analysis Methodology Concerns for Volatile Organo-Sulfur Compounds (VOSCs). Air and Waste Management Association's 103rd Annual Conference & Exhibition.

Szulczyński, B., Wasilewski, T., Wojnowski, W., Majchrzak, T., Dymerski, T., Namieśnik, J., Gębicki, J., 2017. Different Ways to Apply a Measurement Instrument of E-Nose Type to Evaluate Ambient Air Quality with Respect to Odour Nuisance in a Vicinity of Municipal Processing Plants. *Sensors* 17, 2671. <https://doi.org/10.3390/s17112671>

Toxnet, 2018a. Hazardous Substance Data Bank [WWW Document]. NIH. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/5847> (accessed 3.7.19).

Toxnet, 2018b. Hazardous Substance Data Bank [WWW Document]. NIH. URL <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+109-79-5> (accessed 3.7.19).

Trabue, S., Kerr, B., Bearson, B., Ziemer, C., 2011. Swine Odor Analyzed by Odor Panels and Chemical Techniques. *Journal of Environment Quality* 40, 1510. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0522>

Verrielle, M., Plaisance, H., Vandenbilcke, V., Locoge, N., Jaubert, J.N., Meunier, G., 2012. Odor evaluation and discrimination of car cabin and its components: application of the “field of odors” approach in a sensory descriptive analysis: odor evaluation of car cabin. *Journal of Sensory Studies* 27, 102–110. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2012.00371.x>

Wheeler, E.F., Adviento-Borbe, M.A.A., Brandt, R.C., Topper, P.A., Topper, D.A., Hristov, A.N., Ishler, V.A., 2011. Evaluation of Odor Emissions from Amended Dairy Manure: Preliminary Screening. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal* 13.

Yan, L., Liu, J., Fang, D., 2015. Use of a Modified Vector Model for Odor Intensity Prediction of Odorant Mixtures. *Sensors* 15, 5697–5709. <https://doi.org/10.3390/s150305697>

Yan, L., Liu, J., Shen, J., Wu, C., Gao, K., 2017. The Regular Interaction Pattern among Odorants of the Same Type and Its Application in Odor Intensity Assessment. *Sensors* 17, 1624. <http://dx.doi.org/10.3390/s17071624>

Zarra, T., Naddeo, V., Belgiorno, V., Reiser, M., Kranert, M., 2008. Odour monitoring of small wastewater treatment plant located in sensitive environment. *Water Science & Technology* 58, 89. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.330>

Zhang, S., Cai, L., Koziel, J.A., Hoff, S.J., Schmidt, D.R., Clanton, C.J., Jacobson, L.D., Parker, D.B., Heber, A.J., 2010. Field air sampling and simultaneous chemical and sensory analysis of livestock odorants with sorbent tubes and GC–MS/olfactometry. *Sensors and Actuators B: Chemical* 146, 427–432. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.028>

Zhao, Y., Lu, W., Wang, H., 2015. Volatile trace compounds released from municipal solid waste at the transfer stage: Evaluation of environmental impacts and odour pollution. *Journal of Hazardous Materials* 300, 695–701. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.081>

Zhu, Y., Zheng, G., Gao, D., Chen, T., Wu, F., Niu, M., Zou, K., 2016. Odor composition analysis and odor indicator selection during sewage sludge composting. *Journal of the Air & Waste Management Association* 66, 930–940. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.118886>

## **CHAPITRE III**

Caractérisation expérimentale de  
l'extinction des notes odorantes  
caractéristiques des émissions  
incidentelles – cadre d'étude : la zone  
urbano-portuaire du Havre





## 1 Introduction

Le chapitre I de ce manuscrit a présenté la synthèse commandée par Atmo Normandie des relevés olfactifs quotidiens au cours de la période 2012-2013 (Figure 4, Chapitre I), en secteur urbain ainsi que les profils olfactifs des principaux sites émetteurs de la zone industrialo-portuaire du Havre (dernière mise à jour en 2012 – Figure 5, Chapitre I). Une des observations, marquante de cette campagne de veille, est la quasi absence de relevés faisant figurer la note *Cyclopentanone* en secteur urbain (secteurs ville, nord et sud) alors qu'elle apparait comme la note la plus fréquemment observée sur les profils olfactifs des sites émetteurs (La note *Cyclopentanone* représente 20% des  $P_{e_n}$ ). La non-concordance des profils à l'émission et en site récepteur reste jusqu'alors inexpliquée. En revanche, 3 hypothèses peuvent être envisagées :

- (i) La transformation des odorants caractérisés par la note *Cyclopentanone* selon des processus photochimiques ou par réaction avec les principaux oxydants de l'atmosphère (radicaux libres, ozone,  $\text{NO}_x$ ) : les produits de réaction pouvant être caractérisés par d'autres notes odorantes ou être inodores (Song et al., 2007) ;
- (ii) L'extinction quantitative de la note *Cyclopentanone* par dilution des odorants dans l'atmosphère ; on entend par le terme d'extinction quantitative le fait que l'intensité perçue d'une note odorante décroît avec la dilution dans l'atmosphère des composés qui lui sont à l'origine ;
- (iii) L'interaction qualitative entre les odorants caractérisés par la note *Cyclopentanone* et d'autres odorants émis par d'autres sources concomitantes : phénomène de masquage ou de synergie.

Tant pour la gestion des nuisances odorantes quotidiennes, que pour l'anticipation des nuisances incidentelles, il est capital de résoudre cette question. Les connaissances actuelles permettent de disposer :

- des caractéristiques portées par les odorants émis : en termes de nature et de seuil de perception (Chapitre 2) ;
- de prédire à partir des facteurs d'émission, et en fonction de différents scénarios, la dispersion des odorants dans le milieu récepteur et d'estimer à quelles concentrations seront exposés les populations.

Néanmoins ces données sont insuffisantes pour anticiper les perceptions olfactives dans le milieu récepteur soumis quotidiennement à plusieurs sources (qui se mélangent) et parfois à des émissions incidentelles.

**Des éléments de connaissances concernant (i) les coefficients d'extinction olfactive de chaque substance émise quotidiennement et incidentellement et (ii) les interactions sensorielles (synergies, masquages) entre ces substances sont manquantes.**

Ce chapitre de thèse apporte des éléments de connaissance sur les coefficients d'extinction olfactive pour une sélection de composés. La question des effets de synergie et masquage est traitée par ailleurs dans le chapitre 4.

**Le coefficient d'extinction olfactive est un paramètre basé sur les coefficients issus de la loi de Stevens (Equation 1) qui trace l'intensité d'une perception olfactive en fonction de la concentration chimique de composés odorants susceptibles d'atteindre les récepteurs sensoriels.**

*Equation 1 :  $IO = KC^n$ , où  $K$  et  $n$  (coefficient de Stevens) sont des coefficients calculés relatifs aux odorants, et  $C$  est la concentration chimique.*

Ainsi, plus le coefficient d'extinction olfactive est important plus l'intensité olfactive décroît rapidement avec la concentration.

Notre cas d'étude est tel que le nombre de composés à considérer pour ce travail s'élève à 57 (nombre d'odorants potentiellement émis sur la zone industrielle du Havre dont 13 d'entre eux sont des référents du Langage des Nez®). Vu la lourdeur du travail à effectuer pour déterminer l'ensemble de leurs coefficients d'extinction, une démarche en 2 étapes a été élaborée :

1/ Les odorants ont été considérés en mélange, après avoir sélectionné ceux caractérisés par les notes les plus fréquemment émises et été regroupés selon leur proximité olfactive. Ainsi, il s'agit alors de déterminer un coefficient d'extinction non pas de substances individuelles mais d'un mélange d'odorants olfactivement proches. 5 mélanges typiques ont été étudiés : Partie 1 de ce chapitre.

2/ Quelques odorants ont été considérés individuellement. Ainsi les coefficients d'extinction de 10 odorants cibles ont été déterminés ; un travail complémentaire de prédiction du coefficient d'extinction dans le mélange à partir des coefficients d'extinction individuel a été mené: Partie 2 de ce chapitre.

### Chapitre III : Caractérisation expérimentale de l'extinction des notes odorantes caractéristiques des émissions incidentelles – cadre d'étude : la zone urbano-portuaire du Havre

La mise en regard des coefficients d'extinction de composés individuels avec des données concernant leur stabilité dans l'atmosphère (temps de demi-vie) permet de conclure ce chapitre.

## 2 Partie I: Détermination du coefficient d'extinction de 5 mélanges de composés de nature odorante

### 2.1 Choix et composition des mélanges à étudier

#### 2.1.1 Sélection des mélanges

La détermination des coefficients d'extinction de **mélanges** de composés caractérisés par un même référent du Langage des Nez® est basée sur l'idée que la perception d'une note dans l'environnement peut être la résultante de plusieurs odorants de nature odorante proche. La sélection des mélanges à étudier a été guidée par la distribution de notes incidentelles, tel que présentée par la figure 4a (Hawko et al., 2021). Elle établit quels sont parmi les référents du Langage des Nez® ceux qui caractérisent majoritairement les natures odorantes des 44 substances potentiellement émises lors d'incidents.

Ainsi les référents *Styrène*, *Cyclopentanone* et *Isobutylamine* ont été sélectionnés, ils caractérisent respectivement 20, 16 et 10% des 44 odorants listés au Chapitre II. Il a été choisi d'étudier 3 premiers mélanges (nommé respectivement Mélange 1, Mélange 2, Mélange 3) constitués de (i) l'ensemble des substances caractérisées respectivement par les référents précités et (ii) du référent lui-même (s'il fait partie de la liste des substances étudiés dans le chapitre II). Toutefois, les odorants avec un seuil de perception  $\geq 15 \text{ mg/m}^3$  (Tableau 2, chapitre II) n'ont pas été considérés.

Par ailleurs, les référents *DADS*, *Pinène*, *Isobutyrate d'éthyle* et *Acétate de benzyle* caractérisent un peu plus de 5% des 44 odorants listés au Chapitre II. Or pour les référents, *Isobutyrate d'éthyle* et *Acétate de benzyle*, ils contribuent sur l'analyse olfactive à des poids inférieurs ou égal à 4/9. Ils apparaissent comme des facettes secondaires. Il a donc été décidé d'étudier seulement 2 autres mélanges (nommé respectivement Mélange 4 et Mélange 5) constitués de (i) l'ensemble des substances caractérisées respectivement par les référents *DADS* et *Pinène*, (ii) des référents eux-mêmes, et (iii) des autres référents rattachés à ces même pôles et faisant partis de la liste des 57 composés potentiellement émis lors d'incidents. De même, les odorants avec un seuil de perception  $\geq 15 \text{ mg/m}^3$  (Tableau 2, chapitre II) n'ont pas été considérés.

Le Tableau 1 présente les 5 mélanges étudiés et rappelle les caractéristiques en termes de nature odorante de chacun des composés individuels qui les composent. Les mélanges ont été préparés,

sous forme liquide dans de la triacétine (numéro de cas : 102-76-1 ; pureté 98 %), un solvant inodore. Les odorants sont fournis commercialement avec la plus grande pureté disponible.

### 2.1.2 Composition des mélanges

Une fois regroupés, les odorants sélectionnés ont été mélangés avec des proportions telles que :

(i) les odorants sont mélangés tout d'abord à des concentrations donnant une intensité individuelle ( $IO_i$ ) équivalente à 4. Ces concentrations sont les mêmes que celles utilisées lors de la caractérisation olfactive de ces odorants (Hawko et al., 2021).

(ii) L'intensité globale du mélange visée est 7, le maximum possible sur l'échelle d'intensité utilisée (expliquée dans la partie 2.2.1). Une fois que les odorants sont mélangés dans les mêmes proportions, l'intensité globale du mélange est vérifiée être équivalente à 7 avec un panel externe de trois experts en LdN<sup>®</sup>.

-Pour le mélange 5, le fait de mélanger ses 3 constituants à  $IO_i=4$  n'a pas donné un mélange avec une intensité globale =7 comme les autres mélanges. Un ajustement des concentrations a donc été réalisé de façon à ce que les  $IO_i$  restent équivalentes ( $IO_i=5$ ). Cet ajustement a permis d'obtenir un mélange avec une IO globale =7.

Par ailleurs, chaque mélange a ensuite été dilué 10, 100, 1 000 et 10 000 fois dans la triacétine, pour mimer des dilutions à l'état gazeux dans l'atmosphère.

Tableau 4 : Composition des mélanges étudiés : concentration massique de chaque composé individuel dans la triacétine (C en % massique), caractérisation de la nature odorante de chaque composé individuel

Odorants	C	Nature odorante	Odorants	C	Nature odorante	Odorants	C	Nature odorante
<b>Mélange 1 : Styrene</b>								
Chlorobenzène	1	Styrène (5)	Cyclopentanone (2)	1	Isobutylamine (9)	1-Butanthiol	0,0002	DADS (9)
Cyclohexène	0,5	Styrène (3)	Benzaldéhyde (2)	0,5	Hexénol (3)	Acrylate de méthyle	0,025	DADS (7)
Ethylbenzène	1	Styrène (9)	DADS (3)	0,5	Isobutylamine (9)	Méthacrylate de méthyle	0,25	DADS (5)
Indène	0,25	Styrène (9)	Diisopropylamine	0,5	Isobutylamine (9)	Acrylate de n-butyle	0,5	DADS (6)
m-Xylène	1	Styrène (9)	Diméthylamine	0,5	Acétyle pyrazine (2)	Pentasulfure de phosphore	0,005	H <sub>2</sub> S (9)
o-Xylène	1	Styrène (5)	Isopropylamine	1	Isobutylamine (9)	Sulfure de diméthyle	0,01	DMDS (5)
p-Xylène	1	Styrène (4)	Morpholine	1	Isobutylamine (9)	DMDS	0,05	
o-Dichlorobenzène	1	Styrène (4)	Triéthylamine	0,25	Isobutylamine (9)	Éthylmercaptan	0,001	
Ether diisopropylique	1	Styrène (4)						
Styrène	0,1							
<b>Mélange 2 : Cyclopentanone</b>								
2-Butanol	5	Cyclopentanone (9)	1,3,5-Triméthylbenzène	2	α-Pinène (3)	Styrène (1)		
Ether diéthylique	1	Cyclopentanone (5)	Acétate de benzyle (1)	1	α-Pinène (7)	Acétate de vétyvyle (2)		
Hexone	1	Isobutyrate d'éthyle (5)	Cyclopentanone (4)	2	Limonène (3)	α-Pinène (3)		Nonanal (3)
Ether méthyl tertiaire	1	Cyclopentanone (3)	Acétate de benzyle (3)					
<b>Mélange 3 : Isobutylamine</b>								
<b>Mélange 4 : DADS</b>								
<b>Mélange 5 : α-Pinène</b>								

## 2.2 Etablissement des courbes d’extinction

Afin d’établir les coefficients d’extinction des mélanges constitués, une courbe dite d’extinction a été construite pour chaque mélange après évaluation de l’intensité de chaque niveau de dilution par un panel formé à cet effet et selon une échelle de références internes (ERIOi : échelle de références d’intensité d’odeur interne).

### 2.2.1 Protocole d’évaluation de l’intensité

L’ERIOi est une adaptation de l’échelle présentée en Chapitre I (odor intensity reference scale) qui utilise classiquement le n-butanol à différentes concentrations comme référence (Curren et al., 2014; Deshmukh et al., 2015). L’ERIOi utilise une référence quantitative de nature odorante similaire au mélange à évaluer : ainsi 5 échelles ERIOi distinctes ont été construites à partir respectivement de solutions de styrène, cyclopentanone, isobutylamine,  $\alpha$ -Pinène et DADS à différentes concentrations. 8 niveaux d’intensité ont été établis pour chacune des échelles et sont présentés dans le Tableau 2. Pour les niveaux 2, 4 et 6 des référents ont été préparés, alors qu’il n’existe pas de références physiques pour les niveaux 1, 3, 5, et 7. Les niveaux d’intensité 0 correspondent à des perceptions nulles (et correspondent physiquement à un échantillon de triacétine pure).

Tableau 5 : Concentrations massiques des solutions de référents quantitatifs pour les échelles ERIOi des mélanges étudiés

Niveau intensité (IO <sub>R</sub> )	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5
	Styrène (% massique)	Cyclopentanone (% massique)	Isobutylamine (% massique)	DADS (% massique)	$\alpha$ -Pinène (% massique)
0	0	0	0	0	0
1					
2	0,02	0,5	0,05	0,001	0,5
3					
4	0,1	2	0,25	0,01	2,5
5					
6	0,25	5	1	0,05	10
7					

L’évaluation de l’intensité est réalisée en comparant l’IO perçue de chaque échantillon à évaluer (mélanges à différents niveaux de dilutions) (IO<sub>m</sub>) à l’IO de la référence (IO<sub>R</sub>). Les échantillons sont présentés, de manière anonyme, sur des mouillettes en papier trempées à 1 cm précisément pour s’assurer que chaque panéliste évalue la même quantité. Chaque séance dure au maximum 1h et ne sont évalués au cours d’une séance que les différents niveaux de dilution qui se rattachent à un même type de mélange.



### 2.2.2 Caractéristiques du panel

Un jury composé de 18 panélistes, tous étudiants dans la section du Master Arôme, Parfums et Cosmétiques de l'Université du Havre, âgés entre 21 et 26 ans a été formé. Ils sont tous formés et expérimentés à la méthode du Langage des Nez®.

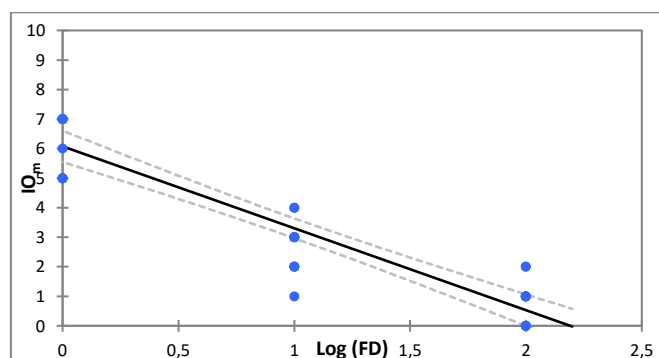
Avant chaque séance d'évaluation sur un mélange donné, un test d'aptitude a été réalisé pour s'assurer de la sensibilité de chacun des panélistes aux référents utilisés qui constituent les échelles quantitatives. Le test d'aptitude, dit test de classement a consisté à disposer dans l'ordre croissant d'intensité des solutions du référent quantitatif correspondant au mélange évalué lors de la séance. Le coefficient de corrélation de Spearman entre la séquence du paneliste et la séquence réelle a été calculé. Les résultats d'un panéliste montrant un coefficient  $< 0,8$  pour le test d'aptitude ont été supprimés.

### 2.2.3 Calcul du coefficient d'extinction

Les coefficients d'extinction (1 pour chaque mélange) sont déterminés par régression linéaire selon la loi de Stevens, exprimée selon l'Equation 2.

*Equation 2 :  $IO_m = K_i \log(FD) + c$ ; Où  $K_i$  est le coefficient d'extinction d'un mélange  $i$ ,  $FD$  le facteur de dilution et  $c$  une constante*

Ainsi sont tracées pour chaque mélange, les intensités ( $IO_m$ ) données par chaque panéliste sélectionné à l'issue du test d'aptitude pour chaque niveau de dilution en fonction du logarithme du facteur de dilution de la solution ( $\log(FD)$ ). Le coefficient d'extinction correspond au coefficient directeur de la droite de régression linéaire. Il s'exprime sans unité et prend une valeur systématiquement négative.



*Figure 10 : droite d'extinction quantitative du mélange 2 (droite noire) avec l'intervalle de confiance à 95<sup>ème</sup> percentile (en pointillé gris) et les réponses des panélistes (les points bleus)*

La Figure 10 établit la régression linéaire pour le mélange 2 (caractérisé par le référent *Cyclopentanone*).

L’évaluation de l’intensité des mélanges à haut taux de dilution est soumise à plus d’incertitude, au vu du rapprochement des seuils de perception. L’extinction de l’intensité a été considérée effective pour le premier niveau de dilution qui a atteint une intensité nulle. Ceci en accord avec la définition du seuil de perception étant la concentration pour laquelle 50% du panel n’a plus de perception (EN13725, 2003).

## 2.3 Résultats et Discussions

Le tableau 3 rassemble les 5 facteurs d’extinctions déterminés par régression linéaire ainsi que les valeurs de  $R^2$ ,  $R^2$  ajusté ( $R_a^2$ ) permettant de juger de la qualité de la régression linéaire. Les  $R^2$  et  $R_a^2$  pour tous les modèles de régression sont supérieurs à 0,8, ce qui implique un bon ajustement du modèle.

Les mélanges caractérisés par les notes *Cyclopentanone*, *Isobutylamine* et  $\alpha$ -*Pinène* montrent des facteurs d’extinctions similaires, respectivement de -2,77 ; -2,83 et -2,81. En revanche les mélanges 1 et 4 caractérisés par les notes *DADS* et *Styrène* montrent des coefficients d’extinction bien inférieurs, respectivement de -1,45 et -1,63.

Tableau 6 : Facteurs d’extinction observés pour les différents mélanges ;  $R^2$  et  $R^2$  ajusté, obtenus par régression linéaire

	Mélange 1 <i>Styrène</i>	Mélange 2 <i>Cyclopentanone</i>	Mélange 3 <i>Isobutylamine</i>	Mélange 4 <i>DADS</i>	Mélange 5 $\alpha$ - <i>Pinène</i>
Nombre des constituants	10	4	8	8	3
Coefficient d’extinction	-1,63 $\pm$ 0,19	-2,77 $\pm$ 0,51	-2,83 $\pm$ 0,43	-1,45 $\pm$ 0,23	-2,81 $\pm$ 0,52
$R^2$	0,891	0,859	0,843	0,849	0,867
$R_a^2$	0,889	0,854	0,839	0,848	0,865

Ces différences se traduisent de la façon suivante et peuvent être observées dans la Figure 11:

- Il est nécessaire d’appliquer une dilution d’un **facteur 100** à un mélange de **4 composés**, concentré à **8%** dans la triacétine, caractérisés par la note *Cyclopentanone* pour passer d’une intensité 7 à une intensité inférieure à 1. On considérera qu’il s’agit d’un mélange pour lequel l’extinction de l’intensité de la perception est **forte** ;

- De façon similaire, un mélange, concentré à **5%** et caractérisé par la note  $\alpha$ -*Pinène*, a besoin d’être diluée **100 fois** aussi pour que son IO baisse d’un niveau 7 jusqu’au niveau <1. Ce mélange est considéré comme un mélange dont l’extinction est également **forte** ;

- Pour le mélange caractérisé par la note *Isobutylamine*, et concentré à **5,25%**, après une dilution de **100 fois**, son intensité baisse de 7 à 1,3 (une valeur très proche du seuil) ; et après une dilution de **1000 fois** l'IO devient  $<1$ . D'après ces résultats, l'extinction de ce mélange est considérée alors comme **forte** ;

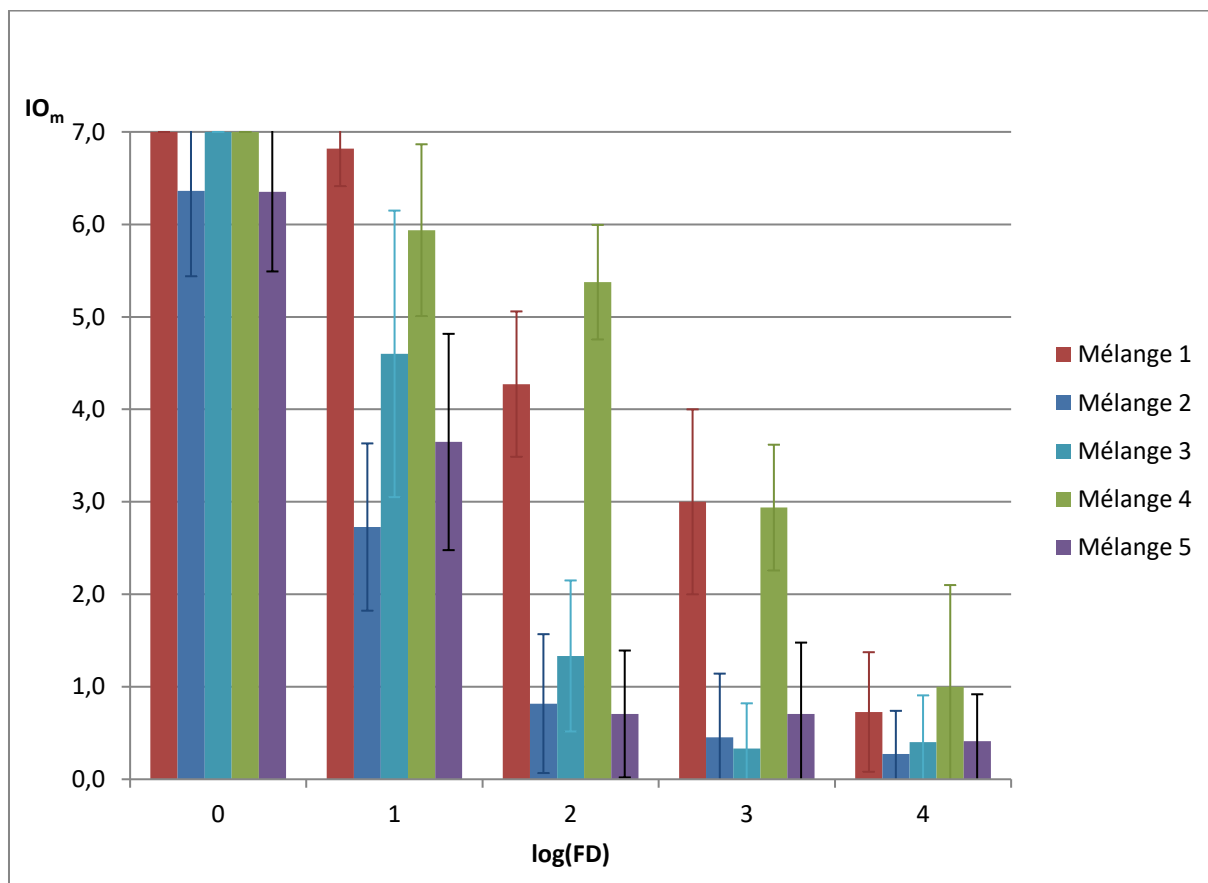


Figure 11: Evolution des IO des mélanges avec la dilution

- Pour le mélange 1 à **7,85%** en odorants, caractérisé par une note de *Styrène*, l'IO est éteinte après une dilution de **10000 fois** indiquant une extinction **faible** de ce mélange.

- Par contre, une dilution d'un facteur de **10000 fois** n'est pas suffisante pour avoir une extinction totale d'un mélange caractérisé par la note *DADS* et concentré à **0,84%**. Une telle dilution est capable de baisser l'IO de 7 à 1. Il s'agit d'une extinction **faible**. Ce facteur de 10000 est à comparer au facteur 100 avec le mélange caractérisé par la *Cyclopentanone* par exemple.

En observant le nombre des constituants des mélanges ayant une extinction forte, on constate qu'il s'agit de mélanges à 3, 4 et 8 constituants tandis que le mélange comportant 8 constituants, a une extinction faible. Cela indique que le nombre de composés du mélange ne semblerait pas

déterminant dans la valeur du facteur d'extinction. Cette observation est cohérente avec des travaux antérieurs. Ces travaux ont montrés que si on a un mélange binaire composé de A et B à isointensité ( $IO_A=IO_B$ ), l'ajout d'un troisième, quatrième ou un cinquième composé ayant une intensité individuelle similaire à  $IO_A$ , ne change pas significativement l'intensité globale du mélange (Ferreira, 2012; Laffort and Dravnieks, 1982; Moskowitz and Barbe, 1977). Cela est confirmé par le fait que le **mélange 2** à 4 constituants à une  $IO_m$  similaire au **mélange 1** à 10 constituants, sachant que les odorants dans les mélanges ont tous  $IO_i=4$ .

La différence des coefficients d'extinction des mélanges s'explique par la différence des coefficients de Stevens,  $n$ , (Équation 1) des odorants constituants ces mélanges. Par exemple, dans une étude visant à modéliser l'intensité de mélanges binaires pour une application aux nez électroniques, Szulczyński et Gębicki ont calculé le coefficient de Stevens pour plusieurs odorants, dont l'o-xylène (présent dans le mélange 1), le toluène (très similaire en termes de nature odorante et structure chimique du styrène du mélange 1), et la triéthylamine (mélange 3). Les résultats ont montré que les coefficients de Stevens du toluène, de l'o-xylène et la triéthylamine sont égaux à 0,382 ; 0,614 et 0,771 respectivement (Szulczyński and Gębicki, 2019). Plus le «  $n$  » est petit, plus la concentration chimique nécessaire pour augmenter l'IO est importante, plus le facteur de dilution sera grand et l'extinction faible. Ainsi, le toluène a une extinction plus faible que celle l'o-xylène et de la triéthylamine.

Malheureusement, aucun coefficient «  $n$  » standardisé n'a pu être trouvé dans la littérature pour les odorants étudiés. Par conséquent, nous ne pouvons pas comparer leurs coefficients de Stevens.

### *Que conclure?*

Sur les cinq notes odorantes étudiées, deux d'entre elles ont été caractérisées par une extinction faible par la dilution : les notes *Styrène* et *DADS* ; tandis que les notes *Cyclopentanone*, *Isobutylamine* et  *$\alpha$ -Pinène* ont révélé des coefficients d'extinction plus importants. Des investigations supplémentaires ont été menées pour mieux comprendre le comportement de ces notes « fortement éteintes », notamment en cherchant la relation entre les coefficients d'extinction individuels et les coefficients d'extinction en mélange. Ceci sera discuté dans la partie 2.

### 3 Partie II: Détermination du coefficient d'extinction quantitative de composés individuels

#### 3.1 Choix des molécules à étudier et protocole

Dans un second temps, nous avons étudié l'extinction quantitative des composés individuels, caractérisés par les notes  *$\alpha$ -Pinène*, *Isobutylamine* et *Cyclopentanone*, pour lesquelles nous avons observé en mélange des extinctions fortes. Ainsi le même protocole que celui adopté ci-avant a été adapté aux composés individuels. 10 composés ont été considérés (Tableau 4).

Tableau 7 : Odorants étudiés individuellement avec leur concentration pour obtenir un  $IO_i=7$

Note	Odorants	% massique
<b>Contenu dans le mélange 2</b> <i>Cyclopentanone</i>	2- Butanol	15
	Ether diéthylique	7
	Hexone	7
	Ether méthyl tert-butylique	7
<b>Contenu dans le mélange 3</b> <i>Isobutylamine</i>	Morpholine	7
	Diéthylethanolamine	7
	Diéthylamine	2
<b>Contenu dans le mélange 5</b> <i><math>\alpha</math>-Pinène</i>	1,3,5-Triméthylbenzène	5
	4-Méthylpentan-2-ol	7
	Ether diphénylique	7

Les coefficients d'extinctions ont été déterminés par régression linéaire à partir des évaluations de l'intensité olfactive des solutions d'odorants individuels ( $IO_i$ ) dilués d'un facteur 10, 100, 1000 ou 10000. Comme pour la section précédente, les courbes d'extinction ont été établies partant d'un niveau initial d'intensité de 7.

#### 3.2 Résultats et discussion

Les coefficients d'extinction des différents odorants individuels sont présentés dans le Tableau 8 et comparés avec la valeur du coefficient d'extinction obtenu en mélange (Tableau 3). Les odorants individuels ont montré des coefficients extinction variant de -3,19 à -2,15 avec des valeurs de  $R^2 > 0,88$ .

Pour le mélange caractérisé par la note *Cyclopentanone*, les coefficients d'extinction des composés individuels sont compris entre -3,09 et -2,19 tandis que pour le mélange observe un coefficient de -2,77. Ces résultats peuvent nous dire que l'extinction des odorants simples peut suivre la même vitesse d'extinction que leur mélange.

De même, pour le mélange caractérisé par la note *Isobutylamine*, les coefficients d'extinction des composés individuels sont compris entre -3,19 et -2,23 tandis que pour le mélange observe un coefficient de -2,83.

Pour le mélange caractérisé par la note  *$\alpha$ -pinène*, les coefficients d'extinction des composés individuels sont compris entre -2,84 et -2,15 tandis que pour le mélange observe un coefficient de -2,81.

Tableau 8 : Coefficients d'extinction des odorants individuels étudiés et  $R^2$ , avec les écart-type des panélistes, les moyennes de ces coefficients et les coefficients d'extinction des mélanges respectifs

Note	Odorant	Coefficient extinction	$R^2$
Contenu dans le mélange 2 <i>Cyclopentanone</i>	2- Butanol	-3,09 ± 0,48	0,946
	Ether diéthylique	-2,19 ± 0,37	0,972
	Hexone	-2,95 ± 0,31	0,988
	Ether méthyl tert-butylque	-2,59 ± 0,57	0,999
	<b>Moyenne</b>	-2,71	
	<b>Mélange</b>	-2,77 ± 0,51	
Contenu dans le mélange 3 <i>Isobutylamine</i>	Diéthylamine	-2,26 ± 0,44	0,966
	Diéthylethanolamine	-2,23 ± 0,36	0,990
	Morpholine	-3,19 ± 0,55	0,992
	<b>Moyenne</b>	-2,56	
	<b>Mélange</b>	-2,83 ± 0,43	
Contenu dans le mélange 5 <i><math>\alpha</math>-Pinène</i>	4-méthyl pentan-2-ol	-2,84 ± 0,55	0,934
	Ether diphénylique	-2,55 ± 0,34	0,981
	1,3,5-triméthylbenzene	-2,15 ± 0,45	0,887
	<b>Moyenne</b>	-2,51	
	<b>Mélange</b>	-2,81 ± 0,52	

Ainsi, on peut en conclure que les coefficients d'extinction individuels présentent des valeurs proches de la valeur du coefficient en mélange. De plus, pour chacune des notes étudiées, la moyenne des coefficients d'extinction individuels est dans l'intervalle de confiance du coefficient d'extinction du mélange, suggérant que ce dernier est une résultante des valeurs individuelles.

Cette hypothèse est à confirmer, notamment pour la note *Isobutylamine*, puisque nous n'avons pas pu étudier l'ensemble des coefficients d'extinction individuels des odorants du mélange 3 (3 odorants étudiés parmi les 8 du mélange).

Néanmoins, il est important d'insister sur l'indépendance de la **nature de l'odeur** et de la **vitesse d'extinction**. La vitesse d'extinction dépend principalement de la nature chimique de l'odorant. Ainsi, si un odorant a une odeur de type *Cyclopentanone*, cela ne signifie pas nécessairement qu'il a un coefficient d'extinction similaire à celui des autres odorants à note de *Cyclopentanone*

étudiés ici. Par exemple, le 2-butanol et l’ether diéthylique sont caractérisés par le même référent mais ils ont des coefficients d’extinction différents : 3,09 et 2,19 respectivement ; de même pour la morpholine et les autres composés aminés. Cela remet en question l’hypothèse que **tous** les odorants caractérisés par la note *Cyclopentanone* seront fortement éteints.

### *Que conclure?*

Dans cette partie, nous avons étudié les coefficients d’extinction individuels des odorants de 3 mélanges choisis car ils présentaient des forts coefficients d’extinction par dilution.

Après avoir comparé l’extinction des odorants individuels et celle du mélange, nous pouvons conclure que :

- Les odorants individuels ont également des coefficients d’extinction forts ;
- La force d’extinction individuelle des odorants étudiés est similaire à la vitesse d’extinction de leur mélange.

Il est important de rappeler que l’extinction d’un odorant est plutôt liée à sa nature chimique qu’à sa qualité odorante même si cette dernière est en partie dictée par la structure de la molécule.

## 4 Conclusion du chapitre

Les composés odorants émis à la source dans l’atmosphère vont subir un certain nombre d’événements qui vont conduire à une diminution de leur intensité olfactive jusqu’à une extinction qui correspond à une concentration dans l’air inférieure au seuil de détection. Ces phénomènes de dilution et de réactivité dans l’atmosphère sont complexes.

Tableau 9 : demi-vies atmosphériques des différents odorants pour la réaction avec les radicaux OH produits photochimiquement ( $5 \times 10^5$  radicaux/cm<sup>3</sup>) à 25°C

Note	Odorant	Demi-vies	Référence
<b>Contenu dans le mélange 2</b> <i>Cyclopentanone</i>	2- Butanol	1,7 jours	NLM NIH, 2021
	Ether diéthylique	1,2 jours	NLM NIH, 2021
	Hexone	1,3 jours	NLM NIH, 2021
	Ether méthyl tert-butyle	3-6 jours	ECHA, 2021
<b>Contenu dans le mélange 3</b> <i>Isobutylamine</i>	Morpholine	5 heures	ECHA, 2021
	Diéthylethanolamine	3,9 heures	NLM NIH, 2021
	Diéthylamine	2,8 heures	ECHA, 2021
<b>Contenu dans le mélange 5</b> <i><math>\alpha</math>-Pinène</i>	1,3,5-Triméthylbenzène	2,3 jours	NLM NIH, 2021
	4-Méthylpentan-2-ol	1,7 jours	ECHA, 2021
	Ether diphenylique	7 heures	ECHA, 2021

Concernant la réactivité dans l'atmosphère, le Tableau 9 montre que les constituants du mélange 3 de note *Isobutylamine* ne sont pas stables dans l'atmosphère (demi-vies comprises entre 2,8 et 5 heures par réaction de photolyse avec  $5 \times 10^5$  radicaux OH/cm<sup>3</sup> à 25°C). En revanche, les odorants *Cyclopentanone* sont plus stables dans l'atmosphère (demi-vie de plus d'1 jour). La même constatation est faite pour la note  $\alpha$ -*Pinène* sauf pour l'ether diphénylique.

Ainsi, cela confirme que la stabilité dans l'atmosphère ne suffit pas à expliquer l'extinction des notes olfactives sur les sites récepteurs mais que l'extinction est aussi liée à la dilution dans l'atmosphère.

Les odorants caractérisés par la note *Isobutylamine* ont montré une extinction forte par dilution mais aussi subissent des réactions chimiques avec des radicaux libres atmosphériques aboutissant à une diminution très rapide de leur concentration et ainsi leurs IO décroît rapidement. Les odorants caractérisés par la *Cyclopentanone* et l' $\alpha$ -*Pinène* s'éteignent quant à eux, principalement sous l'effet de la dilution dans l'air. Ceci montre l'importance d'étudier l'extinction des odeurs par dilution.

Les odorants caractérisés par une note *DADS* sont connus pour ne pas être très stables dans l'atmosphère. Le DMDS, par exemple, a une demi-vie de 1,6 heures pour la réaction avec les radicaux OH produits photochimiquement à 25°C (NLM NIH, 2021). Cependant, leur faible extinction et leur seuil de perception très bas (0,003 ppm v/v pour le sulfure de diméthyle par exemple) (Nagata, 2003) sont probablement les facteurs responsables de la perception des notes odorantes de type *DADS* dans les panaches émis par les zones industrielles.

Pour les odorants de note *Styrène*, les demi-vies sont très diversifiées : d'environ six heures pour l'indène, le cyclohexène et le styrène, à environ 1 jour pour les xylènes et 2,3 jours pour l'éthylbenzène (NLM NIH, 2021). Selon le composé libéré, l'odeur similaire au *Styrène* peut être perçue dans les villes industrielles (si elle n'est pas masquée par d'autres odeurs). D'après nos résultats, l'extinction de cette note sur les sites récepteurs sera plutôt liée à la réactivité dans l'atmosphère ou à certains effets de mélange avec d'autres odorants tels que les odorants soufrés par exemple.

Les odorants caractérisés par les notes *Cyclopentanone*,  $\alpha$ -*Pinène* et *Isobutylamine* ont montré être fortement éteints par dilution, individuellement ou en mélange. Cependant, l'indépendance de la force d'extinction et la nature odorante remet en question l'hypothèse que tous les odorants caractérisés par la même note ont une odeur fortement éteinte par dilution. De plus, ces données



ont été établi en solution dans la triacétine et non à l'état gazeux. Il serait donc nécessaire de poursuivre ces investigations pour consolider nos résultats.

A ce stade, il semble indispensable d'étudier également les interactions sensorielles qualitatives (masquages, synergies...) entre les notes odorantes perçues au quotidien et les notes potentiellement perçues en cas d'incident. Cette étape répond à la question : comment le mélange des odorants affecte la perception des notes odorantes ? Ces interactions permettent-elles d'expliquer l'absence de perception de la note *Cyclopentanone* aux sites récepteurs ?

Les interactions sensorielles **qualitatives** dans les mélanges odorants seront l'intérêt du dernier chapitre de ce manuscrit, le Chapitre IV qui traite de l'effet du mélange sur la NO globale perçue.

## Références

- Curren, J., Snyder, C.L. (Cher), Abraham, S., Suffet, I.H. (Mel), 2014. Comparison of two standard odor intensity evaluation methods for odor problems in air or water. *Water Science and Technology* 69, 142–146. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.567>
- Deshmukh, S., Bandyopadhyay, R., Bhattacharyya, N., Pandey, R.A., Jana, A., 2015. Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring – An overview. *Talanta* 144, 329–340. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.050>
- ECHA, 2021. European Chemicals Agency [WWW Document]. URL <https://echa.europa.eu> (accessed 8.4.21).
- EN13725, 2003. Air quality—Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. CEN (European Committee for Standardization), French Standards, AFNOR.
- Ferreira, V., 2012. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review.: Intensity and detectability of odor mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 124–140. <https://doi.org/10.1002/ffj.2090>
- Hawko, C., Verrielle, M., Hucher, N., Crunaire, S., Leger, C., Locoge, N., Savary, G., 2021. Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using the Langage des Nez® method: application to the industrial zone of Le Havre. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12899-6>
- Laffort, P., Dravnieks, A., 1982. Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures. *Chemical Senses* 7, 153–174. <https://doi.org/10.1093/chemse/7.2.153>
- Moskowitz, H.R., Barbe, C.D., 1977. Profiling of odor components and their mixtures. *Sensory processes*.
- NLM NIH, 2021. Hazardous Substances Data Bank (HSDB), National Library of Medicine, National Institutes of Health [WWW Document]. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed 8.3.21).
- Song, S.-K., Shon, Z.-H., Kim, K.-H., Cheon Kim, S., Kim, Y.-K., Kim, J.-K., 2007. Monitoring of atmospheric reduced sulfur compounds and their oxidation in two coastal landfill areas. *Atmospheric Environment* 41, 974–988. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.026>
- Szulczyński, B., Gębicki, J., 2019. Determination of Odor Intensity of Binary Gas Mixtures Using Perceptual Models and an Electronic Nose Combined with Fuzzy Logic. *Sensors* 19, 3473. <https://doi.org/10.3390/s19163473>



## **CHAPITRE IV**

Compréhension de l'effet de mélange sur  
l'odeur des odorants incidentels et  
quotidiens : développement  
d'un modèle prédictif



Comme expliqué à la fin du chapitre II, la base de données regroupant les caractéristiques odorantes des composés potentiellement émis lors d'un incident ne considère que des odorants à l'état pur. Cependant, une fois ces odorants libérés dans l'atmosphère, ils interagiraient, sensoriellement, probablement avec d'autres odorants, modifiant la nature odorante globale du panache. Cela soulève une nouvelle question : Comment interagissent les odorants, quotidiens et/ou potentiellement émis en cas d'incident, une fois mélangés ? Quel est l'effet de mélange sur les notes odorantes environnementales ?

La compréhension complète de l'effet de mélange implique de répondre aux questions suivantes : Comment les différents composés organiques volatils odorants interagissent sensoriellement ? Quelle en sera la traduction résultante en terme sensoriel ? Quelle sera l'odeur globale du panache perçue aux sites récepteurs ? La connaissance de l'intensité et de la nature odorante des émissions des sites émetteurs, des transformations chimiques que les odorants subissent lors de la traversée d'une zone industrielle jusqu'au milieu récepteur, de l'extinction quantitative et des interactions sensorielles avec d'autres odorants doivent permettre une meilleure prédiction de l'impact olfactif des sites émetteurs et la capacité à distinguer les différentes sources après que leurs panaches se mélangent.

Avant d'exposer les travaux expérimentaux menés pour résoudre ces questions, une revue de l'état de l'art de l'effet de mélange sur l'intensité odorante (IO) et la nature odorante (NO) a été menée.

## **1 Effet de mélange sur l'intensité odorante et la nature odorante**

Les interactions qui se produisent entre des odorants mélangés, devraient affecter l'intensité et la nature odorante globale d'un mélange d'odorants. Une compréhension de cet effet est nécessaire pour anticiper les odeurs perçues par la population environnante, résultantes du mélange des émissions odorantes des différents sources. Tout particulièrement, comme on voit dans la figure 16 du chapitre I, les sites sont, en général, juxtaposés dans les zones industrielles, et par conséquent une perception odorante a de fortes chances d'être le résultat d'un mélange de composés.

Dans la nature, et même en dehors des zones subissant le plus la pression anthropique, la présence d'un seul odorant dans l'air est presque impossible à envisager. Des centaines ou des milliers de composés, odorants ou non, peuvent être mélangés dans l'air. Le mélange affecte les caractéristiques des odeurs comme cela sera montré dans ce chapitre. Il affecte l'intensité

olfactive globale du mélange, la perception de ses constituants et même la qualité. Ainsi dans les zones polluées, la perception odorante et son intensité ne seront pas les mêmes que l'odeur des odorants seuls. Afin de mieux comprendre les odeurs dans les cas d'événement de pollution olfactive, nous devons appréhender la façon dont les odorants interagissent les uns avec les autres.

Les études de la littérature se sont en premier lieu centrées sur des mélanges binaires simples afin de commencer à comprendre comment une image sensorielle se forme dans notre cerveau, avant d'étudier des mélanges plus complexes. Ferreira en 2012 (Ferreira, 2012a, 2012b) a revisité toutes les recherches dévolues à cette question entre 1963 et 2011 et les a compilé dans deux revues. Ainsi, beaucoup du présent travail bibliographique s'appuie sur les revues de Ferreira.

## 1.1 Effet de mélange sur l'intensité odorante

L'intensité d'un mélange n'est pas simplement l'addition d'intensités individuelles. Elle peut être altérée en fonction de la nature chimique, de l'intensité individuelle des odorants et des interactions sensorielles qui prennent place.

Dans la littérature, cinq effets de mélange ont été décrits (Cain and Drexler, 1974 ; Ferreira, 2012a ; Frijters, 1987 ; Thomas-Danguin et al., 2014) :

- Hyper-addition ou synergie :  $IO_m > \sum IO_i$
- Addition complète :  $IO_m = \sum IO_i$
- Hypo-addition quand  $IO_m < \sum IO_i$ , pour laquelle :
  - Addition partielle :  $IO_m > IO_{i,max}$
  - Compromis :  $IO_{i,min} < IO_m < IO_{i,max}$
  - Compensation :  $IO_m < IO_{i,min}$

Où  $IO_m$  est l'intensité d'odeur du mélange  $IO_i$  est l'intensité d'odeur individuelle d'un odorant  $i$  dans le mélange.  $IO_{i,min}$  et  $IO_{i,max}$  sont respectivement les intensités d'odeur individuelle minimale et maximale des odorant composant le mélange.

Pour explorer ces effets, les chercheurs ont commencé par des mélanges binaires et graduellement ils ont commencé à ajouter des odorants.

### 1.1.1 Mélanges binaires

Pour bien étudier l'effet de mélange des deux odorants A et B, deux facteurs sont utilisés :  $\sigma$  et  $\tau$  qui sont définis selon les Équation 3 et Équation 4 respectivement, où  $\sigma$  est l'IO du mélange AB normalisé à la somme des IO<sub>i</sub> et  $\tau$  est l'IO<sub>i</sub> d'un composé sélectionné normalisé à la somme des IO<sub>i</sub>.

$$\text{Équation 3 : } \sigma = \frac{OI_{AB}}{IO_A + IO_B}$$

$$\text{Équation 4 : } \tau_A = \frac{IO_A}{IO_A + IO_B} \text{ avec } \sum \tau_i = 1$$

Alors les effets de mélange peuvent être définis comme :

- Hyper-addition ou synergie :  $\sigma > 1$
- Addition complète :  $\sigma = 1$
- Hypo-addition quand  $\sigma < 1$ , pour laquelle :
  - Addition partielle :  $\max(\tau_A, \tau_B) < \sigma < 1$
  - Compromis :  $\min(\tau_A, \tau_B) < \sigma < \max(\tau_A, \tau_B)$
  - Compensation :  $\sigma < \min(\tau_A, \tau_B)$

En traçant un diagramme de  $\sigma$  en fonction de  $\tau$  on obtient une zone de positionnement permettant de visualiser le comportement d'un mélange binaire et alors de dévoiler les effets de mélange (Figure 12).

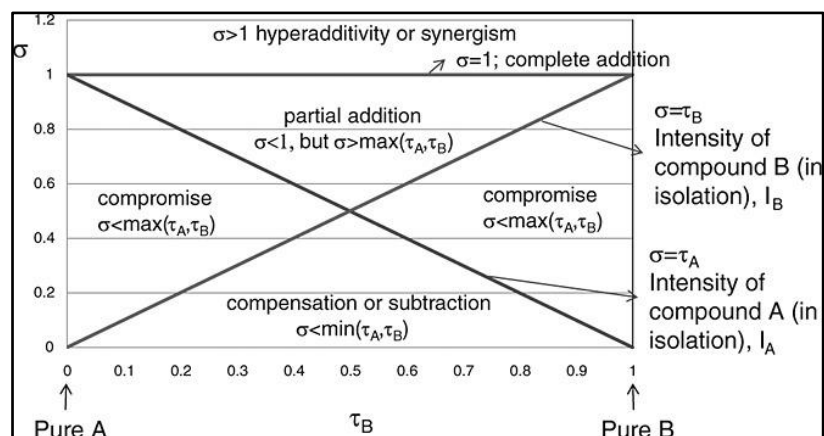


Figure 12: Diagramme  $\sigma/\tau$  montrant les cinq effets caractéristiques concernant l'intensité d'un mélange AB (Ferreira, 2012a)

Ferreira a revisité les résultats de l'analyse de l'IO de 520 mélanges binaires différents issus des différents travaux publiés de 1964 jusqu'à 2004 et les a placé dans un diagramme  $\sigma/\tau$



(Figure 13). Il a obtenu un diagramme représentant le comportement général des mélanges binaires ayant fait l'objet de publications (Figure 13).

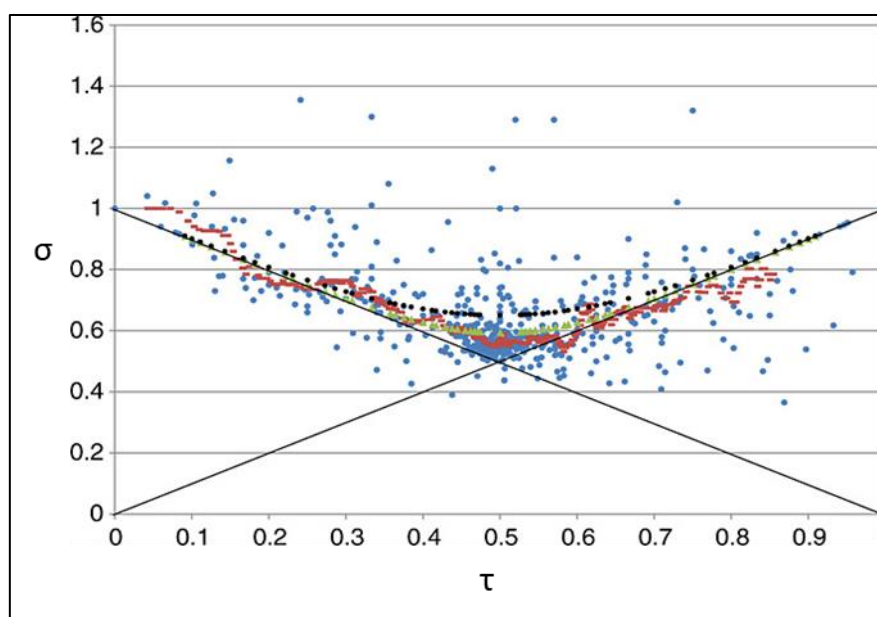


Figure 13 : Représentation des IO de 520 mélanges issus de la littérature (points bleus) sur un diagramme  $\sigma/\tau$  avec les valeurs médianes (traits d'union rouge). Les triangles verts et points noirs représentent des valeurs modélisées issues des travaux de Ferreira (Ferreira, 2012a)

D'après ce diagramme et les travaux que Ferreira a revisités, les conclusions suivantes peuvent être tirés pour les mélanges binaires :

1- $IO_m$  n'est généralement pas supérieure à la somme des IO de ses composants avant mélange mais jamais inférieure à l'IO minimale de ses odorants. La compensation et la synergie sont donc rares. La probabilité d'avoir un effet synergique était plus élevée lorsque les deux odorants étaient iso-intenses individuellement mais que leurs  $IO_i$  étaient faibles (Ferreira, 2012 ; Laing et al., 1984).

2-Si les deux sont **iso-intenses** ( $\tau \approx 0,5$ ), alors l'intensité olfactive du mélange serait proche de leurs intensités individuelles (Olsson, 1994) avec généralement une addition partielle de 19% en moyenne (Ferreira, 2012a). Il est indiqué que ce phénomène est dû au fait que chacun des composants supprime l'intensité de l'autre de manière égale (Laing et al., 1984), par exemple si  $IO_A=4$  et  $IO_B=4,5$  alors  $IO_m = 4,7$ .

3- Si les deux composantes ont des  **$IO_i$  inégales**, l'odorant avec la plus forte intensité domine l'autre (masquage) (Laing et al., 1984) et ainsi  $IO_m$  tend vers l' $IO_i$  la plus forte ( $IO_{i,max}$ ). De plus, Ferreira a trouvé que, dans ce cas, 40 % des cas revus étaient des cas compromis c'est-à-dire,  $IO_m$  est inférieure à l' $IO_{i,max}$  (Ferreira, 2012a). Néanmoins, dans une étude qui n'était pas

prise en compte par Ferreira, Kim a montré que cette dominance peut changer selon l'intensité : pour des mélanges d'H<sub>2</sub>S et d'acétaldéhyde, il a montré qu'à des intensités faibles, l'H<sub>2</sub>S était dominant et que c'est l'acétaldéhyde qui domine à de plus hautes intensités (Kim, 2010).

La Figure 13 montre qu'il est parfois observé une certaine symétrie, c'est-à-dire que si  $\tau_A$  diminue et  $\tau_B$  augmente on tombe sur les même  $\sigma_{AB}$  que le cas inverse avec  $\sigma_{AB, \min}$  vers  $\tau_A=0,5$ . Cependant ce n'est pas le cas de tous les mélanges comme le montre la Figure 14 où le mélange pyridine/n-butanol présente une symétrie parfaite au contraire des mélanges acétate d'heptyle/salicylate d'éthyle et (E)-2-décénal/(E)-2-hexénal.

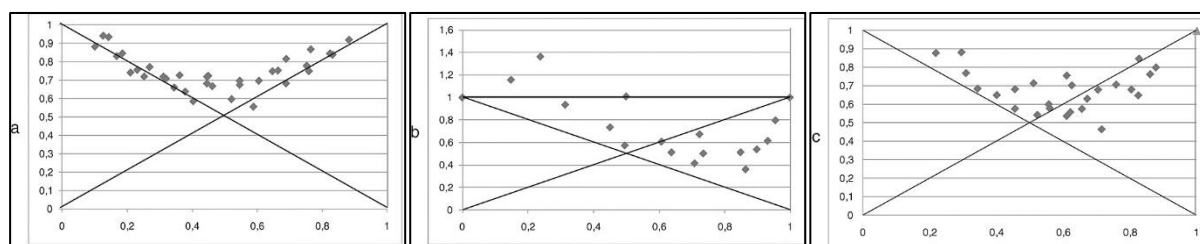


Figure 14: Exemples montrant différents degrés d'asymétrie dans la perception de l'intensité globale dans des mélanges de deux odorants, AB. Les représentations sont des graphiques  $\sigma/\tau_B$  pour (a) un mélange pyridine/n-butanol (Olsson, 1994); (b) acétate d'heptyle/salicylate d'éthyle (Thomas-Danguin and Chastrette, 2002); and (c) (E)-2-décénal/(E)-2-hexénal (Laing and Willcox, 1983). Les figures sont issues de Ferreira, 2012a

Ce phénomène paraît être une conséquence du mélange d'odorants avec des natures odorantes différentes et qui induisent des tons hédoniques très différents. Cependant, et puisqu'il n'y a pas assez des mélanges étudiés, aucune explication ne peut être conclusive (Ferreira, 2012a).

### 1.1.2 Mélanges complexes

Pour les mélanges complexes, les données sont limitées à des mélanges iso-intenses. Dans les mélanges complexes, il a été constaté qu'avec l'ajout d'odorants à un mélange binaire, l' $IO_m$  ne variait statistiquement pas, comme la montre la Figure 15 (Laffort and Dravnieks, 1982 ; Moskowitz and Barbe, 1977). Cette conclusion vient après l'étude de 28 composés différents qui ont été combinés à iso-intensité pour former 168 mélanges binaires, 112 mélanges ternaires et 28 mélanges quaternaires.

Berglund a constaté que dans les mélanges d'odorants jugés « désagréables » en iso-intensités, lorsque le nombre de composants augmentait, l' $IO_m$  commençait par augmenter, puis lorsque le quatrième et le cinquième composé étaient ajoutés, l' $IO_m$  commençait à diminuer et se rapprochait de l' $IO$  du premier composé individuel (ici H<sub>2</sub>S). Berglund explique que c'est un effet de synergie qui gouverne dans les mélanges binaires et ternaires, mais pour les mélanges quaternaire et quinaire, c'est un effet d'interaction qui réduit l'intensité (Berglund, 1974).

Enfin, Laing, en 1994, a décrit que dans un mélange complexe d'odorants non iso-intenses, l'odorant dominant est celui qui contrôle l' $IO_m$  (Laing, 1994).

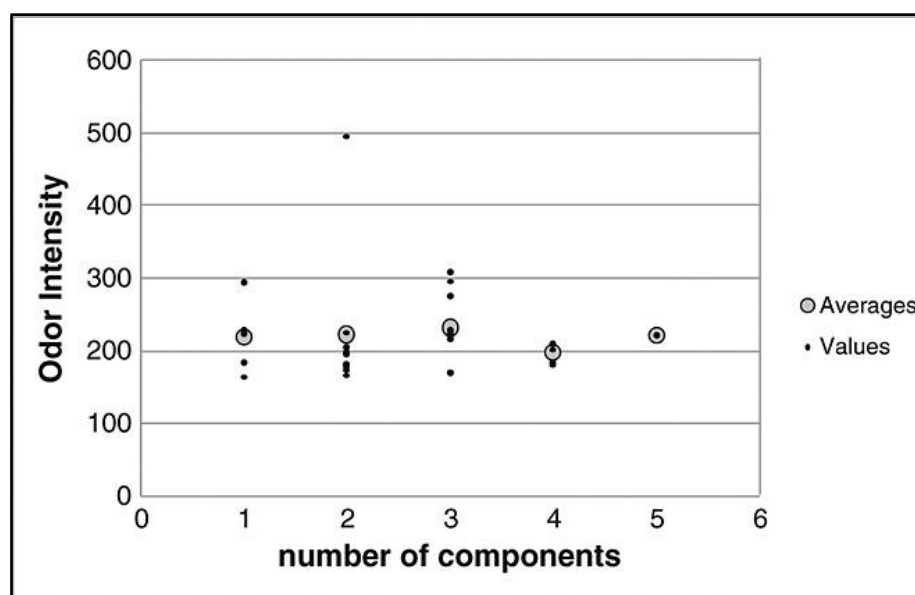


Figure 15: Effet du nombre de composants dans un mélange sur son intensité globale. Tous les composés dans tous les mélanges étaient iso-intenses (Ferreira, 2012a)

## 1.2 Effet de mélange sur la nature odorante

Pour étudier l'effet de mélange sur la nature odorante, les travaux se sont concentrés sur l'identification des odorants dans le mélange, c.à.d. dans un mélange AB, est ce que l'on sent A, B ou AB ? Sur cette base, les conclusions ont été tirées.

Dans le même esprit que la partie 1.1 de ce chapitre, nous allons commencer par les conclusions concernant les mélanges binaires et ensuite, nous passerons aux mélanges plus complexes.

### 1.2.1 Mélanges binaires

Par analogie à l' $IO$ , pour étudier la variation de la nature odorante d'un mélange binaire le facteur  $\tau$  et utilisé et on ajoute le facteur  $\tau'$  qui est similaire au facteur  $\tau$  et défini selon l'Équation 5 :

$$\text{Équation 5 : } \tau'_A = \frac{IO_{A/AB}}{IO_{A/AB} + IO_{B/AB}}$$

Un diagramme  $\tau/\tau'$  (Figure 16) peut être tracé, qui présente trois zones : 2 zones de dominance de chaque composant, où, comme le nom indique, un composant est perçu et l'autre est, partiellement ou totalement masqué, et une zone de codominance, quand les deux composants sont perçus ensemble à iso-intensité.

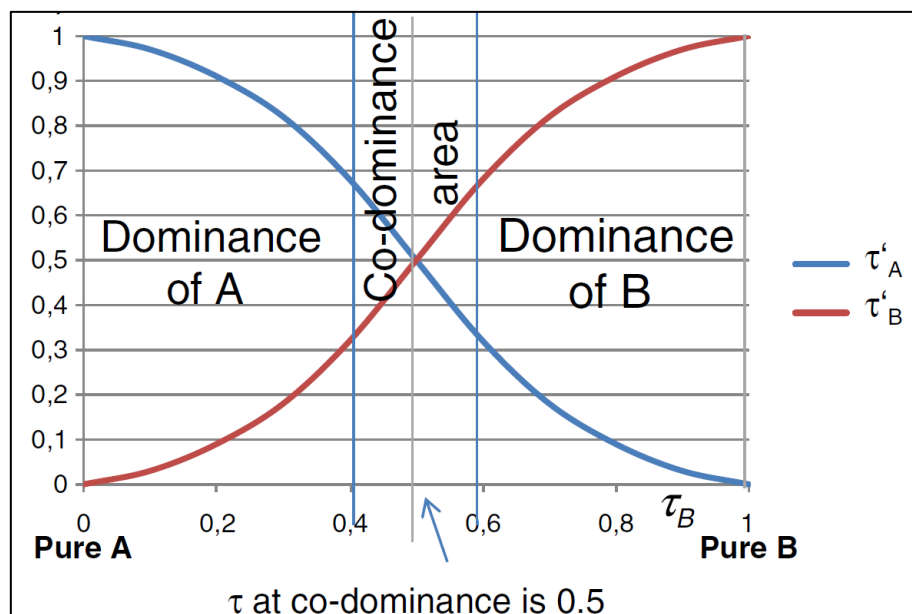


Figure 16 : Diagramme  $\tau/\tau'$  mettant en relation l'intensité odorante relative perçue d'un odorant dans un mélange,  $\tau'$ , vs la composition en termes d'odeur du mélange  $\tau$  (Ferreira, 2012b)

A partir des résultats des différents mélanges publiés et grâce à leurs positionnements sur le diagramme  $\tau/\tau'$  (Figure 16), Ferreira a pu conclure que l'effet de mélange est imposé par l'intensité individuelle et la nature chimique des composants (Ferreira, 2012b). Ce dernier facteur dicte la « raideur » de la courbe  $\tau'$  des odorants (Figure 16) et ainsi la vitesse à laquelle un odorant perd sa dominance. Le résultat du mélange des odorants sur la nature odorante peut être résumé de la façon suivante :

1. Si A et B sont **iso-intenses** ( $\tau$  proche de 0,5), alors la nature odorante du mélange est intermédiaire à celles des constituants purs. Si le test sensoriel oblige les panélistes à choisir un ou les deux composants comme descripteur de nature odorante, alors dans ce cas il est probable que les deux seront perçus simultanément. Cependant, parmi tous les mélanges étudiés, la codominance apparaît pour  $0,39 \leq \tau \leq 0,5$ .
2. Si A et B ont des **intensités inégales** ( $\tau$  loin de 0,5), le composé le plus intense individuellement dominera la nature odorante du mélange ou sera même le seul odorant perçu dans le mélange. L'odeur de l'odorant le moins intense sera partiellement voire totalement masquée par le plus intense. Plus les différences d'intensités sont élevées, plus l'effet de masquage est important.

Cependant, et malgré tout, l'effet peut dépendre des odorants, et l'odorant masqué peut toujours avoir un effet sur la nature odorante. Plus les deux odorants sont différents, plus leurs caractères sont perçus et discriminés (Laing and Willcox, 1983). Par exemple, le citral se distingue très facilement de l'eugénol (certains sujets sont capables de

détecter même 1% de citral dans l'eugénol), tandis que l'eugénol est beaucoup plus difficile à détecter dans le citral (Laska, 2003 ; Olsson, 2000). Cela signifie que la nature odorante globale du mélange ne ressemblera pas à celle de l'odorant dominant pure.

3. Les changements dans la nature odorante d'un mélange lorsque sa composition passe d'une zone de dominance à l'autre sont relativement brusques. Cela signifie également que les zones de dominance des composés individuels sont plus larges que la zone de codominance.

De plus, comme cela a été décrit avec le diagramme  $\sigma/\tau$ , une asymétrie peut être observée pour le diagramme  $\tau/\tau'$  (Figure 17). Cette dominance asymétrique est observée quand la codominance se positionne pour une valeur de  $\tau$  assez éloignée de 0,5.

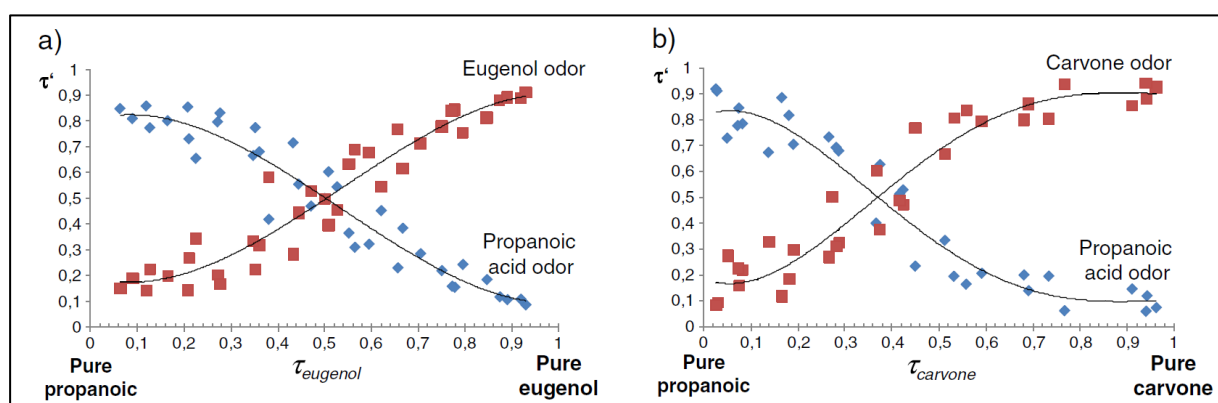


Figure 17 : Représentations des diagrammes  $\tau/\tau'$  de deux mélanges binaires étudiés par Laing, 1994 (a) couple acide propanoïque/eugénol, (dominance symétrique) et (b) couple acide propanoïque/carvone (dominance asymétrique) (Ferreira, 2012b)

Cette asymétrie peut être expliquée par 3 facteurs : (i) la différence des coefficients de Stevens des différents composants, (ii) la différence des tons hédoniques et (iii) la polarité des odorants qui dicte leur solubilité dans la muqueuse des voies nasales et, par conséquent, leurs interactions avec les récepteurs olfactifs (Ferreira, 2012b). Bell et al., ont constaté que le masquage de certains odorants est lié à la polarité. Ils ont émis l'hypothèse que les odorants polaires sont davantage masqués par les composés non polaires. Cela serait dû à l'odeur non polaire qui inhibe les cellules réceptrices odorantes polaires (Bell et al., 1987). Cette théorie est pourtant en contradiction avec un travail de Laing qui a conclu que la polarité n'affecte pas la perception (Laing, 1988).

### 1.2.2 Mélanges complexes

Pour les mélanges complexes, deux aspects de la nature odorante du mélange doivent être considérés : l'identification des odorants, d'une part, et la nature odorante globale du mélange, d'autre part.

Laing et al., ont travaillé sur la capacité de l'être humain à discriminer les odorants. Ce qu'ils ont trouvé est que l'être humain est limité à identifier simultanément 3-4 odorants par mélange. Ainsi, lors d'expériences d'analyse sensorielle d'identification d'odorants, 55% des résultats du panel étaient correctes pour l'identification d'un odorant unique, 12% avec deux odorants mélangés, 6% avec trois odorants et 3% avec 4 odorants (Laing and Francis, 1989). Cette capacité apparaît être stable quel que soit le niveau d'entraînement (Livermore and Laing, 1996), que les mélanges d'odorants soient considérés comme simples ou comme des mélanges d'odorants plus complexes (odeurs de fleur, chocolat, etc.) (Livermore and Laing, 1998a), qu'il puisse y avoir un bon accord entre les odorants ou non (Livermore and Laing, 1998b), et quelle que soit la méthode utilisée pour la caractérisation du mélange (Laing and Glemarec, 1992).

Les observations sur la nature odorante globale d'un mélange ne sont pas conclusives. Des études ont montré que la nature odorante globale est la résultante d'une moyenne arithmétique des descripteurs de chaque composant du mélange (Ferreira, 2012b; Laing and Jinks, 2001), par contre les conclusions d'autres travaux contredisent cette idée (Moskowitz and Barbe, 1977).

Ajoutons à cela que les méthodes utilisées se basant sur l'identification de l'odorant (est-ce qu'on sent A, B ou AB ? (Ferreira, 2012b)) ne tiennent pas nécessairement compte des limites humaines dans la capacité d'identifier simultanément plus de 3 à 4 odorants.

Toutes ces difficultés ont contribué à la compréhension incomplète de l'effet « d'accord » : Est-on vraiment en capacité de caractériser que de nouvelles odeurs apparaissent dans certains mélanges ?

Ferreira propose, dans sa deuxième revue, que la perception olfactive d'un accord, donc l'impression de percevoir une nouvelle odeur ne serait que l'effet d'une mémoire associée (Ferreira, 2012b).

Cependant d'autres travaux contredisent l'hypothèse de Ferreira, partagée d'ailleurs par d'autres chercheurs. Ainsi la notion d'accord a été renforcée par les études sur la perception configurale (la perception d'une seule odeur d'un mélange) et la perception élémentaire (la perception de plusieurs odorants dans un mélange) au niveau du système olfactif et au niveau du cerveau où

il a été constaté que les deux types de perception devaient arriver (Kay et al., 2003). De plus, Linster et Cleland ont découvert qu'au niveau du bulbe olfactif et des cellules mitrales, la réponse aux stimuli de deux composés, A et B, était différente de la réponse aux stimuli du mélange « AB », indiquant la possibilité d'une perception configurale (Linster and Cleland, 2004).

A la date de cet état de l'art, la question n'est pas tranchée.

### 1.3 Modélisation de l'intensité et de la nature odorante d'un mélange

La modélisation de l'IO et la NO devient de plus en plus une nécessité pour prédire les caractéristiques d'un mélange odorant et comprendre les interactions sensorielles entre les odorants.

Concernant la modélisation de l'intensité odorante d'un mélange, il existe de très nombreux modèles (Kim and Park, 2008; Teixeira et al., 2013). Par exemple, la SIO (Somme des Intensités Odorantes) proposé par Kim (Kim and Park, 2008) permet de transformer la concentration chimique des différents odorants en IO de leur mélange. Wu et al., ont étudié différents modèles d'IO des mélanges :

1. Un modèle qui transforme la concentration chimique en IO grâce à une relation logarithmique et les coefficients de Weber-Fechner spécifiques à chaque odorant (voir Revue du Chapitre 1),
2. Un modèle qui transforme les concentrations chimiques en valeur d'activité d'odeur (OAV) puis, grâce au logarithme de la somme des OAV et aux coefficients de Weber-Fechner, l'IO est calculée ;
3. Le modèle des concentrations d'odeur équivalente qui fait des calculs de l'IO du mélange en considérant les concentrations d'odeurs et la différence des coefficients de Weber-Fechner de chaque odorant du mélange ;
4. La somme des intensités odorantes, SIO, qui considère les coefficients de Weber-Fechner et les seuils de perception de chaque odorant pour calculer l'IO individuelle de chaque odorant ; puis, l'IO des mélanges est calculée selon l'Équation 6.

*Équation 6 :  $SIO = \sum_1^i 10^{IO_i}$  où  $IO_i$  est l'intensité odorante individuelle.*

Ils ont trouvé que la SIO est le modèle qui prédit le mieux l'IO du mélange. Cela a été déduit des calculs de la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et de l'erreur absolue relative (RAE), deux paramètres décrivant l'écart des calculs du modèle à partir des données empiriques

et doivent avoir une valeur la plus proche de 0. Pour la méthode SIO, elles étaient respectivement égales à 0,87 et 0,85, valeurs les plus faibles obtenues parmi les 4 modèles étudiés (Wu et al., 2016).

Il n'en est pas de même pour les modèles de prédiction de la nature odorante. A notre connaissance et jusqu'au moment de la rédaction de ce manuscrit, il n'existe que peu de travaux en lien avec le développement et l'évaluation de modèle prédictif de la NO. Un modèle a été proposé par Olsson (Olsson, 1998, 1994). Il est basé sur le modèle d'IO proposé par Berglund et al., appelé « modèle vectoriel » (Berglund et al., 1973), et vise à prédire la NO en utilisant des vecteurs d'IO. Le modèle est capable de prédire la NO d'un mélange binaire. Cependant, il a été jugé que ce modèle, parce qu'il s'appuie sur le modèle vectoriel (un modèle qui considère les  $IO_i$  des odorants comme des vecteurs et l' $IO_m$  du mélange de ces odorants est la somme vectorielle des  $IO_i$ ), manque d'application (Ferreira, 2012b). Ainsi, nous pouvons conclure que dans l'état actuel des connaissances, il n'existe pas de modèle de prédiction de la NO pour des mélanges complexes.

## 2 Objectifs du Chapitre

L'état de l'art concernant la compréhension de l'effet de mélange montre des manques au niveau de la qualification des natures odorantes des mélanges complexes. Dans le contexte de cette thèse, ces manques se traduisent par les questions suivantes : Comment interagissent les odorants, au niveau des propriétés sensorielles ? Quelle sera la nature odorante des mélanges des différents panaches issus des différentes industries ? Comment varie cette NO d'une zone à une autre au Havre ?

La réponse à ces questions pourra résider dans la mise au point d'un modèle global qui prévoirait la nature odorante des panaches à partir des émissions de polluants des différentes sources en présence. Ce modèle pourrait s'appuyer en premier lieu sur les modèles de dispersion d'odeur montrés dans la revue (partie 3.2 de la revue, Chapitre I). Des modèles de dispersion atmosphérique existent déjà, donc un modèle qui transforme des données chimiques en données sensorielles, considérant les interactions sensorielles entre les différents odorants, est nécessaire. Une combinaison entre les deux permettrait de prédire les notes odorantes aux sites récepteurs des panaches dispersés des sites émetteurs. Alors le challenge est de développer un tel modèle de perception des natures odorantes des mélanges gazeux.



### 3 Sélection des odorants à étudier en mélange

La première étape a consisté à définir les odorants qui vont être étudiés en mélange et permettront la construction du modèle. Le choix se base sur une combinaison des critères que nous allons expliquer :

1. **Présence dans l'environnement** : le critère essentiel et le plus logique est que ces odorants doivent être présents dans la région Havraise. Cependant, vu le grand nombre d'odorants qui peuvent être responsables de ces odeurs et les complications résultantes de l'étude d'un grand nombre d'odorants, nous avons décidé de nous limiter aux **référénts du Langage des Nez<sup>®</sup>** de ces notes odorantes. Par exemple, le DMDS pour les odeurs *Soufrées*.
2. **Perception par les sites récepteurs** : puisque l'intérêt premier est d'étudier des émissions odorantes qui atteindraient la population et sont senties, seuls les référénts des notes odorantes incidentelles faiblement éteintes (Chapitre III) seront favorisés. De plus, les référénts des notes odorantes quotidiennes seront aussi étudiés puisqu'ils sont perçus aux sites récepteurs.
3. **Faisabilité de génération en phase gazeuse** : Il s'agit ici d'un critère logistique. En effet, le modèle développé devra permettre de prédire l'odeur d'un mélange d'odorants dans l'atmosphère. En conséquence, les mélanges utilisés pour construire ce modèle nécessitent d'être préparés et étudiés en phase gazeuse. L'utilisation de la méthodologie, beaucoup plus simple, reposant sur l'analyse sensorielle à partir de mélanges en solution volatile (éthanol, triacétine, etc.), ne peut être envisager ici car elle nous confronterait aux biais des perceptions différées avec le temps à cause du gradient d'évaporation des odorants sur la mouillette, relié à leurs volatilités et leurs affinités pour la matrice liquide dans laquelle ils sont dilués et pour la matrice solide sur laquelle ils sont déposés. Les mélanges gazeux seront préparés dans des sacs Nalophan<sup>®</sup> (des sacs en polytéréphtalate d'éthylène) en évaporant une quantité connue de chaque odorant dans des canisters de type SilicoCan<sup>®</sup>. Donc, l'évaluation de la volatilisation et de la stabilité de l'odorant dans les canisters et les sacs est cruciale.

La liste initiale des odorants retenus est représentée dans le Tableau 10. Ces odorants ont été choisis pour leur présence dans les profils quotidiens ou parmi les odorants incidentels/référénts des notes incidentelles définis dans le chapitre II.

Les odorants de cette liste ont vu leur stabilité dans les sacs Nalophan® et les canisters vérifiée expérimentalement. Ces résultats ont été soumis sous forme de Data in Brief (Elsevier).

Tableau 10 : Liste initiale des odorants candidats pour l'étude en mélange avec leur assignation à un pôle du Langage des Nez®, l'indication de leur présence dans le profil incidentel ou parmi les odorants incidentels, leur présence comme référents des notes quotidiennes avec leurs données d'extinction. Les \* indiquent les odorants qui ne font pas partie des référents du LdN

Odorants	Pôle	Odorants incidentel	Odorants quotidien	Extinction par dilution
Cyclopentanone	Ester/ Lactone	Oui	Non	Forte
Toluène	Terpénique, tendance vers l'ester	Oui	Non	Faible
Styrène	Terpénique, tendance vers l'ester	Oui	Non	Faible
DMDS	Soufré	Oui	Oui	Faible
Furfurylmercaptan	Pyrogéné, tendance vers le soufré	Non	Oui	Pas de données
Propylmercaptan	Soufré	Non	Oui	Pas de données
$\alpha$ -Pinène	Terpénique	Oui	Non	Forte
Isobutyrate d'éthyle	Ester/ Lactone	Oui	Non	Pas de données
m-Xylène*	Terpénique tendance vers l'ester	Oui	Non	Faible
2-Méthoxy-3-méthylpyrazine* (MMP)	Phénolé/ Pyrogéné	Non	Non	Pas de données
p-Crésol	Phénolé/ Pyrogéné	Oui	Oui	Pas de données
Acétylpyrazine	Phénolé/ Pyrogéné	Oui	Oui	Pas de données

# Dataset for studying the stability of various odorants in canisters and Nalophan<sup>®</sup> bags.

## 1 Data Description

The studied odorants are shown in **Table 1** with (i) their characteristics like the CAS number, their vapor pressure at 25°C, and their molar mass; (ii) their concentrations in canisters, the evaporated mass needed to obtain these concentrations, and the sampling volumes of the gaseous mixture of the canisters used for analysis with TD-GC-FID; and finally (iii) the theoretical concentrations of each compound in Nalophan<sup>®</sup> bags calculated based on the introduced volume from the canisters into the bags and the sampling volume used for analysis.

In **Figure 1**, the calibration curves used for quantification are shown for each odorant as the surface of the chromatographic peak as a function of the mass at the FID. With each curve, the calibration equation and the  $R^2$  are indicated.

**Figure 2** represents the different recovery rates (explained in part 2) of the various odorants in canisters at different analysis times: 0, 24, 48, and 96 hours. Two diagrams are presented: (a) for odorants considered to be stable in canisters and (b) for odorants that were not stable. The acetylpyrazine is not presented because no quantities have been detected in canisters. Similarly,

**Figure 3** represents the stability of the same odorants in Nalophan<sup>®</sup> bags as the recovery rate of each odorant at various analysis times: 0, 2, and 4 hours. Styrene and also acetylpyrazine were not detected in bags, thus they were not represented.

## 2 Experimental Design, Materials, and Methods

### 2.1 Calibration

Each compound was diluted in methanol (Fisher, purity 99.8%). The concentrations of the solution were based on the desired mass to be injected into the analytical device. 1  $\mu$ L of the solution was injected in a Supelco<sup>®</sup> "Adsorbent Tube Injector System" or ATIS<sup>™</sup> at 135°C. A flow of clean air transported the evaporated odorants at 25 mL/min for 3 minutes to a Tenax<sup>®</sup> tube.

Each solution was analyzed in duplicates. The Tenax<sup>®</sup> tubes then pass through an automatic thermo desorber (ATD; Turbo Matrix 350, Perkin Elmer) where each tube is heated to 280°C for 15 minutes when the N<sub>2</sub> flush flow is kept at 50 mL/min. Desorbed odorants are led to a Tenax<sup>®</sup> trap maintained at 10°C during the desorption of the Tenax tube, which is heated from 10 to 300°C (40°C/s) during the injection step. The transfer valve and inner transfers are kept at 200°C. The transfer line from the TD to the GC is also kept at 200°C. For styrene et  $\alpha$ -pinene, an inlet and an outlet split of 50 mL/min were used yielding a 1:14 dilution. For the m-xylene and 2-methoxy-3-methylpyrazine, a 1:50 and 1:10 inlet split respectively was used. For the toluene and cyclopentanone 1:2 outlet split was only used for the calibration.

The GC (Clarus 580, Perkin Elmer, Massachusetts, U.S.A) is equipped with an RTX-1 column (Restek, L  $\times$  i.d. 105m $\times$ 0.53mm, d<sub>f</sub> 3 $\mu$ m). Pressure in the column is kept at 30 psi. The oven time-temperature program was as follows: initial temperature 35°C held for 10 min, from 35°C to 150°C at the rate of 10 °C/min, and then to 250°C at the rate of 15 °C/min, which was held for 3 min. Helium was used as a vector gas.

The flame ionization detector was held at 250°C and using a mixture of 1:10 hydrogen/air.

Calibration curves presented in Figure 1 as the surface of the signal as a function of the mass of the odorant at the detector.

## 2.2 Preparing the canisters samples

Restek® Silicocan (6L) canisters were used. A vacuum in the canisters was created ( $\approx 1$  mtorr). considering the targeted concentration in the canister,  $1\ \mu\text{L}$  of each odorant is injected without ant dilution ( $\alpha$ -pinene, m-xylene, styrene, cyclopentanone and toluene) whereas for compounds for which lower concentrations are attended, the compounds are diluted in methanol such as  $1\ \mu\text{L}$  of the injected solution contains the needed mass to be introduced in the canisters. The very low pressure into the canister allowed the solutions to be fully evaporated. The canisters were afterward kept for 1 hour at this very low pressure. Finally, the canisters are filled with 12 L of dry  $\text{N}_2$ . The expected concentrations of the odorants in the canisters are shown in. For each compound, three canisters were prepared in order to verify the repeatability.

A defined volume was taken from each canister and analyzed ). The volumes of the samples are meant to yield an introduced mass that falls in the calibration range. Canisters were connected directly through the ATD which allows online sampling. For concentrations exceeding  $1\ \mu\text{g/L}$ , an upstream dilution of 1:10 has been made by mixing a flow of 10 mL/min from the canister with 90 mL/min of pure  $\text{N}_2$  before the ATD sampling. This avoids the rapid saturation of the FID. No split was used for cyclopentanone and toluene only upstream dilution.

Sampling was done on the Tenax® trap of the ATD at flows ranging from 10 to 25 mL/min depending on the needed volume. The desorption and analysis afterward are the same as described in part 2.1. Analyses were done at  $t=0, 24, 48,$  and 96 hours. The results of the analyses are shown in Figure 2. The stability of each compound was monitored by tracking the recovery rate R (Equation 1) at each analysis time.

Equation 1:  $R = \frac{C_e \times 100}{C_c}$ ;  $C_e$  is the concentration determined by experimental means and the  $C_c$  is the concentration calculated based on the quantity of a compound introduced in the canister and or bag.

## 2.3 Preparing the bags samples

Bags samples were prepared using gaseous samples from the canisters. For each compound, a volume of gas was taken from the canister and introduced in a 10 L Nalophan® bag. This volume was based on the expected final concentration in the bags and was determined following Equation 2

Equation 2:  $V_c = \frac{C_{i,b} \times 10}{C_{i,c}}$  where  $V_c$  is the volume taken from the canister,  $C_{i,b}$  and  $C_{i,c}$  are the concentrations of an odorant  $i$  in the bag and the canister respectively.

Simultaneously this gaseous sample from the canister was diluted with  $\text{N}_2$  that was introduced to the bag at the same time to ensure maximum homogeneity.

To monitor the stability of the odorants in bags, the recovery rate (Equation 1) was used.

Based on this recovery rate, the stability of the odorants in canisters and bags can be assessed (Figure 2 and Figure 3).

Table 1: Studied odorants with their characteristics and concentrations in both canisters and bags with the analyzed volumes

Odorant	CAS number	Vapor pressure (mmHg at 25°C)	Supplier	Purity	Molar mass (g/mol)	Evaporated mass in canisters (µg)	Concentration in canister in 12 L of N <sub>2</sub> (µg/L)	Analyzed volume from canisters (mL)	Theoretical concentrations in bags in 10 L of N <sub>2</sub> (µg/L)	Analyzed volume from bags (L)
Cyclopentanone	120-92-3	11.4	ACROS organics	99%	84.12	5 710.5	475.9	25	23.5	0.5
Toluene	108-88-3	28.4	Fisher	99.99%	92.14	7 616.8	634.7	25	31	0.5
Styrene	100-42-5	6.4	Fisher	99%	104.15	913.1	76.1	10	3.8	0.5
DMDS	624-92-0	28.7	ACROS organics	99%	94.19	0.52	0.04	500	0.02	1
Furfuryl mercaptan	98-02-2	3.98	ACROS organics	97%	114.16	1.4	0.12	500	0.1	0.5
propyl mercaptan	107-03-9	154.2	ACROS organics	98%	76.16	1.2	0.1	500	0.1	0.5
α-Pinene	7785-26-4	4.75	Fisher	98%	136.24	614	51.2	50	0.8	0.75
Ethyl isobutyrate	97-62-1	25.4	Grosseron	99%	116.16	3.2	0.3	500	0.02	1
m-Xylene	108-38-3	8.29	ACROS organics	≥99%	106.16	1090	90.9	50	8245	0.5
2-Methoxy-3-methylpyrazine	2847-30-5	3.27	Sigma Aldrich	≥99%	124.14	155.5	13	50	1245	0.5
p-Cresol	106-44-5	0.11	Sigma Aldrich	99%	108.13	3.7	0.3	500	0.6	0.5
Acetylpyrazine	22047-25-2	0.19	Mane	99%	122.13	0.9	0.08	500	0.008	0.5

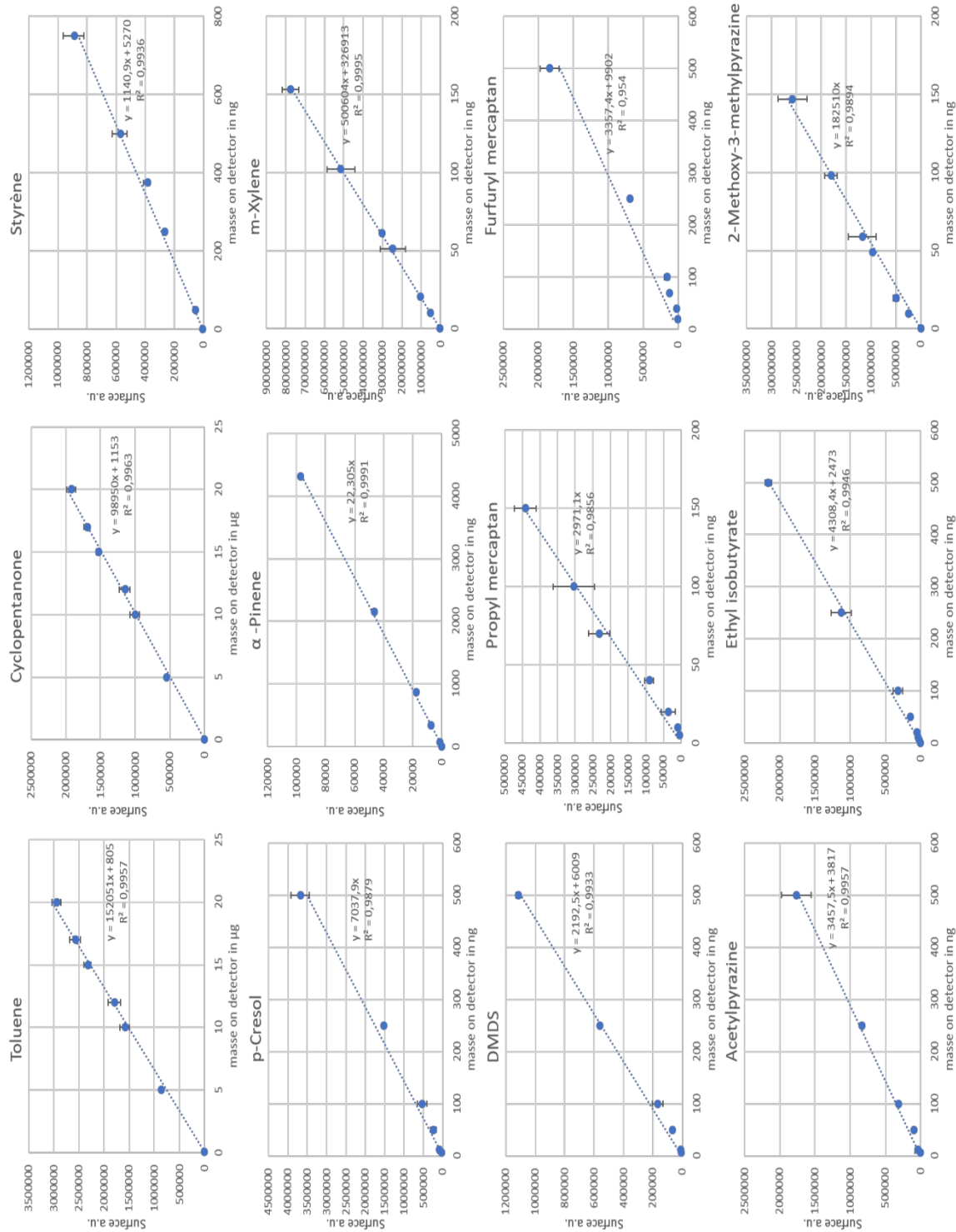


Figure 1: calibration curve of each studied compound using GC-FID with the standard deviation

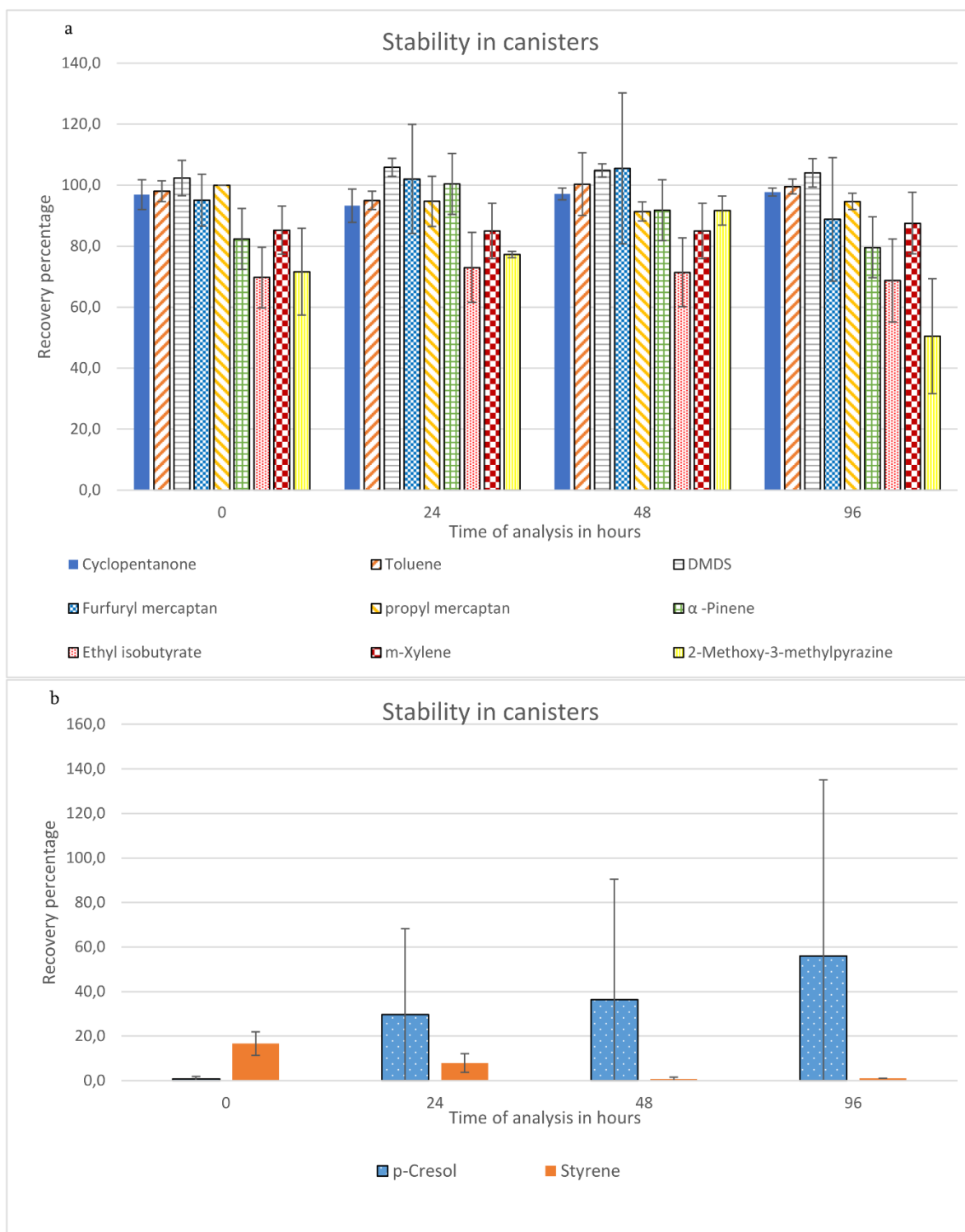


Figure 2: Stability of the odorants in the canisters monitored over 96 hours for odorants that are considered stable (a) and unstable (b) with the standard deviation

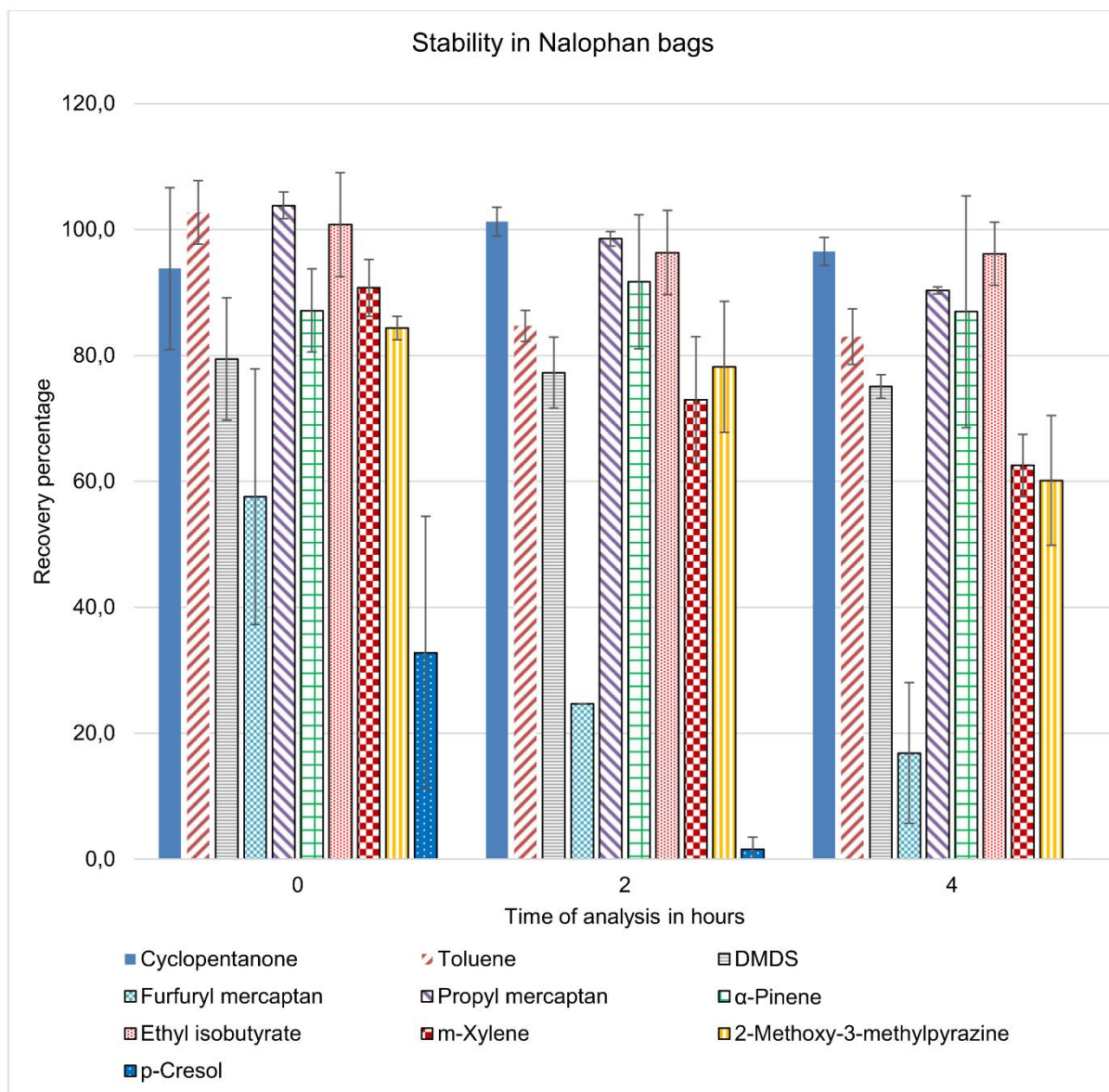


Figure 3: Stability of the odorants in the bags monitored over 4 hours with the standard deviation



### 3.1 Discussion des résultats de stabilité

Etant donné que dans le Data In Brief présenté ci-dessus, la discussion des résultats n'est pas réalisée, cette partie est dédiée à la discussion des résultats de la mesure expérimentale de la stabilité des composés étudiés dans les sacs et les canisters.

#### 3.1.1 Dans les canisters

La stabilité a été considérée comme atteinte quand plus de 50% du produit est encore présent dans le canister ou le sac à l'issue de la période de mesure. Selon les cas l'absence de la majeure partie du composé introduit dans ces contenants, provient soit :

- d'une volatilisation initiale insuffisante,
- d'une condensation trop importante,
- de la décomposition chimique du composé,
- de l'adsorption du composé sur la paroi interne du contenant,
- d'une perméabilité trop importante du contenant,
- de plusieurs ou tous ces facteurs à la fois.

Ainsi le styrène et le p-crésol sont considérés comme instables et l'acétylpyrazine n'a même pas été détectée.

Un point important est qu'il existe, dans nos conditions expérimentales, un seuil minimum de pression de vapeur pour espérer détecter une quantité suffisante du composé à l'état vapeur dans les contenants. Celle-ci doit être supérieure à 1 mmHg. Cela explique probablement pourquoi le p-crésol ne satisfaisait pas à la contrainte seuil de 50% évoqué plus haut. Ceci est d'ailleurs en accord avec la littérature où Koziel et al., ont trouvé un taux de recouvrement proche de 0% après 24h dans un canister (Koziel et al., 2005). Cette constatation est d'autant plus justifiée qu'on constate une augmentation du taux de recouvrement du p-crésol avec le temps de séjours dans le canister. Néanmoins, ce résultat est issu d'une seule expérience, est demande à être interprété avec réserve. Cela explique aussi pourquoi, avec des pressions de vapeurs relativement élevées, d'autres composés testés (cyclopentanone, propylmercaptan, toluène et DMDS et à l'exception de l'isobutyrate d'éthyle) présentent les taux de recouvrement les plus élevés.

Dans le cas du styrène, même s'il a une structure chimique similaire au toluène et au m-xylène, et une tension de vapeur compatible avec bonne volatilisation, son faible taux de recouvrement

est sans doute lié à ses propriétés chimiques. Cette molécule étant notamment susceptible de se polymériser.

La stabilité des composés soufrés (à  $t=96h$ , taux de recouvrement = 88,8% pour le furfurylmercaptan, 94,7 % pour le propylmercaptan et 104% pour le DMDS) s'est avérée satisfaisante dans les conditions de stockage utilisées. En effet, des résultats similaires ont été obtenus par Trabue et al., qui ont pu mesurer que les composés soufrés volatils (des mercaptans) sont stables dans des conditions similaires aux nôtres (taux de recouvrement de plus de 90% après 96 h). Ils ont montré par contre que cette stabilité n'est garantie que dans l'azote sec en absence totale d'humidité (Trabue et al., 2011).

### 3.1.2 Dans les sacs

Il était attendu d'observer une moindre stabilité dans les sacs puisqu'ils ne sont pas totalement étanches. De plus, leur perméabilité peut autoriser la diffusion d'oxygène et d'humidité à travers la paroi du sac (Kasper et al., 2018). Ceci peut expliquer la moindre stabilité du furfurylmercaptan avec l'augmentation du temps du séjour (taux de recouvrement = 57.7% à  $t=0$  vs. 16.9% à  $t=4h$ ). Cependant, dans le cas spécifique du furfurylmercaptan (dont la perception odorante est facile), il est noté que à l'issue des expériences une forte odeur restait perceptible dans les sacs. Ceci suggère que la moindre stabilité pourrait être reliée à sa forte adsorption sur la paroi interne des sacs.

## 3.2 Sélection des odorants

Après l'étude de la stabilité, le Tableau 11 reprend l'ensemble des critères utiles pour la sélection des odorants qui permettront de construire un modèle de nature odorante et d'étudier l'effet du mélange à l'état gazeux.

D'après le Tableau 11, les odorants suivants ont été choisis pour l'étude de mélange :

- **DMDS** : le DMDS est un représentant du pôle soufré. Les notes soufrées sont présentes dans le profil olfactif de la ville du Havre (surtout secteur ville) et dans le profil olfactif quotidien des sites émetteurs. De plus, les notes soufrées sont présentes en abondance parmi les odorants potentiellement émis en cas d'incident. Enfin, ayant été caractérisé comme stable en canister et en sac, le DMDS sera un composé pratique pour l'étude en phase gazeuse.
- **Furfurylmercaptan** : c'est le référent des odeurs *café brûlé* dans la ville du Havre (pour rappel, la ville comprend un grand nombre de torréfacteurs artisanaux et industriels). C'est la note odorante la plus sentie dans le profil olfactif du Havre (surtout chez les Nez Normands).

Là aussi sa stabilité en canister et sa stabilité relative en sac en fait un composé pratique pour l'étude en phase gazeuse.

Tableau 11 : Liste initiale des odorants candidats (voir tableau 1) incluant les données de stabilité à l'état gazeux dans les canisters et les sacs

Odorants	Pôle	Odorants incidentel	Odorants quotidien	Extinction par dilution	Stable à l'état gazeux (sac, canister)
Cyclopentanone	Ester/ Lactone	Oui	Non	Forte	Oui
Toluène	Terpénique, tendance vers l'ester	Oui	Non	Faible	Oui
Styrène	Terpénique, tendance vers l'ester	Oui	Non	Faible	Non
DMDS	Soufré	Oui	Oui	Faible	Oui
Furfurylmercaptan	Pyrogéné, tendance vers le soufré	Non	Oui	Pas de donnée	Oui*
Propylmercaptan	Soufré	Non	Oui	Pas de donnée	Oui
$\alpha$ -Pinène	Terpénique	Oui	Non	Forte	Oui
Isobutyrate d'éthyle	Ester/ Lactone	Oui	Non	Pas de donnée	Oui
m-Xylène	Terpénique tendance vers l'ester	Oui	Non	Faible	Oui
MMP	Phénolé/ Pyrogéné	Non	Non	Pas de donnée	Oui
p-Crésol	Phénolé/ Pyrogéné	Oui	Oui	Pas de donnée	Non
Acétylpyrazine	Phénolé/ Pyrogéné	Oui	Oui	Pas de donnée	Non

– **Toluène** : Bien que cela soit la note *Styrène* qui est la plus citée parmi les odorants incidentels et que nous avons montré (chapitre III) qu'elle possède une extinction faible, il nous a fallu retenir le toluène comme référent. Le toluène est malgré tous similaire au styrène en termes de nature odorante et structure chimique. Cependant il présente une bien meilleure stabilité en canister et en sac et en fait un composé plus pratique pour l'étude en phase gazeuse.

– **Cyclopentanone** : les odorants incidentels caractérisés par la *Cyclopentanone* sont exceptionnels parmi cette liste puisqu'ils ont une extinction quantitative forte. Cependant les odorants *Cyclopentanone* ont montré être relativement stables dans l'atmosphère (temps de vie de l'ordre de quelques jours par réaction avec les radicaux OH) (voir chapitre III) en plus d'être le deuxième référent le plus cité parmi les odorants incidentels. Etudier la note *Cyclopentanone* à travers le référent cyclopentanone en même temps que les autres odorants cités plus haut, permettra de comprendre si l'absence de cette note dans les profils odorants réalisés à distance des sites émetteurs est le reflet d'une extinction et/ou d'un masquage. Elle présente une bonne stabilité en canister et en sac et cela fait d'elle un composé pratique pour l'étude en phase gazeuse.

Les autres candidats du Tableau 11 n'ont pas été retenus car ils étaient redondants avec les critères retenus pour les 4 composés odorants précités. Par exemple, pour le propylmercaptan, son rôle du représentant du pôle soufré est déjà occupé par le DMDS.

Le choix de ces odorants a été aussi soutenu par le fait que ces 4 composés sont rattachés à des pôles LdN différents et relativement éloignés, permettant une exploration du changement de la nature odorante sur une « surface olfactive » importante (entre le pôle terpénique-ester/lactone-soufré-phénolé/pyrogéné) et donc facilitant le travail de discrimination demandé au panel.

## 4 Etude en mélange

A cette étape, ayant une vision claire sur l'état de l'art et les manques, et disposant d'odorants adaptés à la stratégie souhaitée, nous allons pouvoir maintenant étudier les effets de mélanges des référents des odeurs perçues en quotidien et/ou potentiellement en cas d'incident et modéliser leurs interactions. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi la méthode du « plan de mélange » pour modéliser la variation de la nature odorante avec la composition du mélange. Cette méthode devrait permettre de modéliser la variation de la NO en fonction de la composition du mélange de ces 4 odorants.

### 4.1 Notion générale du plan de mélange

#### 4.1.1 Concept

Il s'agit de l'étude de l'influence des proportions de plusieurs constituants sur les manifestations d'un phénomène lié aux interactions éventuelles des mélanges de ces constituants (les réponses). Le principe de cette méthode est de faire des mélanges définis de différentes proportions (X) des composants et d'étudier les résultats d'un certain phénomène obtenus (Y) pour chaque mélange. Par exemple, il est possible d'étudier l'effet des proportions des différents malts sur la quantité de sucres fermentables obtenue (Moll et al., 1982). La méthode du plan de mélange est généralement utilisée pour l'optimisation des réponses de certains phénomènes recherchés en trouvant la composition optimale du mélange d'intérêt induisant une modélisation de la variation de la réponse en fonction des proportions.

#### 4.1.2 Domaine expérimental

La notion de base du plan de mélange est que toutes les proportions  $X_i$  sont liées par l'Équation 7.

Équation 7 :  $\sum_0^i X_i = 1$

Supposons un mélange de trois composants A, B, et C alors  $0 \leq X_A, X_B$  et  $X_C \leq 1$ . Alors le domaine expérimental est défini et la représentation des mélanges pourra être faite directement sur ce domaine, qui dans le cas d'un mélange ternaire représenté sous la forme d'un triangle équilatéral comme l'indique la Figure 18, appelé diagramme ternaire.

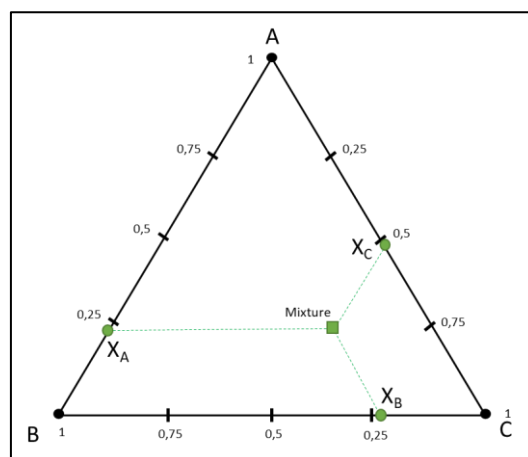


Figure 18: Représentation d'un mélange composé de trois constituants à l'aide d'un diagramme ternaire

De manière générale, le domaine expérimental est de  $(q-1)$  dimensions où  $q$  est le nombre de composants. Ainsi, un mélange de 2 composants définira un axe, un mélange de 3 composants définira un triangle équilatéral, un mélange de 4 composants définira un tétraèdre normal et ainsi de suite.

#### 4.1.3 Mélanges et expériences réalisés

Pour modéliser les réponses des mélanges, il faut faire des expériences. L'un des buts du plan de mélange est d'établir les modèles avec le minimum d'expériences possible pour obtenir la réponse recherchée. Le nombre et la composition des mélanges sont dictés par le modèle choisi.

Plusieurs modèles d'optimisation sont proposés :

- **Modèles polynomiaux du 1<sup>er</sup> degré** :  $Y = a_0 + \sum_i a_i X_i$  où  $a_0$  et  $a_i$  sont des coefficients calculés.

Pour 3 constituants, ces modèles peuvent être réarrangés et transformés en forme canonique de Scheffé, par exemple le modèle du 1<sup>er</sup> degré devient :  $Y = b_A X_A + b_B X_B + b_C X_C$  où les  $b_i$  sont des coefficients représentant la contribution individuelle des constituants A, B et C.

- **Modèles polynomiaux du 2<sup>ème</sup> degré** :  $Y = a_0 + \sum_i a_i X_i + \sum_{ii} a_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j} a_{ij} X_j X_i$ , où  $a_{ii}$  et  $a_{ij}$  sont des coefficients calculés.

La forme canonique de Scheffé du modèle de 2<sup>ème</sup> degré est similaire au 1<sup>er</sup> degré mais prend en compte les interactions binaires  $b_{ij}$ . Elle prend alors la forme suivante pour 3 constituants :

$$Y = b_A X_A + b_B X_B + b_C X_C + b_{AB} X_A X_B + b_{AC} X_A X_B + b_{BC} X_B X_C$$

- **Modèles polynomiaux du 3<sup>ème</sup> degré réduit** appelé cubique simple a la forme canonique suivante pour 3 constituants :

$$Y = b_A X_A + b_B X_B + b_C X_C + b_{AB} X_A X_B + b_{AC} X_A X_B + b_{BC} X_B X_C + b_{ABC} X_A X_B X_C$$

Le modèle cubique réduit prend en considération à la fois les interactions binaires et ternaires ( $b_{ijk}$ ).

La forme du modèle dicte le nombre de mélanges nécessaires et leurs compositions pour construire la totalité des modèles. Dès que le modèle est choisi, on peut définir le plan d'expériences appelé plan à réseau de Scheffé, noté  $\{q, m\}$  où  $q$  est le nombre des constituants et  $m$  est le degré du modèle. D'après ce réseau et la relation de l'Équation 7, les proportions  $X_i$  seront des multiples de  $1/m$  telles que chaque constituant peut prendre les  $(m + 1)$  valeurs : 0,  $1/m$ ,  $2/m$ , ...  $m/m$ , **respectant toujours la relation de l'Équation 7.**

Il est à noter le nombre de mélanges nécessaires,  $N$ , peut être calculé selon l'Équation 8 :

$$\text{Équation 8 : } N = \frac{(m+q-1)!}{[(q-1)!m!]}$$

Ainsi, et en choisissant l'exemple d'un mélange de 3 composants A, B et C, les proportions des expériences à réaliser sont définies selon la matrice suivante où chaque ligne de la matrice constitue un mélange. Cette matrice est construite en respectant les contraintes et proportions définies dans le paragraphe précédent des  $m+1$  valeurs en respectant la contrainte de la somme totale des proportions égale à 1.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0,5 & 0,5 & 0 \\ 0,5 & 0 & 0,5 \\ 0 & 0,5 & 0,5 \\ 0,33 & 0,33 & 0,33 \end{pmatrix}$$

Dans le cas d'un mélange à 3 composants, et avec un modèle de 3<sup>ème</sup> degré, le plan d'expérience est représenté sous la forme de la Figure 19.

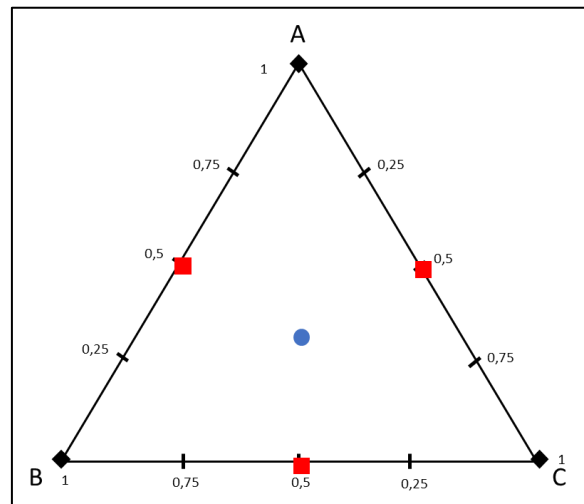


Figure 19 : Plan d'expérience d'un mélange de trois composants avec un modèle cubique réduit. Les losanges noirs (sommets) sont les constituants purs, les carrés rouges (centre des arêtes) sont des mélanges binaires équi-proportionnels et le point bleu (centre de gravité) est un mélange ternaire équi-proportionnel

#### 4.1.4 Construction et validation des modèles

Après la préparation des mélanges et l'obtention de la réponse expérimentale de chaque mélange, les résultats obtenus sont utilisés pour la construction des modèles choisis en calculant les coefficients de contribution et interactions (les coefficients  $b_i$ ,  $b_{ij}$  et  $b_{i,j,k}$  définis précédemment). Une fois le modèle construit (ou les modèles construits s'il y a plusieurs réponses désirées), on peut calculer la réponse modélisée en fonction des proportions des constituants.

Une étape supplémentaire consiste en la validation du modèle, on fait appel à des mélanges tests. On appelle un mélange test un mélange de nouvelles proportions, différentes des proportions utilisées pour construire le modèle. On calcule alors, en utilisant les modèles construits, une valeur modélisée de réponse, et on la compare avec les résultats expérimentaux pour les mélanges test. La validation est atteinte quand les résultats expérimentaux de ces mélanges tests et les résultats modélisés ne montrent pas de différence significative.

Après cette rapide présentation du plan de mélanges, passons à son application dans le contexte de la modélisation des natures odorantes.

## 4.2 Définition des proportions utilisées dans le contexte des odeurs environnementales

Pour une étude sur les odeurs, surtout à l'état gazeux, la notion même des proportions  $X$  des odorants est à définir. En effet, nous pouvons aborder les proportions des odorants selon

plusieurs approches : des proportions en concentration chimique, des proportions en intensité odorante ou des proportions en Valeur d'Activité d'Odeur (OAV).

Nous allons détailler ces trois notions avec les avantages et les inconvénients de chacune.

#### 4.2.1 Notion de concentration chimique

Le principe est de fixer une concentration totale des odorants soit, par exemple, 100 ppmv des odorants dans de l'air. Ainsi, si  $X_i = 0,5$  alors la concentration des constituants d'un mélange AB sera 50 ppmv A et 50 ppmv B.

Les modèles construits traduisent une concentration chimique en nature odorante.

##### **Les avantages :**

- Applications directes des équations dans la nature : les odorants dans la nature sont détectés et quantifiés en concentrations.
- Facilité de choisir les proportions : il suffit de fixer une concentration totale et les proportions seront des pourcentages de cette concentration.
- Manipulation contrôlée : il consiste à évaporer directement la masse désirée

##### **Les inconvénients :**

Cette méthode ne prend pas en considération les puissances odorantes. À de mêmes concentrations, les intensités odorantes diffèrent énormément et alors le risque qu'un composé masque les autres est important.

#### 4.2.2 Notion des proportions d'intensité

Les proportions seront des proportions en relation avec l'intensité odorante. La méthode du Langage des Nez® propose 3 niveaux d'intensité : niveau 2, 4 et 6. Les expériences seront faites chaque fois à un niveau d'intensité défini, par exemple le niveau 2, où les proportions seront définies par les volumes des solutions des composés à niveau 2 du LdN.

##### **Les avantages :**

- Simple : il suffit juste de mélanger les mêmes volumes de chaque composé à chaque niveau.
- Adaptée aux analyses cherchant l'effet intensité-qualité
- Prend en considération les puissances odorantes.



### Les inconvénients :

- Nombre d'expériences triplé : une série d'expériences pour chaque niveau.
- Non applicable dans la nature car les intensités individuelles changent en mélange, et on ne retrouve pas de composé seul dans la nature.
- Etude des mélanges en solution dans la triacétine et non en mélange gazeux ce qui rend les modèles difficilement applicables dans la nature. Ce qui représente un biais déjà décrit précédemment.

#### 4.2.3 Notions des proportions des OAV

L'OAV peut être utilisé et va permettre de tenir compte du seuil de perception olfactive,  $C_{seuil}$ , de chaque odorant ( $OAV = \frac{C_i}{C_{seuil}}$  avec  $C_i$ , la concentration chimique).

Dans ce cas, les proportions X seront des proportions de la concentration d'odeur totale du mélange (somme des OAV). Et puisque cette méthode dépend des seuils de perception, la détection de ces seuils va être déterminée expérimentalement par le jury qui va faire les analyses.

### Les avantages :

- Puisque cette méthode est reliée aux concentrations, les manipulations seront aussi faciles que celles du scénario des concentrations chimiques.
- Si on utilise la méthode de la somme des OAV, l'addition est linéaire : c'est-à-dire que pour un mélange ternaire d'un tiers de chaque odorant, les OAV s'ajoutent arithmétiquement pour satisfaire la relation de l'Équation 7.
- Permet de résoudre le problème des seuils de perception puisque les quantités seront normalisées.
- Applicable à l'environnement.

### L'inconvénient :

- Repose sur la détermination des seuils de perception olfactifs de chaque odorant en question par le panel qui va analyser la nature odorante des mélanges.

Il nous a semblé que dans ces trois notions de proportions, la troisième semble le plus applicable et présentant le moins d'inconvénients.

## **5 Etude du mélange des référents des notes odorantes quotidiennes et potentiellement libérées en cas d'incident**

L'étude d'une modélisation des notes odorantes en se reposant sur un plan d'expériences et en utilisant les proportions en OAV a été testé avec succès sur un mélange test constitué de propylmercaptan,  $\alpha$ -pinène et furfurylmercaptan. Les résultats ont été publiés dans Chemical Engineering Transaction, acte du congrès international « NOSE 2020 », Italie, 2021. Les détails sont présentés dans l'annexe 3.

Conforté par le succès de cette preuve de concept, nous avons réalisé le mélange de 4 odorants, DMDS, toluène, furfurylmercaptan et cyclopentanone choisis pour leur stabilité en phase gazeuse dans les sacs et canisters et pour leurs présences dans le profil olfactif quotidien du Havre et parmi les notes potentiellement perçues en cas d'incident. Le mélange de ces odorants a été réalisé à deux niveaux d'intensité : une somme des OAV=30 pour un scénario des odeurs quotidiennes (appelé basse intensité) et une somme des OAV=300 pour un scénario d'un incident odorant (appelé haute intensité). Le choix d'une somme des OAV=30 est une extrapolation des résultats de dispersion des odeurs en termes de concentrations d'odeurs (Capelli et al., 2011; Dođruparmak et al., 2018; Kitson et al., 2019). D'autre part, la somme des OAV=300 est une extrapolation des quantités relevées par Atmo Normandie de méthacrylate de méthyle suite à un incident à l'entreprise ORIL, à Bolbec, Normandie, en 2018.

Les résultats de l'étude de ce mélange ont été soumis sous forme d'un article dans le journal *Analytica Chimica Acta*.

# How the experimental design associated with objectivized sensory analysis can be used to predict odor quality of gaseous mixtures?

## 1 Introduction

Odor perception is the result of cascading events beginning with the interaction of complex mixtures of gaseous compounds (or odorants) with the olfactory mucosa and leading to the interpretation of the induced neurological signal by the brain. The intensity and the nature of the perceived odor from these complex mixtures are affected by the sensory interactions between the individual components of the mixture (Ferreira, 2012a, 2012b). The understanding of these interactions remains an active research domain.

From perfumes to food flavors to annoying environmental odorants, odors affect several aspects of everyday life. Odor nuisances are usually studied combining instrumental approaches and/or using sensory analysis which relies on a human panel to smell and analyze its perception (Campo et al., 2010; Nicell, 2009; Verrielle et al., 2012). Nevertheless, instrumental analysis reaches limitations in impact studies (Mao et al., 2012; Muñoz et al., 2010) or when applied to source discrimination. Indeed, the relevance of the sensory approach lies in the capacity of the panel to detect odors at significantly low concentrations, sometimes exceeding physio-chemical analysis thresholds but also to take globally into account quantitative (intensity) and qualitative (odor nature) synergies between odorants (Rappert and Müller, 2005).

However, if sensory approaches analyze the overall nature and intensity of the mixtures, they do not directly make possible the understanding of the various interactions happening such as masking, synergism, or total independent effects. Environmental odor sources may be geographically adjacent; thus, their odorous emissions get mixed in the atmosphere. Mixture effects such as masking and synergetic effects may cover or intensify certain olfactive notes affecting the sensory analysis results (Gostelow et al., 2001). In the same way, mixture effects may affect identifying odorants in the context of indoor air studies (Cometto-Muniz et al., 2004). Hence, understanding the effect of mixtures on the overall quality and quantity is a requirement to move forward in odor source combination interpretation and environmental odor prediction or modeling. The same question is raised in other domains such as wines (Lytra et al., 2013; Niu et al., 2019) or perfumes and fragrances (Teixeira et al., 2013) to understand the contributions of the odorants and their interaction impacts on the final organoleptic properties of the product.

For decades, psychophysicists studied hundreds of mixtures, mostly binary mixtures focusing on the intensity. Ferreira revisited published papers, from 1964 to 2009, and came out with a conclusion on sensory interactions in mixtures (Ferreira, 2012b, 2012a): the highest individual intensity dominates the global intensity of the mixture. If the odorants are mixed at the same individual intensity (isointense mixtures), the intensity of the mixture will be just slightly higher (19% on average) than the individual intensity of the constituents. When more compounds are added to the mixture, the overall intensity remains nearly constant (Ferreira, 2012b). Even more, studies on predicting the intensity of mixtures based on the chemical concentrations of the constituents have advanced in the last decade; offering approaches that yields predicted values of odor intensity which are coherent with odor intensity determined by sensory approach (Wu et al., 2016).

However, when it comes to the effect of a mixture on the odor nature, the interactions are not fully understood. Indeed, for binary mixtures a global consensus is admitted: the odor nature of the most intense constituent dominates (Ferreira, 2012a). For more complex mixtures, disagreements due to proposed protocols are noticed. In fact, they are more focused on identifying odorants in a mixture instead of describing the global perceived odor nature (Ferreira, 2012a). Moreover, past researches showed that, as humans, we are limited to identify the odor of 3-4 components in a complex mixture (Laing and Francis, 1989). Hence, the question related to the contribution of odorants to the global odor nature of complex mixtures remains not fully answered.

In addition to the lack of understanding, most studies are based on protocols using mixtures presented to assessors in a solution form: odorants are generally dissolved in a liquid. Under these conditions, it is obvious that results are not representative of the equivalent mixtures perceived at the gaseous state. The diffusion mechanisms and interactions of constituents may be different and influence perceived odors (Angulo-Milhem et al., 2021). In the application framework of home fragrances, indoor air quality, or atmospheric odorous nuisances, studying mixtures at the gaseous state is required. However, it is a challenge: the sample preparation is highly complicated implying the generation of individual vaporized constituents, mix gazes at accurate and low quantities, and maintain a gaseous state stability in delivery systems without losses. Hence, if sampling bags (such as Tedlar or Nalophan bags<sup>®</sup>) are generally used, odorants may react with or adsorb to surfaces (Kozziel et al., 2005).

Therefore, modeling sensory interactions between odorants at the gaseous state is an essential research subject. Several mathematical models were proposed to predict the odor intensity of binary and complex mixtures (Kim and Park, 2008; Teixeira et al., 2013; Yan et al., 2015, 2014). However, there were not many models developed for the odor nature of mixtures. The

most known is a model proposed by Olsson in 1998 based on an Intensity Vector Model (Olsson, 1998, 1994).

Moreover, the experimental mixture design offers a method, to study the effect of each constituent and their interactions, with a limited number of experiments. The method was already applied in malt mixtures (Moll et al., 1982), ceramics (Nardi et al., 2004; Ngun et al., 2014), pharmaceuticals (Mura et al., 2002), extraction by solvents (Marcheafave et al., 2019), etc. Yet, there are no previous attempts to combine the experimental mixture design with sensory analysis and odor mixtures studies.

Regrettably, Olsson's model described only binary mixtures. It would interesting to study mixtures of four and more constituents (Lockett et al., 2021). Therefore, in this paper, we attended to combine the experimental mixture design with sensory analysis to study the effect of a mixture of four odorants at two different intensities. Sample preparation was optimized to study mixtures of odorants at the gaseous state. The aims are (i) model the variation of the odor nature with the mixture composition, (ii) use the obtained models to understand the contribution of the odorants to the odor nature and their different interactions, and (iii) validate the capacity of these models to predict the odor nature of a mixture. The purpose of this paper is also to highlight the use of experimental mixture design as a promising tool to study odor mixtures in the air.

## **2 Material and Methods**

Experimental mixture designs study the influence of the proportion of constituents in the mixture on the manifestation of a response. Hence, it allows understanding and modelling the variation of a specific phenomenon with the variation of the mixture composition.

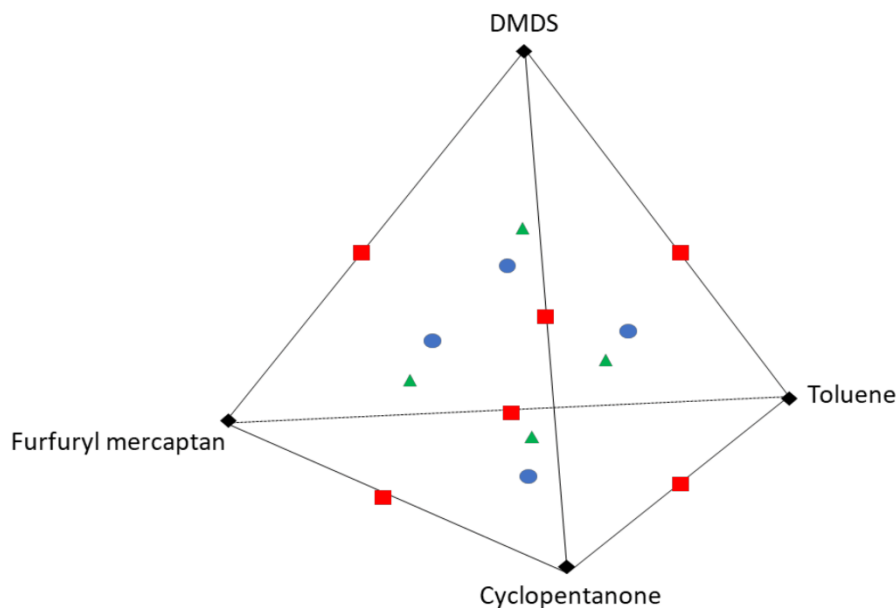
In our case, we want to model the variation of the odor nature with the variation of the composition of gaseous odorant mixtures. For that, the experimental design was adapted for four chosen constituents: DMDS, toluene, furfuryl mercaptan, and cyclopentanone. Binary, tertiary and quaternary mixtures of these components were considered. These odorants were selected according to three crucial criteria (i) their distinctive odor nature, (ii) the occurrence of their odor nature in the environment, and (iii) the feasibility to generate accurate and stable gas mixtures.

### **2.1 Experimental mixture design**

#### **2.1.1 Mixtures domain and design**

One of the most frequent designs is what is called a simplex-centroid design (Ngun et al., 2014). Hence, our experimental domain has 3 dimensions ( $q-1$  with  $q$  the number of constituents) and

can be represented as a regular tetrahedron, which faces being composed of ternary plots (**Figure 1**). The experimental design includes 14 experimental points that correspond to 14 mixtures with distinct compositions: four pure constituents (the vertexes; mixtures labeled 1 to 4), six binary mixtures (mid edge points; mixtures from 5 to 10), and four ternary mixtures (face centroids; mixtures from 11 to 14). It also includes four test points corresponding to quaternary mixtures of different compositions: their role is clarified in a following section (part 2.4).



**Figure 1:** Experimental mixture design comprised of four constituents in their pure form (black diamonds), six binary mixtures (red squares), and three equiproportional mixtures (in terms of OAV) of the three constituents (blue dots). Green triangles are test points.

**To ensure the reliability of the result, the gaseous mixture composition was established in such a way that all compositions of the pure mixtures (the vertexes; mixtures labeled 1 to 4) are equivalent in terms of odor activity value (OAV) with no consideration for the effective gaseous concentrations.** OAV is defined as the number of dilutions needed to obtain an inodorous mixture gas. This approach permits to throw off the diverse odorization capacities of each chosen odorant but implies determining the specific olfactory thresholds. Using odor perception threshold (OPT) from the literature showed to be inaccurate (Capelli et al., 2008; Cariou et al., 2016). The differences between OPT from various references can achieve several orders of magnitude. For this reason, our experiments were based on OPT determined by the panel in charge of the sensory analysis. The method, whereby the experimental olfactory thresholds were established, is exposed in the following section (part 2.3.2). Thus, the composition of a given mixture  $j$  is determined following Equation 1:

$$\text{Equation 1: } \sum_{i=1}^n X_{ij} = \sum_{i=1}^n \frac{OAV_{ij}}{\sum_1^i OAV_{ij}} = 1 ;$$

$X_{ij}$  represents the contribution to the overall odor activity of each component  $i$  in mixture  $j$  (relative OAV),  $OAV_{i,j}$  is the odor activity value of compound  $i$  in mixture  $j$ .

The gaseous concentrations of the mixtures were determined following Equation 2:

$$\text{Equation 2 : } C_{i,j} = OAV_{i,j} \times OPT_{E,i}$$

$C_{i,j}$  is the gaseous concentration of the constituent  $i$  in a mixture  $j$ , and  $OPT_{E,i}$  the experimentally determined odor perception threshold of  $i$ . Both are expressed in terms of mass/L where the mass depends on the  $OPT_{E,i}$  if it is in orders of  $\mu\text{g/L}$  or  $\text{ng/L}$ .

Two distinct experimental designs were set up: (i) a first one corresponding to a low OAV (i.e. = 30) related to a low-intensity scenario (LI); (ii) a second one corresponding to a high OAV (i.e. = 300) related to a high-intensity scenario (HI). **Table 1** describes the experimental matrices which frame the two scenarios: it gives the  $X_i$  and  $OAV_i$  values for each experimental point and test mixtures.

**Table 1:** Experimental matrices for simplex-centroid designs with four constituents with the proportions ( $X_i$ ), the odor activity values (OAV) at the high and low intensities

Mixture number	DMDS	Toluene	Furfuryl mercaptan	Cyclopentanone
	$X_D/OAV_{D,LI} / OAV_{D,HI}$	$X_T/OAV_{T,LI} / OAV_{T,HI}$	$X_F/OAV_{F,LI} / OAV_{F,HI}$	$X_C/OAV_{C,LI} / OAV_{C,HI}$
1	1/30/300	0/0/0	0/0/0	0/0/0
2	0/0/0	1/30/300	0/0/0	0/0/0
3	0/0/0	0/0/0	1/30/300	0/0/0
4	0/0/0	0/0/0	0/0/0	1/30/300
5	0.5/15/150	0.5/15/150	0/0/0	0/0/0
6	0.5/15/150	0/0/0	0.5/15/150	0/0/0
7	0.5/15/150	0/0/0	0/0/0	0.5/15/150
8	0/0/0	0.5/15/150	0.5/15/150	0/0/0
9	0/0/0	0.5/15/150	0/0/0	0.5/15/150
10	0/0/0	0/0/0	0.5/15/150	0.5/15/150
11	0.33/10/100	0.33/10/100	0.33/10/100	0/0/0
12	0.33/10/100	0.33/10/100	0/0/0	0.33/10/100
13	0.33/10/100	0/0/0	0.33/10/100	0.33/10/100
14	0/0/0	0.33/10/100	0.33/10/100	0.33/10/100
Test 1	0.625/18.75/187.5	0.125/3.75/37.5	0.125/3.75/37.5	0.125/3.75/37.5
Test 2	0.125/3.75/37.5	0.625/18.75/187.5	0.125/3.75/37.5	0.125/3.75/37.5
Test 3	0.125/3.75/37.5	0.125/3.75/37.5	0.625/18.75/187.5	0.125/3.75/37.5
Test 4	0.125/3.75/37.5	0.125/3.75/37.5	0.125/3.75/37.5	0.625/18.75/187.5

### 2.1.2 Model construction

To model the interactions, the results from the nature assessment of the 14 mixtures are taken into consideration. Starting from the sensory evaluation of the odor nature by an expert panel (2.3.1), a score, “Y”, is determined for an odor nature attribute and each odorous mixture. The

methodology to build this score Y is detailed in a following section (part 2.3.3). Then a system of 14 reduced third-order polynomial equations is used (Equation 3):

$$\text{Equation 3 : } Y_{a,j} = b_D X_{Dj} + b_T X_{Tj} + b_F X_{Fj} + b_C X_{Cj} + b_{DT} X_{Dj} X_{Tj} + b_{DF} X_{Dj} X_{Fj} + b_{DC} X_{Dj} X_{Cj} + b_{TF} X_{Tj} X_{Fj} + b_{TC} X_{Tj} X_{Cj} + b_{FC} X_{Fj} X_{Cj} + b_{DTF} X_{Dj} X_{Tj} X_{Fj} + b_{DTC} X_{Dj} X_{Tj} X_{Cj} + b_{DFC} X_{Dj} X_{Fj} X_{Cj} + b_{TFC} X_{Tj} X_{Fj} X_{Cj}$$

Where  $Y_{a,j}$  is the score of an odor nature attribute (explained in part 2.3.3) for a mixture j,  $X_D$  is related to the OAV of DMDS,  $X_T$  to the OAV of toluene,  $X_F$  the OAV of furfuryl mercaptan, and  $X_C$  to the OAV of cyclopentanone;  $b_D$  represents the main contribution of the variable  $X_D$ ,  $b_{DT}$  the effect of the binary interaction  $X_D X_T$  and  $b_{DTF}$  is the effect of the ternary interaction  $X_D X_T X_F$ . Obviously, the coefficients do not have the same weight i.e. the comparison of their values should be done only between the same level of interactions (individual, binary, and ternary).

Individual contributions  $b_T$ ,  $b_D$ ,  $b_F$ , and  $b_C$  and the effects of binary and tertiary interactions are determined by solving the equation system emerging from the odor nature assessment of the 14 mixtures.

The generation of experimental designs, the construction of models, and the statistical analysis were done using NEMRODW<sup>®</sup> software (Mathieu, 2017).

## 2.2 Preparing the mixtures

### 2.2.1 Odorants

Gaseous mixtures of DMDS, toluene, furfuryl mercaptan, and cyclopentanone were prepared in the lab, starting from pure chemical standards, under the liquid form, commercially available. Table 1 gathers the characteristics of the odorants: CAS number, supplier and chemical purity, the odor perception thresholds, and the odor nature (evocations usually found in bibliography). The commercial standards odorants were analyzed using a Gas Chromatography-Olfactometry (GC-O) to ensure their olfactive purity.

**Table 2:** The used chemical compounds with their odor perception threshold in air ( $OPT_L$  – taken from the literature), and their respective odor nature description using evocations.

Odorant	Cas number	Supplier and chemical purity	$OPT_L$	Odor nature – examples of evocations
DMDS	624-92-0	ACROS organics, 99%	8.48 ng/L <sup>(1)</sup>	Garlicky, sulfurous
Toluene	108-88-3	Fisher, 99.99%	1.24 µg/L <sup>(1)</sup>	Sweet, plastic
Furfuryl mercaptan	98-02-2	ACROS organics, 97%	0.023 ng/L <sup>(2)</sup>	Roasted coffee
Cyclopentanone	120-92-3	ACROS organics, +99%	0.93 µg/L <sup>(3)</sup>	Solventy

1- (Nagata, 2003)/ 2- (Rowe, 2000)/ 3-(Cariou et al., 2016)



### 2.2.2 Gaseous mixtures preparation

The quantities of liquid needed to reach the targeted OAV values were calculated. These quantities (consisting of few microliters of each toluene and cyclopentanone, and 1  $\mu\text{L}$  of a solution in methanol containing the exact mass needed for DMDS and furfuryl mercaptan), were injected separately under its pure liquid form in a 6 L Silicocan canister (Restek<sup>®</sup>) under vacuum ( $10^{-3}$  torr). This ensures the gentle vaporization of the compound without the need to apply heat. The canister was kept under a vacuum for an hour to ensure complete vaporization. Afterward, the canister was filled with 12 L of pure nitrogen (alpagaz 2 Nitrogen, Air Liquide,  $P \geq 99.9999\%$ ). The canisters are used as gas storage for the evaporated odorants from which definite volumes are taken later and diluted to produce gaseous mixtures. The concentrations of DMDS, toluene, furfuryl mercaptan, and cyclopentanone are respectively 6; 635; 0.091 and 476  $\mu\text{g/L}$ , each in its respective canister.

Diluted gas mixtures were prepared in 10 L Nalophan<sup>®</sup> bags (Sense trading); their composition fulfills the requirements given in section 2.1.1. Definite volumes of each evaporated gas from the canisters were introduced in the bags (Equation 3), then filled with Nitrogen. The volumes were adjusted in order to obtain the desired final concentrations following Equation 4.

$$\text{Equation 4 : } V_{\text{Canister},i} = \frac{\text{OAV}_{i,j} \times \text{OPT}_{E,i} \times 10}{C_{\text{canister},i}}$$

where  $V_{\text{canister},i}$  is the volume taken from the canister containing the constituent  $i$  and introduced in the bag, 10 is the volume of the bag in L and  $C_{\text{canister},i}$  is the concentration of  $i$  in the canister in units of mass/L

Bags were prepared one hour before the analyses to ensure the homogeneity of the mixtures.

At each step of the preparation of the mixtures, the stability of the odorants and the accuracy of the obtained concentrations were verified using gas chromatography.

## 2.3 Sensory analysis

### 2.3.1 Panel's characteristics

The panel consisted of 10 assessors between 25 and 64 years old. The assessors were 7 females and 3 males. All assessors had a 32 hours initial training designed for the Langage des Nez<sup>®</sup> method, described just below. The assessors attend a one-hour training session every month minimum (the majority had an up-keep once a week). Hence, assessors are considered experts, as described by ISO 8586 (ISO 8586, 2012). The panel was all volunteers with their consent obtained before the analysis which was reviewed by the ethical committee of Le Havre University.

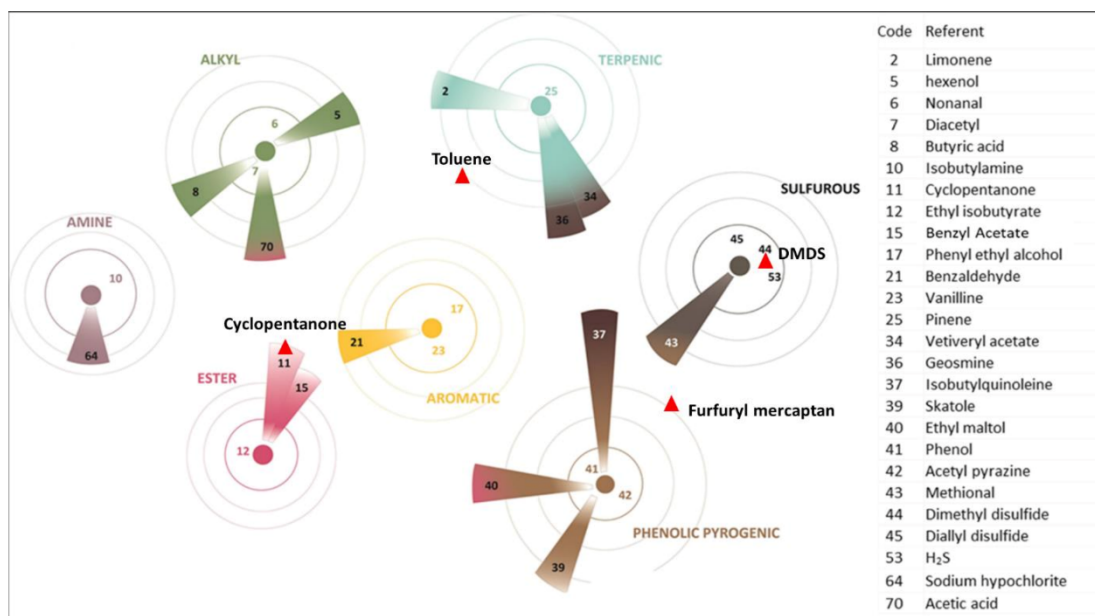
Sensory analyses were conducted in a standardized ISO/DIS 8589 room (ISO 8589, 2007). Each session lasted one hour with a 10 minutes pause in mid-session to limit panel fatigue.

### 2.3.2 Odor perception threshold determination

The OPT of each odorant was determined by the panel participating in the sensory analysis using the triangle odor bag method as described in Ueno et al., 2009 with a forced-choice (EN13725, 2003). This also permits evaluating the individual sensitivity of each assessor toward the odorants. To determine their OPT, a precise concentration of each odorant was vaporized in Nalophan bags (as explained in part 2.2.2). The concentrations of each odorant were based on OPT<sub>L</sub> reported in the literature. Seven concentration levels were prepared so that concentration samples are regularly distributed in a range comprised of between 625 and 0.04 OPT<sub>L</sub>. The concentrations are selected broadly around the OPT<sub>L</sub> due to the wide ranges of OPT found in the literature.

### 2.3.3 Odor nature description

Descriptive analysis of the odor of each mixture was done using the Langage des Nez<sup>®</sup> (LdN) method. This is a methodology used to describe the odor nature using a collection of 26 odor referents (**Figure 2**). The referents are pure chemical compounds. Description of the odor nature is achieved by comparing the odor of interest to the least different odor of referents from the collection. Matching the odor to a referent relatively reduces the subjectivity linked to odor assessment and offers a univocal lexicon repeatable from an assessor (Hawko et al., 2021).



**Figure 2:** The 2-D representation of the 3D olfactory space with the referent collection of LdN. Red triangles represent the positioning of the studied compounds: toluene, cyclopentanone, DMDS, and furfuryl mercaptan

The referents are distributed in a 3D space (presented in 2-D) around 7 poles: terpenic, alkyl, ester, amine, phenolic/pyrogenic, sulfurous, and aromatic. Those poles are built around a nucleus, constituted by 1 to 3 referent(s) (represented on the first concentric circle) and gather 1 to 3 satellite referents (represented on the second and third concentric circles) as seen in **Figure 2**. In the 3D olfactory space, the closer an odorant is to a pole, the similar they are. For example, acetic acid is attached to the alkyl pole but tends to the ester pole. Hence, the acetic acid has an odor mainly similar to alkyl-like referents but also a milder ester-like facet (Hawko et al., 2021).

The panel was asked to choose one, two, or three poles from eight pre-selected attributes: phenol-like, pyrogenic-like, sulfurous-like, terpenic-like, alkyl-like, aromatic-like, ester-like, and amine like odor. The assessors give each attribute a total score over 9. If one attribute was used, the score will be 9, if two or three attributes were used, the sum of the given scores must be 9. The score was used as a degree of representativity.

For each mixture, there was a first screening of the results for each mixture and each assessor : the evaluation of an assessor is not considered if an assessor used an attribute that was not used by the rest of the panel or if an assessor gave a score to an attribute with a difference  $\geq 5$  than the mean score of the same attribute. The means for each attribute for a mixture are calculated after screening the assessors. **Those means are the experimental scores  $Y_{a,1}$ - $Y_{a,14}$  which are used to establish the models.**

### 2.3.4 Intensity assessment

Along with the odor nature, odor intensity was assessed for each mixture to verify the stability of intensity. Every mixture was analyzed in replicate. The assessment was done using an 8-point Odor Intensity Reference Scale (OIRS) (**Table 3**). Odor intensity referents were DMDS and styrene (Purity: 99%) diluted in triacetin (purity: 99%), an odorless solvent (provided respectively by ACROS Organics and Alfa Caesar).

**Table 3:** DMDS and styrene OIRS. Concentrations presented are in w/w % in triacetin.

Compound	Intensity level							
	0	1	2	3	4	5	6	7
DMDS	0	-	0.005	-	0.05	-	0.1	-
Styrene	0	-	0.02	-	0.1	-	0.25	-

The choice of two different OIRS has been done to reduce the bias that may occur due to the difference of odor nature between the odor intensity referents and the odor of interest. Styrene has a similar odor to toluene.

## 2.4 Model validation and quality evaluation

After the model is built considering the results of mixture 1 to 14, it is validated using the experimental attribute scores  $Y_{\text{test } 1} - Y_{\text{test } 4}$  related to the odor nature assessment of the so-called test points. The test mixtures are quaternary mixtures in the aims of better representing the inner space of the experimental domain of **Figure 1**. Predicted odor attribute scores ( $\hat{Y}_{\text{test } 1} - \hat{Y}_{\text{test } 4}$ ) are calculated using the equation system established (Equation 3). Then the predicted odor attribute scores are compared to the experimental attribute scores  $Y_{\text{test } 1} - Y_{\text{test } 4}$ . A two samples t-test score was used with a risk  $\alpha$  of 5%. If no difference was observed between predicted and experimental results, the model is considered validated.

Once a model is validated, its quality can be assessed. The quality is based on the comparison between experimental results obtained from the sensory analysis and the predicted results obtained from calculations using the model and the difference between them, called residues.

The descriptive quality of the model is determined using  $R^2$  (Equation 5) (Ngun et al., 2014)

$$\text{Equation 5 : } R^2 = \frac{\text{Sum Squared Model (SSM)}}{\text{Sum Squared Total (SST)}} = \frac{\sum_{j=1}^n (\hat{Y}_j - \bar{Y})^2}{\sum_{j=1}^n (Y_j - \bar{Y})^2}$$

Where  $\hat{Y}_j$  is the predicted odor attribute score given by the model of a mixture  $j$ ,  $\bar{Y}$  is the mean of  $Y_j$ , which are the experimental odor attribute scores.

The  $R^2$  reflects the correlation between experimental results ( $Y$ ) and the theoretical results ( $\hat{Y}$ ). Thus, the closer  $R^2$  is to 1, the more  $Y$  and  $\hat{Y}$  are correlated and the better is the descriptive quality.

Since  $R^2$  is sensitive to the number of experiments - in our case, 28 experiments were necessary to construct the model (14 mixtures analyzed two times) and 8 experiments to validate it (4 test points analyzed two times) - the adjusted  $R^2$ , or  $R_a^2$ , is used (Equation 6).

$$\text{Equation 6 : } R_a^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{(n-1)}{(n-p)}$$

Where  $n$  is the number of experiments and  $p$  is the number of the coefficients,  $b$ , of the model.

To describe the predictive quality of the model, a predictive  $R^2$ ,  $R_{pred}^2$  (Equation 7) is used and is based on Allen's predicted residual error sum of squares (PRESS) (Allen, 1974).

$$\text{Equation 7 : } R_{pred}^2 = 1 - \frac{\text{PRESS}}{\text{SST}}$$

The more the  $R^2$  factors always respects the following relation:  $R_{pred}^2 \leq R_a^2 \leq R^2 \leq 1$

### 3 Results and discussion

The later parts from 3.1 to 3.4 focus on the Sensory analyses results, validation and quality of the models.

#### 3.1 Panel odor perception thresholds

First, the  $OPT_{E,i}$  of the panel for the four targeted odorants were determined experimentally and compared with the OPT taken from the literature ( $OPT_L$ ) (Table 2). The mean values of the panel are presented in Table 4; the difference between  $OPT_{E,i}$  and  $OPT_L$  is maximal for furfuryl mercaptan but does not exceed one order of magnitude. For DMDS and toluene,  $OPT_L$  was determined using the same approach as those used in this work. Differences may be explained by the difference in the sensitivities of the panel: a Japanese panel in the study of Nagata (Nagata, 2003) while the panel in this study is composed mostly of European assessors. Differences in populations have been reported in the literature before (Sorokowska et al., 2013). For the OPT of furfuryl mercaptan and cyclopentanone, beyond the difference in the panels, gaps may be explained due to the use of different methodologies for samples preparation: GC-O and dynamic olfactometry.

**Table 4:** Concentration in bags ( $C_{i, bag}$ ) used in the experimental plan for the low (LI) and high-intensity (HI) scenario based on the odor perception threshold determined experimentally by the panel

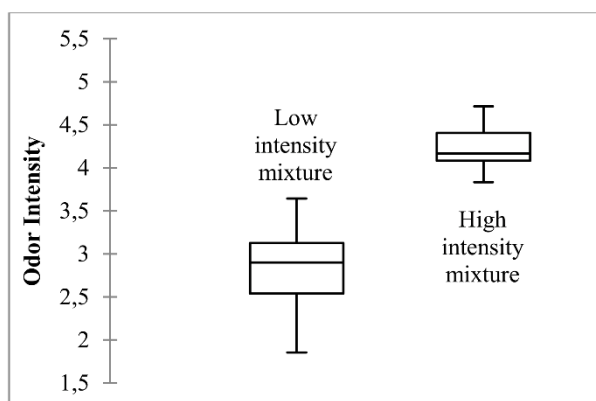
	DMDS		Toluene		Furfuryl mercaptan		Cyclopentanone	
$OPT_L$	8.48 ng/L		1.24 $\mu$ g/L		0.023 ng/L		0.93 $\mu$ g/L	
$OPT_{E,i}$	12.5 ng/L		10.3 $\mu$ g/L		0.07 ng/L		1.9 $\mu$ g/L	
	Concentration in bags (ng/L)							
Mixture number	LI	HI	LI	HI	LI	HI	LI	HI
1	368	3675	0	0	0	0	0	0
2	0	0	$309 \times 10^3$	$3090 \times 10^3$	0	0	0	0
3	0	0	0	0	2.2	22	0	0
4	0	0	0	0	0	0	$30 \times 10^3$	$300 \times 10^3$
5	184	1838	$155 \times 10^3$	$1545 \times 10^3$	0	0	0	0
6	184	1838	0	0	1.1	11	0	0
7	184	1838	0	0	0	0	$15 \times 10^3$	$150 \times 10^3$
8	0	0	$155 \times 10^3$	$1545 \times 10^3$	1.1	11	0	0
9	0	0	$155 \times 10^3$	$1545 \times 10^3$	0	0	$15 \times 10^3$	$150 \times 10^3$
10	0	0	0	0	1.1	11	$15 \times 10^3$	$150 \times 10^3$
11	123	1225	$103 \times 10^3$	$1030 \times 10^3$	0.7	7	0	0
12	123	1225	$103 \times 10^3$	$1030 \times 10^3$	0	0	$10 \times 10^3$	$100 \times 10^3$
13	123	1225	0	0	0.7	7	$10 \times 10^3$	$100 \times 10^3$
14	0	0	$103 \times 10^3$	$1030 \times 10^3$	0.7	7	$10 \times 10^3$	$100 \times 10^3$
Test 1	230	2297	$39 \times 10^3$	$386 \times 10^3$	0.3	3	$3.8 \times 10^3$	$38 \times 10^3$
Test 2	46	459	$193 \times 10^3$	$1931 \times 10^3$	0.3	3	$3.8 \times 10^3$	$38 \times 10^3$
Test 3	46	459	$39 \times 10^3$	$386 \times 10^3$	1.4	14	$3.8 \times 10^3$	$38 \times 10^3$
Test 4	46	460	$39 \times 10^3$	$390 \times 10^3$	0.3	3	$18.8 \times 10^3$	$188 \times 10^3$

Using the obtained  $OPT_E$  and the OAV in **Table 1** for each odorant, the concentration introduced in the bag was calculated according to Equation 4 and Equation 2. Concentrations used to construct the experimental plan are shown in **Table 4** at low (LI) and high (HI) intensities.

## 3.2 Sensory Analysis results

### 3.2.1 Odor intensity

For each intensity scenario, the intensities attributed by the assessors for each mixture were averaged. The box plot showing the distribution of the averaged intensity among mixtures is presented in **Figure 3**. As expected, the mean intensity of the LI mixtures is lower than the mean intensity of the HI mixtures (medians being 2.9 for LI vs 4.2 for HI). However, it is to note that variations among LI mixtures were more important than variations among HI mixtures. This supposed distinct quantitative interactions in the different mixtures.



**Figure 3:** Box plot of the distribution of the averaged intensities among mixtures for the low and high-intensity scenarios

### 3.2.2 Odor nature description

Regarding odor nature description, for each mixture, the mean of the scores given by the assessors for each attribute of the LDN was calculated, for the two replicates. Only four attributes among seven (Figure 1) were used by the assessors: pyrogenic, terpenic, sulfurous, and esteric. In order to investigate the performance of the panel, a three-way analysis of variance (ANOVA) was performed on data. For each attribute, the mixture (M), assessor (A) and replicate (R) were considered as factors, and their interactions were also considered. The effects of each factor in terms of probabilities (p-values) are presented in Table 5.

On the one hand, one can observe that mixture effect was highly significant ( $P < 0.0001$ ) for each attribute in the HI scenario. This result evidences the assessors' power to discriminate the different mixtures, as this effect depends on the samples themselves, the selection of relevant

attributes, and the abilities of the panel. For the LI scenario, the mixture effect is less significant revealing less discrimination of mixtures. Besides, the assessor effect for both scenarios was significant at a 5% level of significance for each attribute. A significant assessor effect shows that the global means (all mixtures and replicates taken together) are not homogeneous among the assessors. This effect is generally significant, persistent even with intensive training but does not bring real information on panelists' performance. This is rather the mixture×assessor interaction which well characterizes the performance of a sensory panel (Couronne, 1997). A significant interaction implies that assessors do not perceive the same differences between mixtures. Table 5 shows that the p-values for the M\*A interaction were not significant for each attribute ( $\alpha=0.05$ ) except for the esteric attribute in the HI scenario. A global consensus between panelists was obtained for the assessment of most of the attributes.

On the other hand, the replicate effect was not significant, leaving aside the pyrogenic attribute at low intensity. Thus, the use of an olfactory space based on referents to describe the odor nature yields a reproducible approach among sessions. Finally, significative interactions were notable for M\*R and A\*R at low intensities.

**Table 5:** p-values as a result of an ANOVA for high and low-intensity scenarios. Significant p-values are highlighted in bold letters with their level of significance shown as asterisks

	Attribute	Mixture (M)	Assessor (A)	Replicate (R)	M*A	M*R	A*R
<b>HI</b>	Pyrogenic	< <b>0.0001***</b>	<b>0.002**</b>	0.969	0.504	0.541	0.562
	Terpenic	< <b>0.0001***</b>	<b>0.047*</b>	0.462	0.104	0.056	0.468
	Sulfurous	< <b>0.0001***</b>	<b>0.009**</b>	0.945	0.616	0.247	0.683
	Esteric	< <b>0.0001***</b>	<b>0.002**</b>	0.436	<b>0.042*</b>	0.234	0.063
<b>LI</b>	Pyrogenic	<b>0.047*</b>	< <b>0.0001***</b>	<b>0.006**</b>	0.969	<b>0.037*</b>	<b>0.012*</b>
	Terpenic	<b>0.042*</b>	< <b>0.0001***</b>	0.121	0.720	0.109	< <b>0.0001***</b>
	Sulfurous	<b>0.004**</b>	< <b>0.0001***</b>	0.178	0.965	0.322	<b>0.003**</b>
	Esteric	<b>0.174</b>	< <b>0.0001***</b>	0.102	0.663	<b>0.002**</b>	0.651

\* Significant ( $\alpha=5\%$ ). \*\* very significant ( $\alpha=1\%$ ). \*\*\* highly significant ( $\alpha=0.1\%$ )

### 3.3 Models validation

Using the sensory results obtained for the first fourteen mixtures presented in **Table 4**, models were constructed and needed to be validated. For the model validation, four test points for each scenario were used (**Table 4**). The odor nature, described as a score for the four attributes (the other 3 poles were not used by the panel), was determined both experimentally ( $Y_{\text{Test 1 - Test 4}}$ ), following the same sensory protocol as for construction points, and theoretically ( $\hat{Y}_{\text{Test 1 - Test 4}}$ ), by calculating the scores for each attribute using the constructed models and the proportions of the odorants at each test mixture. For each scenario and each attribute, two series of 4 scores are obtained. All the p-values largely exceed 5%, hence, there is no significant difference between experimental and theoretical results. Therefore, the models were validated.

Once the models are validated, the results of the test points may be added to the construction of the models to refine them and obtain final model equations including 14 construction and 4 test points. The addition of such results is not obligatory but, as will be shown in this example, it may lower the descriptive and predictive quality of the models. Depending on the decrease in the quality, the choice of whether to add the test points results or not will be discussed.

### 3.4 Descriptive and predictive quality of the models

For each of the 8 models, the  $R^2$ ,  $R_a^2$ , and  $R_{Pred}^2$  were calculated before (A) and after (B) adding the results of test points to construct the models (**Table 6**).

In **Table 6**, the descriptive quality shows to be high for all the attribute models at LI and HI. Indeed,  $R^2$  and  $R_a^2$  are relatively close to 1, especially for the HI scenario with values ranging from 0.763 to 0.964. However, a decrease is notably observed for the LI scenario. Noteworthy, the precision of the odor nature sensory analysis is affected for low-intensity samples. Moreover, it must be reminded that  $R_a^2$  values as high as those reported with physicochemical analysis cannot be expected in this work due to the variable sensitivity related to the human panel. For example, in the study on ceramics by Ngun et al.,  $R_a^2$  values were minimum 0.955 (Ngun et al., 2014) while for this work the minimum value is obtained for the pyrogenic attribute model in the LI scenario :  $R_a^2$  is 0.588 before adding the test points results.

Furthermore, whatever the intensity or the attribute,  $R^2$  and  $R_a^2$  decrease with the addition of the test points results (**Table 6**). In our particular case, this might be due to the nature of the test points. Actually, test points are the more complex mixtures evaluated by the assessors with four odorants.

**Table 6:**  $R^2$ ,  $R_a^2$ , and  $R_{Pred}^2$  of the models for the four odor attributes at Low and High intensities. (A) is the quality before and (B) is after adding the experimental results of the test point to the construction of the models

	Low intensity				High intensity				
	Pyrogenic Attribute	Terpenic Attribute	Sulfurous Attribute	Esteric Attribute	Pyrogenic Attribute	Terpenic Attribute	Sulfurous Attribute	Esteric Attribute	
<b>A</b>	$R^2$	0.786	0.865	0.853	0.905	0.946	0.953	0.964	0.939
	$R_a^2$	0.588	0.740	0.717	0.817	0.896	0.910	0.931	0.883
	$R_{Pred}^2$	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
<b>B</b>	$R^2$	0.618	0.791	0.764	0.841	0.851	0.918	0.937	0.868
	$R_a^2$	0.392	0.668	0.624	0.747	0.763	0.870	0.899	0.790
	$R_{Pred}^2$	0.022	0.443	0.323	0.566	0.657	0.806	0.839	0.679

However, it is well known that the description of a complex odor is a difficult task for assessors, increasing with the number of constituents. As described before, the human is capable of



identifying three to four odorants maximum in a mixture (Laing and Francis, 1989). This threshold is independent of the training level of the assessors (Livermore and Laing, 1996), the used method (Laing and Glemarec, 1992), the type of odor blends (Livermore and Laing, 1998a), and if it is single odorants or complex “object odors” such as chocolate odor or sewage odor (Livermore and Laing, 1998b). Therefore, when asking the assessors to describe the odor nature of the test point mixtures, results may also vary from an assessor to another due to sensibility variations.

$R^2_{Pred}$  was calculated after adding test point results in the model construction (Table 6). Values show a relatively good predictive quality for the HI scenario.

Once again, the difference in the quality of the models between HI and LI is clear (Table 6). This decrease in quality when intensity also decreased may be explained by the potential proximity of the LI scenario mixture to the recognition threshold. The odor recognition threshold is the needed concentration to recognize an odor nature (Zarzo, 2012). Thus, if some odorants, present at a concentration that may be close or slightly above the recognition threshold, assessors may smell them but are not able to recognize them.

Taking into consideration the qualitative analysis of the built models, and due to the important decrease in descriptive and predictive qualities, test points results were not added to the model construction for the LI scenario, but are kept for the HI scenario. The addition of the test-points results refine the models.

#### *What to conclude?*

Concerning sensory results, the intensity of the mixtures at HI and LI are distinct. However, especially at Low Intensity, intra-scenario (HI or LI) variations of intensity occurred, indicating that certain quantitative interactions are taking place.

The panel was capable of distinguishing the mixtures and to evaluate their odor nature in a reproducible analysis from one session to another. Nevertheless, variations among assessors have been observed. Contrariwise, in previous work on evaluating the odor nature of single molecules, repeatability among assessors has been observed (Hawko et al., 2021). This leads to the conclusion that the panel is proficient when using the LdN, but is still submitted to differences of perception from one person to another, especially when dealing with mixtures. Thus, one can consider that the models are constructed based on average perceptions.

Concerning the quality of the constructed models, the descriptive and predictive quality of the models shows to be satisfactory for sensory analyses even if it tends to be lower in comparison with other studies involving physico-chemical analyses. On the other hand, the

quality tends to decrease with the intensity which can be explained by the proximity to the recognition threshold of the odorants, interfering with the analysis.

**The parts from 3.3 to 3.5 are dedicated to the obtained models, their coefficients, and the way of use**

### 3.5 Model coefficients and 2-D representations

After having validated the quality of the models, this part discusses based on the experimental design coefficients the olfactory qualitative interactions between the four targeted constituents.

The coefficients of the 8 models (Equation 3) were calculated and presented in **Table 7**

The model obtained for the pyrogenic attribute ( $Y_{PA}$ ) for the LI scenario is chosen to illustrate how to interpret the model coefficients (Equation 8) and how to read the 2D- representations given by the **Figure 4** and **Figure 5**

$$\text{Equation 8 : } Y_{\text{pyrogenic attribute}} = 0.50 X_D + 3.95 X_F + 0.5 X_C + 3.0 X_D X_T + 2.10 X_D X_F + 3.20 X_T X_F + 6.00 X_D X_C - 1.00 X_T X_C + 9.10 X_F X_C + 2.56 X_D X_T X_F - 19.50 X_D X_T X_C - 11.09 X_D X_F X_C + 43.52 X_T X_F X_C$$

**Table 7:** Model coefficients for each attribute for LI and HI scenarios with the significant ternary interactions highlighted in bold.

Coefficients	Pyrogenic attribute model		Terpenic attribute model		Sulfurous attribute model		Esteric attribute model	
	LI	HI	LI	HI	LI	HI	LI	HI
$b_D$	0.50	0.54	0.50	0.27	8	7.97	0	0.23
$b_T$	0	0.54	4.75	6.72	0.50	0.14	3.75	1.57
$b_F$	3.95	3.91	0.50	0.28	4.55	4.4	0	0.53
$b_C$	0.50	-0.16	1.50	0.38	0	-0.04	7	8.56
$b_{DT}$	3	-1.18	2.10	3.82	-4.4	-7.38	1.10	5.30
$b_{DF}$	2.10	8.08	0	0.95	-2.1	-10.27	0	0.31
$b_{TF}$	3.20	-1.76	-1.40	6.48	1	-5.14	-3	0.67
$b_{DC}$	6	0.71	-4	1.21	6	-0.37	-8	-1.25
$b_{TC}$	-1	-0.12	5.50	9.14	-1	2.96	-3.50	-11.70
$b_{FC}$	9.10	1.73	2	-1.53	-3.10	1.07	-8	-1.28
$b_{DTF}$	2.56	<b>14.57</b>	<b>13.66</b>	<b>-36.45</b>	7.06	<b>11</b>	<b>-14.55</b>	9.62
$b_{DTC}$	<b>-19.50</b>	3.58	<b>-13.50</b>	4.78	<b>47.27</b>	<b>-10.14</b>	<b>-21</b>	-4.69
$b_{DFC}$	<b>-11.09</b>	9.95	<b>28.06</b>	<b>24.66</b>	<b>-30.90</b>	6.63	-1.50	<b>-43.64</b>
$b_{TFC}$	<b>43.52</b>	<b>-20.41</b>	<b>-56.11</b>	2.09	<b>40.82</b>	0.18	-3.30	<b>25.28</b>

*What do the contribution coefficients tell us?* The higher the coefficients, the more important the contribution is. For example, the  $b_D$  value is 0.5 while it is around 4 for the  $b_F$  value. This indicates that DMDS has a low contribution to the pyrogenic-like odor nature (or pyrogenic attribute) of the mixture, while furfuryl mercaptan is the main contributor to this attribute.

*What about the interaction coefficients?* The first point to consider for interaction coefficient is its sign which indicates the type of contribution. A positive coefficient indicates a synergetic effect while a negative one indicates a masking effect. For example,  $b_{FC}$  is positive while  $b_{TC}$  is negative. This means that the interaction between furfuryl mercaptan and cyclopentanone intensifies the pyrogenic attribute while the interaction between toluene and cyclopentanone masks it. In analogy with the contribution coefficient, the higher the coefficient is, the more impacting is the interaction.

Additionally, for ternary interactions, only coefficients with a magnitude of tens and higher were considered significant because the value of the interaction is the result of a multiplication of three proportions  $0 \leq X \leq 1$  (Equation 3) with the coefficient. If not, the coefficient is considered negligible, hence, the interactions are not significant. This is the case for D-T-F interaction.

To help the visualization of the results, the 8 models are represented by selected 2D plots presented in **Figure 4** for LI scenario and

for HI scenario. To facilitate reading, each model is represented by a series of 2D-ternary plots, (facets of the tetrahedron from **Figure 1**). The isochrone plots show the variation of the odor nature, for an attribute, with the composition of the mixture. Only the 2D plots showing the higher contributor to the attribute are selected.

*How to read the 2D plots?* Each isovalue curve marks the score magnitude of an attribute. In our example, the isochrone plot (**Figure 4.a**) concerns the pyrogenic attribute of a mixture of DMDS, furfuryl mercaptan, and toluene; the proportion of cyclopentanone is fixed to zero. We can read that : (i) the pyrogenic attribute achieves a maximal score of 4/9 for a mixture containing 100% of furfuryl mercaptan ; (ii) the pyrogenic attribute decreases to a score of 3/9 for binary mixtures containing around 40% of toluene or DMDS and 60% of furfuryl mercaptan; or for a tertiary mixture of 55% of furfuryl mercaptan and 22,5% both toluene and DMDS ; (iii) the score gets below 1/9 at 100% DMDS or toluene; the DMDS and toluene vertexes are beyond the isovalue curve of 1.

For the rest of this part, and for each attribute, the contributions and interactions of odorants are interpreted in the same way as explained just before based on the coefficient values and isochrones plots.

#### *Pyrogenic attribute models*

The main contributor to the pyrogenic attribute is the furfuryl mercaptan for both intensity scenarios. Hence, if  $X_F = 1$ , the pyrogenic attribute ( $Y_{AP}$ ) will be around 4/9. Noticeably, a

score of 9/9 cannot be achieved with the considered component. The models confirm the double facet (the second one is the sulfurous since  $b_F$  of the sulfurous attribute is 4.55 at HI and 4.4 at LI) of the odorous nature of the furfuryl mercaptan, even if smelled isolated.

For LI scenario, the binary interactions between almost all the odorants contribute positively to the pyrogenic attribute. Only the T-C interaction has a masking effect on the pyrogenic attribute. This is expected since the odorous nature of these isolated odorants is far from the pyrogenic pole in the olfactory space (Figure 1). What is remarkable is the synergetic contribution of the ternary interaction T-F-C at LI, having the highest contribution among ternary interactions. This can be visualized in **Figure 4.c** for the pyrogenic attribute model. A maximum score of 5/9 was obtained (the oval shape to the right corner of the triangle), not for  $X_F=1$  as expected, but for a mixture of furfuryl mercaptan ( $0.47 < X_F < 0.68$ ) with cyclopentanone ( $0.23 < X_C < 0.36$ ) and toluene ( $0.06 < X_T < 0.23$ ).

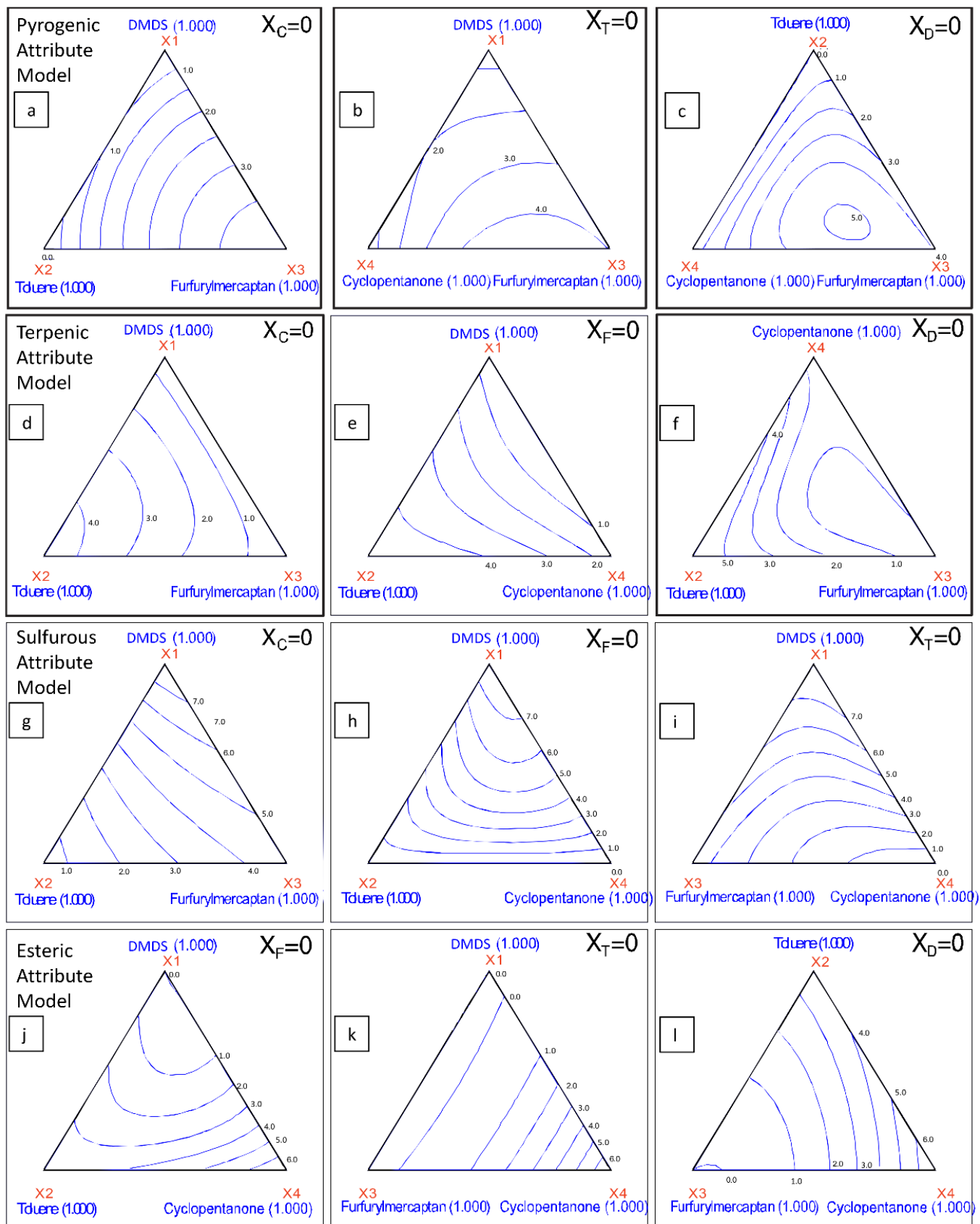
However, for HI, this interaction changes from synergetic to masking ( $b_{TFC} = -20.41$ ). This change of effect can also be found with interactions among DTC and DFC interactions while some coefficients including furfuryl mercaptan, the major contributor of the pyrogenic attribute, in binary and ternary mixture ( $b_{DF}$ ,  $b_{DTF}$ , and  $b_{DFC}$ ) increase at high intensity. One hypothesis could be that the cyclopentanone at HI becomes more easily recognizable.

#### *Terpenic attribute models*

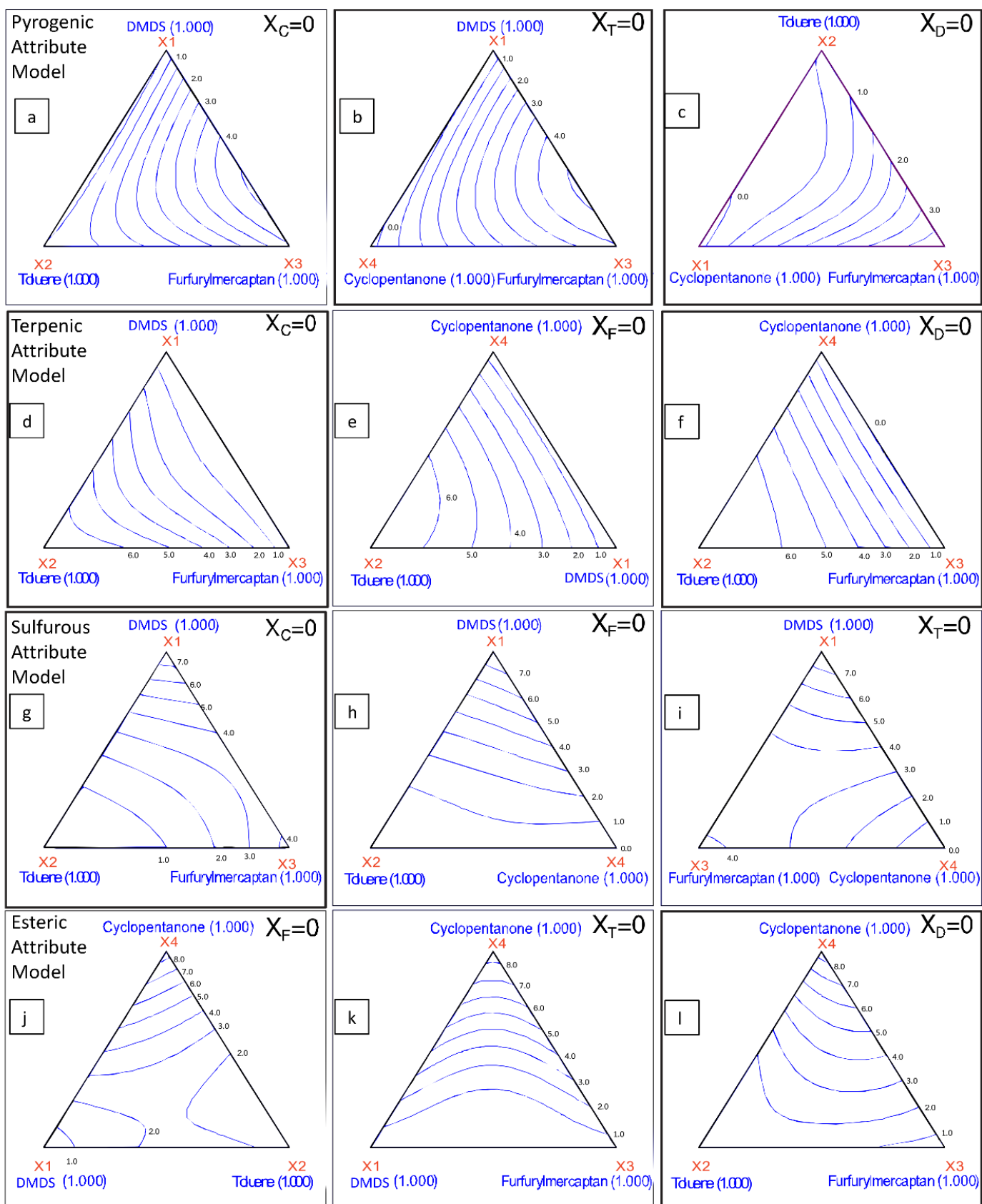
The main contributor to the terpenic attribute is the toluene (**Table 7**). With  $b_T < 9$ , results suggest that toluene has a terpenic odor majorly but also another esteric facet.

Binary interaction coefficients show that D-T and T-C interactions have a synergetic effect for both intensities. The synergetic interaction between toluene and DMDS can be compared to the synergetic interaction between styrene (which odor nature and chemical structure are close to those of toluene) and  $H_2S$  found in the study of Wu et al. (Wu et al., 2015). It is not surprising to observe  $b_{DF}$  coefficients close to 0 since DMDS and furfuryl mercaptan are positioned far from the terpenic pole (Figure 1). Thus, D-F interaction is not expected to be positive.

However, the ternary interactions show to be unexpected. Nearly all the interactions between the toluene and the other odorants are masking or negligible, like the T-F-C which can be visualized in **Figure 4.f** for  $X_D = 0$ . However, at HI, the T-F-C interaction shows to be insignificant.



**Figure 4:** Isochrone 2-D presentation of the four models for LI. scenario In each figure, the proportion of one compound was fixed at 0 for easier visualization. Only the compounds with maximum effect on the model are not set to 0%.



**Figure 5:** Isochrone 2-D presentation of the four models at HI. In each figure, the proportion of one compound was fixed at 0 for easier visualization. Only the compounds with maximum effect on the model are not fixed at 0%.

calculated, the intensity scenario is determined: between 0 and 99, it is considered LI and between 100 and 1000, it can be considered HI. Once the  $X_i$  are calculated, and the intensity scenario is defined, the models can be chosen. The output data,  $\hat{Y}$ , can be calculated following Equation 3 using the calculated  $X_i$  and the corresponding  $b$  coefficients from **Table 7**.  $\hat{Y}$  are calculated for the four attributes. After calculating the  $\hat{Y}$ , the obtained results are interpreted as odor nature as the  $\hat{Y}/9$  of each attribute.

Considering an example of a mixture constituted of 190 ng/L DMDS, 52  $\mu\text{g/L}$  Toluene, 0.35 ng/L furfuryl mercaptan, and 10  $\mu\text{g/L}$  cyclopentanone. If dividing the concentration of each odorant by its respective  $\text{OPT}_E$  (Equation 2), the OAV of each odorant is obtained. In this case, they are respectively 15, 5, 5, and 5. The SOAV being 30, so LI scenario, this yields to the following proportions  $X_D = 0.5$  and  $X_T = X_F = X_C = 0.17$ , at LI. By substituting each proportion in the constructed models presented above, e.g. Equation 8 becomes as following

$$Y_{\text{pyrogenic attribute}} = 0.50 (0.50) + 3.95 (0.17) + 0.5 (0.17) + 3.0 (0.50) (0.17) + 2.10 (0.50) (0.17) + 3.20 (0.17) (0.17) + 6.00 (0.50) (0.17) - 1.00 (0.17) (0.17) + 9.10 (0.17) (0.17) + 2.56 (0.50) (0.17) (0.17) - 19.50 (0.50) (0.17) (0.17) - 11.09 (0.50) (0.17) (0.17) + 43.52 (0.17) (0.17) (0.17)$$

Thus, the results will be  $\hat{Y}_{\text{pyrogenic attribute}} = 4$ ;  $\hat{Y}_{\text{terpenic attribute}} = 1$ ;  $\hat{Y}_{\text{sulfurous attribute}} = 4$ ; and  $\hat{Y}_{\text{esteric attribute}} = 0$ . Thus, the odor of this mixture will be described with the scores 1/9 terpenic, 4/9 sulfurous and pyrogenic, and 0/9 esteric.

#### *What to conclude?*

The interactions showed to be dependent not only on the odorants and their individual intensities ratio such as explained in the work of Ferreira (Ferreira, 2012a) but also on the intensity level as observed in the changes of the interaction coefficients when intensity changes and sometimes sign conversions. The most notable change was for the cyclopentanone which was almost masked by other odorants at LI but became more perceived and more prominent at HI.

The coefficients offered by the models helped to highlight various aspects of the odor of the mixtures. The contribution coefficients of the constructed models helped shedding the light on the double facets of furfuryl mercaptan and toluene. Furthermore, the ternary interactions showed not to be impacting for all odorants, however, some interactions showed to be unexpected bringing out the difficulty of predicting these interactions relying only on chemical analyses and the importance of understanding the mixture effects on odors.

### *Sulfurous attribute models*

As expected, the main contributor to the sulfurous attribute is the DMDS (**Table 7**) which is the representative of the sulfurous pole (**Figure 2**). Moreover, as mentioned before, the second facet of the furfuryl mercaptan appears with  $b_F$  around 4.

At HI, the only synergetic interactions are unexpectedly found with T-C and F-C interactions, while all of the DMDS interactions with other odorants are masking interactions. The latter observation is also found at LI, except for the D-C and T-F interactions.

The ternary interactions are more pronounced at the LI than HI. At LI, the interactions D-T-C and T-F-C show to be synergetic while the ternary interaction D-F-C shows to be masking the sulfurous attribute. The same effect was found for the pyrogenic attribute.

### *Esteric attribute models*

The main contributor to the esteric attribute is the cyclopentanone (**Table 7**). A coefficient  $b_C$  of 7 at LI is not surprising since cyclopentanone is attached to the esteric pole but tends to go further from the nuclei of the pole (Figure 1). However, the esteric facet of the cyclopentanone tends to increase with intensity. Moreover, the esteric facet of the toluene appears in these models. Nevertheless, unlike the cyclopentanone, the esteric facet of the toluene decreases with the increasing intensity while its terpenic facet becomes more perceived.

At LI, binary and ternary interactions are negative or close to 0 suggesting that cyclopentanone is nearly masked by all the other studied odorants. However, at HI, cyclopentanone is less masked. This can be visualized by comparing **Figure 4** and **Figure 5**. At LI, the esteric attribute attends a score of 4/9 when  $X_C \geq 0.77$  when mixed with DMDS and furfuryl mercaptan whereas, at HI, a score of 4/9 is reached for  $X_C \geq 0.45$ . Moreover, at HI, the binary interactions including toluene are positive while those including cyclopentanone are negative. The masking effect that changes at different intensity levels for the same odorant in the same mixture is not surprising. It has been reported before by Kim in 2010, when a mixture of acetaldehyde and  $H_2S$  showed a dominance of acetaldehyde at low intensities but a dominance of  $H_2S$  at high intensities (Kim, 2010).

## **3.6 Methodology for using the mixture model**

The constructed models serve also to predict the odor nature of a mixture of odorants. This can be done by marking the three parts of this approach: the input data, the model equation necessary for calculation, and the output data. The input data of the model are the relative OAV of each odorant ( $X_i$ ). This can be obtained by dividing the chemical concentration by the  $OPT_E$  (Equation 2) and later the  $X_i$  is calculated using (Equation 1). Once the sum of OAV is



## Conclusion

This study focused on mixtures of four different odorants in various proportions. The mixtures were at two different odor intensity levels, in a gaseous state. Each mixture had its odor described using The Langage des Nez<sup>®</sup> olfactory space. The variation of the odor nature with the composition of the mixtures was modeled. This was achieved using the experimental mixture design approach.

The combination of the experimental mixture design with the Langage des Nez<sup>®</sup> allowed the transformation of chemical data into sensory data. The yielded models enabled the prediction of a certain odorants mixture just by knowing the chemical concentration. After a transformation of chemical concentrations in OAV, it is possible to calculate the proportion for the models and finally, the score for each attribute. This might be used in perfumery and ambient odors generators to predict the final odor of their product even before mixing or the final odor after interacting with already present odors in the environment.

In addition to the prediction ability, the models proved to unmask the different sensory interactions taking place in the mixture. Thus, the present study permits a better understanding of the complex mixture effects i.e. unraveling the masking and synergetic interactions. This might be very useful in environmental studies where odor emission sources mix and interact. Modeling such mixtures helps to identify which odorants are dominating, which are masked, and which have a synergetic effect, intensifying other odors.

This work presents a novelty by combining the experimental mixture design with sensory analysis, more specifically odor nature description, for the first time. Indeed, the proposed methodology is limited to four odorants. However, it might be interesting to study if other odorants, having similar odors to the studied ones, may behave in the same way if mixed. Moreover, as the methodology offers promising results, nothing prevents studying other odorants combinations.

## Acknowledgment

This study has been supported by Le Havre Seine Métropole and by Atmo Normandie. The authors sincerely thank contributors and financers for their support and assessors for their voluntary participation.

## References

Allen, D.M., 1974. The Relationship Between Variable Selection and Data Augmentation and a Method for Prediction. *Technometrics* 16, 125–127.  
<https://doi.org/10.1080/00401706.1974.10489157>

- Angulo-Milhem, S., Verrielle, M., Nicolas, M., Thevenet, F., 2021. Indoor use of essential oils: Emission rates, exposure time and impact on air quality. *Atmospheric Environment* 244, 117863. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117863>
- Campo, E., Ballester, J., Langlois, J., Dacremont, C., Valentin, D., 2010. Comparison of conventional descriptive analysis and a citation frequency-based descriptive method for odor profiling: An application to Burgundy Pinot noir wines. *Food Quality and Preference* 21, 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2009.08.001>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Il Grande, M., 2008. A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmospheric Environment* 42, 7050–7058. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.009>
- Cariou, S., Chaignaud, M., Montreer, P., Fages, M., Fanlo, J.-L., 2016. Odour concentration prediction by gas chromatography and mass spectrometry (gc-ms): importance of vocs quantification and odour threshold accuracy. *Chemical Engineering Transactions* 67–72. <https://doi.org/10.3303/CET1654012>
- Cometto-Muniz, J.E., Cain, W.S., Abraham, M.H., 2004. Detection of single and mixed VOCs by smell and by sensory irritation. *Indoor Air* 14, 108–117. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2004.00297.x>
- Couronne, T., 1997. A study of assessors' performance using graphical methods. *Food quality and preference* 8, 359–365.
- EN13725, 2003. Air quality—Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. CEN (European Committee for Standardization), French Standards, AFNOR.
- Ferreira, V., 2012a. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 2: qualitative aspects. A review.: Qualitative odour properties of odour mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 201–215. <https://doi.org/10.1002/ffj.2091>
- Ferreira, V., 2012b. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review.: Intensity and detectability of odor mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 124–140. <https://doi.org/10.1002/ffj.2090>
- Gostelow, P., Parsons, S.A., Stuetz, R.M., 2001. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research* 35, 579–597. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00313-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00313-4)
- Hawko, C., Verrielle, M., Hucher, N., Crunaire, S., Leger, C., Locoge, N., Savary, G., 2021. Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using the Langage des Nez® method: application to the industrial zone of Le Havre. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12899-6>
- ISO 8586, 2012. Sensory analysis — General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland.
- ISO 8589, 2007. Sensory analysis — General guidance for the design of test rooms. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland.
- Kim, K.-H., 2010. Experimental Demonstration of Masking Phenomena between Competing Odorants via an Air Dilution Sensory Test. *Sensors* 10, 7287–7302. <https://doi.org/10.3390/s100807287>
- Kim, K.-H., Park, S.-Y., 2008. A comparative analysis of malodor samples between direct (olfactometry) and indirect (instrumental) methods. *Atmospheric Environment* 42, 5061–5070. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.017>
- Koziel, J.A., Spinhirne, J.P., Lloyd, J.D., Parker, D.B., Wright, D.W., Kuhrt, F.W., 2005. Evaluation of Sample Recovery of Malodorous Livestock Gases from Air Sampling Bags, Solid-Phase Microextraction Fibers, Tenax TA Sorbent Tubes, and Sampling Canisters. *Journal of the Air & Waste Management Association* 55, 1147–1157. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464711>
- Laing, D.G., Francis, G.W., 1989. The Capacity of Humans to Identify Odors in Mixtures. *Physiology & Behavior* 46, 809–814.

- Laing, D.G., Glemarec, A., 1992. Selective attention and the perceptual analysis of odor mixtures. *Physiology & Behavior* 52, 1047–1053. [https://doi.org/10.1016/0031-9384\(92\)90458-E](https://doi.org/10.1016/0031-9384(92)90458-E)
- Livermore, A., Laing, D.G., 1998a. The influence of odor type on the discrimination and identification of odorants in multicomponent odor mixtures. *Physiology & Behavior* 65, 311–320. [https://doi.org/10.1016/S0031-9384\(98\)00168-1](https://doi.org/10.1016/S0031-9384(98)00168-1)
- Livermore, A., Laing, D.G., 1998b. The influence of chemical complexity on the perception of multicomponent odor mixtures. *Perception & Psychophysics* 60, 650–661. <https://doi.org/10.3758/BF03206052>
- Livermore, A., Laing, D.G., 1996. Influence of training and experience on the perception of multicomponent odor mixtures. *Journal of Experimental Psychology: Human Perception and Performance* 22, 267.
- Luckett, C.R., Pellegrino, R., Heatherly, M., Alfaro Martinez, K., Dein, M., Munafò, P.J., 2021. Discrimination of Complex Odor Mixtures: A Study Using Wine Aroma Models. *Chemical Senses* 46. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjaa079>
- Lytra, G., Tempere, S., Le Floch, A., de Revel, G., Barbe, J.-C., 2013. Study of Sensory Interactions among Red Wine Fruity Esters in a Model Solution. *J. Agric. Food Chem.* 61, 8504–8513. <https://doi.org/10.1021/jf4018405>
- Mao, I.-F., Chen, M.-R., Wang, L., Chen, M.-L., Lai, S.-C., Tsai, C.-J., 2012. Method development for determining the malodor source and pollution in industrial park. *Science of The Total Environment* 437, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.056>
- Marcheafave, G.G., Tormena, C.D., Pauli, E.D., Rakocevic, M., Bruns, R.E., Scarminio, I.S., 2019. Experimental mixture design solvent effects on pigment extraction and antioxidant activity from *Coffea arabica* L. leaves. *Microchemical Journal* 146, 713–721. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.073>
- Mathieu, A., 2017. Les modèles de dispersion atmosphérique en situation de crise 26.
- Moll, M., Flayeux, R., Mathieu, D., Luu, R.P.T., 1982. Optimal Blending of Malts. *Journal of the Institute of Brewing* 88, 139–144. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.1982.tb04086.x>
- Muñoz, R., Sivret, E.C., Parsci, G., Lebrero, R., Wang, X., Suffet, I.H. (Mel), Stuetz, R.M., 2010. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Research* 44, 5129–5149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.013>
- Mura, P., Gratteri, P., Faucci, M.T., 2002. Compatibility studies of multicomponent tablet formulations. DSC and experimental mixture design. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 68, 541–551.
- Nagata, Y., 2003. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. *Odor measurement review* 118, 118–127.
- Nardi, J.V., Acchar, W., Hotza, D., 2004. Enhancing the properties of ceramic products through mixture design and response surface analysis. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 375–379. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00219-X)
- Ngun, B.K., Mohamad, H., Katsumata, K., Okada, K., Ahmad, Z.A., 2014. Using design of mixture experiments to optimize triaxial ceramic tile compositions incorporating Cambodian clays. *Applied Clay Science* 87, 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.037>
- Nicell, J.A., 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment* 43, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.033>
- Niu, Y., Wang, P., Xiao, Z., Zhu, J., Sun, X., Wang, R., 2019. Evaluation of the perceptual interaction among ester aroma compounds in cherry wines by GC–MS, GC–O, odor threshold and sensory analysis: An insight at the molecular level. *Food Chemistry* 275, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.102>
- Olsson, M.J., 1998. An Integrated Model of Intensity and Quality of Odor Mixtures. *Annals of the New York Academy of Sciences* 855, 837–840. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1998.tb10672.x>

- Olsson, M.J., 1994. An interaction model for odor quality and intensity. *Perception & Psychophysics* 55, 363–372. <https://doi.org/10.3758/BF03205294>
- Rappert, S., Müller, R., 2005. Microbial degradation of selected odorous substances. *Waste Management* 25, 940–954. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.015>
- Rowe, D., 2000. More Fizz for Your Buck: High-impact Aroma Chemicals. *Perfumer & Flavorist* 25, 1–19.
- Sorokowska, A., Sorokowski, P., Hummel, T., Huanca, T., 2013. Olfaction and Environment: Tsimane' of Bolivian Rainforest Have Lower Threshold of Odor Detection Than Industrialized German People. *PLoS ONE* 8, e69203. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0069203>
- Teixeira, M.A., Rodríguez, O., Rodrigues, A.E., Selway, R.L., Riveroll, M., Chieffi, A., 2013. Prediction Model for the Odor Intensity of Fragrance Mixtures: A Valuable Tool for Perfumed Product Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 963–971. <https://doi.org/10.1021/ie302538c>
- Ueno, H., Amano, S., Merecka, B., Kośmider, J., 2009. Difference in the odor concentrations measured by the triangle odor bag method and dynamic olfactometry. *Water Science and Technology* 59, 1339–1342. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.112>
- Verrielle, M., Plaisance, H., Vandenbilcke, V., Locoge, N., Jaubert, J.N., Meunier, G., 2012. Odor evaluation and discrimination of car cabin and its components: application of the “field of odors” approach in a sensory descriptive analysis: odor evaluation of car cabin. *Journal of Sensory Studies* 27, 102–110. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2012.00371.x>
- Wu, C., Liu, J., Yan, L., Chen, H., Shao, H., Meng, T., 2015. Assessment of odor activity value coefficient and odor contribution based on binary interaction effects in waste disposal plant. *Atmospheric Environment* 103, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.045>
- Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Piringier, M., Schaubberger, G., 2016. Conversion of the chemical concentration of odorous mixtures into odour concentration and odour intensity: A comparison of methods. *Atmospheric Environment* 127, 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.051>
- Yan, L., Liu, J., Fang, D., 2015. Use of a Modified Vector Model for Odor Intensity Prediction of Odorant Mixtures. *Sensors* 15, 5697–5709. <https://doi.org/10.3390/s150305697>
- Yan, L., Liu, J., Wang, G., Wu, C., 2014. An Odor Interaction Model of Binary Odorant Mixtures by a Partial Differential Equation Method. *Sensors* 14, 12256–12270. <https://doi.org/10.3390/s140712256>
- Zarzo, M., 2012. Effect of Functional Group and Carbon Chain Length on the Odor Detection Threshold of Aliphatic Compounds. *Sensors* 12, 4105–4112. <https://doi.org/10.3390/s120404105>

## 6 Conclusion du chapitre

Avec la complexité des sources odorantes (grand nombre d'odorants, sources d'émissions variées, nombreuses et adjacentes), le besoin d'une meilleure compréhension sur la façon dont les odorants interagissent ensemble et comment cela affecte les dimensions finales de l'odeur des panaches résultants, devient une nécessité. Dans cette partie de la thèse, nous savions par l'étude de la littérature que l'état des connaissances était insuffisant et nous avons souhaité y apporter une contribution majeure.

Pour cela nous avons pu montrer qu'une modélisation reposant sur la traduction des concentrations chimiques des odorants en nature odorante globale de leur mélange était possible. Le modèle repose sur une exploitation innovante des plans de mélange. Après avoir vérifié avec un modèle simple la preuve de concept de cette innovation, nous avons pu juger de la pertinence du modèle quand on l'applique à des cas déjà étudiés par ailleurs sur la zone géographique de la ville et de la zone industrialo-portuaire du Havre.

Le modèle donne le degré de contribution de chaque odorant à la NO du mélange ainsi que les interactions binaires et ternaires des odorants et comment ces interactions peuvent altérer la NO globale. Un résultat particulièrement intéressant est que grâce aux interactions entre les odorants calculés par le modèle, nous sommes capables de comprendre que la disparition de la perception odorante de la cyclopentanone peut-être le résultat d'un effet de masquage par les autres odorants soufrés tant que celle-ci est dispersée à faible intensité odorante. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que c'est la principale raison pour laquelle, bien que l'on sente la cyclopentanone aux sites émetteurs de la zone industrielle du Havre (où l'intensité est élevée), elle ne soit plus perçue aux sites récepteurs (habitants) où l'intensité, par effet de dilution, est plus basse et où elle doit se confronter à la dominance des notes soufrés dans le centre de la ville. Nous sommes aussi en capacité de prédire que dans le cas où cette cyclopentanone serait dispersée à haute intensité odorante, cet effet de masquage sera moins prononcé. On peut donc s'attendre à ce que les réseaux des Nez perçoivent facilement cet odorant dans le cas d'une émission incidentelle forte.

Pour pouvoir prétendre à l'application du modèle développé aux diverses problématiques environnementales, en tant qu'outil de prédiction des notes odorantes à partir de la mesure ou de la prédiction des concentrations chimiques, il reste à établir la transposabilité du modèle. C'est-à-dire à vérifier que les résultats obtenus à partir des référents choisis resteront cohérents quand on utilisera des composés odorants chimiquement différents mais appartenant à la même

note odorante (par exemple, en réalisant la même expérience mais en remplaçant la cyclopentanone par l'isobutyrate d'éthyle).

## Références

- Allen, D.M., 1974. The Relationship Between Variable Selection and Data Augmentation and a Method for Prediction. *Technometrics* 16, 125–127. <https://doi.org/10.1080/00401706.1974.10489157>
- Angulo-Milhem, S., Verrielle, M., Nicolas, M., Thevenet, F., 2021. Indoor use of essential oils: Emission rates, exposure time and impact on air quality. *Atmospheric Environment* 244, 117863. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117863>
- Bell, G.A., Laing, D.G., Panhuber, H., 1987. Odour mixture suppression: evidence for a peripheral mechanism in human and rat. *Brain Research* 426, 8–18. [https://doi.org/10.1016/0006-8993\(87\)90419-7](https://doi.org/10.1016/0006-8993(87)90419-7)
- Berglund, B., 1974. Quantitative and qualitative analysis of industrial odors with human observers. *Ann NY Acad Sci* 237, 35–51. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1974.tb49842.x>
- Berglund, B., Berglund, A., Lindvall, T., Svensson, L.T., 1973. A quantitative principle of perceived intensity summation in odor mixtures. *Journal of Experimental Psychology* 100, 29–38. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1037/h0035435>
- Cain, W.S., Drexler, M., 1974. Scope and evaluation of odor counteraction and masking. *Annals of the New York Academy of Sciences* 237, 427–439. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1974.tb49876.x>
- Campo, E., Ballester, J., Langlois, J., Dacremont, C., Valentin, D., 2010. Comparison of conventional descriptive analysis and a citation frequency-based descriptive method for odor profiling: An application to Burgundy Pinot noir wines. *Food Quality and Preference* 21, 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2009.08.001>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Il Grande, M., 2008. A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmospheric Environment* 42, 7050–7058. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.009>
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P., Rossi, A., Austeri, C., 2011. Olfactometric approach for the evaluation of citizens' exposure to industrial emissions in the city of Terni, Italy. *Science of The Total Environment* 409, 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.054>
- Cariou, S., Chaignaud, M., Montreer, P., Fages, M., Fanlo, J.-L., 2016. Odour concentration prediction by gas chromatography and mass spectrometry (gc-ms): importance of vocs quantification and odour threshold accuracy. *Chemical Engineering Transactions* 67–72. <https://doi.org/10.3303/CET1654012>
- Cometto-Muniz, J.E., Cain, W.S., Abraham, M.H., 2004. Detection of single and mixed VOCs by smell and by sensory irritation. *Indoor Air* 14, 108–117. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2004.00297.x>
- Couronne, T., 1997. A study of assessors' performance using graphical methods. *Food quality and preference* 8, 359–365.
- Doğruparmak, Ş.Ç., Pekey, H., Arslanbaş, D., 2018. Odor dispersion modeling with CALPUFF: Case study of a waste and residue treatment incineration and utilization plant in

Kocaeli, Turkey. *Environmental Forensics* 19, 79–86.  
<https://doi.org/10.1080/15275922.2017.1408160>

EN13725, 2003. Air quality—Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. CEN (European Committee for Standardization), French Standards, AFNOR.

Ferreira, V., 2012a. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review.: Intensity and detectability of odor mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 124–140. <https://doi.org/10.1002/ffj.2090>

Ferreira, V., 2012b. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 2: qualitative aspects. A review.: Qualitative odour properties of odour mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 201–215. <https://doi.org/10.1002/ffj.2091>

Frijters, J.E.R., 1987. Psychophysical Models for Mixtures of Tastants and Mixtures of Odorants. *Annals of the New York Academy of Sciences* 510, 67–78. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1987.tb43469.x>

Gostelow, P., Parsons, S.A., Stuetz, R.M., 2001. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research* 35, 579–597. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00313-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00313-4)

Hawko, C., Verrielle, M., Hucher, N., Crunaire, S., Leger, C., Locoge, N., Savary, G., 2021. Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using the Langage des Nez® method: application to the industrial zone of Le Havre. *Environ Sci Pollut Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12899-6>

ISO 8586, 2012. Sensory analysis — General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland.

ISO 8589, 2007. Sensory analysis — General guidance for the design of test rooms. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland.

Kasper, P.L., Oxbøl, A., Hansen, M.J., Feilberg, A., 2018. Mechanisms of Loss of Agricultural Odorous Compounds in Sample Bags of Nalophan, Tedlar, and PTFE. *Journal of Environmental Quality* 47, 246–253. <https://doi.org/10.2134/jeq2017.07.0289>

Kay, L.M., Lowry, C.A., Jacobs, H.A., 2003. Receptor contributions to configural and elemental odor mixture perception. *Behavioral Neuroscience* 117, 1108–1114. <https://doi.org/10.1037/0735-7044.117.5.1108>

Kim, K.-H., 2010. Experimental Demonstration of Masking Phenomena between Competing Odorants via an Air Dilution Sensory Test. *Sensors* 10, 7287–7302. <https://doi.org/10.3390/s100807287>

Kim, K.-H., Park, S.-Y., 2008. A comparative analysis of malodor samples between direct (olfactometry) and indirect (instrumental) methods. *Atmospheric Environment* 42, 5061–5070. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.017>

Kitson, J., Leiva, M., Christman, Z., Dalton, P., 2019. Evaluating Urban Odor with Field Olfactometry in Camden, NJ. *Urban Science* 3, 93. <https://doi.org/10.3390/urbansci3030093>



- Koziel, J.A., Spinhirne, J.P., Lloyd, J.D., Parker, D.B., Wright, D.W., Kuhrt, F.W., 2005. Evaluation of Sample Recovery of Malodorous Livestock Gases from Air Sampling Bags, Solid-Phase Microextraction Fibers, Tenax TA Sorbent Tubes, and Sampling Canisters. *Journal of the Air & Waste Management Association* 55, 1147–1157. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464711>
- Laffort, P., Dravnieks, A., 1982. Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures. *Chemical Senses* 7, 153–174. <https://doi.org/10.1093/chemse/7.2.153>
- Laing, D.G., 1994. Perceptual Characteristics of Binary, Ternary, and Quaternary Odor Mixtures Consisting of Unpleasant Constituents. *Physiology & Behavior* 56, 81–93.
- Laing, D.G., 1988. Relationship between the differential adsorption of odorants by the olfactory mucus and their perception in mixtures. *Chemical Senses* 13, 463–471. <https://doi.org/10.1093/chemse/13.3.463>
- Laing, D.G., Francis, G.W., 1989. The Capacity of Humans to Identify Odors in Mixtures. *Physiology & Behavior* 46, 809–814.
- Laing, D.G., Glemarec, A., 1992. Selective attention and the perceptual analysis of odor mixtures. *Physiology & Behavior* 52, 1047–1053. [https://doi.org/10.1016/0031-9384\(92\)90458-E](https://doi.org/10.1016/0031-9384(92)90458-E)
- Laing, D.G., Jinks, A.L., 2001. Psychophysical Analysis of Complex Odor Mixtures. *Flavours and Fragrances* 55, 413–420.
- Laing, D.G., Panhuber, H., Willcox, M.E., Pittman, E.A., 1984. Quality and Intensity of Binary Odor Mixtures. *Physiology & Behavior* 33, 309–319. [https://doi.org/10.1016/0031-9384\(84\)90118-5](https://doi.org/10.1016/0031-9384(84)90118-5)
- Laing, D.G., Willcox, M.E., 1983. Perception of components in binary odour mixtures. *Chemical Senses* 7, 249–264. <https://doi.org/10.1093/chemse/7.3-4.249>
- Laska, M., 2003. SURE, Why Not? The SUBstitution-RECiprocity Method for Measurement of Odor Quality Discrimination Thresholds: Replication and Extension to Nonhuman Primates. *Chemical Senses* 28, 105–111. <https://doi.org/10.1093/chemse/28.2.105>
- Linster, C., Cleland, T.A., 2004. Configurational and Elemental Odor Mixture Perception Can Arise from Local Inhibition. *Journal of Computational Neuroscience* 16, 39–47. <https://doi.org/10.1023/B:JCNS.0000004840.87570.2e>
- Livermore, A., Laing, D.G., 1998a. The influence of chemical complexity on the perception of multicomponent odor mixtures. *Perception & Psychophysics* 60, 650–661. <https://doi.org/10.3758/BF03206052>
- Livermore, A., Laing, D.G., 1998b. The influence of odor type on the discrimination and identification of odorants in multicomponent odor mixtures. *Physiology & Behavior* 65, 311–320. [https://doi.org/10.1016/S0031-9384\(98\)00168-1](https://doi.org/10.1016/S0031-9384(98)00168-1)
- Livermore, A., Laing, D.G., 1996. Influence of training and experience on the perception of multicomponent odor mixtures. *Journal of Experimental Psychology: Human Perception and Performance* 22, 267.

- Luckett, C.R., Pellegrino, R., Heatherly, M., Alfaro Martinez, K., Dein, M., Munafo, P.J., 2021. Discrimination of Complex Odor Mixtures: A Study Using Wine Aroma Models. *Chemical Senses* 46. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjaa079>
- Lytra, G., Tempere, S., Le Floch, A., de Revel, G., Barbe, J.-C., 2013. Study of Sensory Interactions among Red Wine Fruity Esters in a Model Solution. *J. Agric. Food Chem.* 61, 8504–8513. <https://doi.org/10.1021/jf4018405>
- Mao, I.-F., Chen, M.-R., Wang, L., Chen, M.-L., Lai, S.-C., Tsai, C.-J., 2012. Method development for determining the malodor source and pollution in industrial park. *Science of The Total Environment* 437, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.056>
- Marcheafave, G.G., Tormena, C.D., Pauli, E.D., Rakocevic, M., Bruns, R.E., Scarminio, I.S., 2019. Experimental mixture design solvent effects on pigment extraction and antioxidant activity from *Coffea arabica* L. leaves. *Microchemical Journal* 146, 713–721. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.073>
- Mathieu, A., 2017. Les modèles de dispersion atmosphérique en situation de crise 26.
- Moll, M., Flayeux, R., Mathieu, D., Luu, R.P.T., 1982. Optimal Blending of Malts. *Journal of the Institute of Brewing* 88, 139–144. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.1982.tb04086.x>
- Moskowitz, H.R., Barbe, C.D., 1977. Profiling of odor components and their mixtures. *Sensory processes*.
- Muñoz, R., Sivret, E.C., Parcsi, G., Lebrero, R., Wang, X., Suffet, I.H. (Mel), Stuetz, R.M., 2010. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Research* 44, 5129–5149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.013>
- Mura, P., Gratteri, P., Faucci, M.T., 2002. Compatibility studies of multicomponent tablet formulations. DSC and experimental mixture design. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 68, 541–551.
- Nagata, Y., 2003. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. *Odor measurement review* 118, 118–127.
- Nardi, J.V., Acchar, W., Hotza, D., 2004. Enhancing the properties of ceramic products through mixture design and response surface analysis. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 375–379. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00219-X)
- Ngun, B.K., Mohamad, H., Katsumata, K., Okada, K., Ahmad, Z.A., 2014. Using design of mixture experiments to optimize triaxial ceramic tile compositions incorporating Cambodian clays. *Applied Clay Science* 87, 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.037>
- Nicell, J.A., 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment* 43, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.033>
- Niu, Y., Wang, P., Xiao, Z., Zhu, J., Sun, X., Wang, R., 2019. Evaluation of the perceptual interaction among ester aroma compounds in cherry wines by GC–MS, GC–O, odor threshold and sensory analysis: An insight at the molecular level. *Food Chemistry* 275, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.102>
- Olsson, M.J., 2000. Psychometrics of Odor Quality Discrimination: Method for Threshold Determination. *Chemical Senses* 25, 493–499. <https://doi.org/10.1093/chemse/25.5.493>

- Olsson, M.J., 1998. An Integrated Model of Intensity and Quality of Odor Mixtures. *Annals of the New York Academy of Sciences* 855, 837–840. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1998.tb10672.x>
- Olsson, M.J., 1994. An interaction model for odor quality and intensity. *Perception & Psychophysics* 55, 363–372. <https://doi.org/10.3758/BF03205294>
- Rappert, S., Müller, R., 2005. Microbial degradation of selected odorous substances. *Waste Management* 25, 940–954. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.015>
- Rowe, D., 2000. More Fizz for Your Buck: High-impact Aroma Chemicals. *Perfumer & Flavorist* 25, 1–19.
- Sorokowska, A., Sorokowski, P., Hummel, T., Huanca, T., 2013. Olfaction and Environment: Tsimane' of Bolivian Rainforest Have Lower Threshold of Odor Detection Than Industrialized German People. *PLoS ONE* 8, e69203. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0069203>
- Teixeira, M.A., Rodríguez, O., Rodrigues, A.E., Selway, R.L., Riveroll, M., Chieffi, A., 2013. Prediction Model for the Odor Intensity of Fragrance Mixtures: A Valuable Tool for Perfumed Product Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 963–971. <https://doi.org/10.1021/ie302538c>
- Thomas-Danguin, T., Chastrette, M., 2002. L'intensité de l'odeur des mélanges binaires de composés odorants. *Comptes Rendus Biologies* 325, 767–772. [https://doi.org/10.1016/S1631-0691\(02\)01485-3](https://doi.org/10.1016/S1631-0691(02)01485-3)
- Thomas-Danguin, T., Sinding, C., Romagny, S., El Mountassir, F., Atanasova, B., Le Berre, E., Le Bon, A.-M., Coureaud, G., 2014. The perception of odor objects in everyday life: a review on the processing of odor mixtures. *Front. Psychol.* 5. <https://doi.org/10.3389/fpsyg.2014.00504>
- Trabue, S., Kerr, B., Bearson, B., Ziemer, C., 2011. Swine Odor Analyzed by Odor Panels and Chemical Techniques. *Journal of Environment Quality* 40, 1510. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0522>
- Ueno, H., Amano, S., Merecka, B., Kośmider, J., 2009. Difference in the odor concentrations measured by the triangle odor bag method and dynamic olfactometry. *Water Science and Technology* 59, 1339–1342. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.112>
- Verrielle, M., Plaisance, H., Vandenbilcke, V., Locoge, N., Jaubert, J.N., Meunier, G., 2012. Odor evaluation and discrimination of car cabin and its components: application of the “field of odors” approach in a sensory descriptive analysis: odor evaluation of car cabin. *Journal of Sensory Studies* 27, 102–110. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2012.00371.x>
- Wu, C., Liu, J., Yan, L., Chen, H., Shao, H., Meng, T., 2015. Assessment of odor activity value coefficient and odor contribution based on binary interaction effects in waste disposal plant. *Atmospheric Environment* 103, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.045>
- Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Piringer, M., Schauburger, G., 2016. Conversion of the chemical concentration of odorous mixtures into odour concentration and odour intensity: A comparison of methods. *Atmospheric Environment* 127, 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.051>

Yan, L., Liu, J., Fang, D., 2015. Use of a Modified Vector Model for Odor Intensity Prediction of Odorant Mixtures. *Sensors* 15, 5697–5709. <https://doi.org/10.3390/s150305697>

Yan, L., Liu, J., Wang, G., Wu, C., 2014. An Odor Interaction Model of Binary Odorant Mixtures by a Partial Differential Equation Method. *Sensors* 14, 12256–12270. <https://doi.org/10.3390/s140712256>

Zarzo, M., 2012. Effect of Functional Group and Carbon Chain Length on the Odor Detection Threshold of Aliphatic Compounds. *Sensors* 12, 4105–4112. <https://doi.org/10.3390/s120404105>



# **Conclusions et Perspectives**



Depuis la fin du siècle précédent, la prise de conscience des nuisances liées aux odeurs environnementales s'est accrue. Par conséquent, (i) l'évaluation de l'impact de ces nuisances sur les populations exposées, (ii) la compréhension de la dispersion des émissions odorantes et (iii) l'identification des sources dans le but de les réduire ont représenté des enjeux pour la communauté scientifique et les pouvoirs publics. De nombreuses méthodologies ont été développées, notamment pour modéliser la dispersion des panaches odorants et pour évaluer l'impact sur les populations. Néanmoins, rares sont les développements méthodologiques qui traitent spécifiquement de l'identification et de la caractérisation olfactive des sources (i.e. identifications des odorants responsables, caractérisation qualitative et quantitative des odeurs à la source et dans le milieu récepteur). Des difficultés liées à la subjectivité de la description des natures odorantes et la compréhension partielle des effets de mélange sur les dimensions olfactives représentent des freins récurrents. Ces mêmes difficultés sont rencontrées quand il s'agit d'anticiper l'évolution d'un panache odorant en termes de nature odorante et d'intensité suite à des émissions incidentelles.

Le principe de l'analyse olfactive, selon la méthodologie du Langage des Nez®, a été développé en Normandie et notamment sur la zone industrialo-portuaire du Havre, levant en partie le biais de la subjectivité de la description des natures odorantes. Le déploiement de la méthodologie permet depuis 20 ans à la fois la caractérisation objective des sources odorantes et la conduite de campagnes de veille dans le milieu récepteur. Par ailleurs, elle a convaincu les industriels et permit l'intégration de la population générale dans la gestion des nuisances. Face au risque de nuisances odorantes, cette démarche a été plébiscitée en 2018 à la fois par Atmo Normandie, les industriels de la zone réunis au sein de la CCI Seine Estuaire, la DREAL, la communauté d'agglomération (Le Havre Seine Métropole) et le grand public. Ainsi, ces travaux de thèse ont pu être financés conjointement par Atmo Normandie et par Le Havre Seine Métropole pour intégrer l'analyse olfactive à la gestion non plus seulement des nuisances quotidiennes mais également pour anticiper les nuisances incidentelles.

Les trois années de travail de thèse ont permis d'élaborer une démarche en 3 étapes, en ancrant les principes de l'analyse olfactive objectivée dans la gestion des nuisances quotidiennes et incidentelles.

Le Chapitre I a présenté une revue de la littérature faisant apparaître les manques en termes de méthodologie pour caractériser qualitativement (c'est-à-dire en termes de nature odorante) les sources d'émission et les odeurs perçues dans leurs zones avoisinantes.



Le Chapitre II a offert une première brique de connaissances pour l'anticipation des nuisances sur la zone industrialo-portuaire considérée. Sur la base d'une liste de composés potentiellement émis en cas d'incident, établie en amont du travail de thèse, il a été constitué une base de données correspondante qui établit selon le Langage des Nez® la caractérisation olfactive de chacun d'eux et qui apporte des éléments en termes de seuil de perception et de toxicité (indépendamment des propriétés olfactives).

- D'un point de vue opérationnel, ces connaissances sont d'ores et déjà mobilisables lors de la survenue d'incidents, à disposition des pouvoirs publics (DREAL, AASQA, Préfecture) pour cibler les composés potentiellement émis lors d'un incident, en correspondance avec des observations de terrain. C'est d'ailleurs dans ce cadre que la base de données a été utilisée lors de l'incident Lubrizol (survenu en 2019 à Rouen).

- D'un point de vue méthodologique, le travail d'analyse olfactive qui a été mené en intégrant un grand nombre de panelistes, tous formés mais d'origines différentes (experts, étudiants, riverains, industriels, personnel AASQA) a confirmé la pertinence de la méthode du Langage des Nez® pour objectiver la description des natures odorantes d'origine industrielle.

Si l'établissement de cette base et l'identification des natures odorantes les plus probablement caractéristiques des émissions incidentelles marque une avancée, cela n'est pas suffisant pour permettre l'anticipation des nuisances. En effet, il faut adjoindre à cette caractérisation une meilleure compréhension de la dispersion des panaches odorants. Ainsi les référents *Styrène*, *Cyclopentanone*, *Isobutylamine*,  *$\alpha$ -Pinène*, *Géosmine*, *Limonène*, *DMDS*, *DADS*, *H<sub>2</sub>S*, et *Ethylmercaptan* identifiés comme les plus fréquemment utilisés pour décrire la nature odorante des composés potentiellement émis lors d'incidents ont constitués un socle de composés « modèles » pour travailler à cette question. A noter, toutefois, qu'il serait intéressant en perspectives de ce travail de croiser la fréquence de citation de ces notes avec la probabilité que les composés responsables de celles-ci soit émis. Il en résulterait alors un meilleur ajustement de l'estimation du risque.

Les Chapitres III et IV proposent une démarche pour investiguer la question de l'évolution des dimensions quantitatives et qualitatives des odeurs perçues au cours de la dispersion d'un panache d'émission. En effet, la modélisation des panaches d'émission permet d'anticiper *a minima* la dilution des composés émis au cours de leur transport. Au mieux, les modèles les plus avancés considèrent le vieillissement des masses d'air, c'est-à-dire l'évolution qualitative des espèces en présence due à la réactivité atmosphérique. Il n'existe jusqu'alors aucun modèle permettant de préciser comment évolue l'intensité et la nature odorante des perceptions

ressenties sur la zone d'impact d'un panache, pour la simple raison qu'il existe peu de données (i) sur les facteurs d'extinction des notes odorantes avec la dilution des composés responsables de ces notes ; (ii) sur l'évolution qualitative de l'odeur générée par des mélanges avec la dilution.

Du point de vue opérationnel, les connaissances apportées par les travaux décrits dans ces 2 chapitres permettent d'expliquer des observations empiriques relevées sur la zone considérée. Pour la note *Cyclopentanone*, la note la plus perçue au niveau des sites émetteurs, son absence du profil olfactif quotidien de la ville du Havre (au niveau des sites récepteurs) peut être le résultat d'une extinction forte de l'odeur des odorants caractérisés par la note *Cyclopentanone* et/ou par un masquage par les notes *Soufrées* et *Furfurylmercaptan* potentiellement présentes. Pourtant, l'hypothèse de l'extinction forte n'est pas conclusive, vu que nous ne pouvons pas confirmer que tous les odorants caractérisés par cette note ont la même force d'extinction. L'hypothèse du masquage est pertinente si le modèle montre une transposition. Pour la note *Isobutylamine* par contre, l'extinction forte semble affecter la perception des odorants aminés mais aussi leur instabilité dans l'atmosphère.

D'un point de vue méthodologique, le chapitre IV offre un modèle des mélanges odorants à l'état gazeux ce qui permet une comparaison directe avec des mélanges environnementaux et une application plus adaptée aux cas réels dans l'environnement. De plus, la méthode du plan de mélange permet aussi la construction d'un modèle de NO, aidant à mieux comprendre les différentes interactions entre les notes, tout en limitant le nombre d'expériences nécessaires ; un atout qui économise du temps et du matériel. Finalement, la méthode du Langage des Nez<sup>®</sup> a montré être une méthode reproductible d'une séance à l'autre. Il est vrai que l'effet «panélistes» était significatif, pourtant, c'est un effet que nous ne pouvons jamais éliminer en analyse sensorielle, mais plutôt réduire au maximum, parce qu'il est lié à la physiologie olfactive de chaque personne. Cependant, il faudra toujours déterminer les seuils de perception des odorants par un panel local vu étant donné que les seuils de perception changent d'une population à une autre.

D'un point de vue scientifique, il a été montré :

L'extinction quantitative pourrait être liée à la nature chimique seulement et indépendante de la nature odorante. De plus, le coefficient d'extinction d'un mélange des odorants semble similaire aux coefficients d'extinction individuels. Ce constat n'est pas concluant puisque les

mélanges ont été préparés sous forme liquide. Pour cela, une étude similaire mais avec des odorants et leurs mélanges préparés à l'état gazeux pourrait confirmer ces résultats.

L'étude des interactions sensorielles quantitatives, d'autre part, a montré que les interactions dépendent du niveau d'intensité. Par exemple, nous avons observé que la cyclopentanone était masquée à basse intensité alors qu'elle était perçue de façon plus importante à haute intensité. De plus, les coefficients des interactions du modèle ont mis en évidence que les interactions binaires étaient plus importantes que les interactions ternaires, ces derniers n'étant pas tous pris en compte. L'analyse des mélanges quaternaires a confirmé pour sa part que le seuil d'identification des odorants chez l'être humain était bien de 4 composés. Néanmoins, vu que l'approche suivie exige la description de la NO du mélange sans identifier les composants présents, cela ne limite l'étude de mélanges plus complexes.

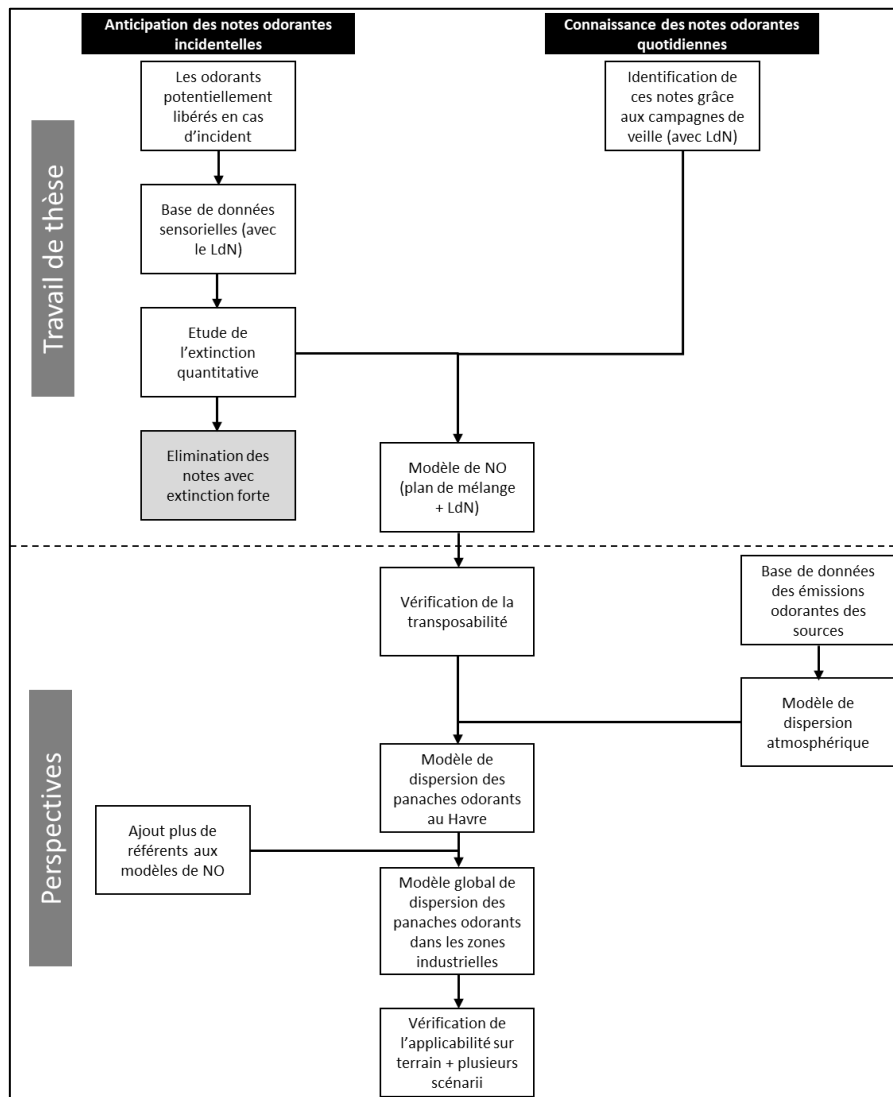


Figure 20: schéma représentatif de la démarche de la thèse et les perspectives pour le développement d'un modèle de dispersion des émissions odorantes

La démarche illustrée par ce travail de thèse est synthétisée par le schéma de la Figure 1. Si les travaux exposés ont débouché sur des résultats opérationnels, ainsi que sur des apports méthodologiques, la question de la transposabilité (application à d'autres odorants) et de l'universalité (application dans n'importe quel scénario et dans n'importe quelle ville) de la méthode reste à être élucidée. Ce sont les perspectives principales de ce travail avant de prétendre à la construction d'un modèle de prédiction des odeurs qui s'ajointrait aux modèles de dispersion atmosphériques existants.

Ainsi les perspectives sont :

- 1- Ajouter à la base de données des odorants, potentiellement émis en cas d'incident, des facteurs de risques ce qui permet de mettre en évidence les odorants et leurs notes les plus susceptibles d'être libérés en cas d'incident.
- 2- Une meilleure compréhension de l'extinction quantitative : étude des odorants et leurs mélanges à l'état gazeux afin d'obtenir des informations plus pertinentes imitant une vraie dilution dans l'atmosphère.
- 3- La transposabilité : comme expliqué, les modèles ne prévoient que la NO d'un mélange de 4 référents des notes odorantes. Cependant, dans l'environnement, il y a plusieurs dizaines d'odorants qui sont à la base de ces notes. Pour cela, une étude de la transposabilité devient une nécessité à court-terme. Il est nécessaire d'étudier des mélanges avec des odorants ayant des NO similaires à celles des référents. Une similarité entre leurs NO obtenues expérimentalement et les NO prédites par le modèle signifiera que les modèles sont applicables à d'autres odorants similaires et alors transposables. De plus, les odorants ne sont pas tous rattachés aux 4 référents étudiés, impliquant le besoin d'ajouter plus de référents aux modèles comme *le phénol* par exemple. Ceci permettrait de rendre le modèle de plus en plus universel.
- 4- Un modèle de dispersion des panaches émis par les zones industrielles : un modèle de dispersion atmosphérique permettrait d'obtenir des données quantitatives sur les odorants (soit en concentrations chimiques, soit en termes de concentrations d'odeur ou OAV). En rentrant ces données dans les modèles de NO, nous pourrions créer une carte de prévision de dispersion des panaches indiquant les NO des perceptions dans différentes zones du Havre selon les conditions météorologiques et topologiques.
- 5- Validation sur terrain : le modèle ainsi obtenu, étant toujours théorique, a besoin d'une validation sur terrain pour comparer les résultats d'analyses chimiques et sensorielles obtenus expérimentalement à celles prédites par le modèle.

Le Havre, ville industrielle normande, présente un bon exemple pour l'applicabilité de la méthode. Cependant, aucune raison n'empêche d'appliquer notre approche à d'autres villes françaises voire européennes. Bien sûr, il y aura des données à ajouter aux modèles et à la base de données incidentelles et quotidiennes, mais vu la similarité de la ville du Havre à d'autres villes industrielles, nous pouvons dire que le modèle de dispersion des panaches pourra grandement s'appuyer sur notre travail. Il représente une solide partie du travail nécessaire pour transposer la méthode à une autre ville, les données restantes (des notes odorantes, des odorants émis) étant spécifiques à la ville elle-même et à ces entreprises industrielles.

# Annexe 1

## Le Langage des Nez<sup>®</sup>

### Concept

La méthode du Langage des Nez<sup>®</sup> (LdN) est une méthode pour décrire la nature odorante (NO) de tout type d'odeur. Cette méthode se base sur une collection organisée de 26 référents odorants comme descripteurs.

### Collection des référents

*Tableau a : la collection de base, ou socle, du LdN avec les concentrations en % massique pour avoir une IO de niveau 2, 4 et 6 (dans la triacétine) et leurs NO en utilisant les évocations (\* les évocations restent subjectives et personnelles, pouvant varier d'une personne à une autre)*

Code	Référent	n=2	n=4	n=6	NO en évocation couramment citée*
2	Limonène	0,1	1	10	Oranges, agrumes
5	Hexenol	0,05	0,5	2,5	Herbes coupées
6	Nonanal	0,01	0,1	0,5	Cire, gras, fraîche
7	Diacétyl	0,00025	0,02	0,2	Lactée, yaourt
8	Acide butyrique	0,002	0,01	0,05	Lactée, vieux fromage, vomé
10	Isobutylamine	0,05	0,25	1	Aminée, poisson avarié
11	Cyclopentanone	0,5	2	5	Solvant, colle
12	Isobutyrate d'éthyle	0,025	0,1	1	Fruitée
15	Acétate de benzyle	0,1	2	10	Fruitée, bonbon
17	Alcool phényléthylé (APE)	0,05	0,2	2	Florale
21	Benzaldéhyde	0,1	0,5	2	Amande, cerise noire
23	Vanilline	0,025	0,2	2	Vanille
25	$\alpha$ -Pinène	0,5	2,5	10	Pin, frais
34	Acétate de vétiveryle	0,2	2	5	Boisée
36	Géosmine	0,00001	0,0002	0,001	Humus, moisie
37	Isobutylquinoléine (IBQ)	0,01	0,05	0,2	Terreux, poivrée
39	Scatol	0,001	0,005	0,025	Animale, fécale
40	Ethylmaltol	0,001	0,05	0,5	Sucrée, caramélisée
41	Phénol	0,2	1	5	Plastique
42	Acétylpyrazine	0,0001	0,001	0,01	Brûlée, riz cuit, popcorn
43	Méthional	0,001	0,01	0,1	Pomme de terre
44	Diméthyl disulfure (DMDS)	0,005	0,05	0,1	Soufrée, choux
45	Diallyle disulfure (DADS)	0,001	0,01	0,05	Soufrée, ail
53	H <sub>2</sub> S		Gazeux		Œuf pourri
64	Hypochlorite de sodium		0,5		Chloré, eau de javel
70	Acide acétique	0,05	0,5	2	Vinaigre

Les 26 référents du LdN sont des molécules simples préparées dans un solvant inodore (souvent la triacétine). Cette collection est la base de la méthode, appelée le socle et elle est représentée

dans le Tableau a. Les référents sont préparés à des concentrations qui produisent une intensité d'odeur (IO) équivalente à 4 (l'échelle est expliquée dans la partie 0).

Ces référents sont distribués dans un espace olfactif qui joue le rôle d'une cartographie olfactive autour de 7 pôles olfactifs : terpénique, soufré, phénolé/pyrogéné, aromatique, ester/lactone, alkyl et aminé (Figure a).

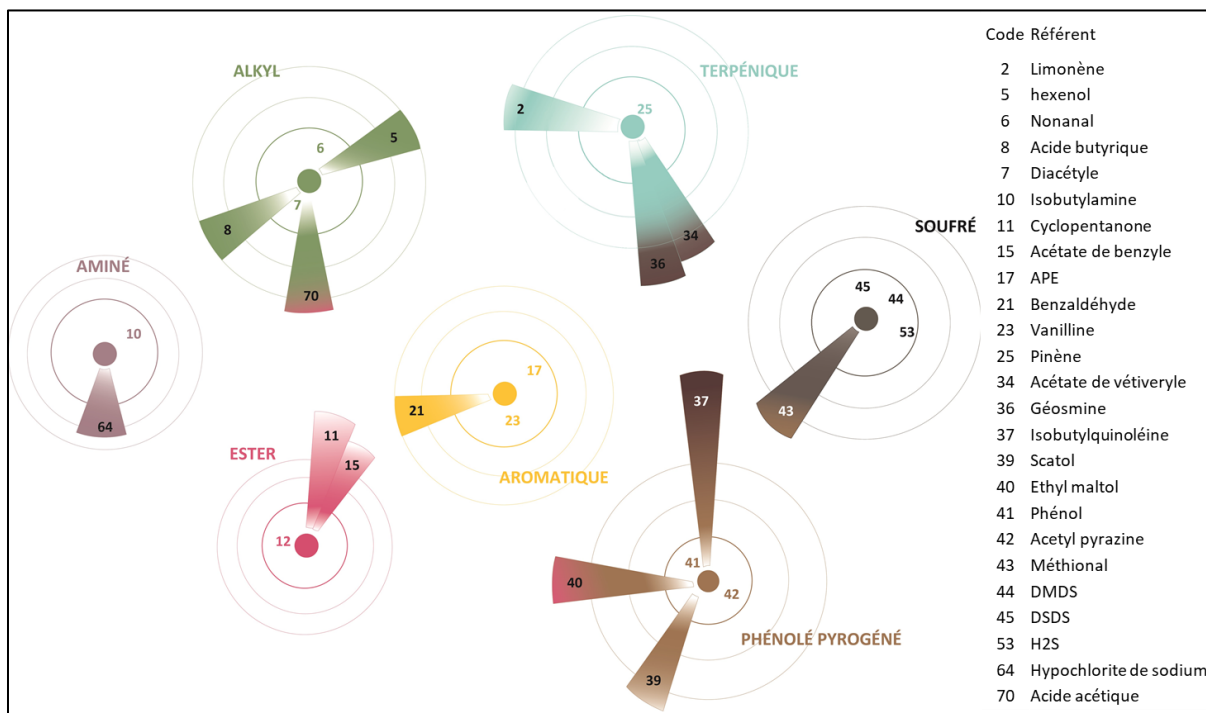


Figure a : la représentation en 2D de l'espace olfactif du LdN avec la localisation des référents du socle

Il faut imaginer cet espace en 3D avec les pôles terpénique, soufré, phénolé/pyrogéné et aminé qui constituent les 4 sommets d'un tétraèdre. Les trois pôles aromatiques, ester/lactone et alkyl, forment un triangle qui coupe le tétraèdre à travers du plan « phénolé/pyrogéné, terpénique et aminé ».

La distribution des référents autour des pôles se fait selon leurs similarités en termes de NO. Si un référent est positionné proche du noyau du pôle (1<sup>er</sup> cercle), cela signifie que c'est un représentant caractéristique du pôle. Par exemple, le pôle soufré a 3 représentants : le DMDS, le DADS et l'H<sub>2</sub>S. Par ailleurs, Lorsqu'un référent s'éloigne du noyau (2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cercle concentriques), la nature de son odeur, tout en appartenant à ce pôle, s'avère moins similaires que ces représentants, comme par exemple le méthional qui est rattaché au pôle soufré mais tendant vers le pôle phénolé/pyrogéné.

## Echelle d'intensité

La méthode du LdN comporte aussi une échelle d'intensité sur 7 niveaux, constituée à l'aide des référents et non du n-butanol. Chaque référent est préparé à 3 niveaux d'intensité : 2, 4 et 6 (Tableau a). Le niveau 4 est le premier niveau à mémoriser lors de l'apprentissage, du LdN. L'IO au niveau 4 est définie comme étant une odeur reconnue sans flairage quand la mouillette (bande en papier trempée sur 1 cm dans la solution du référent) est placée à 2cm du nez. Les niveaux 2 et 6 sont des niveaux moins et plus concentrés permettant d'ajuster l'intensité de la perception.

## Comment utiliser le Langage des Nez® ?

Il existe 4 niveaux d'apprentissage du LdN, en fonction du besoin que l'on en a et donc de son utilisation : sujet initié, sujet qualifié, expert spécialisé et grand expert. La maîtrise du socle du LdN permettant une pratique sur des mélanges odorants complexes nécessite une formation de 32h minimum (sujet qualifié). Pendant cette formation, les panélistes apprennent le concept et mémorisent la NO des référents. Pour décrire la NO d'une odeur inconnue, il suffit de comparer l'odeur aux référents appris. Ainsi, au lieu d'utiliser des descripteurs basés sur des évocations, des mémoires et des expériences passées du vécu individuel, les panélistes décrivent la NO de l'odeur avec les mêmes référents ce qui réduit la subjectivité.

De même pour l'intensité, l'IO de l'odeur inconnue est comparée à l'IO du référent choisi pour décrire la NO. Si c'est une IO similaire au niveau 4, elle est notée 4. Si elle est moins intense que le niveau 4 mais plus intense que le niveau 2, alors l'IO est notée 3. Cette échelle offre une échelle des référents d'intensité d'odeur interne (ERIOi) parce que le référent choisi pour l'IO est un référent de NO similaire à celle de l'odeur inconnue. Ce qui réduit les confusions liées à la différence entre le référent de l'IO (le plus souvent n-butanol) et l'odeur d'intérêt.

## Les zooms

Afin d'obtenir une description de la NO plus précise et affiner les analyses, des référents complémentaires peuvent être ajoutés sur le socle selon le domaine d'activité ou le secteur géographique étudiés. On parle de zooms. Plusieurs zooms existent : le zoom agroalimentaire, cosmétique, raffineries et Industries Chimiques (R&IC), eaux usées, etc. Une liste des référents complémentaires avec leurs zoom respectives est présentée dans le Tableau b et Figure b.



Tableau b : Les référents complémentaires du LdN avec un exemple de leurs utilisations dans un zoom

Référent	Zoom	Référent	Zoom
Citral	Cosmétiques	Ambroxan	Cosmétiques
Linalol	Cosmétiques	Evernyl	Cosmétiques
Calone	Cosmétiques	Ambrettolide	Cosmétiques
Octénol	Agroalimentaire	Sulfurool	R&IC ; Agroalimentaire
Undecalactone gamma	Agroalimentaire; Cosmétiques	Propyl mercaptan	R&IC
Anthranilate de méthyle	Cosmétiques	Isovaleraldehyde	Agroalimentaire
Phénylacétaldéhyde	Cosmétiques	Ethylmercaptan	R&IC; Agroalimentaire
Coumarine	Cosmétiques	Styrène	R&IC
Alcool cinnamique	Cosmétiques	Sulfure limonène	R&IC
Menthol	Cosmétiques	Acide octénoïque	R&IC
Acétate de terpényle	Cosmétiques	Thiomenthone	R&IC
Salicylate de méthyle	Cosmétiques	Furfurylmercaptan	R&IC; Agroalimentaire
Camphe	Cosmétiques	Ammoniac	R&IC; Agroalimentaire
Aldéhyde cinnamique	Cosmétiques	Décadienal	Agroalimentaire
Eugénol	Cosmétiques		

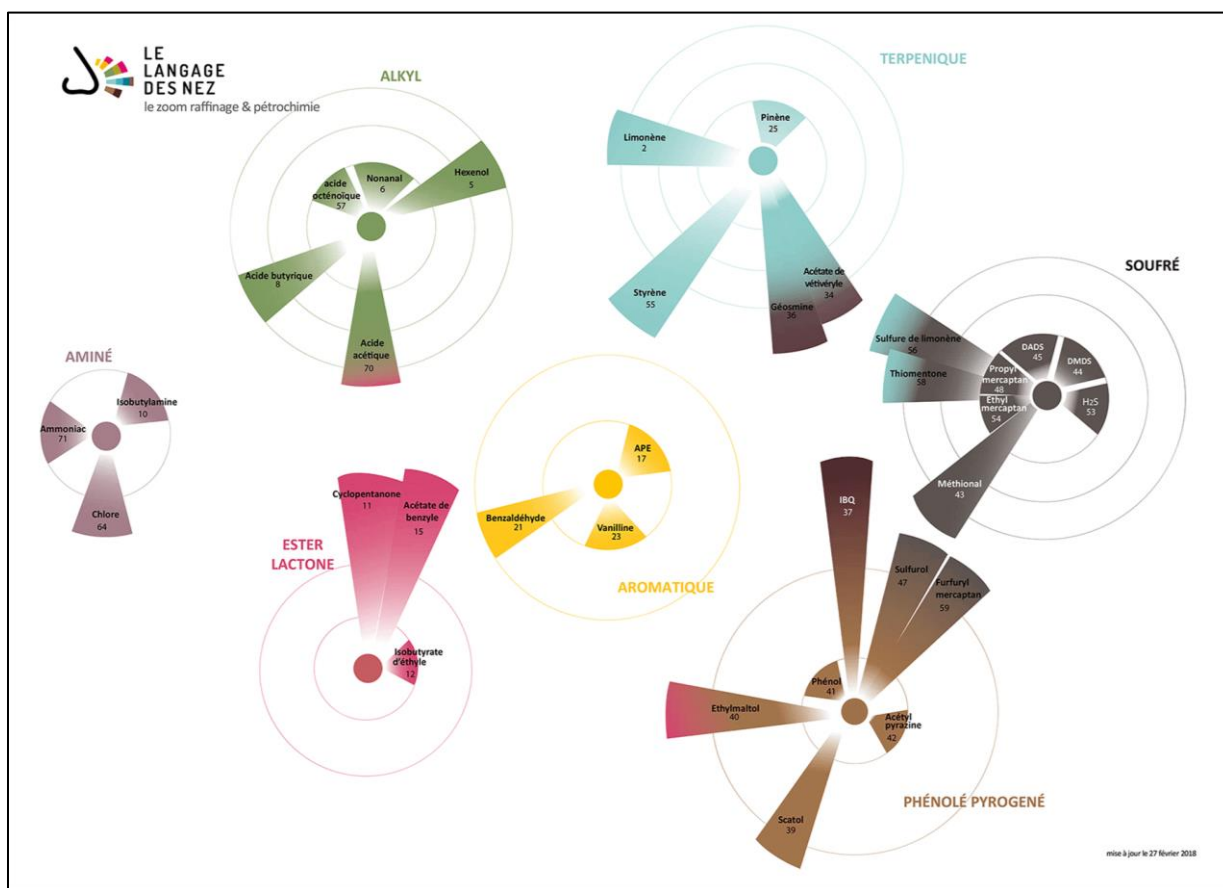


Figure b : Exemple d'un zoom, le zoom raffinage et industrie chimique, avec la distribution des référents complémentaires

## Annexe 2

la GAZETTE  
des Nez

n° 66 / mars 2021

n° spécial Thèse Odeurs / Résultats Phase 1

une publication



pour



les utilisateurs de la méthode

...et toute personne intéressée  
par le sujet des odeurs !

## L'intro par Denis MERVILLE, Président d'Atmo Normandie

La Gazette des Nez n°63, en octobre 2018, avait consacré ses colonnes au lancement de la thèse Odeurs pour en présenter l'objet mais aussi Charbel Hawko le doctorant et les partenaires, Armines<sup>1</sup> et l'Urcom<sup>2</sup>. Rappelons que cette thèse a obtenu le soutien financier de "Le Havre Seine Métropole", y compris pour sa prolongation exceptionnelle de 6 mois du fait du contexte sanitaire actuel. De nouveau, la Gazette, assortie d'un encart supplémentaire, revient sur les travaux menés par Charbel, afin d'exposer les résultats de la 1<sup>ère</sup> phase. Je remercie tous les participants au

jury de nez, dont les fidèles Nez Normands, qu'a nécessité cette première phase. Ces résultats ont fait l'objet d'une présentation en visio-conférence (*Covid oblige*) organisée avec la CCI Seine Estuaire le 20 novembre dernier, destinée en particulier aux industriels. Plus de 50 personnes ont suivi cette présentation ce qui montre une fois de plus tout l'intérêt porté au sujet. Comme le confirme également l'article accepté dans la revue Environmental Science and Pollution Research<sup>3</sup> ou encore les conférences à venir au colloque Nose<sup>4</sup> en avril.

<sup>1</sup> IMT Lille Douai<sup>2</sup> Université du Havre<sup>3</sup> Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using The Language des Nez® method : application to the industrial zone of Le Havre - by Hawko C. et al.<sup>4</sup> Modeling the quality of odor mixtures in environment : a new approach using the experimental mixture design combined with the Language des Nez - by Hawko C. et al. *Chemical Engineering Transactions*<sup>4</sup> Toward an objective odor characterization of compounds emitted in industrial zones : the « Language des Nez » as an efficient tool - by Hawko C. et al. *Chemical Engineering Transactions*

## 180 SECONDES POUR CONVAINCRE

Charbel Hawko a participé à la finale normande « Ma thèse en 180 secondes » le 12 mars 2020 à Caen (*juste avant le confinement*). Cet exercice s'adresse aux doctorants qui doivent présenter leur sujet de recherche de façon simple et concise devant un public non initié. Charbel a choisi de personnaliser les molécules odorantes. Ainsi, il a convié, comme pour un speed dating, Jeanne Deuf et Lucas Puccino pour étudier leurs interactions : « est-ce que Lucas va « matcher » avec Jeanne ?! Peut-on prévoir une relation équilibrée, où se mêlent harmonieusement odeur d'œuf pourri et odeur de café ? Ou est-ce un couple aux 50 nuances de gris où Jeanne va réduire Lucas à sa moindre expression ? » Une manière originale pour vulgariser son sujet, « Connaissances des émissions odorantes, quotidiennes ou en cas d'incidents au Havre », pour lequel, en résumé, il s'agit de comprendre les interactions entre les molécules odorantes.



Charbel Hawko lors de la finale normande de « Ma thèse en 180 secondes » - 12 mars 2020 à Caen.

## IDENTIFICATION ODORANTE DE SUBSTANCES POTENTIELLEMENT ÉMISES LORS D'INCIDENTS

### 44 substances pointées du doigt et senties avec le nez

La 1<sup>ère</sup> phase de la thèse découle de l'instruction gouvernementale du 12/08/2014 - texte issu de l'incident odorant survenu dans l'entreprise Lubrizol à Rouen en janvier 2013 : « au-delà des substances les plus pertinentes présentant des risques sanitaires aigus importants, **il convient de s'intéresser également à celles susceptibles de générer des incommodités fortes sur de grandes distances.** » C'est ainsi que le ministère en charge de l'environnement a demandé aux entreprises de lister les substances odorantes pouvant être malencontreusement, soit par incident ou accident, émises par leurs activités. Relayé en région par Atmo Normandie, France Chimie (ex UIC Normandie) et la DREAL Normandie<sup>1</sup>, un travail auprès des industriels a abouti à une liste de 77 substances. **Or, la structure chimique de ces substances ne permet pas une prédiction évidente de leurs caractéristiques odorantes.** Leurs descriptions, lorsqu'elles existent dans la bibliographie, relèvent du domaine des évocations, variées et imprécises (on y trouve des termes tels que « acide, doux, plaisant, fruité... »). Il a donc été décidé, dans le cadre de la thèse, d'étudier l'emplacement de ces substances dans le référentiel du Langage des Nez<sup>®</sup>. **Ces substances sont souvent perçues comme odorantes par le nez bien avant d'être détectées par un analyseur !**

La liste a été réduite à 44 substances après avoir sélectionné celles concernant les zones industrielles du Havre et de Port-Jérôme, écarté celles qui ne pouvaient pas être senties car dangereuses pour la santé. Les substances figurant déjà dans le référentiel du Langage des Nez<sup>®</sup> ont elles aussi été écartées. Voir la liste finale en page 1 de l'encart.

Une fois préparées dans la triacétine, les substances étaient présentées à un jury d'une quarantaine de panélistes. Atmo Normandie a organisé une vingtaine de séances spécifiques destinées à ses Nez internes ou aux Nez Normands. Ont également participé les étudiants de l'URCOM<sup>2</sup> à l'université du Havre, les Nez de l'Estuaire et le GT formateurs au Langage des Nez<sup>®</sup>. Le jury a accompli ses olfactions en aveugle en utilisant la méthode des « 9 points » (voir détails ci-contre).

### Méthodes statistiques et résultats

Une fois les 44 molécules associées aux référents du Langage des Nez<sup>®</sup> et dotées de points (ou « poids »), un traitement statistique a été appliqué en prenant en compte 2 critères :

- la fréquence où les mêmes référents étaient choisis par les membres du jury
- le « poids » attribué pour chacun des référents.

Transcrits en équation, ces critères ont permis de classer les 44 molécules en 3 catégories distinctes.

La catégorie 1, avec 16 molécules, remporte un très bon consensus parmi les panélistes (soit une fréquence de citation pour le(s) référent(s) choisi(s) supérieure à 70 %).

La catégorie 2 concerne 19 autres molécules qui elles aussi relèvent d'un bon consensus. Cela signifie que près de 80 % des molécules ont pu être placées avec un bon ou très bon consensus. Une nouvelle preuve, s'il en fallait une, de la reproductibilité de la méthode.

### LA MÉTHODE DES 9 POINTS

Afin de faire travailler le jury et d'exploiter au mieux ses résultats, Charbel a analysé les méthodes existantes repérées dans son étude bibliographique. Il a ensuite consulté son professeur de statistiques au Liban ainsi que Monsieur Jaubert, « notre expert national », pour finalement choisir avec lui la méthode des 9 points. Les membres du jury devaient attribuer un, deux, ou trois maximum, référents du Langage des Nez<sup>®</sup> pour décrire chacune des 44 substances. Il leur fallait ensuite « noter » ou plus exactement donner un « poids » aux référents utilisés dont la somme devait être égale à 9 points. Plus la substance se caractérisait fortement avec un référent odorant, plus elle gagnait de points.

#### Méthode des 9 points explication à l'aide des couleurs

substance à identifier en olfaction	Comparaison avec les référents odorants du Langage des Nez <sup>®</sup> et poids associé					
		9				
		6		3		
		4		3		2

Dans ces exemples : pour la 1<sup>ère</sup> substance (couleur verte), 1 seul référent suffit, car très proche. Un poids de 9 lui est attribué. Pour la 2<sup>ème</sup> substance (couleur orangée), 2 référents sont nécessaires avec une proximité plus proche pour l'un (le jaune qui a donc un poids plus élevé). Pour décrire la 3<sup>ème</sup> substance, il faut 3 référents. La somme des poids est bien égale à 9.

<sup>1</sup> Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement  
<sup>2</sup> Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire



La 3<sup>ème</sup> catégorie comporte 9 molécules. Bien que souvent décrites avec des référents très proches appartenant à un même pôle, les résultats du jury divergent trop pour les qualifier statistiquement de consensuels. Un second passage devant les panélistes a été décidé pour ces 9 molécules en limitant le nombre de référents possibles pour leur description. Seuls les référents les plus utilisés lors du 1<sup>er</sup> passage ont été conservés ce qui a permis finalement de classer 8 des 9 molécules dans les catégories 1 et 2.

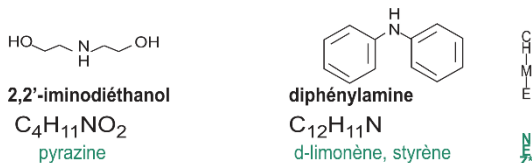
Seul le butanethiol n'a pas remporté les suffrages. Il a alors été demandé aux panélistes de le positionner directement dans le graphique du Langage des Nez. C'est le barycentre de toutes les réponses qui a finalement permis de lui trouver une place définitive.

### CONCLUSION N°1 - Phase 1 thèse odeurs

Des substances susceptibles d'être émises lors d'incidents industriels au Havre ou à Port-Jérôme et dont la perception odorante était jusqu'alors méconnue ont pu être décrites précisément et objectivement en les plaçant dans le référentiel du Langage des Nez® (voir en page 4 de l'encart).

### DES "BIZZARRERIES" ODORANTES OU QUAND IL FAUT SE MÉFIER DE LA CHIMIE

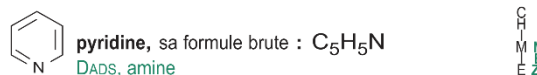
15 des 44 substances sont décrites avec 1 seul référent. Parmi ces 15 substances, se trouvent 6 amines\* qui ont toutes été décrites à l'aide de l'isobutylamine (le n°10 du Langage des Nez®). Ce qui pourrait paraître logique. Pourtant, 2 composés aminés de la liste des 44 ne répondent pas à la même règle et se différencient. Il s'agit du 2,2'-iminodiéthanol qui est décrit avec l'acétylpyrazine (n°42) et la diphenylamine pour laquelle 2 référents sont utilisés le d-limonène (n°2) (avec 6 points) et le styrène (n°55, avec 3 points). Aucune trace odorante caractéristique de l'amine pour ces 2 composés !



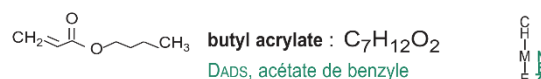
Bien qu'appartenant aux amines, ces 2 composés n'ont pas l'odeur caractéristique des amines (l'isobutylamine dans le Langage des Nez®).

\* 2-diéthylaminoéthanol, diéthylamine, diisopropylamine, isopropylamine, morpholine et triéthylamine

12 des 44 substances sont décrites avec 2 référents, appartenant parfois au même pôle comme par exemple le 4 méthylpentane-2-ol, décrit avec le pinène (n°25) et l'acétate de vétivéryl (n°34), confirmant son appartenance odorante au pôle terpénique. D'autres présentent 2 facettes odorantes comme par exemple la pyridine partagée entre l'isobutylamine (n°10) et le DADS (n°45) - alors que la pyridine ne possède pas d'atome de soufre. D'autres substances révèlent une odeur soufrée sans pour autant posséder le moindre atome de soufre dans leur composition. C'est le cas de l'acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et du n-butyl acrylate, tous rapprochés du DADS (n°45).

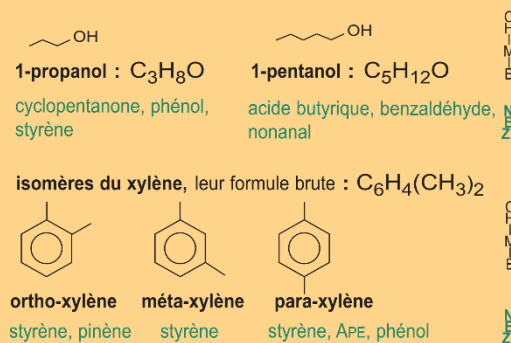


Avec 5 atomes de carbone (C), 5 atomes d'hydrogène (H) et 1 atome d'azote (N), la pyridine a une odeur soufrée (et aminée) alors qu'elle ne possède pas d'atome de soufre (S) ! Il en est de même pour le butyl acrylate ci-dessous.

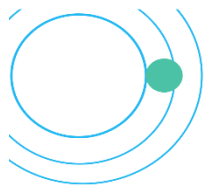


### CONCLUSION N°2 - Phase 1 thèse odeurs

Il faut se méfier : la structure chimique d'une molécule ne permet pas toujours de prédire la perception odorante qu'on en aura. 2 molécules de structures chimiques voisines peuvent être perçues par notre nez de manière différente, comme par exemple le propanol et le pentanol ou encore les isomères du xylène (voir ci-dessous).



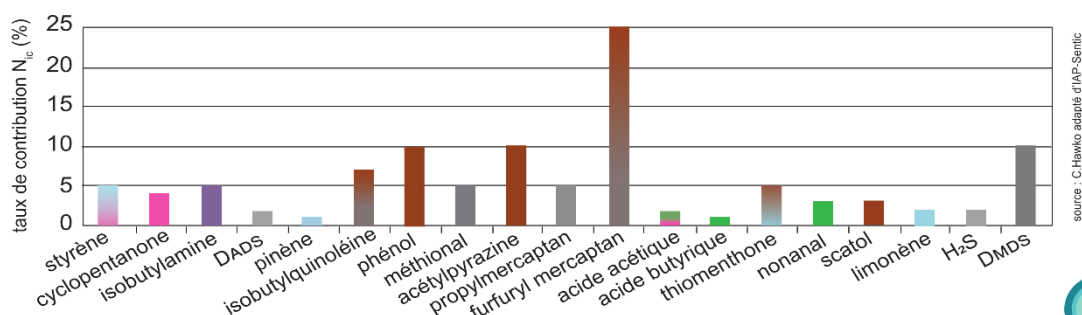
\* référents odorants du Langage des Nez®



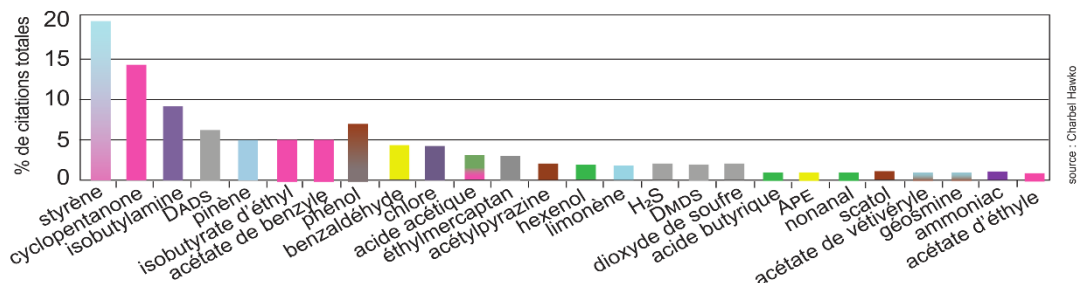
Pour finir, une vision globale pour la description des 44 substances étudiées montre une prédominance du pôle terpène et du pôle ester (avec plus de 58 % des citations). Parmi les référents odorants les plus utilisés par les membres du jury de Nez, on constate en tête le styrène (pour 18 des 44 substances), suivi de la cyclopentanone (14 des 44) et de l'isobutylamine (9 des 44). Cette distribution peut être comparée, dans une certaine mesure,

avec le profil odorant quotidien relevé par les Nouveaux Cyrano, lors de leurs campagnes. Même en ignorant quelle substance parmi les 44 étudiées pourrait être émise et dans quelle proportion, on remarque que les notes odorantes d'un incident impliquant ces substances ne devraient pas passer inaperçues car différentes du fond ambiant habituel, marqué par les pôles soufrés et phénolé-pyrogéné (voir graphiques ci-dessous).

**Profil global pour les odeurs quotidiennes au Havre  
(campagne de relevés des Nouveaux Cyrano en 2012-2013)**



**Notes odorantes citées pour la liste des 44 composés étudiés  
susceptibles d'être émis en cas d'incident odorant au Havre**



En dehors de la probabilité d'incident sur telle ou telle substance ou des proportions rejetées pour celle-ci, ce sont les notes styrène, cyclopentanone et isobutylamine qui sont le plus souvent citées dans l'identification odorante des 44 substances étudiées. Ces notes odorantes ne figurent pas parmi les notes majoritaires du profil quotidien du Havre, qui sont : le furfuryl mercaptan, l'acétylpyrazine, le phénol, l'isobutylquinoléine et la vaste famille des soufrés (en gris sur le graphique).

### CONCLUSION N°3 - Phase 1 thèse odeurs

Les notes odorantes potentiellement ressenties lors d'un incident au Havre mettant en jeu l'une des 44 substances étudiées devraient pouvoir être discernées des notes odorantes habituelles - du moins par les Nez formés au Langage des Nez (voir ci-dessus).

La Gazette des Nez - n°66 / mars 2021

Directeur de publication Denis Merville  
Rédacteur en chef Véronique Delmas  
Rédaction Céline Léger

3 place de la Pomme d'Or  
76000 ROUEN - 02 35 07 94 30  
contact@atmonormandie.fr

Atmo  
NORMANDIE  
votre parten'air

**Liste des 44 molécules retenues pour être senties par le jury de Nez  
Consensus du jury et description dans la littérature**

Liste des 44 substances	Catégorie consensus	description dans la littérature
2,4-dimethylaniline	2	aminé <sup>1</sup>
1-butanethiol	3	aromatique <sup>2</sup>
1-pentanol	2	chou, ail, soufré <sup>1</sup>
1-propanol	2	doux, alcool <sup>3</sup>
2,2'-iminodiethanol	1	alcool <sup>1</sup>
2-butanol	1	ammoniac <sup>1</sup>
2-diethylaminoethanol	1	agréable <sup>3,1</sup>
4-methylpentane-2-ol	2	aminé <sup>3</sup>
anhydride acétique	1	doux <sup>3</sup> , sueur <sup>1</sup>
acide acrylique	1	acide, piquant <sup>3</sup>
butylamine	2	rance, doux <sup>3</sup>
caprolactame	3	ammoniac <sup>3</sup>
chlorobenzene	2	désagréable <sup>1</sup>
cyclohexanol	2	amande, doux <sup>3</sup>
cyclohexène	3	camphre <sup>1</sup>
diéthyl éther	2	doux <sup>1</sup>
diéthylamine	1	doux, âcre <sup>1</sup>
diisopropylamine	1	poisson, ammoniac <sup>3</sup>
diisopropyle éther	2	poisson, aminé <sup>3</sup>
diméthyl sulphide	3	piquant, doux, éthéré <sup>1</sup>
diméthylamine	1	chou <sup>3</sup>
diphényl éther	3	poisson, ammoniac <sup>1</sup>
diphénylamine	2	géranium <sup>1</sup>
éthylbenzène	1	agréable, floral <sup>1</sup>
heptane	2	aromatique <sup>3</sup>
hexone (= méthyl isobutyrate cétone)	3	essence <sup>3</sup>
indène	1	colle, naphthaline <sup>4</sup>
isopropyl acétate	1	fruité <sup>3</sup>
isopropylamine	1	âcre, ammoniac <sup>3</sup>
acrylate de méthyle	2	âcre <sup>1</sup>
mésitylène (= 1,3,5 triméthylbenzène)	2	agréable <sup>1</sup>
méthacrylate de méthyle	2	âcre, fruité, soufré <sup>3</sup>
méthyl tert-butyl éther	3	terpène <sup>5</sup>
morpholine	1	ammoniac <sup>1</sup>
m-Xylène	2	doux <sup>3</sup> , aromatique <sup>1</sup>
n-butyl acétate	1	fruité <sup>3</sup>
n-butyl acrylate	2	moisi <sup>3</sup>
nitrométhane	2	doux, fruité <sup>3</sup>
o-dichlorobenzène	3	aromatique, agréable <sup>6</sup>
o-xylène	3	aromatique <sup>1</sup>
pentasulfure de diphosphore	1	oeuf pourri <sup>1</sup>
p-xylène	2	doux <sup>3</sup> , aromatique <sup>1</sup>
pyridine	2	poisson <sup>1</sup>
triéthylamine	1	ammoniac <sup>1</sup>

<sup>1</sup>(NIOSH, 2010); <sup>2</sup> (Zarra et al., 2008); <sup>3</sup> (Ruth, 1986); <sup>4</sup> (Schweitzer, 1999); <sup>5</sup> (Toxnet, 2018a); <sup>6</sup> (Toxnet, 2018b)

**Description des 44 molécules à l'aide des référents du Langage des Nez®**  
entre parenthèses : "importance" (ou "poids") accordée à ce(s) référent(s)

	réfèrent 1	réfèrent 2	réfèrent 3
2,4-dimethylaniline	39 (4)	41 (3)	64 (2)
1-butanethiol	45 (9)		
1-pentanol	8 (5)	21 (3)	5 (1)
1-propanol	11 (5)	41 (2)	55 (2)
2,2'-iminodiethanol	42 (9)		
2-butanol	11 (9)		
2-diethylaminoethanol	10 (9)		
4-methylpentane-2-ol	25 (7)	34 (2)	
anhydride acétique	70 (9)		
acide acrylique	70 (9)		
butylamine	10 (6)	5 (3)	
caprolactame	21 (4)	64 (3)	11 (2)
chlorobenzene	55 (5)	11 (2)	21 (2)
cyclohexanol	41 (6)	55 (2)	11 (1)
cyclohexène	55 (3)	11 (3)	45 (3)
diéthyl éther	11 (5)	55 (3)	15 (1)
diéthylamine	10 (9)		
diisopropylamine	10 (9)		
diisopropyle éther	55 (4)	11 (3)	12 (2)
diméthyl sulphide	44 (5)	54 (4)	
diméthylamine	10 (7)	42 (2)	
diphényl éther	2 (3)	6 (3)	25 (3)

2 : limonène / 5 : hexenol / 6 : nonanal / 8 : acide butyrique / 10 : isobutylamine / 11 : cyclopentane / 15 : acétate de benzyle / 17 : APE / 21 : benzaldéhyde / 23 : vanilline / 25 : pinène / 34 : acétate vétivéryle / 36 : géosmine / 37 : isobutylquinoléine / 39 : scatol / 40 : éthyl maltol / 41 : phénol / 42 : acetyl pyrazine / 43 : méthional / 44 : dmcs / 45 : dacs / 53 : H<sub>2</sub>S / 55 : styrène / 64 : hypochlorite de sodium / 70 : acide acétique

**Description des 44 molécules à l'aide des référents du Langage des Nez®**  
entre parenthèses : "importance" (ou "poids") accordée à ce(s) référent(s)

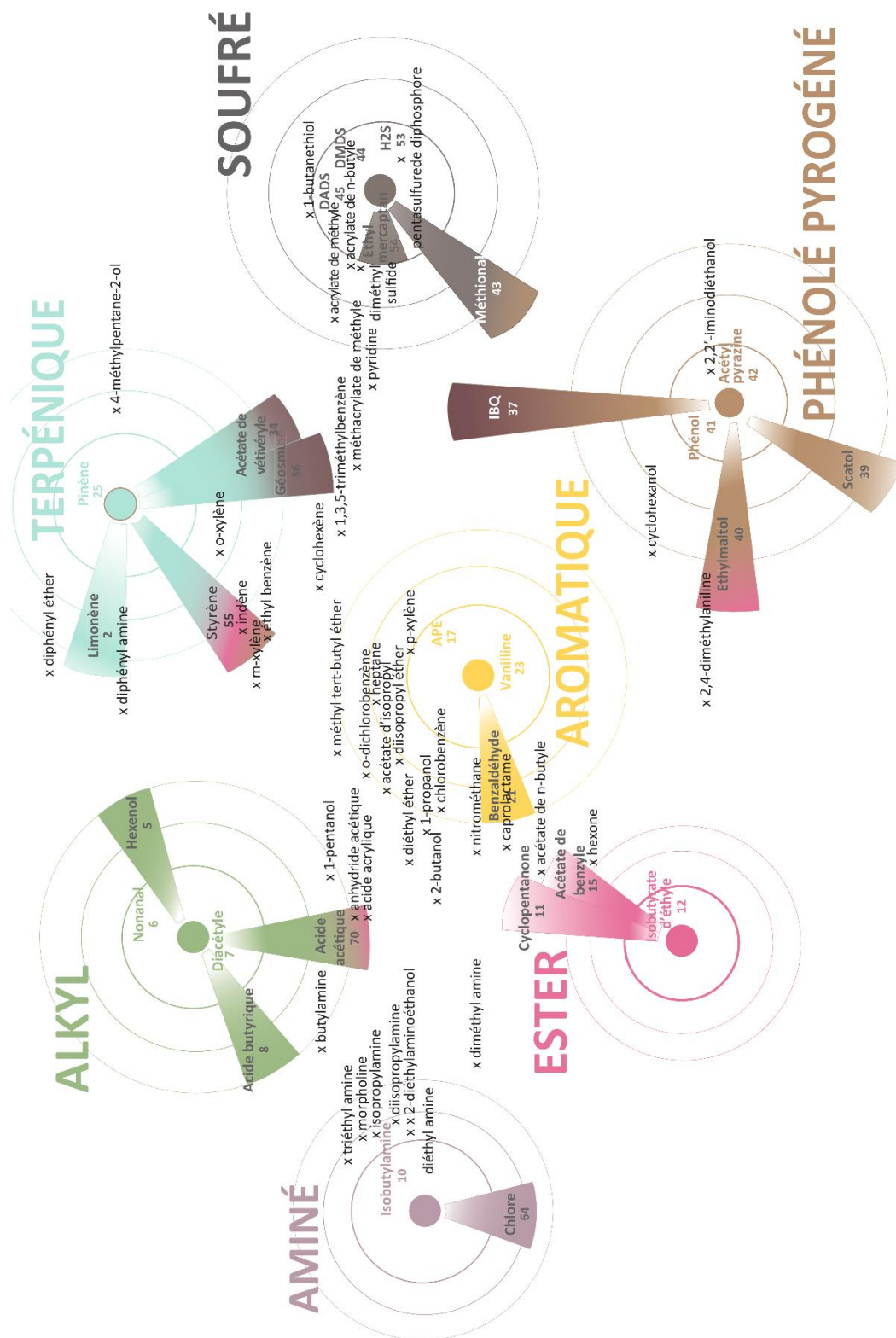
	référent 1	référent 2	référent 3
diphénylamine	2 (6)	55 (3)	
éthylbenzène	55 (9)		
heptane	55 (3)	11 (3)	15 (3)
hexone (= méthyl isobutyrate cétone)	12 (5)	11 (4)	
indène	55 (9)		
isopropyl acétate	11 (6)	12 (2)	55 (1)
isopropylamine	10 (9)		
acrylate de méthyle	45 (7)	55 (2)	
mésitylène (= 1,3,5 triméthylbenzène)	36 (5)	25 (3)	55 (1)
méthacrylate de méthyle	45 (5)	55 (4)	
méthyl tert-butyl éther	25 (3)	15 (3)	11 (3)
morpholine	10 (9)		
m-Xylène	55 (9)		
n-butyl acétate	15 (7)	11 (1)	12 (1)
n-butyl acrylate	45 (6)	15 (3)	
nitrométhane	11 (7)	12 (2)	
o-dichlorobenzène	55 (4)	21 (3)	64 (2)
o-xylène	55 (5)	25 (4)	
pentasulfure de diphosphore	53 (9)		
p-xylène	55 (4)	17 (3)	41 (2)
pyridine	45 (5)	10 (4)	
triéthylamine	10 (9)		

2 : limonène / 5 : hexenol / 6 : nonanal / 8 : acide butyrique / 10 : isobutylamine / 11 : cyclopentane / 15 : acétate de benzyle / 17 : APE / 21 : benzaldéhyde / 23 : vanilline / 25 : pinène / 34 : acétate vétivéryle / 36 : géosmine / 37 : isobutylquinoléine / 39 : scatol / 40 : éthyl maltol / 41 : phénol / 42 : acetyl pyrazine / 43 : méthional / 44 : dmcs / 45 : dacs / 53 : H<sub>2</sub>S / 55 : styrène / 64 : hypochlorite de sodium / 70 : acide acétique



Placement des 44 substances étudiées dans le référentiel du Langage des Nez®

Un autre exercice était demandé aux panélistes : placer graphiquement, directement dans le référentiel du Langage des Nez®, les substances senties. C'est le barycentre des réponses qui a été choisi. Le positionnement peut ainsi légèrement différer de l'exercice d'olfaction avec la méthode des 9 points présenté précédemment.



# Annexe 3



VOL. 85, 2021

Guest Editors: Selena Sironi, Laura Capelli  
 Copyright © 2021, AIDIC Servizi S.r.l.  
 ISBN 978-88-95608-83-9; ISSN 2283-9216



DOI: 10.3303/CET2185018

## Modelling the Quality of Odour Mixtures in Environment: A New Approach using the Experimental Mixture Design Combined with the Langage Des Nez<sup>®</sup>

Charbel Hawko<sup>a,b,\*</sup>, Marie Verrielle<sup>a</sup>, Nicolas Hucher<sup>b</sup>, Sabine Crunaire<sup>a</sup>, Celine Leger<sup>c</sup>, Nadine Locoge<sup>a</sup>, Geraldine Savary<sup>b</sup>

<sup>a</sup>IMT Lille Douai, SAGE, Université de Lille, F-59500 Douai, France

<sup>b</sup>URCOM, Université Le Havre Normandie, F-76600 Le Havre, France

<sup>c</sup>Atmo Normandie, F-76000 Rouen, France  
 charbel.hawko@univ-lehavre.fr

Odour nuisance can be caused by industrial emissions. Sensory analyses are efficient approaches when assessing these odours. However, two obstacles may interfere with sensory analyses and make odour sources identification harder: the subjectivity of the human panel and the poorly understood effect of odour mixtures on the quality of the final odour, when industrial emissions get mixed.

To answer that question, an approach is proposed in this article combining the experimental mixture design with the Langage des Nez<sup>®</sup>, a method that uses chemical referents as odour descriptors reducing the subjectivity of the panel. Three odorous compounds were studied: propyl mercaptan,  $\alpha$ -pinene and furfuryl mercaptan. They were mixed at different odour activity values. For each mixture, a sensory analysis was made to describe the odour with the Langage des Nez<sup>®</sup>. The variation of the odour profile with the composition was modelled. The obtained models were validated and represented in a 3D space enabling the visualisation of the evolution of the models.

This approach is considered a cornerstone in better understanding the effect of odours mixtures thus removing this obstacle when assessing odour nuisance with the objective of identifying the odour sources using sensory analyses.

### 1. Introduction

Odour nuisance is the cause of many complaints. Emissions from industrial sites may be the cause of odour nuisance. This could lead to health problems and affect negatively the real estate market and local economy (Blanes-Vidal et al., 2012). Odour nuisance may be studied by sensory analyses for many reasons like offering sensory information on the studied odour emissions and maybe more practical to execute than chemical analyses (Nicell, 2009).

Sensory analyses include quantification of an odour (intensity assessment, odour concentration) and qualification (odour nature, hedonic tone). It is usually done by a human panel. However, sensory analyses have some major flaws:

- i) The subjectivity of the human panel;
- ii) The interactions that occur when odorous emissions get mixed in the air.

The subjectivity in the human panel comes from the assessor sensibility differences which leads to a different perception of intensities. For the odour intensity assessment, the subjectivity of a panel may be amended by using an Odour Intensity Reference Scale (OIRS) (Deshmukh et al., 2014) or the panel selection for the determination of the odour concentration (EN13725, 2003). However, the assessment of the odour nature leads to subjectivity resulting from memories and experiences (Baccino et al., 2010). For this reason, odour nature is not usually studied and odour nuisances are characterized by five factors: Frequency, Intensity, Duration, Offensiveness and Location. These factors are known as FIDOL (Nicell, 2009).

Paper Received: 26 January 2021; Revised: 18 March 2021; Accepted: 12 April 2021

Please cite this article as: Hawko C., Verrielle M., Hucher N., Crunaire S., Leger C., Locoge N., Savary G., 2021, Modelling the Quality of Odor Mixtures in Environment: a New Approach Using the Experimental Mixture Design Combined with the Langage Des Nez<sup>®</sup>, Chemical Engineering Transactions, 85, 103-108 DOI:10.3303/CET2185018

104

Odour nature may be assessed objectively using odour references methods such as the Langage des Nez<sup>®</sup> (LdN) or the field of odours<sup>®</sup> (Jaubert et al., 1995). These methods are based on the comparison of the odour of interest to the odour of a similar chemical referent. The LdN comprises a collection of 26 well-defined odour referents represented in a 3D space (Figure 1). Referents are grouped in poles based on their similarities. The more similar a referent odour is to the pole, the closer it is represented.

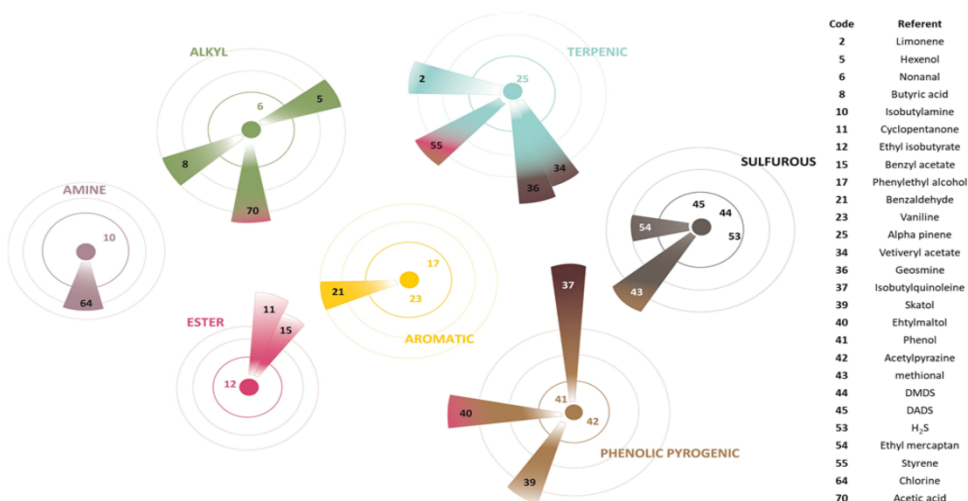


Figure 1: LdN odour referents 3D representation showing the seven poles with their referents. The referents represented in the first circle surrounding the nucleus are the pole referents.

On the other hand, the sensory interactions in mixtures still pose a problem. Odour emissions in industrial cities get mixed in the atmosphere. Many types of research were conducted to understand the effect of mixing several odorants on the global intensity and quality of the mixture. The effect on the global intensity is well described for binary and complex mixtures (Ferreira, 2012a). Nonetheless, it is not so easy for the qualification of the mixture. This may be due to the fact that the human nose can identify up to 3-4 odorants (odorous compound) at the same time in a complex mixture (Ferreira, 2012b). Furthermore, the carried tests asked the subjects to assign the quality of the mixture, rather than describing it (Ferreira, 2012b) e.g. for a binary mixture of A and B, assessors were asked to assign qualities of A, B or AB. Thus, some questions surrounding the quality of odour mixtures remain unanswered.

Odour nature assessment using LdN has proved to be effective in surveying air odorous quality in the Normandy France with the help of a web of assessors deployed all over the region (Capo and Leger, 2017). Results from the assessors are compared to an olfactory imprint created for each industry to identify odour nuisance sources (Muñoz et al., 2010). However, even if the problem of subjectivity is solved, the effect of mixtures is still an obstacle. Many Industries are adjacent and their odorous emissions get mixed, hence, the need to better understand mixtures interactions is a must. To answer this question, a new model is proposed that would help better understand the effect of mixtures on the odour nature. In this study, the combination of the LdN method with the experimental mixture design is examined to model the different sensory interactions that take place in a complex mixture of odorants.

## 2. Material and methods

### 2.1 Odour perception threshold

Odorants chosen were furfuryl mercaptan (roasted coffee odour, experts represent it attached to the pyrogenic pole with a tendency towards the sulphurous pole), propyl mercaptan (oniony/garlicky odour, sulphurous pole) and  $\alpha$ -pinene (coniferous) from the terpenic pole (Figure 1). They were chosen because they are attached to different poles. Besides, propyl mercaptan and furfuryl mercaptan were found before in the region of Normandy.

These odours were mixed at different odour activity values (OAV) in pure Nitrogen (alpagaz 2 Nitrogen, Air Liquide, P ≥ 99.9999%). OAV is the chemical concentration divided by the olfactory detection threshold (Eq 1).

$$OAV_i = \frac{C_i}{C_{ot,i}} \quad (1)$$

where  $C_i$  the chemical concentration of odorant  $i$  and  $C_{ot,i}$  is the odour perception threshold of  $i$ .

Detection thresholds vary in literature making OAV calculation inaccurate. To solve this problem, the odour perception threshold of each odorant was determined for the panellists involved during this study. Odorants were prepared in Nalophan® bags and diluted in dry  $N_2$  (preparation of bags is detailed in part 2.3). The panel consisted of 9 assessors (4 women and 5 men) between 24 and 80 years old. All experts are well trained to use the LdN method. Odour perception thresholds were determined using the triangle odour bag with forced-choice (Ueno et al., 2009).

## 2.2 Software

NEMROD-W software (Version 2017, D. MATHIEU, J. NONY, R. PHAN-TAN-LUU, A. BEAL, Marseille, France) was used for generation and evaluation of the statistical experimental design.

## 2.3 Odour mixtures preparation

Odorants were mixed at different proportions ( $X_i$ ) of OAV. Each  $X_i$  varies between 0 and 1 (100%) with the sum of  $X=1$ . The 100% level is equivalent to the SOAV (sum of OAVs- Eq 2) in the bags which was maintained at 30. The different odorants proportions varied according to the experimental matrix provided by the NEMROD-W software (Table 1).

$$SOAV = \sum_1^i OAV_i \quad (2)$$

Table 1: odorants proportions for the different mixtures analysed.

Mixture number	OAV/SOAV (100%)		
	Propyl mercaptan $X_1$	$\alpha$ -Pinene $X_2$	Furfuryl mercaptan $X_3$
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0.5	0.5	0
5	0.5	0	0.5
6	0	0.5	0.5
7	0.333	0.333	0.333
Test 1	0.666	0.167	0.167
Test 2	0.167	0.667	0.167
Test 3	0.167	0.167	0.667

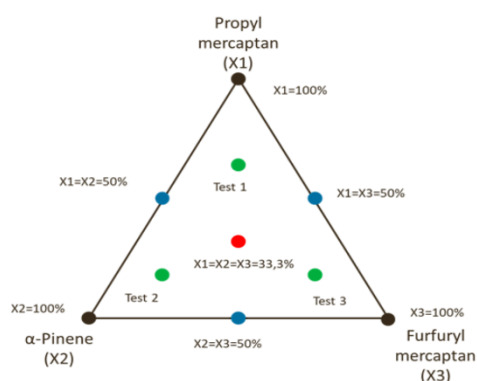


Figure 2: The experimental domain represented by a ternary plot. Different dots refer to different representations of different mixtures.

The seven main mixtures were used to build the models and the three test mixtures were used to validate those models. They are presented in an  $n-1$  ( $n$  number of components) space with an experimental domain limited by  $n$  corners; a simplex. In this case, it is a ternary plot in a 2D space (Figure 2). Mixtures are represented by dots on the simplex. The mixtures were prepared in 10L Nalophan® Bags. The calculated quantities were introduced in the bags from odorants gas stock then filled with pure nitrogen. The stability of the odorants in the bags was tested by chromatography.

## 2.4 Sensory analysis

Mixtures were analysed by the panel using the poles of LdN (Figure 1) as descriptors. Odours were described as being far or close to the poles by using a score over 9 as a degree of representativity, called the odour score. However, they could only choose up to three poles. In case of choosing two or three poles as odour nature descriptors, the sum of the given scores must be equal to nine. If only one pole was chosen, the given score is automatically considered 9. Decimals were not used. Each pole is represented by referents displayed in the first concentric circle around the nuclei of the pole (Figure 1). This olfactory space is based on the olfactory space of the Field of Odours® method (Jaubert et al., 1995). Panellists are well trained to use the

106

proximity of an odour towards the pole as a description. Analysis sessions lasted one hour with a break halfway. For each mixture, 8 odour descriptors were studied: phenolic, pyrogenic, sulphurous, terpenic, alkyl, aromatic, amine and esteric. They were coded as  $Y_1, Y_2, \dots, Y_8$  respectively. The mean of the panellists' results was calculated for each descriptor.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Detection thresholds

Detection thresholds of the three odorants are shown in Table 2 and can be compared to already published values. There are some differences that may be due to the difference of sensitivity from a population to another. However, the difference is not very significant i.e. 37.5 times greater than literature for propyl mercaptan, 24 times for  $\alpha$ -pinene and 5.65 times for furfuryl mercaptan as sometimes differences of 100 times and more are found between different works (Cariou et al., 2016).

Table 2: Comparison between detection limits determined experimentally and detection limits from the literature for the three odorants propyl mercaptan,  $\alpha$ -pinene and furfuryl mercaptan.

Detection thresholds (ng/L)	Propyl mercaptan	$\alpha$ -Pinene	Furfuryl mercaptan
Experimental	1.5	2,400	0.13
Literature	0.04 (Nagata, 2003)	100 (Nagata, 2003)	0.023 (Rowe, 2000)

#### 3.2 Modelling

Three descriptors were mainly used: terpenic, sulphurous, pyrogenic and phenolic (Table 3). The phenolic character found in some mixtures may be the result of some odours emitted from the bags themselves. These odours were reported when smelling pure nitrogen from the bags. For that, they will not be studied. The results for other descriptors were zero.

Table 3: The mean of the odour scores given for descriptors for each mixture. Other descriptor had no odour scores given thus they are not shown.

Mixture	Propyl mercaptan ( $X_1$ )	$\alpha$ -Pinene ( $X_2$ )	Furfuryl mercaptan ( $X_3$ )	Pyrogenic	Terpenic	Sulphurous	Phenolic
1	1	0	0	1.3	0.3	7.3	0.0
2	0	1	0	0.3	7.3	1.3	0.0
3	0	0	1	5.7	0.0	3.3	0.0
4	0.5	0.5	0	1.3	2.6	4.7	0.4
5	0.5	0	0.5	3.3	0.0	5.7	0.0
6	0	0.5	0.5	2.6	4.4	1.3	0.7
7	0.333	0.333	0.333	2.6	2.8	3.7	0.0
Test 1	0.666	0.167	0.167	2.1	0.9	5.7	0.3
Test 2	0.167	0.667	0.167	1.3	3.0	4.0	0.7
Test 3	0.167	0.167	0.667	3.7	1.3	3.8	0.2

The used model was a reduced cubic (synergic of the third degree) model which takes into interactions between 3 components. The equation of the model had the following form (Eq 3):

$$Y_i = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{1-2}X_1X_2 + b_{1-3}X_1X_3 + b_{2-3}X_2X_3 + b_{1-2-3}X_1X_2X_3 \quad (3)$$

The coefficients  $b_1, b_2 \dots b_{1-2-3}$  of each descriptor model were calculated from the means of the odour scores. For each descriptor, a model was built (Eq 4,5 &6)

$$Y_{pyrogenic} = 1.3X_1 + 0.3X_2 + 5.7X_3 + 2X_1X_2 - 0.8X_1X_3 - 1.6X_2X_3 + 5.7X_1X_2X_3 \quad (4)$$

$$Y_{terpenic} = 0.3X_1 + 7.3X_2 + 0X_3 - 4.8X_1X_2 - 0.6X_1X_3 + 3X_2X_3 + 14X_1X_2X_3 \quad (5)$$

$$Y_{sulphurous} = 7.3X_1 + 1.3X_2 + 3.3X_3 + 1.6X_1X_2 + 1.6X_1X_3 - 4X_2X_3 - 4.8X_1X_2X_3 \quad (6)$$

These equations were transformed into a 3D representation of the variation of the odorant profile with the composition of the mixture (

Figure 3).

When comparing the models' representations, the pyrogenic and terpenic characters tend to dominate the odour of the mixture when the furfuryl mercaptan and the  $\alpha$ -pinene respectively have  $X_2$  and  $X_3$  over 75% (Figure 3). This is not the case of the sulphurous character which tend to dominate the odour of the mixture (an odour score  $<5/9$ ) at lower proportions.

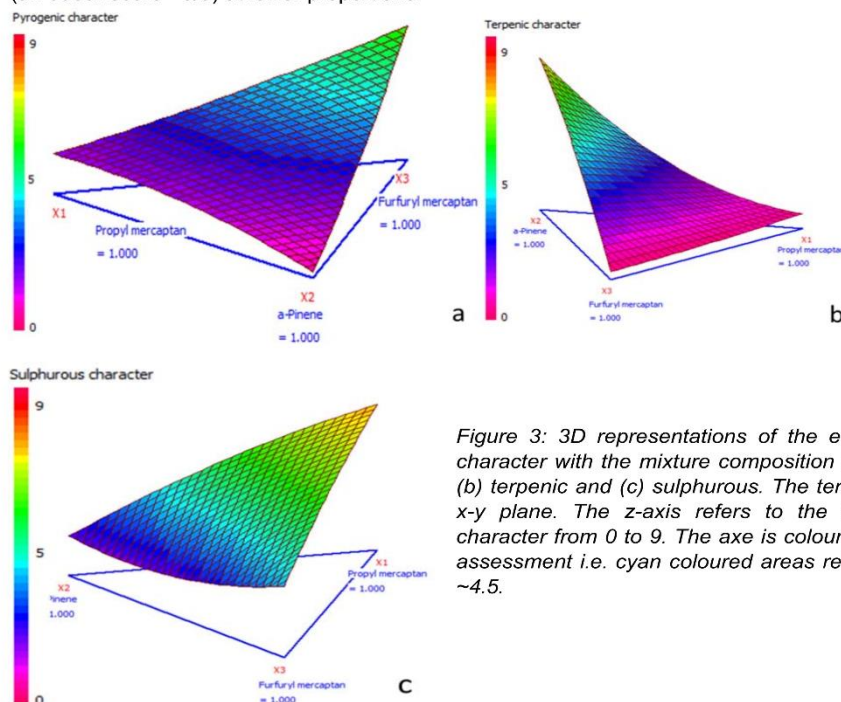


Figure 3: 3D representations of the evolution of the odorous character with the mixture composition (a) pyrogenic character, (b) terpenic and (c) sulphurous. The ternary plot constitutes the x-y plane. The z-axis refers to the evolution of the odour character from 0 to 9. The axis is coloured to facilitate the value assessment i.e. cyan coloured areas refer to an odour score of  $\sim 4.5$ .

As seen in Figure 3c, the odour score of the sulphurous character tends to be 5-6 over 9 when the composition is 40% propyl mercaptan and 60%  $\alpha$ -pinene or 20% propyl mercaptan and 80% furfuryl mercaptan, so relatively lesser propyl mercaptan in the mixture than other odorants. This shows a dominance of the sulphurous character over pyrogenic and terpenic characters.

### 3.3 Models validation

The validation was made using the test mixtures. These mixtures are represented with green dots in Figure 2. that were not used for models construction. The validation was done by comparing experimental results from the sensory analyses to the theoretical results from the model equations. The comparison was made using a t-test with  $\alpha=0.05$ .

Table 4: Theoretical (rounded numbers) and experimental results of each of the three characters for each test mixture.

Tests	Theoretical results			Experimental results		
	Pyrogenic	Terpenic	Sulphurous	Pyrogenic	Terpenic	Sulphurous
Test 1	2	1.2	5.8	2.1	0.9	5.7
Test 2	1.5	5	2.5	1.3	3	4
Test 3	4	1.6	3.4	3.7	1.3	3.8

The risk to reject the hypothesis that the difference between the means is 0, is 63.1 % for the sulphurous model, 55 % for the terpenic model and 90.42 % for the pyrogenic model. This shows that there is no significant difference between theoretical and experimental results in sulphurous and pyrogenic models. The differences found in the terpenic model may be explained by the presence of a phenolic odour (as explained in part 3.2). Being only smelled in bags containing pinene, the phenolic odour appears to be a result of the synergy between this odour and the pinene odour i.e. the intensity of the phenolic odour is amplified by the

presence of pinene. Thus, they might interfere with the terpenic character as seen for example in test 2, where the odour of the mixture must have a terpenic OS of 5 (Table 1), but instead, it was 3 while it had an OS=0.7 for the phenolic character (Table 3). As a result, this interference might have lowered the OS of the terpenic character and biased these specific results.

#### 4. Conclusion

The effect of mixtures on odorous emissions still poses a problem when assessing odour nuisance by masking the odour source. To answer this question, this study aimed to develop an approach to model the variation of the odour nature of a mixture of odorants using an objective odour description method, the Langage des Nez<sup>®</sup>. The experimental mixture design allowed modelling the variation of the overall odour nature of a mixture of three components when varying their odour activity values.

This method forms the cornerstone of understanding the different sensory interactions that take place between odorants in a mixture. Indeed, only three odorants were studied, but the approach might be applied with other odorants. Thus, odour modelling helps to unmask how different emissions from industries in industrial cities affect and contribute to the overall odour smelled by the population. This might allow unravelling the exact odour sources in order to treat them and reducing the odour nuisance in the future.

#### Acknowledgments

This study has been supported by Communauté Urbaine Le Havre Seine Métropole and by Atmo Normandie. The authors sincerely thank financiers and the assessors for their contributions.

#### References

- Baccino, T., Cabrol-Bass, D., Candau, J., Meyer, C., Scheer, T., Vuillaume, M., Wathelet, O., 2010. Sharing an olfactory experience: The impact of oral communication. *Food Quality and Preference* 21, 443–452. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2009.11.001>.
- Blanes-Vidal, V., Suh, H., Nadimi, E.S., Løfstrøm, P., Ellermann, T., Andersen, H.V., Schwartz, J., 2012. Residential exposure to outdoor air pollution from livestock operations and perceived annoyance among citizens. *Environment International* 40, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.11.010>.
- Capo, S., Leger, C., 2017. The first French companies' noses network. The noses of the Estuary – Companies from Le Havre. Presented at the Atmo'sFair, Lyon, France.
- Cariou, S., Chaignaud, M., Montreer, P., Fages, M., Fanlo, J.-L., 2016. Odour concentration prediction by gas chromatography and mass spectrometry (gc-ms): importance of vocs quantification and odour threshold accuracy. *Chemical Engineering Transactions* 67–72. <https://doi.org/10.3303/CET1654012>.
- Deshmukh, S., Jana, A., Bhattacharyya, N., Bandyopadhyay, R., Pandey, R.A., 2014. Quantitative determination of pulp and paper industry emissions and associated odor intensity in methyl mercaptan equivalent using electronic nose. *Atmospheric Environment* 82, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.041>.
- EN13725, 2003. EN13725, Air quality—Determination of odour concentration by dynamic olfactometry.
- Ferreira, V., 2012a. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review.: Intensity and detectability of odor mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 124–140. <https://doi.org/10.1002/ffj.2090>.
- Ferreira, V., 2012b. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 2: qualitative aspects. A review.: Qualitative odour properties of odour mixtures. *Flavour and Fragrance Journal* 27, 201–215. <https://doi.org/10.1002/ffj.2091>.
- Jaubert, J.-N., Tapiero, C., Dore, J.-C., 1995. The field of odors: toward a universal language for odor relationships. *Perfumer & Flavorist* 20, 1–16.
- Muñoz, R., Sivret, E.C., Parcsi, G., Lebrero, R., Wang, X., Suffet, I.H. (Mel), Stuetz, R.M., 2010. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Research* 44, 5129–5149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.013>.
- Nagata, Y., 2003. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. *Odor measurement review* 118, 118–127.
- Nicell, J.A., 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment* 43, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.033>.
- Rowe, D., 2000. More Fizz for Your Buck: High-impact Aroma Chemicals. *Perfumer & Flavorist* 25, 1–19.
- Ueno, H., Amano, S., Merecka, B., Kośmider, J., 2009. Difference in the odor concentrations measured by the triangle odor bag method and dynamic olfactometry. *Water Science and Technology* 59, 1339–1342. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.112>.





# RÉSUMÉ

L'Europe connaît plusieurs villes industrialo-portuaires très actives qui sont source de nuisances odorantes. Pour étudier l'impact de ces nuisances sur les populations exposées et pour identifier leurs sources, l'analyse sensorielle est un outil complémentaire aux analyses chimiques instrumentales, indispensable à la surveillance quotidienne des panaches odorants. Cependant, l'analyse sensorielle manque généralement d'objectivité et il est difficile de comprendre les interactions sensorielles engendrées par plusieurs odorants. De plus, des émissions odorantes peuvent s'ajouter au paysage odorant suite à un incident industriel. Pour cela, les objectifs de ce travail de thèse ont été : (i) développer une approche objective de caractérisation des émissions odorantes incidentelles, et (ii) avoir une meilleure compréhension des interactions entre les différentes notes odorantes, ceci dans le but de développer une méthodologie pour l'anticipation des perceptions odorantes incidentelles et quotidiennes en se basant sur l'analyse sensorielle. Pour ce faire, une liste des odorants potentiellement émis sur une zone industrialo-portuaire modèle (Le Havre, Normandie, France), ont eu leurs natures odorantes décrites par une méthode dont l'objectivité a été démontrée, le Langage des Nez<sup>®</sup>. A l'issue de cette première étape, on dispose d'une base de données contenant les notes potentiellement perçues en cas de déversement atmosphérique lors d'incidents ou d'accidents industriels. L'évolution des dimensions quantitatives et qualitative des odeurs quotidiennes et incidentelles perçues, au cours de la dispersion d'un panache odorant a été investiguée grâce à la caractérisation de l'extinction quantitative de tels émissions incidentelles (pour les dimensions quantitatives) et une combinaison de la méthode du plan de mélange et de la méthode du Langage des Nez<sup>®</sup> (pour les dimensions qualitatives). Le plan de mélange a permis d'obtenir un modèle qui transforme la concentration chimique des substances étudiées en nature odorante. Le développement de ce modèle, avec la base de données, constitue les premières étapes vers le développement d'une méthode inédite qui permet l'anticipation des notes odorantes potentiellement perçues au quotidien ou en cas d'incident. Dans le futur, la vérification de la transposabilité de modèles sur d'autres odorants similaires sera nécessaire.

**Mots clés : nuisances odorantes, odeurs environnementales, Langage des Nez<sup>®</sup>, plan de mélanges, modèle de nature odorante, incidents odorants**

## Abstract

Europe has several very active industrial port cities which are a source of odor nuisance. To study the impact of these nuisances on exposed populations and to identify their sources, sensory analysis is a complementary tool to instrumental chemical analyzes, essential for the daily monitoring of odorous plumes. However, sensory analysis generally lacks objectivity and it is difficult to understand the sensory interactions engendered by several odorants. In addition, odor emissions can be added to the odorous landscape following an industrial incident. For this, the objectives of this thesis were: (i) to develop an objective approach to characterize incidental odor emissions, and (ii) to have a better understanding of the interactions between the different odor notes, with the aim of developing a methodology for the anticipation of incidental and daily odor perceptions based on sensory analysis. To do this, a list of odorants potentially emitted in a model industrial-port area (Le Havre, Normandy, France), had their odor natures described by a method whose objectivity has been demonstrated, the Langage des Nez<sup>®</sup>. At the end of this first step, we have a database containing the odor notes potentially perceived in the event of an atmospheric spill during incidents or industrial accidents. The evolution of the quantitative and qualitative dimensions of daily and incidental odors perceived, during the dispersion of an odorous plume was investigated thanks to the characterization of the quantitative extinction of such incidental emissions (for the quantitative dimensions) and a combination the experimental mixture design method and the Langage des Nez<sup>®</sup> method (for qualitative dimensions). The experimental mixture design produced a model that transforms the chemical concentration of the substances studied into an odorous nature. The development of this model, with the database, constitutes the first steps towards the development of a new method which allows the anticipation of odor notes potentially perceived on a daily basis or in the event of an incident. In the future, it will be necessary to verify the transposability of models to other similar scents.

**Keywords: odor nuisance, environmental odors, Langage des Nez<sup>®</sup>, experimental mixture design, odor nature model, odorous incidents**