

la GAZETTE des Nez

n° 66 / mars 2021

n° spécial **Thèse Odeurs / Résultats Phase 1**

une publication
Atmo
NORMANDIE

pour
LES NEZ
NORMANDS
La surveillance des odeurs avec Atmo Normandie

les utilisateurs de la méthode
LE
LANGAGE
DES NEZ®

...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, Armines¹ et l'Urcom². 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^{ère} 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 Research³ ou encore les conférences à venir au colloque Nose⁴ en avril.

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.

¹ IMT Lille Douai

² Université du Havre

³ Objective odor analysis of incidentally emitted compounds using The Langage des Nez® method : application to the industrial zone of Le Havre - by Hawko C. et al.

⁴ Modeling the quality of odor mixtures in environment : a new approach using the experimental mixture design combined with the Langage des Nez - by Hawko C. et al. *Chemical Engineering Transactions*

⁴ Toward an objective odor characterization of compounds emitted in industrial zones : the « Langage des Nez » as an efficient tool - by Hawko C. et al. *Chemical Engineering Transactions*



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^{ère} 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 inconvénients 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 Normandie¹, 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[®]. **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[®] 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'URCOM² à l'université du Havre, les Nez de l'Estuaire et le GT formateurs au Langage des Nez[®]. 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[®] 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[®] 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 [®] et poids associé				
		9			
		6		3	
		4		3	 2

Dans ces exemples : pour la 1^{ère} substance (couleur verte), 1 seul référent suffit, car très proche. Un poids de 9 lui est attribué. Pour la 2^{ème} 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^{ème} substance, il faut 3 référents. La somme des poids est bien égale à 9.

¹ Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement

² Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire

La 3^{ème} 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^{er} passage ont été conservés ce qui a permis finalement de classer 8 des 9 molécules dans les catégories 1 et 2.

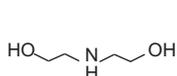
Seul le butanethiol n'a pas remporté les suffrages. Il a alors été demandé aux panélistes de le positionner directement dans le graphique du Langage des Nez. C'est le barycentre de toutes les réponses qui a finalement permis de lui trouver une place définitive.

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).

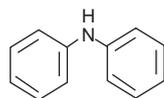
DES "BIZARRERIES" ODORANTES OU QUAND IL FAUT SE MÉFIER DE LA CHIMIE

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 !



2,2'-iminodiéthanol
C₄H₁₁NO₂
pyrazine

Bien qu'appartenant aux amines, ces 2 composés n'ont pas l'odeur caractéristique des amines (l'isobutylamine dans le Langage des Nez®).



diphenylamine
C₁₂H₁₁N
d-limonène, styrène

C
H
M
E
N
Z

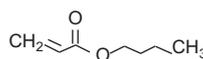
12 des 44 substances sont décrites avec 2 référents, appartenant parfois au même pôle comme par exemple le 4 méthylpentane-2-ol, décrit avec le pinène (n°25) et l'acétate de vétivéryl (n°34), confirmant son appartenance odorante au pôle terpénique. D'autres présentent 2 facettes odorantes comme par exemple 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).



pyridine, sa formule brute : C₅H₅N
DADS, amine

C
H
M
E
N
Z

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.



butyl acrylate : C₇H₁₂O₂
DADS, acétate de benzyle

C
H
M
E
N
Z

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).



1-propanol : C₃H₈O

cyclopentanone, phénol, styrène



1-pentanol : C₅H₁₂O

acide butyrique, benzaldéhyde, nonanal

C
H
M
E
N
Z

isomères du xylène, leur formule brute : C₆H₄(CH₃)₂



ortho-xylène
styrène, pinène



méta-xylène
styrène

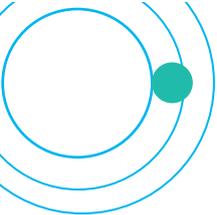


para-xylène
styrène, APE, phénol

C
H
M
E
N
Z

* 2-diéthylaminoéthanol, diéthylamine, diisopropylamine, isopropylamine, morpholine et triéthylamine

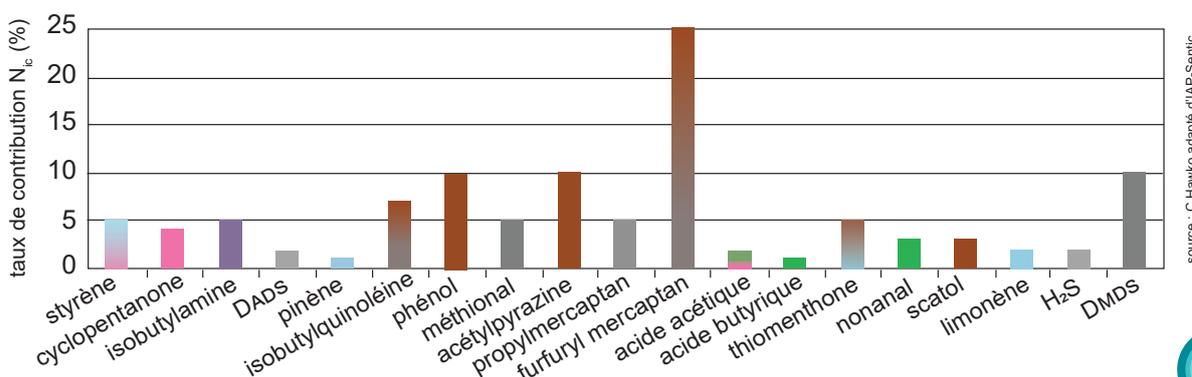
* référents odorants du Langage des Nez®



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,

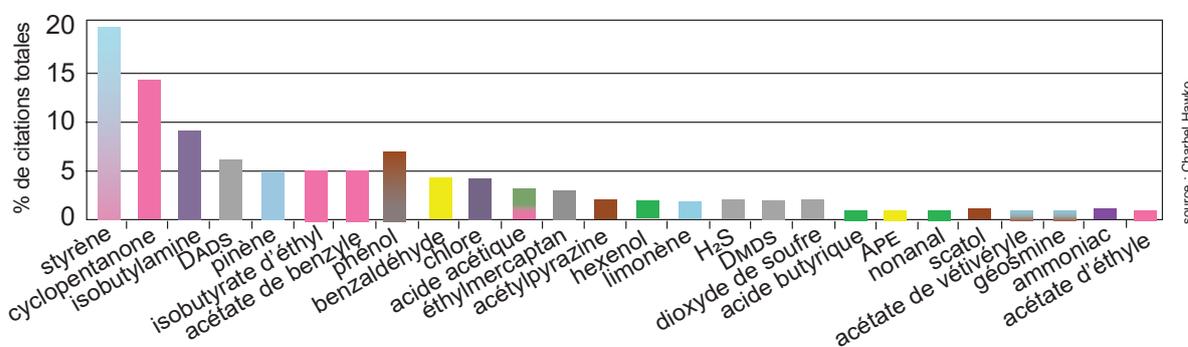
avec le profil odorant quotidien relevé par les Nouveaux Cyrano, lors de leurs campagnes. Même en ignorant quelle substance parmi les 44 étudiées pourrait être émise et dans quelle proportion, on remarque que les notes odorantes d'un incident impliquant ces substances ne devraient pas passer inaperçues 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)**



source : C.Hawko adapté d'IAP-Sentic

**Notes odorantes citées pour la liste des 44 composés étudiés
susceptibles d'être émis en cas d'incident odorant au Havre**



source : Charbel Hawko

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).

**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 ¹
1-butanethiol	3	aromatique ²
1-pentanol	2	chou, ail, soufré ¹
1-propanol	2	doux, alcool ³
2,2'-iminodiethanol	1	alcool ¹
2-butanol	1	ammoniac ¹
2-diethylaminoethanol	1	agréable ^{3,1}
4-methylpentane-2-ol	2	aminé ³
anhydride acétique	1	doux ³ , sueur ¹
acide acrylique	1	acide, piquant ³
butylamine	2	rance, doux ³
caprolactame	3	ammoniac ³
chlorobenzene	2	désagréable ¹
cyclohexanol	2	amande, doux ³
cyclohexène	3	camphre ¹
diéthyl éther	2	doux ¹
diéthylamine	1	doux, âcre ¹
diisopropylamine	1	poisson, ammoniac ³
diisopropyle éther	2	poisson, aminé ³
diméthyl sulphide	3	piquant, doux, éthéré ¹
diméthylamine	1	chou ³
diphényl éther	3	poisson, ammoniac ¹
diphénylamine	2	géranium ¹
éthylbenzène	1	agréable, floral ¹
heptane	2	aromatique ³
hexone (= méthyl isobutyrate cétone)	3	essence ³
indène	1	colle, naphthaline ⁴
isopropyl acétate	1	fruité ³
isopropylamine	1	âcre, ammoniac ³
acrylate de méthyle	2	âcre ¹
mésitylène (= 1,3,5 triméthylbenzène)	2	agréable ¹
méthacrylate de méthyle	2	âcre, fruité, soufré ³
méthyl tert-butyl éther	3	terpène ⁵
morpholine	1	ammoniac ¹
m-Xylène	2	doux ³ , aromatique ¹
n-butyl acétate	1	fruité ³
n-butyl acrylate	2	moisi ³
nitrométhane	2	doux, fruité ³
o-dichlorobenzène	3	aromatique, agréable ⁶
o-xylène	3	aromatique ¹
pentasulfure de diphosphore	1	oeuf pourri ¹
p-xylène	2	doux ³ , aromatique ¹
pyridine	2	poisson ¹
triéthylamine	1	ammoniac ¹

¹(NIOSH, 2010); ² (Zarra et al., 2008); ³ (Ruth, 1986); ⁴ (Schweitzer, 1999); ⁵ (Toxnet, 2018a); ⁶ (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 : cyclopentanon / 15 : acétate de benzyle / 17 : APE / 21 : benzaldéhyde / 23 : vanilline / 25 : pinène / 34 : acétate vétiveryle / 36 : géosmine / 37 : isobutylquinoléine / 39 : scatol / 40 : éthyl maltol / 41 : phénol / 42 : acetyl pyrazine / 43 : méthional / 44 : dmds / 45 : dads / 53 : H₂S / 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 : cyclopentanone / 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 : H₂S / 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 présentée précédemment.

