



**Vers une métrologie olfactive de la qualité de
l'airintérieur. Correspondances entre les données
del'analyse sensorielle, de l'analyse chimique et d'un"nez
électronique".**

Olivier Ramalho

► To cite this version:

Olivier Ramalho. Vers une métrologie olfactive de la qualité de l'airintérieur. Correspondances entre les données del'analyse sensorielle, de l'analyse chimique et d'un"nez électronique".. Océan, Atmo-
sphère. Université Paris-Diderot - Paris VII, 1999. Français. NNT : . tel-00102579

HAL Id: tel-00102579

<https://theses.hal.science/tel-00102579>

Submitted on 2 Oct 2006

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.

***THESE de DOCTORAT de
l'UNIVERSITE PARIS 7 – DENIS DIDEROT
UFR de Chimie***

Année 1999

Présentée par
Olivier RAMALHO

Pour l'obtention du Diplôme de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 7
SPECIALITE : *Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement*

***Vers une métrologie olfactive de la qualité de l'air
intérieur. Correspondances entre les données de
l'analyse sensorielle, de l'analyse chimique et d'un
"nez électronique".***

Soutenue le 8 JUIN 1999

devant le JURY composé de :

Mr. Patrick CARLIER :	Directeur de Recherches, CNRS. Président.
Mr. Krishna PERSAUD :	Professeur, UMIST(Manchester). Rapporteur.
Mr. Joseph HOSSENLOPP :	Directeur de Recherches, CEMAGREF. Rapporteur.
Mr. Patrick MAC LEOD :	Professeur, EPHE. Directeur de thèse.
Mme. Séverine KIRCHNER :	Docteur ès Sciences, CSTB. Examineur.
Mme. Marie-Claude LEMAIRE :	Ingénieur de Recherches, ADEME. Examineur.

A Gabriel

A Laure

A la Vie

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire POLLEM du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (Champs sur Marne). La partie analyse sensorielle a été réalisée à la Maison du Goût (plateforme ALIMENTEC, Bourg-en-Bresse).

Je tiens à remercier Monsieur Krishna PERSAUD, qui a accepté d'être rapporteur de cette thèse, malgré la barrière de la langue qui nous sépare. Je remercie de même, Monsieur Joseph HOSSENLOPP, pour avoir accepté d'avoir jugé ce travail en tant que rapporteur, malgré ma demande tardive. Je suis particulièrement honoré d'avoir fait leur connaissance dans le cadre de cette thèse, tant leur gentillesse a été grande.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Patrick CARLIER, qui le premier m'a mis en contact avec le sujet, lors de mon début de thèse chaotique, et qui a naturellement pris place parmi les autres membres du jury. Je le remercie d'avoir jugé ce mémoire malgré un sujet en marge de sa spécialité.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Patrick MAC LEOD, pour avoir été cette source de connaissances et d'idées, qui m'ont permis de trouver la voie dans ce sujet. Sa gentillesse et sa patience, ainsi que ses critiques, ont été déterminantes dans la réalisation de ce travail.

Merci à Mademoiselle Séverine KIRCHNER, en charge du secteur Qualité de l'Air Intérieur au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, pour m'avoir proposé ce sujet et d'avoir réuni les conditions matérielles nécessaires à sa conduite.

Merci à Mme Marie-Claude LEMAIRE et à l'ADEME, d'avoir contribué financièrement à l'évolution de cette thèse, pourtant en marge des préoccupations initiales sur l'asservissement de la ventilation.

Je remercie également Monsieur Jean-Louis COCHARD, chef du service Eau Air et Environnement, ainsi que Monsieur Christian COCHET, responsable de la division Santé Bâtiment, qui ont permis la poursuite du financement de cette thèse et qui m'ont accueilli dans leur équipe.

Un grand Merci à tous ceux du CSTB, qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail et plus particulièrement, à ceux dont la bonne humeur a ranimé la flamme quelquefois vacillante de mon moral.

Enfin, je voudrais surtout remercier Laure, qui a supporté mes humeurs et sans laquelle, ce mémoire n'aurait pu voir le jour.

RESUME

La caractérisation des odeurs dans les environnements intérieurs est nécessaire pour évaluer la qualité de l'air perçue, ou l'impact des différentes sources, en particulier les revêtements de sols et de murs. L'utilité d'un système multi-capteurs à ce titre paraît intéressante devant la lourdeur d'une évaluation sensorielle comprenant plusieurs individus préalablement entraînés.

Afin de comprendre l'information issue du réseau de capteurs polymères conducteurs utilisés, leur réponse à 10 émissions de peintures fréquemment utilisées en ambiances intérieures a été confrontée aux évaluations d'intensité d'odeurs des mêmes échantillons effectuées par 13 sujets (méthode des équivalences olfactives) et à leur composition analytique respective. Trois espaces de réponses ont été construits à partir des différentes matrices de résultats (10 peintures pour 13 sujets, 28 capteurs et 27 variables analytiques) traitées par analyse factorielle des correspondances. Devant la dépendance des échantillons entre eux, l'espace olfactif quantitatif ne présente que trois dimensions, dont la principale caractérise une sensation trigéminal confirmée par la présence d'aldéhydes en fortes concentrations au niveau des échantillons glycérophtaliques. Cette dimension est la seule retenue au niveau de l'espace d'interaction des capteurs avec les peintures, et la principale dans l'espace analytique déterminé. La classification des peintures dans l'espace monodimensionnel des capteurs, ou dans la première dimension de l'espace analytique, suit celle d'un individu anosmique spécifique, dont la seule présence fait basculer le nombre de classes de peintures dans l'espace olfactif de 2 à 3. Il vient renforcer la nécessité de la prise en compte des différences interindividuelles dans la caractérisation de l'odeur.

Un espace à quatre dimensions, réunissant l'ensemble des données, a été construit après retrait des échantillons présentant un caractère trigéminal, par transformations des données en rangs. Les cinq groupes de variables constitués sont supposés correspondre à des propriétés distinctes ligand-récepteur olfactif. Des similitudes de classification des peintures ont été trouvées entre des capteurs et certains sujets, indiquant des mécanismes de réponses proches. Ce type de démarche apporte des éléments sur la structure des récepteurs olfactifs humains et à plus long terme sur le nombre de classes de récepteurs.

L'insuffisante prise en compte de la globalité de l'information sensorielle par les capteurs, impose la nécessité d'une hybridation des technologies des capteurs et l'intégration de nouveaux systèmes plus sensibles basés sur la spectrométrie de masse. Une répétition de capteurs identiques permettrait par ailleurs une convergence du signal assurant une stabilité et un gain de sensibilité non négligeable. De mêmes conclusions peuvent être tirées de la méthode analytique choisie, nécessitant une multiplication des systèmes de prélèvements différents et des systèmes séparatifs élaborés couplés à une évaluation olfactive des effluents pour espérer identifier et quantifier tous les composés odorants.

De tels progrès sont nécessaires pour espérer modéliser un jour le traitement de l'information olfactive par des techniques de reconnaissance de formes élaborées.

MOTS-CLES : Espace Olfactif – Nez Electronique – Odeur – Intensité – Air Intérieur – Qualité de l'air – Peinture – Polymère Conducteur.

SUMMARY

Odour characterization from indoor environments is necessary to evaluate perceived indoor air quality or to apprehend the impact of different sources such as ground and wall coverings. Electronic nose technology seems interesting face to time-consuming sensory analysis with trained panels. The sensor array used in this study is based on conducting polymers.

In order to understand what type of information comes from the sensor, the responses to 10 emissions of indoor frequently used paints were confronted to odour intensity evaluation of these samples by 13 individuals (olfactory matching method) and to their respective analytical composition. Correspondence Analysis of the different experimental matrixes (10 paints for 13 subjects, 28 sensors and 27 analytical variables) yielded three responses spaces. As samples show dependency, the olfactory space gives only three dimensions, the principal one characterising trigeminal sensation which were confirmed by strong concentrations of aldehydes in alkyd paints. This dimension is the only one retained in sensor interaction space and the most important in the analytical space. Paints classification in the 1-dimensional sensor space or in the first factor of analytical space follows the one found by a specific anosmic individual, whose sole presence increased the number of paints classes from 2 to 3. This result enhances the need to consider interindividual differences in odour characterization.

A four-dimensional space including all data has been defined. The samples that cause trigeminal sensations were removed. The remaining data were transformed in ranks. Variables classification allows the identification of five clusters, supposed to correspond to independent ligand-olfactory receptor properties. Classification similitudes were observed between several sensors and some individuals, indicating similar response mechanisms. This approach brings some knowledge on the structure of human olfactory receptors and the number of receptor classes in the long term.

As sensors do not take into account the totality of sensory information, the necessity of sensor technology hybridization arises as well as the need to integrate new systems more sensitive based on mass spectrometry. Identical sensor repetition may prove beneficial as a signal convergence tool insuring significant stability and sensitivity gain. Likewise, the analytical method chosen needs the multiplication of different sampling techniques and elaborated separative systems coupled to olfactory sniffing in order to hope to identify and to quantify all of the odorous compounds.

Such evolutions are a necessity before attempting to model olfactory information processing by elaborated pattern recognition techniques.

KEYWORDS : Olfactory Space – Electronic Nose – Odour – Intensity – Indoor Air – Air Quality – Paint – Conducting Polymer.

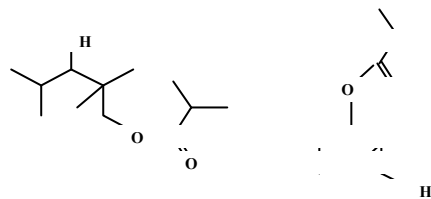
GLOSSAIRE

AFC :	Analyse factorielle des correspondances
AIM :	Technique de traitement des données basée sur un mécanisme d'induction abductive.
AMPc :	Adénosine 3', 5' monophosphate cyclique
APUS :	Peinture blanche satinée à résine polyuréthane
ATP :	Adénosine 3', 5' triphosphate
BAW :	Capteurs à ondes acoustiques de volume (Bulk acoustic wave). Voir QMB.
ButylCarbitol :	2-(2-butoxyethoxy)ethanol
CAB :	Peinture blanche brillante à résine acrylique
CAM :	Peinture blanche mate à résine acrylique
CAS:	Peinture blanche satinée à résine acrylique
CHA :	Classification hiérarchique ascendante
CHEMFET :	Structure à effet de champ, structure conductrice "métal"-isolant.
CGPS :	Peinture blanche satinée à résine glycérophthalique
COV :	Composés organiques volatiles
CSTB :	Centre scientifique et technique du bâtiment
CVAM :	Peinture blanche mate à résine vinyl-acrylique
FID :	Détection par ionisation de flamme
FFT :	Transformée rapide de Fourier
GC :	Chromatographie en phase gazeuse
Glycol éther 1 :	2-(2-methoxy -1-methylethoxy)-1-Propanol ou 1-(2-methoxy -1-methylethoxy)-2-Propanol
Glycol éther 2 :	2-(2-methoxypropoxy)-1-Propanol ou 1-(2-methoxypropoxy)-2-Propanol
IP₃ :	Inositol 1,4,5 triphosphate
L2AM :	Peinture blanche mate à résine acrylique
LMAM :	Peinture blanche brillante à résine acrylique
LVQ :	Réseau de neurones artificiel à quantification du vecteur d'apprentissage.
MOSFET :	Transistor à effet de champ métal/oxyde/semi-conducteur
MS :	Spectrométrie de masse
OGPB :	Peinture blanche brillante à résine glycérophthalique
PCR :	Régression par composantes principales
PTFE :	Polytétrafluoroéthylène (Teflon [®]).
QCM ou QMB :	Capteurs microbalance à cristal de quartz (autrement appelés capteurs BAW)
RBF :	Réseau de neurones à fonction de base radiale
SAW :	Capteurs à ondes acoustiques de surface (Surface acoustic wave)
SFE :	Extraction par fluide supercritique
SIC :	Courant ionique sélectionné (single ion chromatogram)
Sniff :	Evaluation olfactive des effluents chromatographiques

TD : Désorption Thermique

Tedlar[®] : Film de fluorure de polyvinyle (PVF)

Texanol[™] : 2,2,4-Triméthyl-1,3-Pentanediol, mono-2-MéthylPropanoate (Isomères)



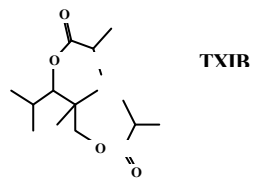
TGPS : Peinture blanche satinée à résine glycérophthalique

TGS : TAGUCHI gas sensor, capteur de type oxyde métallique

TIC : Courant ionique total

TVOC : Composés organiques volatils totaux

TXIB : 2,2,4-Triméthyl-1,3-Pentanediol diisobutyrate



INTRODUCTION	5
CHAPITRE I : ODEURS, ODORANTS ET OLFACTION	7
1. Quelques définitions	7
2. Présentation de l'appareil olfactif	7
2.1. Les fosses nasales	7
2.2. La muqueuse olfactive	8
2.3. Les bulbes olfactifs	9
3. Transduction, Elaboration du message olfactif	9
3.1. Relations structure/activité	9
3.2. Les récepteurs membranaires	10
3.3. Transduction	10
3.4. Codage de l'information	11
4. Prétraitement au niveau du bulbe olfactif	12
4.1. Convergence Glomérulaire	13
4.2. Inhibitions par les interneurons	13
4.3. Supervision par innervation centrifuge	13
4.4. Inhibition réciproque interbulbaire	13
5. Traitement par les centres supérieurs	13
6. Psychophysique	15
6.1. Relations entre l'intensité perçue et la grandeur du stimulus	15
1.2. Zone Liminaire	17
1.3. Adaptation Olfactive	19
1.4. Facteurs environnementaux	20
1.5. Différences interindividuelles	21
7. Le système trigéminal	22
8. Le système voméronasal	23
9. Olfactométrie	24
9.1. Principe	24
9.2. Echelles de mesure	25
9.3. Techniques d'évaluation au niveau supraliminaire	26
9.3.1. Epreuve de classement	26
9.3.2. Epreuve de cotation	26
9.3.3. Epreuve d'intervalle	27
9.3.4. Méthode des équivalences olfactives	27
1.1.5. Techniques d'Appariement Multimodal	28
1.1.6. Estimation directe de la grandeur	28
1.4. Facteurs psychologiques	29
1.4.1. Attente	29
1.4.2. Habituation	29
1.4.3. Erreur logique	29
1.4.4. Halo	30
1.4.5. Ordre de Présentation	30
1.4.6. Suggestion Mutuelle	30
1.4.7. Motivation	30
1.5. Facteurs divers	30
10. Analyse des composés volatils odorants	31
10.1. Couplage chromatographie en phase gazeuse et flairage (GC/Sniff)	31
1.2. Représentativité des extraits volatils	32
CHAPITRE II : LES ODEURS DANS L'AIR INTERIEUR	35
1. Odeurs et Habitat	35
1.1. Les intérieurs urbains	35
1.2. Les unités d'habitations	35
1.3. L'espace du logement	36
1.4. Ambiances olfactives	37
1.4.1. Effets élémentaires	37
1.4.2. Effets de composition	37
1.4.3. Effets mnémo-perceptifs	38
1.4.4. Effets psychomoteurs	38

1.4.5. Effets sémantiques	38
2. Odeurs et Qualité de l'air perçue	39
2.1. Pollution de l'air intérieur	39
2.1.1. Température et humidité	40
2.1.2. Champs électromagnétiques	41
2.1.3. Amiante et fibres minérales artificielles	41
2.1.4. Radon et descendants	41
2.1.5. Acariens et micro-organismes	41
2.1.6. Aérosols liquides et solides	42
2.1.7. Composés Inorganiques Volatils	42
2.1.8. Composés Organiques Volatils	44
2.2. Syndrome du Bâtiment Malsain	45
2.3. Signification des effets sensoriels	47
2.4. Caractérisation des effets sensoriels	48
2.4.1. Caractérisation dans l'air intérieur	48
2.4.2. Caractérisation des sources de pollution	50
CHAPITRE III : INTRODUCTION AUX SYSTEMES MULTICAPTEURS DE GAZ	53
1. Généralités	53
1.1. Définition	53
1.2. Architecture	53
1.3. Contraintes	54
2. Capteurs	54
2.1. Oxydes Métalliques	55
2.1.1. Capteurs à film épais	55
2.1.2. Capteurs à film fin	56
2.1.3. Mécanismes de Réponse	57
2.1.4. Applications	58
2.2. Capteurs à Ondes acoustiques de surface	60
2.2.1. Principe de détection	60
2.2.2. Applications	61
2.3. Microbalances à cristal de quartz (QCM)	62
2.3.1. Principe	62
2.3.2. Applications	63
2.4. Structures à effet de champ (CHEMFETs)	64
2.4.1. Principe	64
2.4.2. Applications	64
2.5. Capteurs à fibres optiques	65
2.5.1. Principe	65
2.5.2. Applications	66
2.6. Autres types de capteurs	66
2.6.1. Capteurs à couches minces Métal-Phtalocyanine	66
2.6.2. Capteurs à membranes lipidiques	66
2.6.3. Capteurs à films composites polymère - noir de Carbone	67
2.6.4. Capteurs basés sur les cristaux liquides discotiques	67
2.6.5. Capteurs basés sur des électrolytes polymériques plastifiés	67
3. Capteurs à Polymères Conducteurs	68
3.1. Principe	68
3.2. Procédés de fabrication	69
3.3. Structure	70
3.4. Transport de charges	71
3.5. Mécanismes de réponses	72
3.6. Modélisations	74
3.7. Applications	75
4. Les techniques de reconnaissance de forme	77
4.1. Prétraitement des données	77
4.2. Techniques de reconnaissance de formes	78
PROBLEMATIQUE	81

CHAPITRE IV : MATERIEL & METHODES	83
1. Le système multicapteurs AROMASCAN 32S	83
1.1. Le système d'échantillonnage	83
1.2. Les capteurs utilisés	84
1.3. Le boîtier électronique	86
1.4. Le logiciel A32S Windows version 1.3	87
2. Métrologie des Capteurs et Influence de différents paramètres	88
2.1. Sensibilité	88
2.2. Répétabilité	89
2.3. Dérive temporelle du signal	89
1.4. Influence de la teneur en eau de l'échantillon	91
1.5. Influence de la température	93
1.6. Influence du débit d'échantillonnage	94
1.7. Etude du pouvoir discriminant du système	94
3. Préparation des échantillons de peintures	97
4. Acquisition des données par le système multicapteurs	100
4.1. Protocole Expérimental	100
1.2. Prétraitement des données	101
5. Evaluation de l'intensité d'odeur des émissions de peinture	102
5.1. Mode Opératoire	102
5.1.1. Gamme de référence	102
1.1.2. L'analyse sensorielle	104
1.2. Phase de Sélection	105
1.3. Phases d'entraînement	105
6. Analyse physico-chimique des composés organiques volatils des peintures	110
6.1. Présentation de la technique d'analyse utilisée TD/GC/FID/MS	110
6.2. Constitution de la matrice des résultats	111
7. Représentation de l'espace des données	112
7.1. Analyse Factorielle des Correspondances	112
7.2. La classification hiérarchique ascendante	113
CHAPITRE V : RESULTATS	115
1. Evaluation de l'intensité odorante des peintures	115
1.1. Reproductibilité des profils sujets	115
1.2. Les profils peintures	117
1.3. Les profils sujets	117
1.4. Analyse de variance	118
1.5. Matrices de Corrélations	118
1.6. Espace olfactif intensitif des peintures et des sujets	121
2. Réponse du système multicapteurs aux effluves de peintures	125
2.1. Reproductibilité des profils capteurs	125
2.2. Les profils peintures	127
2.3. Les profils capteurs	127
2.4. Analyse de variance	128
2.5. Matrices de corrélations	128
2.6. Espace d'interaction des capteurs et des peintures	129
3. Analyse des COV émis par les peintures	132
3.1. Reproductibilité des profils variables	133
3.2. Les profils peintures	136
3.3. Les profils variables	136
3.4. Analyse de variance	137
3.5. Matrice des corrélations	137
3.6. Espace analytique des peintures	139
CHAPITRE VI : DISCUSSION	143
1. Validité des résultats	143
1.1. Choix des échantillons	143
1.2. Olfactométrie	143
1.2.1. Méthode des équivalences olfactives	143
1.2.2. Entraînement des sujets	144

1.2.3. Variance intraindividuelle	144
1.2.4. Différences interindividuelles	145
1.3. Acquisition par le système multicapteurs	146
1.3.1. Choix des capteurs	146
1.3.2. Protocole d'acquisition	146
1.3.3. Prétraitement des données	146
1.3.4. Reproductibilité des capteurs	147
1.3.5. Variations entre les capteurs	147
1.4. Système analytique	148
1.4.1. Choix des différents paramètres	148
1.4.2. Prétraitement des données	149
1.4.3. Reproductibilité des profils variables	149
1.4.4. Différences entre les variables	149
2. Interprétation des espaces obtenus	150
2.1. Espace olfactif quantitatif des couples peintures-sujets	150
2.1.1. Structure et dimensions	150
2.1.2. Interaction hédonique et trigéminale	151
2.2. Espace d'interaction entre les capteurs et les peintures	152
2.2.1. Structure et dimensions	152
2.2.2. D'autres relations entre l'espace sensoriel et l'espace d'interaction	153
2.3. Espace analytique des peintures	153
3. Comparaison des espaces	155
3.1. Structure et dimension de l'espace global des données	155
3.2. Associations de variables	156
4. Vers une modélisation du système olfactif humain	158
CONCLUSION	161
BIBLIOGRAPHIE	163

INTRODUCTION

Les odeurs dans l'air à l'intérieur des bâtiments sont parmi les principaux facteurs, avec les effets de la lumière, les effets thermiques et hydriques, les nuisances auditives et la présence de germes, à agir mentalement et physiquement sur notre confort quotidien. Les réactions à l'odeur étant pratiquement immédiates et facilement perceptibles, c'est sur l'évaluation de l'intensité d'odeur perçue que se focalise ce travail. En particulier, l'information donnée par les systèmes multicapteurs ("Nez électroniques") est confrontée à celle issue d'une analyse sensorielle effectuée par des sujets humains. Des données analytiques supplémentaires sont utilisées pour comprendre les phénomènes mis en jeu. Les échantillons qui servent de support à cette étude sont des peintures commerciales couramment utilisées dans les environnements intérieurs.

Un inventaire non exhaustif des connaissances en matière d'odeurs, de composés odorants et d'olfaction sera tout d'abord présenté, afin de bien comprendre le cheminement et le traitement de l'information olfactive et les interactions avec d'autres systèmes de sensibilité chimique. Il inclut également les aspects psychophysiques relatifs à la quantification de la perception olfactive, un aperçu des techniques olfactométriques actuellement employées, suivi d'une brève présentation des techniques analytiques de caractérisation des composés volatils odorants.

L'implication des odeurs vis-à-vis de la qualité de l'air perçue sera discutée dans un second chapitre. Partant du ressenti des individus par rapport aux odeurs dans l'habitat, la définition d'effets odorants pour la description des espaces construits, les différentes sources de pollution impliquées dans la perception de la qualité de l'air, ce chapitre amène à s'interroger sur la signification des effets sensoriels et par conséquent leur caractérisation.

Le troisième chapitre rassemble les données techniques relatives aux différentes technologies de capteurs, avec un accent particulier sur les polymères conducteurs, utilisés dans la présente étude. Différentes applications sont évoquées à chaque fois. Un rapide inventaire des techniques de reconnaissance de formes clôturera ce chapitre.

Après un chapitre de présentation du matériel et des méthodes utilisées, introduisant quelques éléments de métrologie des capteurs, l'ensemble des résultats sera exposé laissant apparaître les différences de comportement des capteurs par rapport aux sujets et des sujets entre eux. La structure et les dimensions des différents espaces sensoriel, analytique et d'interaction des capteurs, seront détaillées. Une influence trigéminale de la réponse sera trouvée et la nécessité de la prise en considération des différences interindividuelles démontrée. Enfin, dans une optique de modélisation du système olfactif humain, différentes considérations sont à prendre en compte pour retenir le caractère multidimensionnel des données au niveau des systèmes multicapteurs.

CHAPITRE I : ODEURS, ODORANTS ET OLFACTION

1. Quelques définitions

L'odeur est une interprétation d'un signal issu de la chimioréception spécifique du système olfactif, intégrant dans un ordre d'apparition à la conscience : le caractère hédonique, la qualité puis l'intensité du stimulus impliqué. C'est le produit subjectif né de l'interaction d'un composant du milieu extérieur (ensemble de molécules) avec une fraction de notre milieu interfacial (épithélium olfactif). L'odeur n'est donc pas, comme on pourrait être tenté de le croire, une propriété liée au stimulus, mais un événement caractéristique du couple stimulus - individu. En ce sens, l'odeur ne peut en aucun cas être considérée comme une propriété intrinsèque de l'objet odorant.

Le caractère odorant est un qualificatif subjectif que chaque individu attribue à l'objet lorsqu'il perçoit le message de son propre système olfactif. Il est lié à la présence de stimuli, capables d'induire une sensation olfactive chez un individu donné.

L'olfaction représente l'ensemble du processus relatif à la prise de conscience d'un événement extérieur (une ou plusieurs molécules), comprenant la transduction des signaux chimiques en signaux électriques, leur prétraitement au niveau du bulbe olfactif et leur traitement par les centres supérieurs.

2. Présentation de l'appareil olfactif

2.1. Les fosses nasales

L'interaction des stimuli avec la muqueuse olfactive est tributaire de la circulation de l'air dans les fosses nasales qui assurent les fonctions de conditionnement en température et humidité de l'air inspiré, d'élimination des particules en suspension et de transport. L'épithélium olfactif est situé dans la région dorsale postérieure des fosses nasales, formant une gouttière très étroite au niveau de la paroi supérieure, ce qui explique que seule une fraction de l'air inspiré (15%) balaye sa surface (Frye, 1995). En réalisant des inspirations brèves et intenses (flairages), cette proportion est significativement augmentée, ce qui se traduit par une hausse de la quantité de stimuli atteignant la fente olfactive et donc par une sensibilité accrue. En effet, des travaux ont montré une augmentation de l'intensité perçue avec le débit d'inspiration chez 30 sujets (Rehn, 1978). La durée optimale d'inspiration correspond au flairage naturel, soit autour de 0,5 secondes pour estimer l'intensité d'odeur (Laing, 1983 ; Laing, 1985). Le volume d'air inspiré a été estimé entre 15 et 120 L.min⁻¹, soit 0,125 à 1L pour un flairage optimal (Frye, 1995). Après 2 secondes, les récepteurs se sont adaptés au stimulus et une période de 5 à 20 secondes ou plus est nécessaire pour que les sites récepteurs retournent à leur état initial (Meilgaard et coll., 1991a).

Aucune mesure précise du cheminement de l'air dans la fente olfactive n'est encore disponible. Une hypothèse couramment admise basée sur les données structurales suppose une vitesse de balayage de la fente olfactive faible, autour de 50 cm.s⁻¹ (Frye, 1995).

Deux voies d'accès des stimuli vers la muqueuse olfactive sont disponibles : directe par inspiration et indirecte par voie rétro-nasale (Lanza et Clerico, 1995).

2.2. La muqueuse olfactive

Sa surface est de 1 à 3 cm² dans l'espèce humaine, mais varie selon les individus (Lanza et Clerico, 1995). Elle présente une structure en trois couches (Figure 1), un épithélium pseudo-stratifié, la lame basale très mince et la *lamina propria*, couche la plus interne.

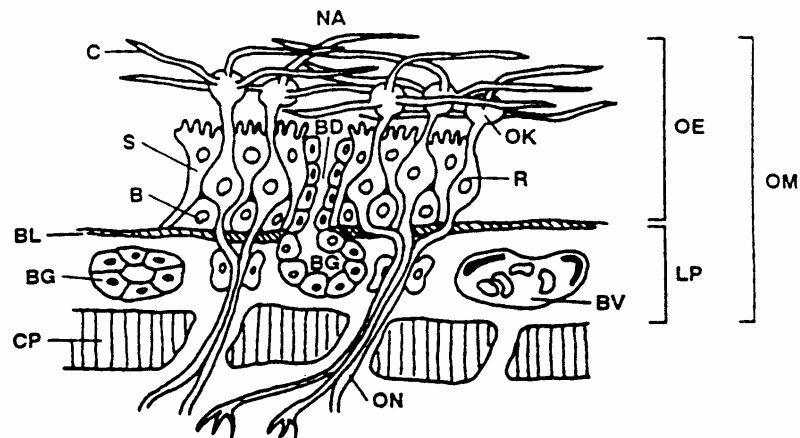


Figure 1 : Représentation de la muqueuse olfactive (d'après Lewis & Dahl, 1995).

Voie Nasale (NA); Cellules réceptrices olfactives (R); Terminaisons dendritiques olfactives (OK); Cils contenant les récepteurs (C); Cellules de soutien (S); Cellules basales (B); Lame basale (BL); Glandes de Bowman (BG); Conduit des glandes de Bowman (BD); Nerfs Olfactifs (ON); Vaisseaux sanguins (BV); Lame criblée (CP); Epithélium olfactif (OE); Lamina propria (LP) et Muqueuse olfactive (OM).

L'épithélium pseudo-stratifié est constitué de trois types cellulaires :

- Les neurorécepteurs, affleurant à la surface de l'épithélium, possèdent des cils baignant dans le mucus. Leur densité est de l'ordre de 5 millions par cm² (soit un nombre total de 10 à 15 millions par individu). Ils ont pour tâche la réception et la transduction des informations chimiques en informations électriques (Holley et Mac Leod, 1977). Le mucus qui protège la surface de l'épithélium est d'une épaisseur estimée à 30µm (Getchell et coll., 1988). Leur localisation a été caractérisée par la présence de protéines, OMP pour olfactory marker protein, qui leurs sont exclusivement associées (Margolis et coll., 1985).

- Les cellules de soutien ont pour rôle la séparation des cellules réceptrices et la cohésion de l'épithélium par des jonctions intercellulaires. Leur surface présente de nombreuses microvillosités qui baignent dans le mucus. Elles produisent la composante dense du mucus (Holley et Mac Leod, 1977).

- Les cellules basales sont des cellules sphériques adossées à la lame basale. Une partie présente la capacité de se multiplier et se différencier en neurorécepteurs olfactifs. Un renouvellement régulier de neurorécepteurs est ainsi assuré. Une surproduction de cellules immatures est observée prêtes au besoin à remplacer des neurorécepteurs dégénérants (Morrison et Moran, 1995).

La *lamina propria* est un chorion caractérisé par la présence des glandes de Bowman qui sécrètent la composante aqueuse du mucus, par l'intermédiaire d'un canal traversant la lame basale et l'épithélium pseudo-stratifié. Les axones des neurorécepteurs s'y regroupent en faisceaux avant d'atteindre les bulbes olfactifs. Les cellules de Schwann associées aux faisceaux et des vaisseaux sanguins sont également présents (Morrison et Moran, 1995).

2.3. Les bulbes olfactifs

Les faisceaux du nerf olfactif pénètrent au niveau des bulbes olfactifs, couche superficielle du cerveau. Ce sont des corps symétriques ovoïdes d'environ 1 cm de longueur et 5 mm de diamètre dans l'espèce humaine, situés en position ventrale antérieure par rapport au cerveau (Kratzkin, 1995). Ils présentent une structure laminaire à symétrie sphérique chez les espèces les plus évoluées. Les axones constituent un feutrage dense à la surface des bulbes, pénètrent en un point précis du cortex bulbaire et se terminent superficiellement dans les glomérules olfactifs, amas de synapses entre les fibres primaires et les dendrites des deutoneurones (cellules mitrales et cellules à panache) assurant ainsi une fonction de convergence de l'information. Un bulbe olfactif présente 2000 à 3000 glomérules d'un diamètre variant de 50 à 200 μm et regroupant chacun de 17000 à 25000 axones des récepteurs olfactifs (Kratzkin, 1995). Ceux-ci sont entourés par les corps cellulaires de petits interneurones, les cellules périglomérulaires dont les axones s'étendent latéralement vers les glomérules voisins. Plus profondément dans le bulbe, un autre type d'interneurone est présent, les cellules granulaires qui, avec les cellules périglomérulaires, sont le support de phénomènes d'auto-inhibitions et d'inhibitions latérales au niveau des cellules mitrales (Holley et MacLeod, 1977). En sortie du bulbe olfactif, les axones des deutoneurones se regroupent pour former le Tractus Olfactif Latéral (TOL) et se projettent ensuite vers différents noyaux dont l'ensemble est défini comme l'Aire de Projection directe du bulbe Olfactif (APO) (Holley et MacLeod, 1977).

3. Transduction, Elaboration du message olfactif

L'interaction d'une molécule (stimulus) avec les récepteurs membranaires des cils des neurorécepteurs olfactifs, est conditionnée par deux facteurs. D'une part, les propriétés moléculaires d'un stimulus, non spécifiques et communes à toute interaction ligand/récepteur, mettent en jeu des forces d'énergie faible (forces de Van der Waals, hydrophobes, électrostatiques,...). D'autre part, la nature des récepteurs mis en jeu dépend du phénotype propre à chaque individu.

3.1. Relations structure/activité

L'étude des relations entre la nature chimique des stimuli et les sensations engendrées est associée aux diverses tentatives de classification des odeurs. Le but est d'utiliser les caractéristiques physico-chimiques pour établir une classification des molécules odorantes. La prédiction de la qualité odorante d'une molécule pourrait ainsi être obtenue par simple connaissance de ses paramètres physico-chimiques (pour une revue, Rossiter, 1996 ; Edwards & Jurs, 1989 ; Chastrette, 1981). Aucun résultat probant n'a toutefois été observé.

L'hypothèse actuellement validée tient compte d'un nombre limité de récepteurs très sensibles mais n'ayant qu'une faible spécificité, ce qui permet un nombre quasi-illimité de combinaisons. De récentes études génétiques ont énuméré plusieurs centaines de récepteurs différents, d'où une combinatoire presque infinie (Buck et Axel, 1991).

Enfin une démarche prometteuse consisterait à modéliser les récepteurs au niveau moléculaire de manière à déterminer la nature des interactions molécules / sites accepteurs. Une étude dans ce sens a été réalisée avec succès sur les récepteurs gustatifs (Froloff et coll., 1996 ; Froloff, 1994).

3.2. Les récepteurs membranaires

Chaque récepteur est capable de répondre à un grand nombre de stimuli et chaque stimulus interagit avec plusieurs accepteurs.

Les récepteurs membranaires sont des protéines à 7 domaines transmembranaires couplées à une protéine G (Buck & Axel, 1991). Près de mille sous-types différents existent probablement (Raming et coll., 1993). Certaines structures semblent être uniques et sont supposées former le site accepteur du récepteur. Leur variabilité pourrait refléter la diversité des sites. L'observation de similarités structurales a conduit au regroupement des récepteurs en différentes catégories. L'hypothèse actuelle suppose que les récepteurs partageant un même motif protéique (dans la zone variable 2 et 7) reconnaissent des composés odorants présentant des structures comparables (Buck & Axel, 1991).

La distribution des récepteurs au sein de l'épithélium olfactif est ubiquitaire mais pas aléatoire. Les neurorécepteurs olfactifs exprimant des récepteurs communs sont localisés dans une zone rostro-caudale précise (Vassar et coll., 1993). De plus, leur projection conduit au même glomérule au sein du bulbe olfactif (Mombaerts et coll., 1996 ; Vassar et coll., 1994).

3.3. Transduction

De nombreuses hypothèses ont été élaborées pour expliquer le mécanisme d'action des substances odorantes (pour une revue, Laffort, 1991a). Le mécanisme communément admis considère que les étapes de réception et de transduction se produisent au niveau des récepteurs membranaires des cils et vésicules des neurorécepteurs olfactifs.

Deux mécanismes de transduction ont été identifiés mettant en jeu des seconds messagers différents, l'un impliquant l'AMP cyclique (Lancet, 1986), l'autre IP₃ (Inositol 1,4,5 triphosphate) (Reed, 1992). Les deux voies sont schématisées sur la Figure 2.

Dans le premier mécanisme, l'interaction molécule/récepteur entraîne l'activation de la protéine G qui va moduler l'activation de l'adénylate cyclase. Cette dernière catalyse la production d'AMPc à partir d'ATP (Adénosine triphosphate). Le second messenger interagit sur des canaux cationiques non spécifiques, provoquant leur ouverture et laissant les différents cations, notamment Na⁺ et Ca²⁺, entrer dans la cellule (Breer et coll., 1994). L'augmentation intracellulaire de la concentration de Ca²⁺ agit ensuite sur des canaux à chlorures (Kleene & Gesteland, 1991) qui conduit à un potentiel récepteur dépolarisant, lequel peut par la suite générer des potentiels d'action.

Le second mécanisme diffère par l'activation d'une phospholipase C modulée par une protéine G qui conduit à la libération d'IP₃ entraînant une augmentation de calcium intracellulaire par ouverture de canaux spécifiques ou non (Ronnelt, 1995). L'action de ce troisième messenger sur des canaux non spécifiques ou des canaux à potassium va entraîner respectivement une dépolarisation ou une hyperpolarisation. Le premier cas correspond à une augmentation de la fréquence des potentiels d'action (excitation), tandis que le second correspond à une diminution de leur fréquence de base (inhibition) (Morales et coll., 1995).

De récentes études ont montré l'extrême sensibilité de ce mécanisme, en observant l'émission d'un potentiel d'action suite à une interaction entre une molécule et un récepteur (Menini et coll., 1995). Un tel phénomène suppose l'existence de mécanisme amplificateur très performant au sein de la membrane des neurorécepteurs. De fait, les neurorécepteurs se comportent individuellement comme des compteurs de molécules, conférant ainsi à l'appareil olfactif une stupéfiante efficacité.

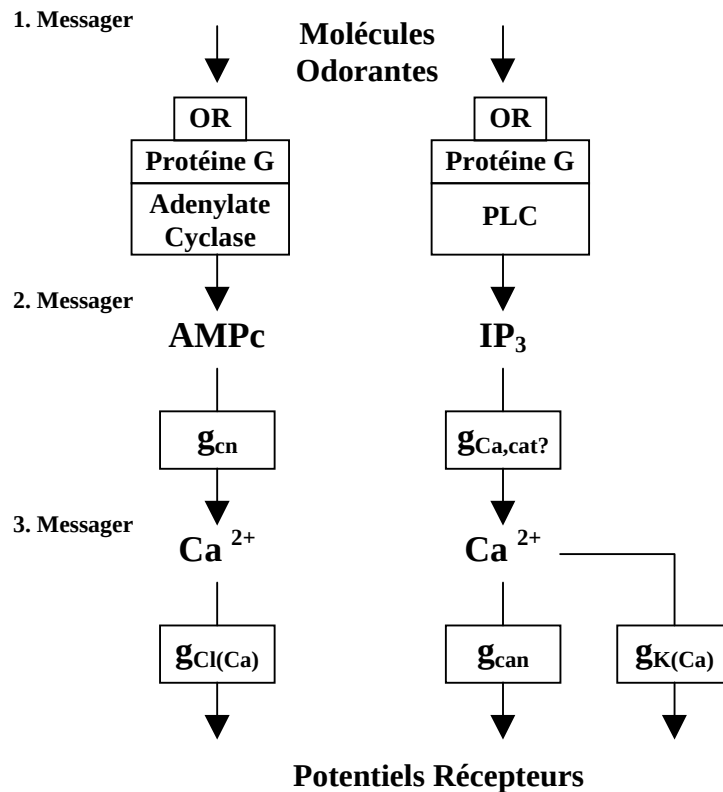


Figure 2 : Voies de transduction au sein des neurorécepteurs olfactifs (d'après Göpel et coll., 1998)

OR : Récepteurs olfactifs; AMPc : Adénosine MonoPhosphate cyclique; IP_3 : Inositol 1,4,5 triphosphate; PLC : Phospholipase C; g_{cn} , g_{can} : Ouverture de canaux à cations non-spécifiques; $g_{Cl(Ca)}$: Ouverture de canaux à chlorures activés par Ca^{2+} ; $g_{Ca,cat}$: Ouverture de canaux à cations non-spécifiques et à Ca^{2+} ; $g_{K(Ca)}$: Ouverture de canaux à potassium activés par Ca^{2+} .

3.4. Codage de l'information

Le signal électrique résultant de la transduction code deux informations distinctes, l'intensité du stimulus et sa nature.

Toute stimulation efficace entraîne l'apparition d'une réponse (excitation) significative par rapport au bruit de fond constitué par l'activité spontanée des neurorécepteurs, ce qui correspond à une augmentation de l'émission des potentiels d'action. Le codage quantitatif est fonction du nombre de récepteurs activés et de la fréquence d'émission de potentiels d'action (Holley et MacLeod, 1977).

Le codage qualitatif résulte de l'interaction de stimuli distribués aléatoirement à la surface de l'épithélium et d'accepteurs membranaires peu spécifiques à topographie stable. Ce qui conduit à un schéma d'activation bidimensionnel constant dans le temps pour un même stimulus, ayant la même probabilité d'atteindre un point quelconque de l'épithélium (Holley et MacLeod, 1977).

4. Prétraitement au niveau du bulbe olfactif

Premier niveau de traitement de l'information, c'est à ce stade que l'image olfactive est extraite du schéma bidimensionnel initial grâce à une convergence glomérulaire et à plusieurs processus d'inhibition latérale. L'image compressée et stable est ensuite projetée vers les centres de traitement supérieurs. La Figure 3 résume le transit de l'information olfactive de la muqueuse jusqu'aux cellules mitrales.

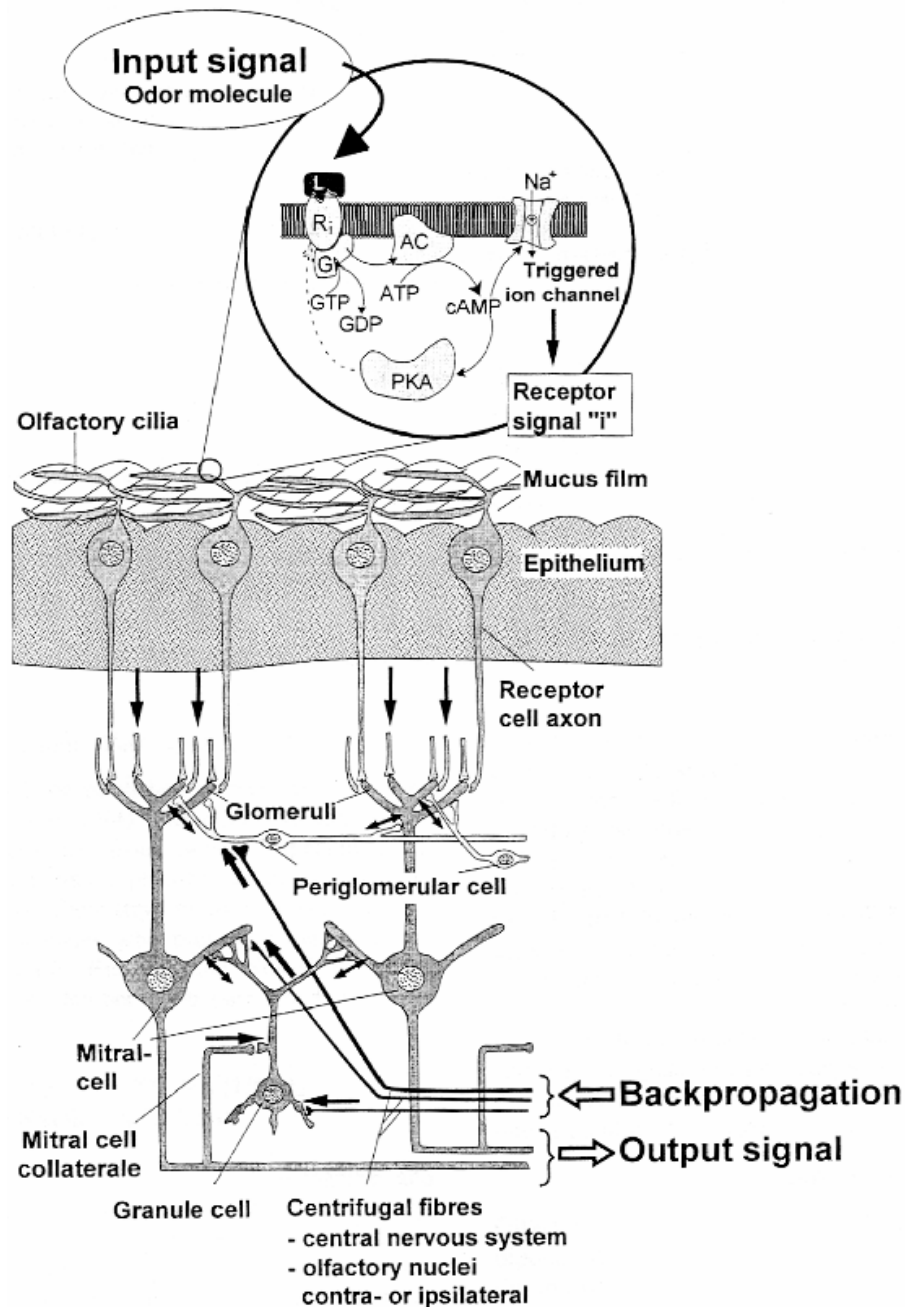


Figure 3 : Représentation schématique de la cascade du signal olfactif (d'après Göpel et coll., 1998)

4.1. Convergence Glomérulaire

Les activités unitaires des milliers de fibres afférentes (provenant de neurorécepteurs d'un même groupe) sont sommées au niveau des glomérules, ce qui a pour conséquence une augmentation de la sensibilité du système. Ainsi, la cartographie des glomérules représente celle des récepteurs (Mombaerts, 1996). La dynamique de réponse des deutoneurones étant similaire à celle des neurorécepteurs, une saturation surviendrait en l'absence de régulations.

4.2. Inhibitions par les interneurones

L'existence de divers processus d'inhibition prévient ce phénomène et détermine la capacité de discrimination des stimuli sur une large gamme de concentration (Holley et Mac Leod, 1977).

Le mécanisme d'auto-inhibition est un rétrocontrôle négatif d'une cellule granulaire sur la cellule mitrale qui vient de l'exciter. Cette boucle module l'activité de la cellule mitrale, entraînant un amortissement des fluctuations périphériques de façon à faciliter l'intégration de l'information qualitative par les centres supérieurs.

Le mécanisme d'inhibition latérale intrabulbaire, à la différence du précédent, agit sur une cellule mitrale voisine, ce qui a pour effet une accentuation du contraste de l'image primaire (Holley et Mac Leod, 1977).

4.3. Supervision par innervation centrifuge

Les interneurones présentent des synapses avec les fibres centrifuges provenant de différentes régions du système nerveux central. La modulation des voies d'inhibition permet de jouer sur la sensibilité globale du système en fonction d'informations détenues par les centres supérieurs (Holley et Mac Leod, 1977).

4.4. Inhibition réciproque interbulbaire

Les voies olfactives droite et gauche sont raccordées indépendamment l'une de l'autre au cerveau. Si les deux voies sont chacune simultanément soumises à deux impulsions d'odeur d'intensité différente, seul le signal correspondant à la plus forte intensité est perçu par le cerveau. L'inhibition réciproque n'est mise en jeu que si l'excitation des bulbes olfactifs est due à deux "tops" parfaitement synchrones (Levetau & Mac Leod, 1969).

5. Traitement par les centres supérieurs

Une fois l'image olfactive stabilisée et contrastée, son interprétation par les centres supérieurs peut débuter. Cela impliquera des processus de reconnaissance de formes et aboutira à faire réagir le sujet en terme de préférence, d'aversion, de comportement,...

Trois voies principales d'intégration peuvent être schématiquement définies, affectant l'émergence à la conscience : les processus de mémorisation et d'apprentissage et les fonctions régulatrices de l'organisme (Holley et Mac Leod, 1977). Le message olfactif est intégré aux autres modalités sensorielles au niveau du thalamus et émerge à la conscience. Les fonctions de mémorisation et d'apprentissage de l'information olfactive sont réalisées au niveau du système limbique (complexe amygdalien et hippocampe en particulier) par un processus encore mal cerné. C'est à ce niveau que l'identification et la discrimination de l'odeur perçue sont réalisées.

Enfin, l'intégration du message olfactif au niveau de l'hypothalamus permet d'agir sur les fonctions du plaisir et de régulation, de par son implication dans le système hormonal et le système nerveux central.

La Figure 4 présente un diagramme des voies olfactives principales.

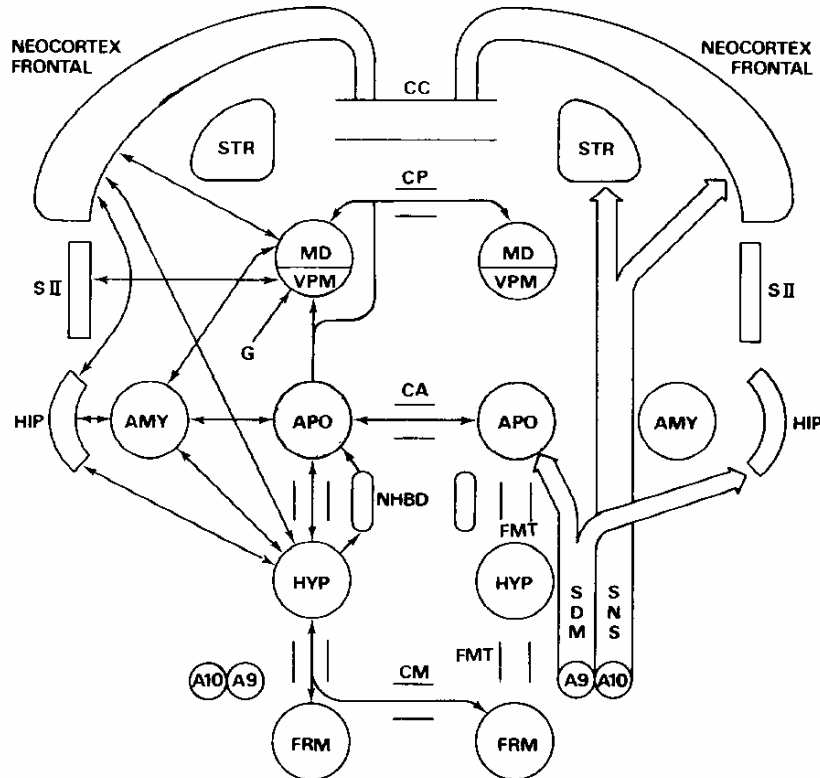


Figure 4 : Diagramme des voies olfactives (Holley et MacLeod, 1977).

Représentation schématisée de l'interconnexion des différentes formations du mésencéphale, du télencéphale et du diencéphale traitant l'information olfactive.

A9 : Aire tegmentale ventrale
A10 : Aire tegmentale latérale
AMY : Complexe amygdalien
APO : Aire de projection directe du bulbe olfactif
CA : Commissure blanche antérieure
CC : Corps calleux
CM : Décussation supraliminaire
CP : Commissure postérieure
FMT : Faisceau médian du télencéphale
FRM : Formation réticulée mésencéphalique

G : Afférences gustatives
HIP : Hippocampe et cortex entorhinal
HYP : Hypothalamus latéral
MD : Noyau médio-dorsal du thalamus
NHBD : Noyau de la branche horizontale de la bandelette diagonale
SII : Aire de projection gustative
SDM : Système dopaminergique mésolimbique
SNS : Système dopaminergique nigro-striatal
STR : Striatum
VPM : Noyau ventro-postéro-médian du thalamus

6. Psychophysique

La psychophysique est la "science exacte de la relation fonctionnelle entre les mondes physique et psychique (mental)" (Fechner, 1860). Cette science pluridisciplinaire implique notamment deux spécialités que sont la physiologie et la psychologie. Elle englobe les fonctions de détection et de discrimination, la relation quantitative entre la stimulation et la sensation, les facteurs intervenant sur la réponse notamment l'adaptation et les différences interindividuelles.

6.1. Relations entre l'intensité perçue et la grandeur du stimulus

Il est admis que la relation mathématique reliant l'intensité perçue à la grandeur physique du stimulus est non linéaire et présente une allure générale sigmoïde (Figure 5).

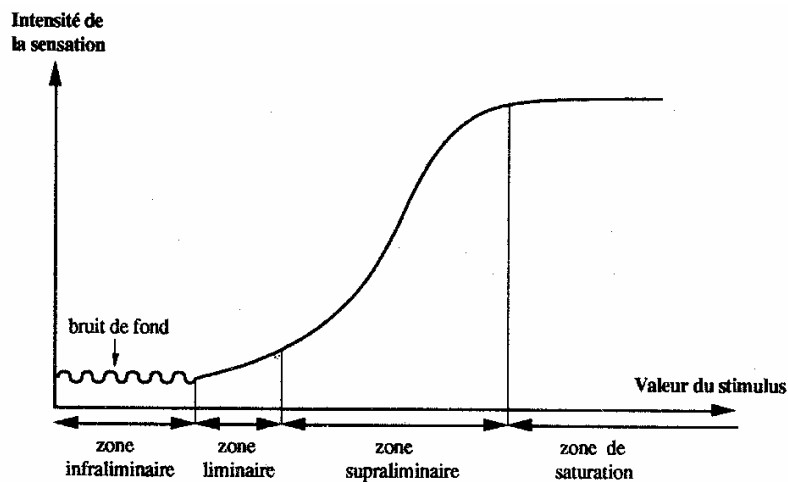


Figure 5 : Courbe type donnant l'évolution de la sensation en fonction de la grandeur du stimulus
(source, SSHA & ISHA, 1990)

Deux modèles ont été proposés. Le modèle de Fechner utilise la différence minimum détectable comme l'unité de l'échelle physique correspondant à une unité de sensation. La relation logarithmique qui en découle est la suivante avec Ψ , intensité de la sensation, Φ , intensité physique du stimulus et k , constante fonction du stimulus et des modalités sensorielles.

$$\Psi = k \log \Phi$$

Le modèle de Stevens se base sur le postulat que l'égalité des rapports de stimuli entraîne l'égalité des rapports de sensations, vérifiée pour une relation de puissance, où k est une constante dépendante des conditions expérimentales et n , pente de Stevens, caractéristique du stimulus, traduit la vitesse d'accroissement de la sensation pour une variation du stimulus.

$$\Psi = k \Phi^n$$

En olfaction, n est inférieur à 1, signifiant que la variation de la sensation est toujours inférieure à celle du stimulus. Quelques exemples de pentes de Stevens sont présentées (Tableau I). La valeur de l'exposant diffère d'un stimulus à un autre mais aussi d'un sujet à un autre, confirmant l'idée que la sensation est le propre d'un couple individu-stimulus et ne dépend pas uniquement de la composition du stimulus.

Tableau I : Exposants individuels moyens de fonction de puissance pour 28 composés odorants.
Ecart-types et intervalles associés. (Berglund et coll., 1971)

Composé Odorant	Moyenne	Ecart-Type	Intervalle	
Acetone	0.54	0.32	0.12	1.02
n-Amyl acetate	0.13	0.08	0.04	0.26
Anethole	0.16	0.08	0.04	0.32
Benzaldehyde	0.19	0.10	0.07	0.38
n-Butanol	0.21	0.11	0.05	0.36
n-Butyric acid	0.22	0.15	0.04	0.41
Dimethyl monosulfide	0.08	0.06	0.03	0.16
Ethanol	0.30	0.30	0.09	1.00
Ethyl acetate	0.21	0.12	0.07	0.43
Ethyl methyl ketone	0.33	0.18	0.08	0.65
Eugenol	0.27	0.18	0.08	0.69
Furfurole	0.28	0.20	0.04	0.70
Geranial	0.17	0.12	0.04	0.39
Guaiacol	0.23	0.12	0.04	0.40
n-Heptanal	0.10	0.07	0.05	0.18
n-Heptane	0.30	0.26	0.08	0.77
Heptanol	0.71	0.10	0.04	0.31
Menthol	0.26	0.19	0.04	0.64
Methyl Salicylate	0.20	0.10	0.04	0.31
Nonane	0.30	0.21	0.04	0.73
n-Octane	0.24	0.20	0.06	0.61
n-Octanol	0.14	0.13	0.02	0.38
n-Pentanol	0.20	0.14	0.05	0.50
Phenyl acetic acid	0.10	0.06	0.05	0.20
Phenyl ethyl alcohol	0.19	0.12	0.03	0.36
Pyridine	0.24	0.17	0.06	0.70
iso-Valeric acid	0.21	0.09	0.04	0.33

Le modèle de Fechner correspond à l'emploi d'une échelle d'intervalle et celui de Stevens à une échelle de rapport de concentrations du stimulus (SSHA & ISHA, 1990). D'autres modèles ont été proposés à partir de la relation de puissance en intégrant le facteur d'adaptation et le "seuil" de détection (Doty, 1991; Overbosch, 1986). L'utilisation de tels modèles suppose la détermination préalable de ces deux paramètres, multipliant ainsi le temps d'expérimentation.

Les stimuli odorants généralement rencontrés dans l'environnement sont des mélanges complexes pouvant combiner plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de composés. Il semble judicieux d'étudier les relations impliquant des mélanges en fonction de celles des corps purs. Compte tenu de la grande dispersion des exposants observés, toutes les interactions entre les composés sont envisageables. Cain et Drexler (1974) ont proposé une série de termes qui les définissent (Tableau II).

Les modèles d'interaction se basent généralement sur des mélanges simples (binaires ou ternaires) en utilisant les données psychophysiques. Les modèles actuels (règle du constituant le plus fort, modèles vectoriel, "U" ou "UPL",...) s'adaptent à des situations caractéristiques mais ne sont pas généralisables à d'autres cas (pour une revue, Laffort, 1991b ; Cain, 1995; Laing, 1995).

Tableau II : Interactions possibles lors de mélanges binaires de composés odorants. I_{AB} , intensité du mélange; I_A , intensité du stimulus A seul; I_B , intensité du stimulus B seul et $I_A > I_B$.

Interaction	Expression
Addition Complète	$I_{AB} = I_A + I_B$
Hypoaddition	$I_{AB} < I_A + I_B$
Hyperaddition	$I_{AB} > I_A + I_B$
Addition Partielle	$\{I_{AB} > I_A ; I_{AB} < I_A + I_B\}$
Compensation	$\{I_{AB} < I_A ; I_{AB} < I_B\}$
Compromis	$I_A > I_{AB} > I_B$

L'interaction rapportée la plus fréquente est l'hypoaddition, également appelée suppression ou masquage. Pour des échantillons comprenant un grand nombre de constituants à faibles concentrations (fréquemment rencontrés dans l'air intérieur), l'intensité globale perçue peut être estimée à partir du nombre de composés connus pour leur "puissance odorante" (Berglund et coll., 1982).

Dans l'environnement, la puissance odorante est souvent caractérisée par des unités d'odeurs correspondant au taux de dilution nécessaire pour atteindre le seuil de détection (Perrin et coll., 1991; AFNOR, 1986). Or, cette mesure ne donne aucune indication quant à l'intensité perçue de l'odeur proprement dite, qui dépend comme nous l'avons vu des pentes respectives de fonctions psychophysiques. Elle demeure toutefois utile pour déterminer l'efficacité d'une réduction d'odorité par comparaison des unités d'odeurs avant et après, ou encore pour l'utilisation de modèles de dispersion d'odeur basés sur la dilution progressive de la concentration (Köster, 1991).

6.2. Zone Liminaire

En psychophysique, de nombreuses tentatives ont été employées pour caractériser les limites des capacités sensorielles : seuil de détection (ou absolu), seuil de discrimination (ou différentiel) et seuil de reconnaissance (Meilgaard, 1991b). L'existence d'un seuil suppose une limite finie non représentative de la réalité. La frontière se définit plutôt pour une densité de probabilité de détection.

Le "seuil de détection" (ou concentration minimum perceptible) est par convention la concentration du stimulus correspondant à une probabilité de détection de 50% par le sujet (Köster, 1991). Il est variable d'un sujet à un autre et d'un expérimentateur à un autre, il suffit pour s'en convaincre de parcourir les ouvrages rassemblant les "seuils de détection" vis-à-vis de substances pures (Fazzalari, 1978 ; Devos et coll., 1990). Les différentes méthodes pratiques de détermination du "seuil de détection" (méthode des limites, méthode par paliers, méthode des stimuli constants, méthode du choix forcé et méthode de détection du signal) sont présentées et discutées par Köster (1991). La méthode de détection du signal suppose que la réponse du sujet est conditionnée par deux processus :

- La prise d'information. L'activité permanente des fibres nerveuses constitue un bruit de fond, auquel vient s'ajouter une impulsion due à la présence d'un stimulus. Le sujet doit faire la différence entre deux situations (Bruit et Bruit + Signal). Un indice de détectabilité d' peut alors être déterminé, représentant la différence entre la moyenne de la distribution du bruit seul et celle du bruit plus signal. Plus d' est grand, plus la différence est facilement détectable.

- La prise de décision est définie par le sujet et va déterminer sa réponse. Il est indépendant de la prise d'information et peut être influencé par les conditions d'expérience, notamment les informations transmises avant ou pendant l'expérience par exemple la recherche de la "bonne réponse". Un indice de stratégie β est défini, correspondant au rapport de densité de probabilité de la distribution du signal plus bruit à celle du bruit seul, pour une même valeur du critère de décision (Figure 6). Il varie de 0 à l'infini, $\beta = 1$ correspond à une équiprobabilité de réponses positives indépendantes de la présence du signal. Pour $\beta < 1$, le sujet privilégie les réponses positives associées à l'absence du signal (fausses alertes) et pour $\beta > 1$, les réponses positives associées à la présence du signal (vraies alertes).

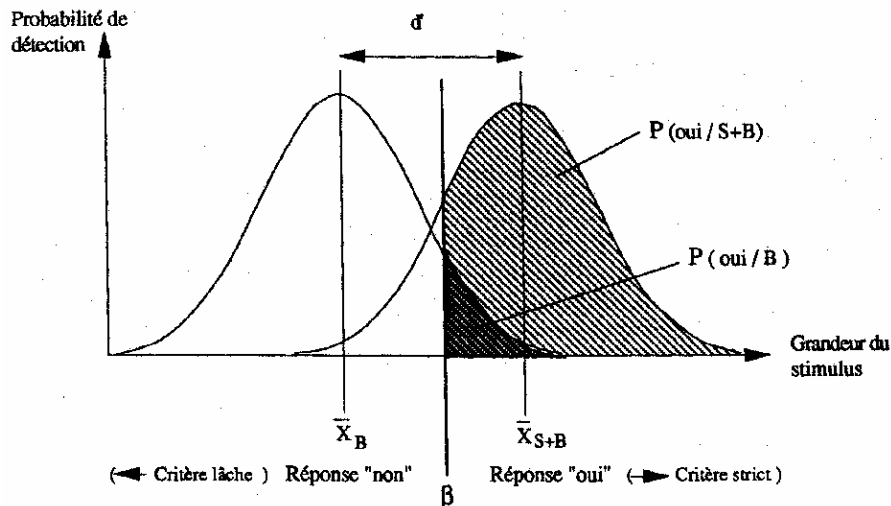


Figure 6 : Représentation schématique de la théorie de la détection du signal (d'après Tiberghien, 1984)

La différence minimum perceptible entre deux stimuli $\Delta\Phi$ (ou seuil de discrimination) est définie comme étant la différence d'intensité physique entre deux stimuli, détectée par le sujet avec une probabilité de 50% (Köster, 1991). Elle est proportionnelle à la concentration du stimulus Φ à laquelle le seuil est mesuré, K étant une constante appelée fraction de Weber.

$$\Delta\Phi = K\Phi$$

Cette relation se vérifie bien pour toutes les modalités sensorielles dans la partie médiane de l'échelle de concentration. Les fractions de Weber trouvées pour différentes substances varient de 0,20 à 0,36. Pour la vision, l'audition et le toucher, la fraction de Weber est généralement inférieure à 10%. L'olfaction apparaît être le sens le moins précis dans la discrimination quantitative.

Le seuil de reconnaissance correspond à la concentration minimum de stimulus à partir de laquelle il est reconnu et identifié, donc à un niveau plus élevé que le seuil de détection.

Le seuil de détection est quelquefois défini comme étant la concentration du stimulus correspondant à une probabilité de détection de 50% par un groupe de sujets. Bien que l'allure de la courbe soit la même (sigmoïde), elle ne représente pas uniquement la fonction de probabilité de détection mais aussi la variation de sensibilité interindividuelle. Cette définition peut renseigner sur la fraction de la population qui détectera le stimulus, à la condition que le groupe de sujets soit suffisamment représentatif (Köster, 1991).

6.3. Adaptation Olfactive

Facteur physiologique affectant la réponse d'un individu, l'adaptation olfactive se manifeste par une diminution temporaire de la sensibilité et une augmentation du temps de réaction. Pratiquement, cela se traduit par une augmentation des seuils de détection et une baisse de l'intensité perçue. Trois paramètres vont influencer sur le niveau d'adaptation, la nature du stimulus, sa concentration et la durée de stimulation (Cometto-Muñiz & Cain, 1995).

L'auto-adaptation se distingue de l'adaptation croisée selon que le stimulus adaptant est identique ou non à celui dont la sensibilité est mesurée. Donc une stimulation à la suite d'un stimulus de qualité différente peut entraîner une adaptation croisée. Köster et de Wijk (1991) ont formulé quelques règles générales à ce sujet :

1. Aucune substance adaptante n'améliore la sensibilité à un autre composé.
2. La perte de sensibilité par adaptation croisée ne peut être supérieure à l'auto-adaptation du stimulus dont la sensibilité est mesurée.
3. L'adaptation croisée peut induire une perte de sensibilité plus importante qu'une auto-adaptation du même stimulus adaptant.
4. La plupart des relations d'adaptation croisée ne sont pas réciproques. L'influence d'un stimulus adaptant A sur un stimulus B peut être supérieure à celle de B sur A.
5. Une substance présentant une forte perte de sensibilité par auto-adaptation entraîne généralement une forte baisse de sensibilité par adaptation croisée.

Le premier point vient toutefois en contradiction avec des résultats de la littérature rapportant des cas de facilitation croisée (Corbit & Engen, 1971), phénomène plus probable aux faibles concentrations alors que l'adaptation croisée prédomine aux plus fortes concentrations (Berglund et coll., 1978a).

Le niveau d'adaptation est fonction de la concentration du stimulus adaptant, plus elle est grande, plus la perte de sensibilité est importante. Cela se traduit par une augmentation de la pente de Stevens étant donné que l'adaptation est plus importante près du seuil que près de la saturation (Cometto-Muñiz & Cain, 1995). Cette variation de la pente est illustrée Figure 7.

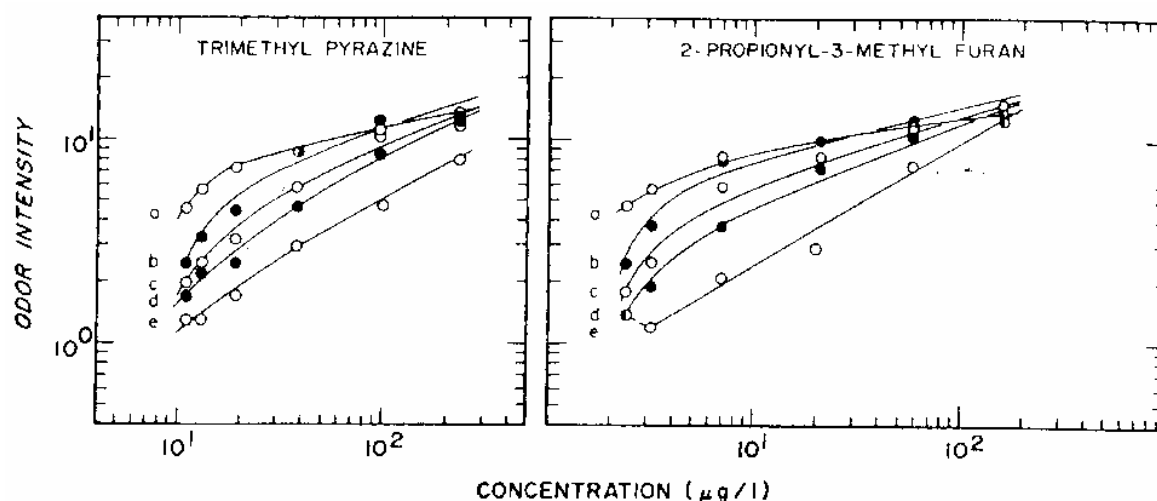


Figure 7 : Fonctions psychophysiques reliant l'intensité d'odeur perçue aux concentrations de Triméthyl Pyrazine (TMP) et 2-propionyl-3-méthyl furan (PMF) selon différentes conditions d'auto-adaptation et d'adaptation croisée d'une substance par l'autre. a, Pas d'adaptation; b, Faible adaptation croisée; c, Forte adaptation croisée; d, Faible auto-adaptation; e, Forte auto-adaptation (Cain & Polak, 1992).

La durée de stimulation semble jouer un rôle moindre dans l'adaptation. La sensibilité diminue rapidement de manière exponentielle jusqu'à atteindre un palier correspondant à 25 - 40% de l'intensité initialement perçue (Figure 8) au bout de 2 à 4 minutes. La perte totale de sensibilité intervient uniquement aux faibles niveaux d'intensité.

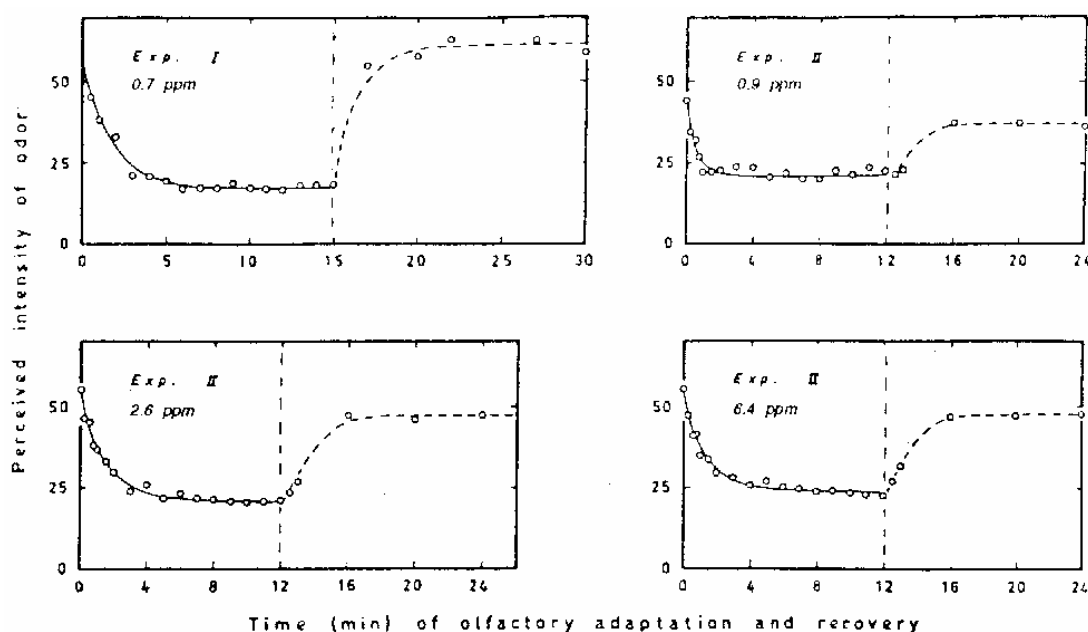


Figure 8 : Adaptation et récupération au niveau de l'intensité perçue de concentrations constantes d' H_2S (0,7 à 6,4 ppm). (Ekman et coll., 1967)

Le temps de récupération dépend de la puissance de l'adaptation, une forte perte de sensibilité entraînant un retour à l'état initial plus long. En général, 3 à 4 minutes suffisent pour une récupération totale (Holley & MacLeod, 1977).

Les mécanismes régissant les phénomènes d'adaptation restent encore assez mal connus, mais laissent supposer l'existence de deux processus, l'un au niveau périphérique caractérisé par une récupération lente, et l'autre au niveau central par une récupération plus rapide (Cometto-Muñiz & Cain, 1995).

Enfin, deux autres facteurs sont couramment confondus avec l'adaptation, l'habituation, facteur psychologique détaillé plus loin et la saturation, paramètre physiologique conduisant à une baisse de sensibilité du fait de la surcharge de la capacité de réception des accepteurs membranaires au niveau périphérique.

6.4. Facteurs environnementaux

La température, l'humidité relative et la pression, influent sur l'efficacité du stimulus.

La température agit tout d'abord sur les tensions de vapeur des différents constituants de l'échantillon. Une augmentation de température implique une agitation moléculaire plus importante et donc une proportion des différents composés en phase gazeuse plus grande. Par ailleurs, la température intervient sur l'équilibre de dissolution des substances odorantes dans le mucus recouvrant les cils des neurorécepteurs. Toutefois, la muqueuse étant normalement thermorégulée, ce deuxième effet semble négligeable. Par contre, une forte différence entre la température du stimulus et celle du corps peut entraîner une réponse du système trigéminal en interaction avec celle du système olfactif (voir partie 7).

L'humidité relative du stimulus ne semble pas intervenir sur la réponse olfactive (Tucker, 1963). Les neurorécepteurs fonctionnent à une humidité relative constante de 100% par la sécrétion continue du mucus les baignant.

La présence d'aérosols aqueux, capables de solubiliser des composés volatiles hydrophiles peut faciliter les échanges avec le mucus et ainsi augmenter la proportion de molécules en contact avec les accepteurs membranaires des cils olfactifs (cas des senteurs de terre après une pluie).

La pression à laquelle se situe le stimulus peut intervenir dans des conditions extrêmes, normalement non rencontrées lors des expérimentations. Des atmosphères hyperbares permettent de détecter certains gaz normalement inodores comme le méthane (Laffort & Gortan, 1987).

6.5. Différences interindividuelles

L'existence de différences significatives entre les individus au niveau des seuils de détection ou encore des exposants de la relation de puissance ne permet pas la définition (communément appliquée) d'un observateur standard. En effet, de précédentes expérimentations se sont attachées à minimiser ces différences soit au niveau de la sélection des sujets soit par un traitement réducteur des données. De même, réduire les données obtenues à une moyenne globale ne permet pas d'appréhender la diversité inhérente de la population et de ce fait ne représente qu'une déformation simpliste de l'univers sensoriel des individus.

La vision et l'audition présentent des différences interindividuelles du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales, permettant la définition d'un observateur standard représentatif de la population. En revanche, pour l'olfaction, les dispersions entre les individus sont bien supérieures aux variances intraindividuelles. Leur origine est à la fois physiologique, mais aussi cognitive.

L'interprétation physiologique de cette variabilité a été mise en évidence chez les rongeurs, pour lesquels différents travaux ont montré une variation de la sensibilité de l'organe récepteur en fonction d'une variation imposée dans l'environnement odorant, compatible avec l'hypothèse d'une induction de l'expression des récepteurs sous la pression de l'environnement (Laing, 1984; Wang et coll., 1993; Yougentob et coll., 1995). L'extrapolation de ces résultats chez l'homme impliquerait que les récepteurs olfactifs ne sont pas représentés de façon homogène chez tous les sujets, un individu ne possédant qu'une partie d'une quantité finie de familles de récepteurs, avec une variabilité des proportions relatives de chacune.

La dimension cognitive attribuée aux différences interindividuelles met en jeu l'expérience et la mémoire des sujets, supposition née de l'observation d'une forte variété de partitions réalisées par un groupe de sujets à la suite d'une expérience de tri d'odeurs (Sicard et coll., 1997).

Il apparaît nécessaire d'accepter cette diversité inhérente des individus et non de réduire drastiquement la quantité d'information obtenue à un niveau monodimensionnel non significatif. Par contre, l'exploration multidimensionnelle est incontournable pour rechercher la dimension à retenir et faire apparaître les structures reliant les données entre elles.

7. Le système trigéminal

En parallèle du système olfactif, de nombreuses terminaisons nerveuses libres parsèment la muqueuse nasale à quelques micromètres seulement de la surface. Elles constituent des ramifications des fibres du nerf trijumeau comprenant quatre classes de récepteurs : les mécanorécepteurs, les thermorécepteurs, les nocicepteurs et les propriocepteurs associés respectivement aux stimuli mécaniques, thermiques, douloureux et de pression. Ces fibres sont également sensibles aux stimuli chimiques sans spécificité apparente en induisant nombre de réflexes physiologiques dont le but est de minimiser les effets du stimulus et de protéger le sujet contre des expositions supplémentaires éventuelles. La baisse du rythme respiratoire, une sécrétion accrue de sécrétion nasale, l'éternuement et une augmentation de la résistance nasale au flux d'air, sont parmi les réflexes engendrés (Silver & Finger, 1991). L'activité du système trigéminal pourrait également moduler le fonctionnement des neurorécepteurs olfactifs (Bouvet et coll., 1987).

Tous les composés odorants sont susceptibles d'interagir avec les terminaisons nerveuses libres présentes dans la muqueuse nasale et donc de fournir aux centres supérieurs une part trigéminal du stimulus. Cette dernière regroupe un ensemble de sensations telles que : irritation, chaleur, fraîcheur, picotement, chatouillement, brûlure, douceur et aigreur (Doty, 1995). Le terme de *chemesthésie* a été employé pour décrire la sensibilité non olfactive ou gustative de notre organisme aux corps chimiques (Green & Lawless, 1991).

Pour un même composé, les seuils de détection au niveau trigéminal sont au moins supérieurs de deux unités logarithmiques par rapport à ceux du système olfactif (à quelques exceptions près). Cometto-Muñiz et Cain (1991) ont remarqué une influence de la longueur de la chaîne carbonée sur les seuils d'irritation et olfactifs dans une série d'alcools aliphatiques (Figure 9).

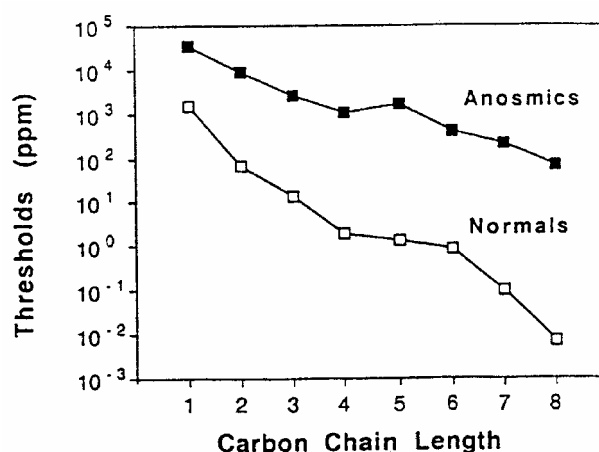


Figure 9 : Décroissance des seuils olfactifs mesurés avec des sujets normaux et des seuils d'irritation mesurés avec des sujets anosmiques pour une série d'alcools aliphatiques allant du méthanol au 1-octanol (Cometto-Muñiz & Cain, 1991).

Les fonctions psychophysiques de l'irritation nasale (stimulation trigéminal) croissent plus rapidement que celles de l'olfaction, autrement dit, les exposants de la fonction de puissance sont supérieurs aux valeurs trouvées pour le système olfactif. Et pour quelques irritants, la courbe demeure croissante même au niveau de la saturation de vapeur (Silver & Finger, 1991).

En comparaison avec l'olfaction, la sensibilité trigéminal présente des propriétés psychophysiques temporelles et spatiales différentes. Les temps de réaction aux irritants sont significativement plus grands (de 1 à 3 secondes pour le n-butanol, Cain, 1976), si bien que la sensation d'irritation survient après la reconnaissance olfactive du composé (800 à 1000 ms, Laing & MacLeod, 1992). Cette latence peut être due à la localisation des terminaisons nerveuses libres au sein de l'épithélium alors que les cils olfactifs baignent dans le mucus (Cain & Murphy, 1980). De même, une sommation temporelle de la sensation survient pour des inhalations répétées du stimulus (Green & Lawless, 1991). Le phénomène d'adaptation est très lent contrairement à l'olfaction et dépend de la concentration, plus le stimulus est intense plus la décroissance de l'intensité perçue est lente (Cain, 1974).

La sensibilité trigéminal montre une intégration spatiale de l'irritation selon que le stimulus est présenté par une ou deux narines et selon son parcours dans les cavités nasales. Un stimulus bilatéral apparaît plus intense qu'un unilatéral à même concentration, cette hypoaddition pourrait être due à des processus compétitifs d'intégration et d'inhibition entre les deux narines (Green & Lawless, 1991). Par ailleurs, une latéralisation précise (détermination de la provenance du stimulus, narine gauche ou droite) a été observée pour des stimuli à composante trigéminal forte (CO_2 et Menthol) et non pour des composés à composante trigéminal faible (Vanilline et H_2S), résultat en accord avec une localisation précise de la douleur ressentie au niveau du corps (Green & Lawless, 1991).

L'interaction de la sensibilité trigéminal et de l'olfaction résulte en une inhibition partielle réciproque de l'odeur et de la sensation trigéminal. L'origine de cette inhibition est supposée être au niveau des centres supérieurs (Cain & Murphy, 1980). Les différences dans les temps de réaction, dans les seuils de détection et dans les fonctions psychophysiques ne permettent pas de séparer la part des deux sensations qui sont imbriquées de telle sorte à former une sensation chimique globale. Un continuum d'inhibition entre l'olfaction et le système trigéminal existe dans le domaine de concentration d'un stimulus. Au niveau liminaire, la sensation olfactive sera dominante et disparaîtra progressivement au profit de la sensation trigéminal au fur et à mesure que la concentration du stimulus augmente. Il faut s'attendre alors à observer un basculement de la réponse d'un descripteur olfactif (fruité, floral,...) vers un descripteur trigéminal (irritant, picotant,...). Pour des stimuli réels, comprenant plusieurs centaines de composés volatiles, la sensation globale sera une résultante de l'intégration partielle et des inhibitions mutuelles des sensations de chaque substance, dont la modélisation apparaît aujourd'hui utopique.

L'âge et le sexe agissent sur la sensibilité trigéminal. Le seuil trigéminal tend à augmenter avec l'âge, ce qui se traduit par une baisse de sensibilité constante dans tout le domaine de concentration. Les femmes présentent une plus grande sensibilité trigéminal qui se reflète dans des seuils de détection plus faibles et des croissances de la sensation plus rapides par rapport aux hommes (Green & Lawless, 1991).

8. Le système voméronasal

L'existence d'un troisième système chimiosensoriel dans le nez amène à s'interroger sur la possibilité d'interactions qui pourraient affecter la sensation globale des individus. Le système voméronasal apparaît pourtant en marge des autres systèmes étroitement imbriqués, l'olfaction et la sensibilité trigéminal, et ne semble pas participer à la sensation consciente d'un stimulus par un individu.

Présent chez tous les mammifères, y compris l'homme, le système voméronasal ou système olfactif accessoire joue un rôle dans la physiologie de la reproduction et le comportement.

Sa fonction reste encore peu connue chez l'homme. Il se compose d'un organe chimiosensoriel (organe de Jacobson) situé dans le nez, du nerf voméronasal se projetant dans une région du cerveau appelée le bulbe olfactif accessoire (Moran et coll., 1995).

La chimioréception de l'organe voméronasal est spécifique à certaines substances (vomérophérines) et ne conduit à aucune sensation consciente, bien que des sentiments de confiance et de confort aient été rapportés. Les réponses enregistrées au niveau de l'organe montrent des différences selon les substances entre les hommes et les femmes. Ces substances ne semblent pas affecter le système olfactif et réciproquement les composés odorants ne semblent pas agir sur l'organe de Jacobson (Moran et coll., 1995).

Ainsi, ce système chimioréceptif ne semble pas être mis à contribution par des stimuli issus de l'air intérieur ou d'émissions de matériaux de construction et de décoration et par conséquent ne risque pas d'interagir avec les autres systèmes chimiosensoriels. Il reste toutefois l'hypothèse que la présence de plusieurs individus simultanément puisse induire des changements comportementaux au niveau inconscient susceptibles d'affecter les prises de décision conscientes.

9. Olfactométrie

9.1. Principe

Elle recouvre les méthodes et instrumentations associées à la préparation et présentation de stimuli odorants à des systèmes chimiorécepteurs. L'étude des réponses électrophysiologiques au niveau cellulaire, l'observation des comportements animaux et l'évaluation des réponses quantitatives humaines liées à une stimulation olfactive font appel à l'olfactométrie. Elle se subdivise en deux parties selon le mode de préparation des stimuli : olfactométrie statique ou dynamique.

Le mode statique implique un échantillon odorant à une dilution précise dans une enceinte close, par exemple, une tension de vapeur d'un échantillon liquide ou solide dans un flacon ou une chambre environnementale sans renouvellement d'air. Le sujet flaire l'atmosphère odorante ainsi créée et apporte un jugement en relation avec ce qui lui est demandé. Les avantages de cette méthode reposent dans sa simplicité et son coût réduit. Les inconvénients associés sont toutefois nombreux : adsorption aux parois modifiant sensiblement les concentrations attendues, modification de l'équilibre entre la phase gazeuse et l'échantillon lors de flairages successifs et lourdeur de la méthode. L'utilisation de poches polymères déformables pour stabiliser les stimuli permet de conserver des concentrations constantes pour la totalité des flairages effectués.

L'olfactométrie dynamique requiert des instruments spécifiques pour contrôler les dilutions effectuées sur le stimulus (Prah et coll., 1995). Dans cette approche, l'échantillon est soumis à un flux d'air continu qui balaye sa surface et est ensuite dilué dans des proportions variables et régulées par un air "inodore" avant l'administration aux sujets. Le système permet de faire varier rapidement la concentration du stimulus et de diminuer les phénomènes d'adsorption par utilisation de débits rapides. L'inconvénient majeur de ces méthodes repose sur un débit d'inhalation imposé par le système qui peut aller à l'encontre de l'optimum de flairage de chaque individu. En effet, Laing (1985) a montré que les sujets optimisent leurs paramètres de flairage afin d'obtenir une sensibilité maximale.

Une autre technique, l'olfactométrie différentielle permet la comparaison simultanée de l'odeur à mesurer et de l'odeur étalon, présentées respectivement à chacune des deux narines d'un sujet. L'intérêt réside dans l'utilisation de circuits neurophysiologiques inconscients automatiques et réflexes (mécanisme d'inhibition réciproque interbulbaire), où le jugement d'égalité est remplacé par une perception d'égalité (Guillet et coll., 1981). En outre, la méthode laisse libre choix de flairage au sujet de manière à ne pas le perturber.

9.2. Echelles de mesure

L'utilisation de sujets humains comme des instruments de mesure nécessite le développement d'échelles afin de relier des nombres à des observations empiriques, de telle façon à préserver les relations entre elles. Globalement, la mesure peut être décrite en deux étapes, la transformation de la stimulation en sensation et le passage de cette dernière à la numérisation. Autrement dit, une application mathématique relie chaque élément d'un ensemble de stimulations à un élément de l'ensemble de sensations de manière à conserver les relations et les opérations existantes (phénomène de perception). De même, une autre fonction associe les éléments de l'ensemble des sensations à des nombres (ensemble des numérisations) en conservant également les relations initiales (phénomène d'évaluation). Ainsi, l'acte de mesurer nécessite de faire correspondre les échelles entre chaque ensemble. Par exemple, la mesure de la perception (enregistrements électrophysiologiques ou étude du comportement animal) associe une échelle de stimulations à une échelle de sensations et la mesure de l'évaluation, une échelle de sensations à une échelle numérique. La Figure 10 présente un schéma récapitulatif de ce qui pourrait être qualifié d'évaluation sensorielle effectuée par un sujet. Il montre la transformation de la stimulation jusqu'à la numérisation de la sensation et l'action de l'expérimentateur par le biais de la méthodologie employée (au niveau de la perception) et par le biais des informations fournies au sujet (au niveau de l'évaluation).

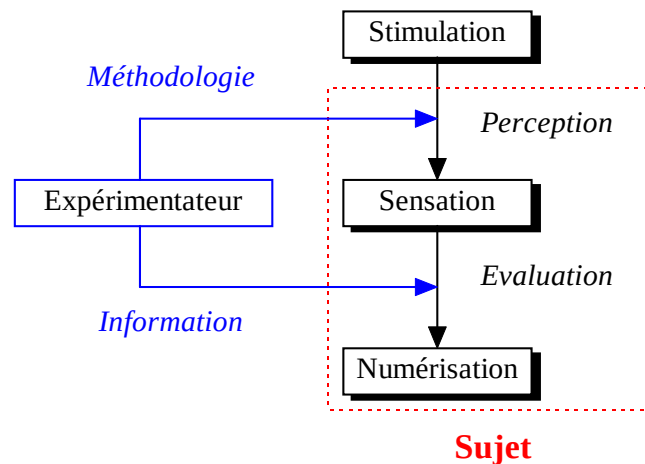


Figure 10 : Schéma simplifié de l'évaluation sensorielle d'un stimulus par un sujet

Quatre types d'échelles numériques se distinguent en évaluation sensorielle (SSHA & ISHA, 1990).

L'échelle nominale s'applique à des données d'appartenance ou non à différentes catégories. Chaque classe est alors définie par un nombre particulier qui n'a aucune autre signification. Ces nombres ne peuvent être additionnés, soustraits, multipliés ou divisés. La seule opération possible reste la transformation d'un nombre en un autre.

Lorsque les différentes catégories sont ordonnées, les données correspondantes représentent des grandeurs ordinales (rangs) et une échelle de cotation est alors utilisée. Aucune opération n'est possible sur les données, mis à part la transformation des nombres qui permettent de conserver l'ordre préétabli.

L'échelle d'intervalle est une échelle de repérage dont l'origine est arbitraire et reposant sur l'hypothèse d'égalité des distances entre les intervalles. Elle peut être structurée (catégories numériques) ou non structurée (segment de droite par exemple). L'égalité des intervalles est rarement vérifiée dans la pratique, impliquant que seules les opérations d'équivalences et d'inégalités sont applicables. C'est pourquoi elle ne peut être considérée comme une échelle de mesure.

Enfin, l'échelle proportionnelle a pour but de représenter le rapport entre deux sensations, impliquant l'indication d'une référence absolue. Les rapports entre les pas de l'échelle doivent être constants. Les opérations d'addition, de soustraction, de multiplication ou de division sont possibles.

9.3. Techniques d'évaluation au niveau supraliminaire

L'évaluation de l'intensité d'odeur est un cas particulier de l'analyse descriptive quantitative en ce qu'elle considère l'intensité globale d'un échantillon et ne tient pas compte des différents paramètres pouvant le caractériser (descripteurs). Dans le premier cas, une seule matrice de données en résulte et dans le second, un tableau multidimensionnel est obtenu en fonction du nombre de descripteurs quantifiés. Cette dernière méthode, bien que plus lourde à mettre en œuvre et nécessitant un plus grand nombre de traitements à effectuer, permet d'obtenir des profils sensoriels, comportant plus d'informations que la simple détermination de l'intensité globale des échantillons.

Notre étude se limite à l'évaluation de l'intensité d'odeur globale des matériaux de construction (en particulier les peintures) et nous ne traiterons pas ici des techniques d'évaluation descriptive quantitative, abondamment discutées par ailleurs (AFNOR, 1983; SSHA & ISHA, 1990; Meilgaard et coll., 1991d).

9.3.1. Epreuve de classement

Elle consiste à ranger par ordre d'intensité croissante ou décroissante les échantillons présentés simultanément. Dans ce cas, la réponse des sujets n'est donnée qu'après avoir évalué tous les stimuli. Ses avantages sont nombreux : simplicité, aucune référence nécessaire, rapide d'interprétation et indiscutable au niveau théorique (SSHA & ISHA, 1990). Deux inconvénients majeurs sont toutefois à noter, la comparaison d'échantillons évalués à des temps différents est impossible et seules des indications indirectes sur l'intensité des différences sont données. Les résultats de l'épreuve sont des tableaux de rangs à traiter.

9.3.2. Epreuve de cotation

Chaque échantillon doit être placé dans une catégorie, les catégories formant une échelle ordonnée. Les distances entre catégories ne sont pas forcément égales et cette épreuve devient alors une épreuve de classement différant de la précédente par la liberté laissée au sujet de ne pas évaluer tous les échantillons avant de donner une réponse. Les catégories doivent être définies de manière rigoureuse soit par des échantillons de référence, soit par des expressions littérales univalentes. Les données brutes obtenues sont des effectifs exprimant la fréquence d'appartenance de chaque échantillon aux diverses catégories.

9.3.3. Épreuve d'intervalle

Dans cette épreuve, des distances égales correspondent à des intensités perçues comme égales dans tout le domaine de l'échelle. Une échelle structurée impose un nombre fixe de barreaux qui peuvent conditionner les réponses obtenues. Il est probable que cela dépend du nombre d'intensités élémentaires que le sujet peut distinguer. Notamment, les extrémités d'échelles ont tendance à être évitées par les sujets (SSHA & ISHA, 1990). Dans une échelle non structurée, seules les extrémités sont indiquées (segment de droite), le sujet place alors librement l'échantillon dans l'intervalle, de manière à éviter d'imposer une échelle structurée qui pourrait le perturber (échelle jugée incorrecte par le sujet). Cette méthode suppose que le sujet est capable de créer par lui-même des barreaux implicites vérifiant la règle de l'égalité des intervalles. La longueur de l'échelle et la possibilité offerte aux sujets de se situer à l'extérieur du segment sont des paramètres qui vont influencer sur leurs réponses. Dans les deux cas, l'épreuve nécessite un entraînement des sujets de façon à ce qu'ils utilisent l'échelle de manière linéaire et répétable. L'utilisation de gammes de références comme échelle est alors souhaitable.

9.3.4. Méthode des équivalences olfactives

C'est une technique d'appariement monomodal où les échantillons sont comparés à des séries de concentrations préétablies d'une substance de référence (ASTM, 1975; Karpe et coll., 1995a). Il est alors demandé aux sujets d'indiquer le niveau ou l'intervalle de l'échelle de concentration où se situe l'intensité perçue. Suivant le pas de la série de concentrations, différentes échelles sont utilisées, échelle de catégorie, d'intervalle ou de rapport (la plus fréquente). La méthode consiste donc à faire correspondre deux échelles de stimulation pour des mêmes intensités de sensations perçues. En utilisant les relations de puissance, l'égalisation de l'intensité des sensations ($\Psi_A = \Psi_{ref}$) aboutit à la relation bi-logarithmique suivante, donnant la concentration de la substance de référence nécessaire pour aboutir à un même niveau de sensation que le stimulus A.

$$\log C_{ref} = \left(\frac{n_A}{n_{ref}} \right) \cdot \log C_A + \left(\frac{1}{n_{ref}} \log \frac{k_A}{k_{ref}} \right)$$

C_A et C_{ref} : Concentration du stimulus A et de la substance de référence

n_A et n_{ref} : Exposant de la relation de puissance du stimulus A et de la substance de référence (Pente de Stevens)

k_A et k_{ref} : Constantes de la relation de puissance pour le stimulus A et la référence.

Le second terme de l'équation est une constante, aboutissant à une relation linéaire, permettant de déterminer les valeurs d'exposant pour le stimulus A, par rapport à l'exposant de la substance de référence.

Le choix de la référence et du nombre de concentrations constituant l'échelle sont des paramètres importants à prendre en compte dans la méthode. Six à dix échelons sont couramment employés. Aucune règle ne prévaut au choix d'un composé de référence, toute substance odorante peut être utilisée, toutefois, son caractère trigéminal doit être moindre et son domaine de concentration en phase gazeuse assez large de manière à permettre une utilisation d'un niveau liminaire jusqu'à la saturation de l'intensité de la sensation. Le n-Butanol est recommandé et le plus largement utilisé (ASTM, 1975).

Les inconvénients de la méthode ont été dénoncés notamment pour l'utilisation de stimuli proches des extrémités de l'échelle. Une étude réalisée avec des échantillons de butanol aux mêmes concentrations que celles de l'échelle de référence a montré que les stimuli faibles étaient estimés plus forts et les stimuli forts plus faibles que les concentrations équivalentes de référence (Köster, 1991). Ce phénomène est observé lorsque les sujets sont forcés de se situer dans la gamme de concentrations qui leur est présentée. Dans le cas où toute liberté serait laissée au sujet de dépasser des valeurs extrêmes, ce biais peut être évité. Il sera alors demandé aux sujets de donner un facteur additif/soustractif (échelle d'intervalles) ou un facteur multiplicatif (échelle de rapports) par rapport aux valeurs extrêmes de l'échelle. De même, le choix peut être laissé aux sujets de placer l'échantillon entre deux concentrations successives de la gamme de référence. Ces deux dernières suggestions font appel à une tâche d'estimation, plus délicate à effectuer qu'une simple comparaison, et peut amener à une plus grande dispersion des résultats entre les individus. Dans tous les cas, cette méthode nécessite un entraînement des sujets pour les rendre répétables et pour qu'ils s'habituent à l'utilisation de l'échelle de référence.

9.3.5. *Techniques d'Appariement Multimodal*

Dans ces techniques, le sujet transmet sa réponse non pas au moyen d'une indication très chargée d'un contenu intellectuel, mais à l'aide d'une autre grandeur sensorielle. Aucun jugement du sujet n'est alors nécessaire, la seule tâche à effectuer est une comparaison. Un stimulus olfactif est présenté au sujet qui fait alors varier l'intensité d'une autre modalité sensorielle jusqu'à l'égalisation des deux sensations. Les techniques couramment utilisées pour évaluer l'intensité d'odeur sont, celle de l'écartement des doigts (*finger span*, Berglund et coll., 1978b), ainsi que les analogues visuels, comme par exemple les échelles d'intervalles non structurées (Møhlave et coll., 1991).

Ces techniques, d'une manière générale, semblent plus faciles et plus naturelles à utiliser que les autres méthodes. Elles conduisent à des variabilités intra et interindividuelles inférieures (Köster, 1991). Elles ne nécessitent pas d'entraînement de la part des sujets. Leur inconvénient reste le manque de support théorique pour les conforter, bien qu'il s'agisse encore d'un problème de correspondance d'échelle. Les données obtenues sont typiquement basées sur des échelles d'intervalles ou de rapports et conduisent à des relations bi-logarithmiques en accord avec la loi de puissance de Stevens et de mêmes types que l'équation décrivant la méthode d'équivalence olfactive.

9.3.6. *Estimation directe de la grandeur*

Dans cette technique, le sujet doit estimer de manière numérique l'intensité perçue d'un stimulus. C'est donc à lui que revient la tâche de numériser la sensation. Typiquement la technique utilise des échelles de rapport, l'individu devant baser sa prochaine estimation sur celle qu'il vient de réaliser. La mémoire des sujets est ainsi mise en jeu et va contribuer fortement aux évaluations effectuées. Cette technique est à l'origine de la loi de puissance de Stevens et la seule à permettre la détermination directe de la valeur de l'exposant. De nombreuses variantes existent (SSHA & ISHA, 1990; Köster, 1991; ASTM, 1995) :

- Estimation classique : Une référence est présentée aux sujets qui l'évaluent de la même façon que les stimuli, mais par contre sa valeur numérique est fixée par l'expérimentateur. Les sujets doivent tenir compte de cette valeur dans leurs estimations. Le nombre de références utilisées peut varier, une seule référence étant jugée insuffisante pour rendre compte de l'ensemble du continuum des stimuli. Des références mémorisées peuvent également être utilisées, notamment pour des applications de terrain (Bluyssen et coll., 1996).

- Estimation sans coefficient : Cette méthode diffère de la précédente par le fait que chaque sujet attribue sa propre valeur aux références. Il est alors nécessaire de faire correspondre les échelles entre les sujets. L'évaluation des références par chaque individu permet l'élaboration d'une échelle standard commune au groupe pour permettre la comparaison des valeurs obtenues. Les échelles individuelles de référence sont transformées pour adhérer à l'échelle de référence du groupe, les facteurs de transformation obtenus sont alors appliqués au reste des données (Berglund & Lindvall, 1979).
- Estimation absolue : Les sujets sont libres d'attribuer n'importe quel nombre à l'intensité perçue de la sensation. Aucune référence ne leur est présentée. La première stimulation sert de référence pour les suivantes.
- Estimation avec limites convergentes : Deux références sont présentées aux sujets correspondant au minimum et maximum de stimulation possible. Les sujets doivent alors caler leurs estimations entre ces deux valeurs.

9.4. Facteurs psychologiques

L'expérimentateur, le sujet et le cadre de l'évaluation représentent des sources non négligeables de distorsions de réponses. De nombreux facteurs psychologiques viennent ainsi influencer le jugement des sujets (Meilgaard, 1991c).

9.4.1. Attente

Toute information donnée au sujet par l'expérimentateur concernant l'échantillon peut l'amener à se faire des idées préconçues sur celui-ci, susceptibles d'influencer son jugement. Ainsi, l'information apporte un critère de décision avant même la perception du stimulus par le sujet.

Pour éliminer ce facteur d'erreur, aucune information sur les échantillons ne doit être transmise au panel avant l'expérimentation. Un codage et un ordre de présentation aléatoire sont également nécessaires.

De même, la présence de traits caractéristiques pertinents ou non dans un stimulus (style ou couleur de l'enveloppe par exemple), détectés par le sujet risque d'influencer son jugement. Si ces critères suggèrent des différences, le sujet les trouvera même si en réalité elles n'existent pas. Les échantillons doivent donc être débarrassés de toute marque susceptible de les différencier.

9.4.2. Habituation

La monotonie d'une tâche à effectuer est susceptible d'amener ce type d'erreur. L'attention du sujet en est affectée, qui tend alors à répéter son jugement malgré les différences éventuelles entre les stimuli. Seule la variété des échantillons présentés permet de pallier cet effet.

9.4.3. Erreur logique

Lorsque le sujet associe deux ou plusieurs modalités dans son esprit, la présence de l'une d'elles conditionne sa réponse. Par exemple, en gustation, un sujet qui associe la couleur sombre d'une bière avec sa teneur en arôme, modifiera son verdict. L'apparence des échantillons doit donc être uniforme et les différences masquées.

9.4.4. Halo

Lors de l'évaluation simultanée de plusieurs attributs de l'échantillon, les notations ont tendance à s'influencer mutuellement. Le caractère hédonique tend à prendre le dessus sur l'évaluation des autres attributs. Il est alors préférable d'évaluer chaque attribut séparément.

9.4.5. Ordre de Présentation

Cinq types de biais peuvent être occasionnés par ce facteur :

- Effet de contraste : L'évaluation d'un stimulus de faible intensité après celle d'un stimulus de forte intensité est généralement sous-estimée par rapport à la notation du premier stimulus seul. La réciprocité est vraie.
- Effet de groupe : Un stimulus de forte intensité parmi un groupe de faible intensité est généralement sous-évalué.
- Erreur de tendance centrale : Les valeurs extrêmes d'une échelle de notation sont la plupart du temps moins utilisées par rapport aux intermédiaires.
- Effet de série : L'existence d'une série répétitive dans l'ordre de présentation est facilement détectable par le sujet, ce qui modifie son jugement.
- Erreur temporelle : L'attitude d'un sujet peut varier légèrement tout au long du test. Le premier (dernier) échantillon d'un test court (long) subit un biais d'anticipation (indifférence). Pour contrer ce phénomène, chaque échantillon doit apparaître un même nombre de fois par position dans l'ordre de présentation.

9.4.6. Suggestion Mutuelle

Le jugement d'un sujet peut être influencé par tout type de communication avec un autre paneliste (expression visuelle ou verbale). Il est alors nécessaire de séparer les sujets dans des boxes. De même, les distractions provenant du cadre du test sont à éviter.

9.4.7. Motivation

Le jugement d'un sujet lui demande un effort intellectuel, qu'il peut refuser d'accomplir. Pour y pallier, les sujets doivent se sentir à l'aise, comprendre parfaitement le but et l'importance du test et il faut discuter avec eux des données obtenues sans pour autant les orienter vers un type de résultat attendu.

9.5. Facteurs divers

Un sujet malade doit être excusé, son état pouvant affecter son olfaction et distraire son attention. De même, un sujet stressé risque de ne pas présenter une motivation suffisante pour effectuer correctement le test.

Les fumeurs ne présentent pas de différences significatives et peuvent même être des sujets très performants. Il est tout de même conseillé de ne pas fumer juste avant les tests, ni de se parfumer pour éviter toute contamination odorante.

La meilleure période de la journée pour effectuer les tests dépend du biorythme de chacun, il correspond au moment où le sujet est le plus attentif et son activité mentale maximum. La satiété affecte la sensibilité olfactive qui est au maximum lorsqu'un sujet éprouve une sensation de faim.

La fatigue du sujet est également à éviter. De ce fait, la durée de la séance ne doit pas dépasser une, voire deux heures, en ménageant des pauses. Le matin est pour la même raison préférable au soir.

L'âge des sujets affecte les performances obtenues et la présence de dysfonctions olfactives. Une augmentation des variations intraindividuelles en corrélation avec l'âge des individus a été observée (Doty & Kobal, 1995).

Le sexe ne semble pas jouer un rôle significatif dans les différences individuelles et ne doit donc pas être considéré comme un critère de sélection, bien que les femmes semblent plus performantes que les hommes (Doty & Kobal, 1995).

Les facteurs hormonaux peuvent influencer sur la sensibilité olfactive. Les femmes y sont généralement plus sensibles, mais de plus grandes variations observées sont dues au cycle ovarien.

10. Analyse des composés volatils odorants

La chimie analytique classique, notamment la chromatographie en phase gazeuse couplée à différents détecteurs (ionisation de flamme, capture d'électrons, spectrométrie de masse,...), s'est révélée insuffisante pour déterminer tous les composés volatils odorants d'un échantillon. En effet, les teneurs de nombre d'entre eux sont inférieures aux limites de détection des instruments actuels et surtout, seul le nez humain est à même de définir le caractère odorant d'une molécule. Wolkoff & Nielsen (1996) ont préconisé la comparaison des concentrations des COV (composés organiques volatils) analysés, avec les "seuils" de détection rapportés de la littérature. Cette procédure est limitée par les faibles sensibilités des instruments et par les différences pouvant aller jusqu'à un facteur 100 entre les valeurs de "seuils".

10.1. Couplage chromatographie en phase gazeuse et flairage (GC/Sniff)

Le couplage du flairage des effluents avec la chromatographie en phase gazeuse (GC/Sniff) a débuté en 1964 grâce aux travaux de Fuller et coll. Le transfert des effluents est le plus souvent obtenu par une interface chauffée pour éviter les recondensations. Le flairage des effluents se fait soit directement en sortie de colonne, soit le plus souvent dans un port prévu à cet effet (en pratique, un entonnoir conique en verre). Dans ce cas, le positionnement des sujets par rapport à l'entonnoir influe sur leur évaluation (Kirsche, 1997). Des systèmes d'humidification du gaz vecteur sont apparus pour palier un éventuel dessèchement de la muqueuse nasale (Acree et coll., 1976). Aucune amélioration au niveau de la précision des réponses et du confort des sujets n'a toutefois été observée avec ces systèmes. La comparaison des débits de gaz vecteur sec et chaud en sortie de colonne capillaire (0.015 à 0.15 ml.s^{-1}) avec le débit d'inspiration optimal des sujets (250 à 350 ml.s^{-1}) montre une forte dilution de l'effluent par de l'air à température et humidité ambiante. L'adjonction d'un système humidificateur ne paraît pas alors nécessaire.

Ce couplage permet la détection à un temps de rétention précis d'un phénomène odorant. Différentes techniques ont été élaborées pour tenter de le quantifier. Il n'est toutefois pas envisageable de déterminer la contribution relative des différents composés odorants à l'odeur globale, du fait de la méconnaissance des phénomènes d'interaction.

L'utilisation du rapport de la concentration du composé dans l'extrait, sur la valeur au seuil de détection, a été employée par différents auteurs (entre autres, Hill & Barth, 1976; Meilgaard, 1982). L'emploi de valeurs seuils ne permet pas une quantification adéquate, étant donné leur diversité et le fait que chaque composé présente une loi de puissance particulière.

Avec la méthode Charm™, variante des unités d'odeurs, le sujet indique l'instant d'apparition et de disparition de l'odeur perçue sur plusieurs répétitions de l'échantillon dilué au fur et à mesure (facteur trois couramment), jusqu'à ce qu'il ne perçoive plus aucune odeur sur toute la longueur du chromatogramme (Cunningham et coll., 1986). Le résultat final se présente sous la forme d'un profil comprenant des pics dont la surface est supposée liée à l'intensité odorante des composés perçus. La méthode AEDA (Aroma Extract Dilution Analysis), équivalente par son protocole, diffère en caractérisant les composés par leur temps de rétention et la valeur de la dernière dilution à laquelle ils ont été perçus (Ullrich & Grosch, 1987). Ces deux méthodes supposent une même pente des fonctions de puissances pour tous les composés, hypothèse fautive.

La méthode OSME (Da Silva et coll., 1994) permet l'enregistrement en temps réel de la durée et de l'intensité de la sensation odorante sur l'ensemble du chromatogramme au moyen d'une échelle de catégories à 16 points (0 = aucune odeur, 15 = odeur extrêmement forte). Les résultats sont présentés sous la forme d'un profil appelé "Osmegramme" représentant l'intensité odorante et les descripteurs qualitatifs en fonction du temps de rétention. Les données quantitatives recueillies ont pu être corrélées avec la grandeur du stimulus. La relation entre l'intensité odorante et la concentration du stimulus suit une loi de puissance similaire à celle décrite par la psychophysique.

10.2. Représentativité des extraits volatils

Elle dépend de la technique d'espace de tête (*headspace*) utilisée, le but étant d'obtenir une composition aussi proche que possible de la réalité. La première étape consiste à développer l'espace de tête au-dessus de l'échantillon de manière statique ou dynamique.

L'espace de tête statique est réalisé après équilibre entre la matrice de l'échantillon et la phase gazeuse, dans une enceinte hermétiquement close à une température constante. La méthode est simple et reproductible mais non représentative de l'espace de tête réel. En effet, les proportions des constituants diffèrent sensiblement, la quantité des composés les plus volatils étant plus importante.

L'espace de tête dynamique est obtenu par balayage ou barbotage d'un gaz inerte. L'équilibre thermodynamique est déplacé en permanence et les composés volatils sont entraînés à l'aval du système pour y être piégés. Les proportions des différents constituants sont conservées.

La seconde étape est le transfert de l'espace de tête vers le système analytique. Il peut se faire directement par prélèvement d'un extrait qui est ensuite injecté dans le système ou par piégeage sur adsorbant ou sur surface inerte (piège cryogénique à azote liquide) dans le cas de faibles teneurs en eau. Le choix des adsorbants est fonction de sa capacité de piégeage (surface spécifique), sa stabilité thermique, mais aussi de sa capacité de relargage. Aucun adsorbant ne permet de piéger l'espace de tête dans son intégralité. L'étape de piégeage constitue donc un filtre qui va conduire à une distorsion qualitative et quantitative de l'espace de tête. Les polymères poreux (Tenax ou Porapak) sont généralement choisis pour piéger les COV (De Bortoli et coll., 1992; De Bortoli et coll., 1995; Tirkkonen et coll., 1995).

Plusieurs adsorbants peuvent également être utilisés simultanément (en parallèle ou en série) pour piéger une plus large gamme de composés volatils. Dans ce cas, les paramètres de désorption doivent être suffisants pour permettre un relargage quantitatif et éviter tout artefact. La désorption du piège est obtenue par flash thermique (thermodésorption TD) ou par l'intermédiaire d'un solvant liquide (Extraction de Soxhlet ou extraction par ultrasons) ou supercritique (SFE) (Berezkin & Drugov, 1991; Smith & Hawthorne, 1997). La phase de désorption peut là encore être source de distorsion par rapport à la concentration réelle de l'espace de tête.

CHAPITRE II : LES ODEURS DANS L'AIR INTERIEUR

Les odeurs dans l'air à l'intérieur des bâtiments sont parmi les principaux facteurs, avec les effets de la lumière, les effets thermiques et hydriques, les nuisances acoustiques et la présence de germes, à agir mentalement et physiquement sur notre confort quotidien. Nombre de plaintes font état d'odeurs désagréables et de symptômes d'irritations dans les différents types de bâtiments, écoles, habitations et bureaux.

Trois niveaux de recherche sont distingués dans le cadre de notre étude : l'habitat dans sa globalité, la qualité de l'air intérieur et les émissions des revêtements de sols et de murs.

1. Odeurs et Habitat

Contrairement aux autres modalités sensorielles, l'olfaction n'a pratiquement jamais été prise en compte dans la définition du confort global de l'individu dans son habitat. Une première étude exploratoire a vu le jour au CSTB pour tenter d'appréhender les fonctions et significations des odeurs et des sensations de gêne dans l'habitat au niveau psychosociologique (Blanchet et coll., 1981). Les auteurs distinguent différents intérieurs : intérieurs urbains (métropolitain, commerces et bureaux), les unités d'habitation (immeubles, tours,...) et les logements, dans lesquels des enquêtes ont été effectuées en région parisienne sur des individus de classes moyennes âgés de 20 à 40 ans.

1.1. Les intérieurs urbains

Les transports se distinguent des autres lieux par la dispersion des sensations rapportées. En particulier, le métropolitain semble se caractériser par des sensations de confinement et d'écrasement, liées à une non-maîtrise de la ventilation par les sujets. Dans ces intérieurs, les odeurs ont une "fonction de localisation de l'espace, c'est-à-dire qu'elles servent à l'authentification de significations affectées à un lieu". Elles viennent donc apporter pour un instant et un lieu précis une signification au ressenti, résultant de l'interaction entre l'environnement et les besoins ou désirs des individus.

1.2. Les unités d'habitations

Les unités d'habitations marquent la transition entre l'extérieur et le "chez soi". Elles sont caractérisées par une phase de mouvement d'accès au logement, durant laquelle la mobilisation olfactive est maximum et orientée principalement vers les deux classes d'odeurs rencontrées dans les locaux : "odeurs habitantes" et "odeurs textuelles". A l'inverse, la phase de mouvement du logement vers l'extérieur dirige notre vigilance vers un repérage des conditions climatiques (thermiques et hygrométrique).

Les odeurs "habitantes" regroupent les odeurs produites d'ordinaire par les occupants (cuisine, parfums, odeurs corporelles,...). Elles sont caractérisées par des émissions spatio-temporelles limitées et donc qualifiées de "ponctuations".

Les odeurs "textuelles" sont spécifiques des lieux et de leur état (matériaux, vétusté, entretien et dégradation par les occupants,...). Elles imprègnent durablement les lieux et sont, par conséquent, désignées comme des "inscriptions".

Des différences de rapport aux odeurs ont été observées en fonction des jeux d'identités, constituées entre soi et la destination sociale de l'habitat.

En l'absence de conflit de cet ordre, une satisfaction olfactive globale est observée. Aucune nuisance olfactive n'est rapportée et une banalisation des odeurs résiduelles textuelles est effectuée. En présence de conflit, les sensations olfactives se classent en contraintes agressives ou non, selon le degré de ressenti qui est fonction du mode de composition de la communauté habitante. Pour des habitations à destination sociale non marquée, les sensations olfactives sont spécifiques d'une situation ou d'un individu et aucune caractérisation globale n'est rapportée.

1.3. L'espace du logement

Dans l'espace du logement, les odeurs (ou l'absence d'odeur) sont des caractéristiques de soi et sont considérées comme naturelles. Une situation d'habitat détermine un système d'odeurs spécifiques unique, variable selon l'heure de la journée et parmi lesquelles, les odeurs domestiques et des odeurs adjonctives, sont distinguées. Les comportements vis-à-vis des odeurs diffèrent selon le degré d'intégration affective de la personne à la communauté habitante (famille) et le niveau de vulnérabilité au contrôle social. Le premier facteur joue un rôle dans le degré d'acceptabilité de chacun à l'égard des odeurs domestiques et se traduit par des conduites orientées vers la satisfaction des besoins personnels ou communautaires. Le second rend compte des comportements visant à éviter le risque d'une réprobation sociale réelle ou imaginaire qui peut porter sur la tenue de l'espace du logement, et par conséquent, sur la moralité de la personne qui l'occupe.

Le logement est un espace de marquage, dans lequel chaque individu va délimiter son coin personnel où résident les odeurs rassurantes qui lui sont propres.

L'aération du logement ne semble pas être directement corrélée avec les sensations de gênes olfactives. Elle marque plutôt un besoin de renouvellement d'air, un besoin de faire "respirer" le logement. Aucun facteur interne (sauf économie d'énergie) ne limite les pratiques d'aération, ce sont au contraire les pollutions extérieures atmosphériques, olfactives et surtout auditives qui représentent des contraintes. En l'absence de bruit, l'air extérieur nous apparaît toujours pur.

Le schéma simplifié présenté Figure 11 permet de résumer l'influence des différents paramètres sur le ressenti d'un individu vis-à-vis des odeurs. L'individu est soumis à de nombreuses contraintes liées à la communauté et aux facteurs psychosociologiques (stress, charge de travail, ...), à des pollutions diverses issues à la fois de l'extérieur et de l'intérieur sur lesquelles il peut agir en modulant la fréquence d'aération ou en s'appropriant l'espace intérieur (lorsque cela est possible) par une production d'odeurs couvrant les nuisances olfactives et permettant de marquer un territoire.

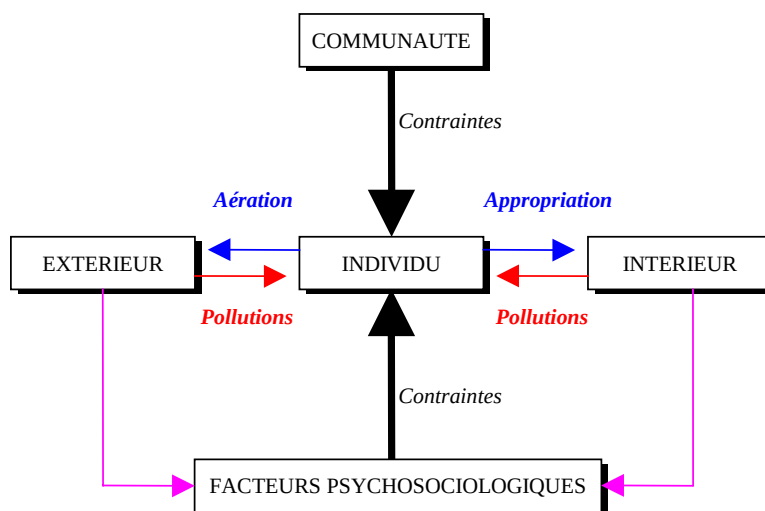


Figure 11 : Schéma simplifié des facteurs intervenant sur le ressenti d'un individu vis-à-vis des odeurs et de ses actions possibles sur le monde extérieur et intérieur.

1.4. Ambiances olfactives

L'étude précédemment décrite s'était attachée à étudier le ressenti des individus à l'égard d'odeurs présentes dans un espace intérieur public ou non. Une autre approche a tenté de décrire un espace construit d'un point de vue olfactif en cherchant à classer les différentes descriptions recueillies en "effets odorants" (Balez, 1996). L'étude se base sur des entretiens d'une heure avec dix hommes et femmes entre 23 et 57 ans, provenant de différentes villes françaises. Cinq groupes d'effets odorants ont été ainsi définis.

1.4.1. Effets élémentaires

Ils sont liés à la nature et l'intensité des odeurs et à leur propagation dans l'espace.

- Effet de diffusion passive ou active : Emanations d'une source odorante en fonction du régime de circulation de l'air.
- Effet d'envahissement : L'odeur semble envahir le lieu.
- Effet de concentration : Proche de l'effet d'envahissement avec une forte intensité perçue.
- Effet de dilution : L'odeur est à peine perceptible dans l'air et semble très fugace.
- Effet de disparition : Constataction de l'absence d'odeur (survient après l'effet de dilution).
- Effet d'imprégnation : Persistance de la sensation après disparition de la source et renouvellement de l'air.

1.4.2. Effets de composition

Ces effets concernent les agencements des odeurs dans l'espace et dépendent du dispositif spatio-temporel de la diffusion.

- Effet de coupure : Passage rapide d'une sensation olfactive à une autre, souvent lié aux effets d'adaptation et de récupération.
- Effet de mixage : Sensation de mélanges d'odeurs de natures différentes en l'absence de domination de l'une d'entre elles.
- Effet de superposition : Variante de l'effet de mixage avec décomposition possible de la sensation.

- Effet de patchwork : Répartition de différentes odeurs dans un espace formant un ensemble d'éléments hétérogènes et distincts.
- Effet de simulacre : Variation de la sensation pour une même source odorante selon le degré de dilution.
- Effet de crescendo/decrescendo : Augmentation/Diminution progressive de l'intensité odorante dans l'espace ou le temps.
- Effet de sillage : Perception du sillage derrière une source odorante en mouvement dans l'espace.

1.4.3. Effets mnémo-perceptifs

Ils sont liés à l'organisation perceptive et mnésique des individus en situation concrète.

- Effet d'anamnèse : Réminiscence d'une situation ou d'une atmosphère passée à la suite d'une sensation olfactive.
- Effet d'adaptation : Réduction spécifique de la sensation lors d'une prolongation de la stimulation.
- Effet de récupération : Lié au moment où le sujet retrouve sa sensibilité initiale.
- Effet de masque : Domination d'une odeur spécifique dans un mélange par rapport à son intensité, sa nature ou encore par une orientation de la perception individuelle.
- Effet d'inversion : Changement de qualification hédonique à la suite d'une expérience.
- Effet de chronobiologie : Variation de la sensation selon l'état physique du sujet.
- Effet d'intervalle : Décalage entre la conscience d'une émission odorante (vision de la source) et la sensation associée.
- Effet d'ubiquité : Difficulté de localisation de la source ou sensation d'encerclement.
- Effet de délocalisation : Localisation erronée de la source odorante.
- Effet de localisation : Repérage précis de la source odorante.

1.4.4. Effets psychomoteurs

Ils sont liés à l'interaction entre la sensation et la motricité.

- Effet d'attraction : Attirance et polarisation de l'attention vis-à-vis d'une odeur particulière.
- Effet de répulsion : Réaction de rejet, ou fuite esquissée ou réelle.
- Effet d'entêtement : Sensation d'enivrement.

1.4.5. Effets sémantiques

Ils apparaissent lors d'écarts de sens entre le contexte réel et la signification émergée.

- Effet d'adéquation/inadéquation : Sensation en accord/désaccord avec la nature du lieu.
- Effet d'unicité : La sensation olfactive est attachée de manière exclusive à un lieu.
- Effet de confusion : Confusion dans la nature de la sensation olfactive.
- Effet d'inversion culturelle : Variation du caractère hédonique selon la culture ou l'individu.

- Effet d'intrusion : L'odeur envahit et intervient sur la sphère individuelle personnelle.

Cette ébauche de classification des événements olfactifs représente une base pour une meilleure compréhension et élaboration de l'espace construit d'un point de vue olfactif. Celui-ci apparaît comme un discretum d'odeurs aussi bien au niveau spatial que temporel, influencé sensiblement par l'inertie ou le mouvement de l'air.

Les descriptions recueillies par Balez permettent de supposer que le système trigéminal et d'autres modalités sensorielles ont été mis à contribution dans la définition de différents effets odorants. Aussi, semble-t-il plus approprié, comme l'auteur le suggère, de définir des effets plurisensoriels liés aux interactions de plusieurs sens. Différentes études dirigées par le GPQA (Groupe de Pilotage sur la Qualité des Ambiances) sont en cours afin d'appréhender l'effet d'interactions multimodales sur l'appréciation du confort global ou spécifique.

Enfin, les sensations olfactives évoquées sont très souvent en rapport avec la qualité de l'air (température, humidité, oxydation de l'air,...). Les relations entre ces deux critères sont explorées ci-après.

2. Odeurs et Qualité de l'air perçue

La qualité de l'air est par définition un état caractéristique bon ou mauvais attribué à un échantillon gazeux. Elle représente donc une grandeur monodimensionnelle issue du critère de décision d'un individu. Ce critère est fonction des informations sensorielles et sanitaires multidimensionnelles qui lui sont parvenues (Berglund et coll., 1984). L'olfaction et la somesthésie (en particulier la sensibilité chimique trigéminal ou chemesthésie) sont les principaux sens à agir sur la perception de la qualité de l'air. Les aspects acoustiques et visuels agissent sur la perception du confort global englobant la qualité de l'air, mais ne présentent pas d'effets directs sur celle-ci (pour une revue : Chelkoff, 1991; Collins, 1993).

2.1. Pollution de l'air intérieur

Dans l'espace du logement, l'individu est soumis à des pollutions de natures diverses, susceptibles d'agir sur son confort et sa santé (Tableau III). Certaines sont discernables par l'intermédiaire de nos sens, ce qui permet de réagir de manière à éviter tout désagrément. Les réactions possibles sont fonction des sources de pollution qui peuvent être ponctuelles ou continues et déterminent deux types de comportements : réduction / élimination des effets ou fuite selon ce que maîtrise l'individu. Le fait de ne pouvoir agir directement sur les sources dérange l'individu : il ne contrôle plus la situation. Les sources ponctuelles et localisées autorisent en général une limitation des effets sensoriels. Par contre, les sources continues comme les matériaux de construction et les revêtements de sols et de murs, constituent une pollution de fond sans aucune possibilité d'action et sont donc susceptibles de développer des nuisances sensorielles (en particulier olfactives), mais aussi des effets sanitaires à plus long terme.

Tableau III : Sources Principales de différents types de pollution et modalité sensorielle affectée

Type de Pollution	Désignation	Sources Principales	Modalité Sensorielle associée	Données de références
Physique	Température de l'air	Air intérieur Air extérieur	Somesthésie	Fanger, 1973 Bothorel et coll., 1996
	Humidité Relative	Air intérieur Air extérieur	Somesthésie	Fang et coll., 1998
	Champs Electromagnétiques	Tubes cathodiques	Somesthésie?	Johnson et coll., 1991
	Amiante et Fibres Minérales	Matériaux de construction	-- Somesthésie	G2SAT, 1996 Delaunay et coll., 1997 Antoine, 1998
	Radon et Descendants	Sol	--	Li & Hopke, 1991 Tymen, 1992 Bochicchio et coll., 1995
Biologique	Acariens	Poussières, Revêtements de sols	--	Etkin, 1994
	Micro-organismes	Revêtements de sols et de murs, Systèmes de ventilation, Bioaérosols, Homme	--	Etkin, 1994
Chimique	Aérosols liquides et solides (Phases organique et inorganique)	Air Extérieur, Fournitures, Douches	--	Offermann et coll., 1991 Owen & Ensor, 1992
	Composés volatils Inorganiques (O ₃ , NO _x , SO _x , CO, NH ₃ , H ₂ S, Métaux)	Air Extérieur, Equipements, Homme, Matériaux	--, Olfaction, Sensibilité trigéminale	Spicer et coll., 1993 Zhang & Liroy, 1994 Weschler & Shields, 1996
	Composés volatils organiques	Revêtements de sols et de murs, Equipements, Fournitures, Air Extérieur, Sol, Homme	--, Olfaction, Sensibilité trigéminale	Moschandreas & Gordon, 1991 Kirchner et coll., 1993 Brown et coll., 1994 Wolkoff, 1995 Grimaldi et coll., 1996 Wolkoff et coll., 1997 Weschler & Shields, 1997

2.1.1. Température et humidité

La température et l'humidité agissent fortement sur la perception de la qualité de l'air pour un même niveau de pollution chimique et biologique. A 28°C et 70% d'humidité relative, l'air a été jugé inacceptable à six niveaux de pollution par 40 sujets naïfs sur une échelle linéaire de -1 à +1 (Fang et coll., 1998). Cain et coll. (1983) ont trouvé de même une inacceptabilité accrue pour une combinaison de température et d'humidité relative élevée (25.5°C et 70%). L'effet de la température sur la perception de la qualité de l'air semble être supérieur à celui de l'humidité (Berglund & Cain, 1989). Les mêmes auteurs ont observé un jugement d'inacceptabilité pour un taux d'humidité supérieur à 50%. L'inconfort semble lié à la sensation d'humidité au niveau de la peau, due en partie aux frottements entre celle-ci et les vêtements (Berglund, 1998).

Une température optimale de 22°C a été associée à un taux de satisfaction de 76% chez 169 enquêtés pour une gamme d'humidité relative entre 12 et 39% (Palonen et coll., 1993). En pratique, une plage optimale de température de 20 à 24°C et d'humidité relative entre 40 et 60% peut être considérée comme satisfaisante d'un point de vue de qualité de l'air.

2.1.2. Champs électromagnétiques

La présence de câbles électriques et de tubes cathodiques (télévision, écrans d'ordinateur) développent des champs électromagnétiques faibles, soupçonnés de contribuer à l'apparition de symptômes sensoriels cutanés de type irritatifs (Johnson et coll., 1991). Les effets biologiques ne sont pas encore suffisamment connus pour avancer plus d'informations.

2.1.3. Amiante et fibres minérales artificielles

Les fibres d'amiante (0,25 à 2,5 µm de diamètre) dans l'air intérieur sont généralement à des taux inférieurs à 5 fibres par litre, avec un niveau de bruit de fond inférieur à 0,1 fibre/litre (Delaunay et coll., 1997). Il ne semble pas exister d'effets sensoriels liés à l'exposition de ces fibres, mais par contre des risques pathologiques importants (asbestose, mésothéliome, cancer du poumon, entre autres).

Au contraire, les fibres minérales artificielles de diamètre supérieur à 4 µm (laine de verre, laines de laitier et de roche, fibres céramiques réfractaires) provoquent des sensations irritantes au niveau de la peau, des yeux et des voies aériennes supérieures et sont donc susceptibles de jouer un rôle dans la perception de la qualité de l'air (Petersen & Sabroe, 1991). Les fibres de diamètre inférieur peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et développer des pathologies en relation avec leur potentiel carcinogène. Le niveau de fond dans l'environnement intérieur est de 30 à 50 milles fibres.m⁻³ de diamètre supérieur à 2,5 µm (Antoine, 1998).

2.1.4. Radon et descendants

Les sources de Radon gazeux dans l'air intérieur sont le sol, puis les matériaux de construction et l'air extérieur. Le niveau moyen dans une habitation est de l'ordre de 50 Bq.m⁻³ au rez-de-chaussée et diminue aux étages supérieurs (Bochicchio et coll., 1995).

Les descendants radioactifs de la désintégration du Radon ²²²Rn (Polonium ²¹⁸Po, Plomb ²¹⁴Pb, Bismuth ²¹⁴Bi) sont associés à la fraction respirable des particules en suspension dans l'air. L'activité radioactive maximale de ²¹⁸Po présente une distribution bimodale selon le diamètre des particules (maximum pour 0.5-1.5 nm et 150-500 nm). Celles de ²¹⁴Pb et ²¹⁴Bi sont associées aux particules de diamètre 150-500 nm (Li & Hopke, 1991). Ces éléments ne sont pas liés à la perception de la qualité de l'air, mais présentent des risques accrus de cancer du poumon du fait de leur demi-vie très courte (164 µs pour ²¹⁸Po et de 20 à 30 minutes pour ²¹⁴Pb et ²¹⁴Bi). La désintégration du Thoron ²²⁰Rn conduit également à des isotopes du Polonium, du Bismuth et du Plomb, caractérisés par des temps de demi-vie très courts (de la microseconde à la dizaine d'heures).

2.1.5. Acariens et micro-organismes

Le nombre de bactéries viables dans les environnements de bureaux se situe aux alentours de 1000 ufc.m⁻³ (unités formant colonie), dont 85 à 90% sont des coques gram+ (*Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Streptococcus*,...) (Etkin, 1994). Cette valeur indicative peut varier fortement selon les locaux, le nombre de personnes, la température, l'humidité et la ventilation. De manière générale, les bactéries ne semblent pas induire directement des effets sensoriels.

Par contre, les émanations de composés volatils ou semi-volatils associés à leur métabolisme produisent souvent des réponses olfactives et irritatives, voire toxiques dans le cas d'endotoxines.

La concentration de champignons viables est en général de l'ordre de 40 à 580 ufc.m⁻³, que ce soit dans l'air intérieur ou l'air extérieur (Hyvärinen et coll., 1993). Mais elle peut atteindre des taux de 8 à 10 milles ufc.m⁻³. Les genres *Penicillium*, *Cladosporium* et *Aspergillus* sont les plus représentés. Les émissions de composés organiques volatils fongiques sont source d'effets sensoriels de type olfactifs ou irritatifs et susceptibles de toxicité s'il s'agit de mycotoxines. Comme les bactéries, les champignons ne paraissent pas provoquer directement des effets sensoriels.

L'influence d'autres micro-organismes (virus, algues, amibes libres,...) sur la perception de la qualité de l'air reste inconnue.

De la même manière, aucun effet sensoriel n'a été rapporté par rapport aux particules allergènes issues des acariens (diamètre supérieur à 10 µm), mais des réactions allergiques (rhinites, asthme,...) se produisent à partir d'un taux de 100 acariens par gramme de poussière. La concentration la plus fréquente dans des bâtiments commerciaux se situe entre 20 et 40 individus par gramme (Etkin, 1994).

2.1.6. *Aérosols liquides et solides*

La phase particulaire de l'air intérieur se caractérise par diverses sources organiques (micro-organismes, pollens, débris végétaux ou animaux,...), minérales (amiantes, fibres minérales artificielles, sels, particules métalliques,...), de combustion (fumées, cendres volantes, émissions automobiles,...), d'activité humaine (pigments de peintures, gouttelettes de nébuliseur,...) et radioactives (descendants du Radon). Le diamètre des particules s'échelonne de quelques nanomètres (virus, noyaux de condensation d'Aitken,...) jusqu'au millimètre (poussières, cendres volantes, fibres de verres,...) (Owen et coll., 1992). En terme de concentrations en nombre, des niveaux de 14 à 40 milles particules.cm⁻³ (dont 60% de très fines particules < 100 nm) ont été rapportés au niveau d'appartements (Li et coll., 1993). Ils sont comparables à ceux de l'air extérieur 10 à 43,5 milles particules.cm⁻³, mais avec un pourcentage de très fines particules plus important, de l'ordre de 80%.

Leur influence sur la perception de la qualité de l'air n'a pas fait l'objet d'études à l'heure actuelle. Celles-ci se focalisent surtout sur les aspects pathologiques liés à la fraction respirable (diamètre aérodynamique inférieur à 5 µm environ). Néanmoins, la phase organique particulaire présente de nombreux composés semi-volatils (hydrocarbures aromatiques polycycliques, phtalates, nitroarènes, composés polyfonctionnels,...) dont l'interaction avec le système olfactif et trigéminal reste peu connue.

2.1.7. *Composés Inorganiques Volatils*

CO ₂	<u>Sources</u> : activité métabolique et processus de combustion. <u>Concentrations dans l'air intérieur</u> : 600-700 ppm (jusqu'à 5000 ppm lors de confinements excessifs) (Johnson et coll., 1991). <u>Concentrations dans l'air extérieur</u> : 300-400 ppm (niveau de fond). <u>Implication dans la perception de la qualité de l'air</u> : aucune aux concentrations normalement rencontrées.
CO	<u>Sources</u> : processus de combustion. <u>Concentrations dans l'air intérieur</u> : 1-2 ppm (Bluyssen et coll., 1996), jusqu'à 10 ppm en zones fumeurs.

	<u>Concentrations dans l'air extérieur</u> : 1 ppm (jusqu'à 10-20 ppm en zones urbaines actives). <u>Implication dans la perception de la qualité de l'air</u> : aucune aux concentrations normalement rencontrées.
SO _x / H ₂ S	<u>Sources</u> : processus de combustion majoritairement extérieurs (SO_x), activité métabolique (H₂S). <u>Concentrations dans l'air intérieur</u> : 0-5 ppb pour SO₂ (Spengler & Sexton, 1983). Concentration d'H₂S inconnue. La forme H₂SO₄ est plus importante en phase particulaire. <u>Concentrations dans l'air extérieur</u> : largement supérieures aux concentrations dans l'air intérieur pour SO_x (5-30 ppb). <u>Implication dans la perception de la qualité de l'air</u> : possibilité d'effets sensoriels olfactifs et irritatifs.
NO _x / NH ₃	<u>Sources</u> : processus de combustion majoritairement extérieurs (NO_x), activité métabolique (NH₃). <u>Concentrations dans l'air intérieur</u> : 5-100 ppb pour NO_x (Levy, 1998). Formes gazeuses HONO < 5 ppb (produit de réaction en phase hétérogène de NO₂) et HNO₃ < 1 ppb (produit de réaction avec le radical hydroxyl), (Spicer et coll., 1993). Concentration de NH₃ autour de 10 ppb. <u>Concentrations dans l'air extérieur</u> : 10-50 ppb (NO_x). <u>Implication dans la perception de la qualité de l'air</u> : possibilité d'effets sensoriels olfactifs et irritatifs. Contribution à la formation de polluants secondaires.
O ₃	<u>Sources</u> : réactions photochimiques majoritairement extérieurs (photolyse de NO₂ aux longueurs d'onde inférieures à 430 nm), photocopieurs et imprimantes laser. <u>Concentrations dans l'air intérieur</u> : 1-140 ppb, modulé par le taux d'ozone dans l'air extérieur (Zhang & Liou, 1998). <u>Concentrations dans l'air extérieur</u> : 30-500 ppb. Taux d'ozone associé à une forte présence de composés organiques volatils et de NO_x (Finlayson-Pitts & Pitts Jr., 1993). <u>Implication dans la perception de la qualité de l'air</u> : possibilité d'effets sensoriels olfactifs et irritatifs. Réactivité chimique, contribution à la formation de polluants secondaires (peroxydes, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques).
Radicaux libres	<u>Sources</u> : réactions photochimiques majoritairement extérieurs (pour un rayonnement UV inférieur à 320 nm) produisant majoritairement des radicaux de type RO (principalement OH) et RO₂ (principalement HO₂). <u>Concentrations dans l'air intérieur</u> : estimation de 0.001-0.02 ppt (OH) selon la concentration d'ozone (Weschler & Shields, 1996). Pas de données concernant le radical HO₂. <u>Concentrations dans l'air extérieur</u> : 0.01-0.1 ppt (OH) et inférieur à 1 ppt pour HO₂, selon le taux de NO_x.

Implication dans la perception de la qualité de l'air : possibilité d'effets irritatifs (Wolkoff et coll., 1997). Forte réactivité chimique, contribution à la formation de polluants secondaires (peroxydes, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques).

Métaux

Sources : principalement associées à la phase particulaire et aux poussières.
Concentrations dans l'air intérieur : 0-150 ppt de mercure sous forme élémentaire (Beusterien et coll., 1991). Dans les poussières, valeurs d'exposition du Zinc < 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Fer et Titane < 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, autres métaux < 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Nörback et coll., 1995).

Concentrations dans l'air extérieur : associées à la phase particulaire.

Implication dans la perception de la qualité de l'air : pas connue.

2.1.8. Composés Organiques Volatils

La plupart sont odorants et / ou irritants, certains sont toxiques. Ils proviennent de l'air extérieur et des systèmes de ventilation, des occupants et de leurs activités, ainsi que des équipements et revêtements de sols et de murs. Tout dans le bâtiment émet des composés organiques volatils (COV). Les sources peuvent être continues ou intermittentes et régulières ou irrégulières ce qui rend toute prédiction de concentration difficile (Seifert & Ullrich, 1987). Les revêtements de sols et de murs (en fonction de leur âge) sont en général les sources majoritaires de COV, mais lors de grands rassemblements de personnes, les bioeffluents deviennent très importants. De même, pendant les épisodes d'inversion du gradient de température ou lors de grands embouteillages en ville, la pollution atmosphérique extérieure devient une source non négligeable de composés organiques volatils et autres polluants.

Les concentrations dans l'air intérieur sont en général plus importantes qu'en extérieur, en particulier pour les hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés, aromatiques et la plupart de leurs dérivés oxygénés, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques (Brown et coll., 1994 ; Moschandreas & Gordon, 1991). La concentration moyenne de chaque COV est supposée faible, inférieure à 50 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$, voire à 5 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$, mais la concentration totale en COV est souvent supérieure à 1 $\text{mg}.\text{m}^{-3}$, impliquant la présence d'un grand nombre de composés (Brown et coll., 1994). A titre d'exemple, le formaldéhyde est à un niveau de fond de 30 ppb dans l'air intérieur (Zhang et coll., 1994).

Une autre source de COV dans l'air intérieur est également à envisager : les réactions de photooxydation directes ou indirectes (par l'intermédiaire d'agents oxydants inorganiques, radicaux libres OH, O₃ et NO₂ en particulier). Celles-ci contribuent à la formation d'aldéhydes et d'acides carboxyliques (notamment le formaldéhyde HCHO) et de peroxydes et de nombreux radicaux libres (Wolkoff et coll., 1997 ; Monod et coll., 1997 ; Atkinson, 1990). L'intensité de ce phénomène est fonction du spectre d'émissions des sources lumineuses et des concentrations des espèces oxydantes discutées au point précédent. Seuls 5 à 10% de l'irradiance spectrale se situent dans le domaine du proche ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 400 nm) pour les lampes usuelles. Dans la couche limite de la troposphère, le rayonnement solaire présente un domaine de longueur d'onde supérieur à 300 nm (Cox, 1991). A ces longueurs d'ondes, la photolyse de nombreux composés reste possible. Le dioxyde d'azote, par exemple, se dissocie aux longueurs d'ondes inférieures à 420 nm et conduit à la formation d'ozone (Carlier & Mouvier, 1988). Il n'est alors pas exclu que les processus de photooxydation troposphériques soient également présents dans l'air intérieur.

Le bâtiment serait analogue à une grande chambre environnementale présentant de multiples sources et puits internes avec de nombreux échanges avec l'extérieur. Peu d'études axées sur l'air intérieur abordent le problème de la réactivité chimique, elles restent focalisées sur la caractérisation des émissions de COV. Il serait utile de comparer les constantes de vitesses de réactions en phase homogène et hétérogène avec les facteurs d'émissions de la plupart des composés volatils de manière à appréhender leur temps de séjour. Cela nécessiterait une recherche exhaustive de données cinétiques de réactions et d'émissions et une modélisation poussée de l'ensemble des phénomènes en jeu. Le rapport surface/volume étant assez élevé dans les bâtiments (supérieur à $1 \text{ m}^2/\text{m}^3$), l'implication des processus d'adsorption-désorption et des réactions en phase hétérogène (en particulier à la surface des matériaux) est plus importante que dans l'environnement extérieur.

La non-inertie chimique du bâtiment présente des conséquences immédiates sur la perception de la qualité de l'air, en favorisant l'apparition d'aldéhydes et d'acides carboxyliques, composés particulièrement odorants et irritants. Les données sensorielles actuelles des composés organiques volatils regroupent des concentrations limites de détection olfactive, des niveaux limites d'irritation (par rapport à l'homme ou relatif à des expériences sur des rongeurs, concentration entraînant une chute de 50% de la fréquence respiratoire RD_{50}) et quelques exposants de la relation concentration-intensité pour des composés organiques volatils pris individuellement (Ruth, 1986; Devos et coll., 1990; Bos et coll., 1992; Cometto-Muñiz & Cain, 1994; Cometto-Muñiz et coll., 1998). L'atmosphère intérieure comprenant plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de composés volatils, la prédiction de la perception de la qualité de l'air à partir des données individuelles paraît compromise. C'est pourquoi une approche globale de la qualité de l'air est nécessaire.

2.2. Syndrome du Bâtiment Malsain

Toutes les pollutions de l'air intérieur contribuent à développer de manière concurrentielle ou synergique des symptômes divers (irritation des muqueuses, sensation de sécheresse, érythème de la peau, léthargie, maux de têtes, odeurs persistantes,...), rassemblés sous le terme générique de Syndrome des Bâtiments Malsains (SBS pour Sick Building Syndrome). Il ne doit pas être confondu avec les maladies liées aux bâtiments (BRI pour Building Related Illnesses), dont les causes quelquefois multiples sont connues et un diagnostic clinique établi (Berglund et coll., 1992; Sundell, 1994).

Quelques travaux ont établi une corrélation significative entre un mélange choisi de 22 composés organiques volatils couramment rencontrés dans l'air intérieur et la fréquence d'apparition des symptômes (Mølhave et coll., 1991; Kjærgaard et coll., 1991). Le choix des composés est discutable étant donné qu'il ne prend pas en compte les espèces réactives difficilement mesurables. D'autres études épidémiologiques ont abouti à des résultats contradictoires et ne permettent pas de conclure à une corrélation entre la concentration en TVOC (composés organiques volatiles totaux) et l'apparition de symptômes (Sundell, 1994). Par contre, la différence de concentration en TVOC, entre l'intérieur de 29 bureaux et l'extérieur, a été associée à une augmentation de l'apparition des symptômes et de formaldéhyde (Sundell et coll., 1993), confirmant les résultats d'une étude effectuée entre deux écoles (Noma et coll., 1988). Les auteurs attribuent cette différence à la présence d'espèces réactives tels qu'aldéhydes et radicaux libres, transparentes aux méthodes analytiques classiques. Le manque de ventilation et la sensation de sécheresse (non attribuée à l'humidité ambiante) sont significativement corrélées avec la fréquence d'apparition des symptômes (Sundell, 1994; Sundell & Lindvall, 1993).

Au niveau physiologique, trois hypothèses ont été avancées pour expliquer l'apparition des symptômes : une adaptation extrême des sens conduisant à une confusion dans l'interprétation

des signaux, une augmentation de la sensibilité de la population exposée ou encore la résultante des interactions multimodales entre stimuli subliminaux (Berglund et coll., 1984). L'origine psychogénique du SBS est écartée, mais des effets psychologiques diffus et non-spécifiques sont rapportés parmi les symptômes, non seulement dus à l'environnement physique mais également à la pression sociale (Jaakkola, 1998; Lahtinen et coll., 1998). L'âge, le fait de fumer et surtout le genre, sont également des facteurs déterminants dans l'apparition des symptômes (Mølhave et coll., 1991). La part de chaque cause physique ou sociologique reste encore inconnue et de nombreuses études tentent de déterminer la prédominance de l'une par rapport à l'autre. La tendance actuelle donne l'avantage aux facteurs psychosociologiques, sans pour autant négliger les facteurs physiques (Lahtinen et coll., 1998; Ohman & Eberly, 1998).

Les symptômes rapportés dépendent de la nature des causes. Ainsi, des bâtiments présentant des problèmes de ventilation se caractérisent par des sensations de sécheresse et d'atmosphère étouffante et sont associés à des problèmes de fatigue générale, de maux de tête (Figure 12). Les bâtiments à problèmes d'émissions de matériaux sont liés à des odeurs désagréables et des symptômes d'irritation des muqueuses (Andersson, 1998).

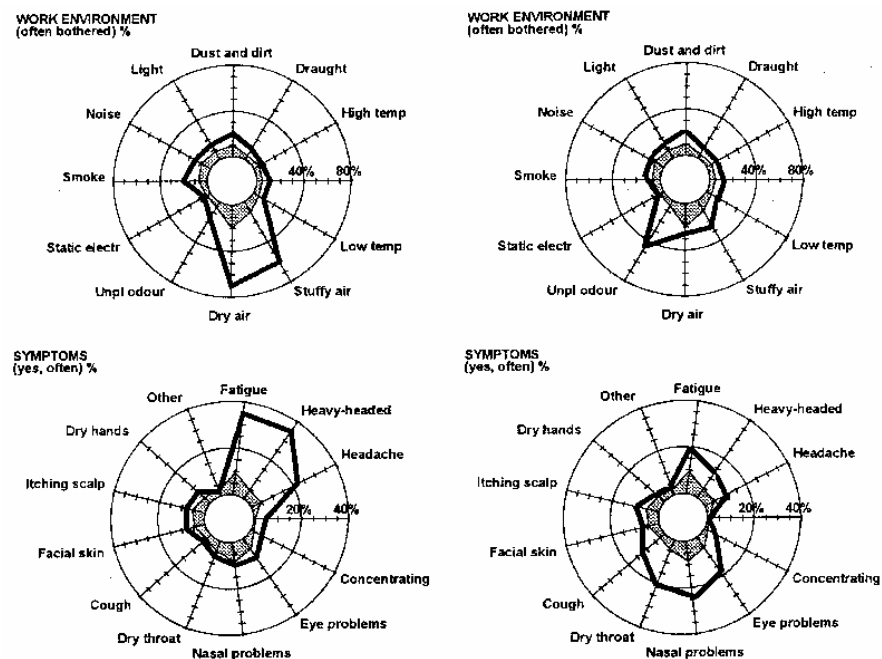


Figure 12 : Fréquence des plaintes liées aux facteurs environnementaux (en haut) et pourcentage de symptômes rapportés (en bas), dans un bâtiment présentant des problèmes de ventilation (à gauche) et un bâtiment caractérisé par des problèmes d'émissions de matériaux (à droite). Les valeurs de références liées à des bâtiments sans problèmes d'air intérieur sont en grisé. (Andersson, 1998).

2.3. Signification des effets sensoriels

Tout excès représente une pollution potentielle. Un effet sensoriel intense peut-il être considéré comme une pollution ?

Dans les bâtiments à problèmes, nombre de stimuli entraînent des effets sensoriels et nombre de symptômes sont rapportés, quelquefois attribués à la forte stimulation de nos sens. Ainsi, les nuisances olfactives ont été considérées comme les causes de différents symptômes, exacerbation, aversion vis-à-vis d'une odeur ou encore maladie due au stress (Cone & Shusterman, 1991; Shusterman, 1992). En fait, l'olfaction présente le temps de réaction le plus court pour une stimulation chimique (Laing & MacLeod, 1992), ainsi que les limites de détection les plus basses. Cela est illustré dans le cas du sulfure d'hydrogène sur la Figure 13.

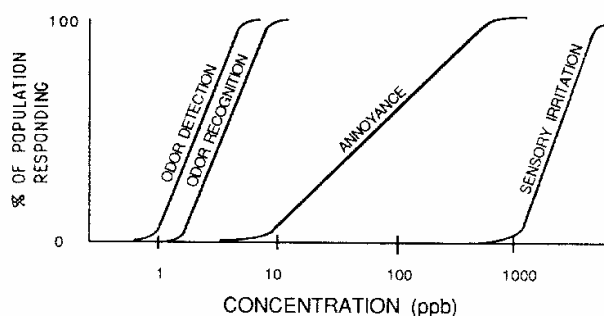


Figure 13 : Niveaux de détection et de reconnaissance olfactive, de gêne et d'irritation du sulfure d'hydrogène (Shusterman, 1992). Application possible à tous les composés de manière générale.

La modalité olfactive représente le seul système de détection et de prévention du danger (Cain & Cometto-Muñiz, 1995; Ziem & Davidoff, 1992; Berglund et coll., 1992). L'apparition de symptômes ne fait qu'accroître les signaux d'alerte. Les sens forment l'interface qui sépare l'homme de l'environnement et l'avertit de tout changement qui pourrait lui nuire ou l'avantager. Il est alors libre d'en tenir compte ou non, auquel cas les signes se multiplieront jusqu'à l'apparition d'effets sur la santé. Certains polluants ne sont pas détectés, tel le monoxyde de carbone. Le système sensoriel n'est pas infaillible, mais il n'est pas non plus figé. Après de nombreuses générations, il développerait les récepteurs nécessaires à les détecter.

Au niveau du bâtiment, les sens chimiques, en particulier l'olfaction, renseignent sur la qualité de l'air intérieur et permettront d'établir un critère de décision, conditionné par d'autres paramètres, en particulier les autres modalités sensorielles et les facteurs psychosociologiques. Des odeurs jugées agréables favorisent la diminution de la fréquence d'apparition des symptômes (Knasko, 1992). Le masquage des nuisances olfactives par des odeurs associées au bien-être risque ainsi de diminuer les signes d'alertes et de biaiser la perception de la qualité de l'air. Le premier réflexe des individus est de combattre ces nuisances par d'autres odeurs jugées agréables, de manière à revenir à un niveau de confort acceptable. Ils ne se préoccupent pas des informations reçues du système olfactif par rapport aux risques sanitaires potentiels présents dans l'environnement immédiat. Le confort passe avant la santé.

Le caractère hédonique de l'odeur étant conditionnée par l'expérience passée des individus (Knasko, 1992), celle-ci intervient directement dans le jugement de la qualité de l'air. Ainsi, un individu n'ayant jamais expérimenté de bâtiments à problèmes présentera un critère de décision plus strict que celui qui aura vécu dans ces conditions.

Autrement dit, la caractérisation de la qualité de l'air intérieur peut être déterminée par le dénombrement et l'interprétation des effets sensoriels, en particulier l'odeur, laquelle dépend du vécu de chacun. L'expérience pourrait apparaître également au niveau physiologique en considérant l'hypothèse que tous les épisodes d'expositions aux odeurs sont susceptibles d'induire une série de dégénérescences sélectives au niveau des cellules mitrales (Laing, 1984), ou encore par l'induction de la sensibilité des récepteurs olfactifs selon les stimulations vécues lors de la phase de différenciation des cellules (Wang et coll., 1993). Tout comme l'odeur, la perception de la qualité de l'air est propre à un individu.

2.4. Caractérisation des effets sensoriels

Cette démarche est la seule à fournir des renseignements sur l'odeur (modalité étudiée ici) dans l'air intérieur, l'autre s'attachant à prédire les effets sensoriels à partir des données physico-chimiques recueillies. Les interactions au sein des mélanges complexes restent encore mal cernées et ne peuvent permettre la modélisation de l'effet global à partir de données sur les composés individuels. Plus le mélange est complexe, plus les interactions synergiques entre les stimuli s'accumulent, si bien que nombres de stimuli subliminaux peuvent induire des effets perceptibles (Cometto-Muñiz et coll., 1997). D'autres auteurs ont avancé l'hypothèse que l'intensité d'odeur globale peut être prédite à partir du nombre de composés le plus fréquemment perçus comme très odorant (Berglund et coll., 1982).

Différentes études ont caractérisé les effets olfactifs soit dans l'air intérieur soit directement à l'émission, au niveau des revêtements de sols et de murs. La première approche s'attache à déterminer la qualité de l'air perçue à un niveau global, tandis que la seconde cherche à différencier les matériaux entre eux, dans le but de réduire l'émission de composés odorants et prévoir leur impact sur la qualité de l'air intérieur.

2.4.1. Caractérisation dans l'air intérieur

Les effets sensoriels sont le plus souvent caractérisés en terme d'acceptabilité par un groupe de personnes entraînées ou non. L'entraînement conditionne les sujets à répondre selon le désir de l'expérimentateur et ne permet donc pas d'obtenir des mesures fiables et représentatives. La perception de la qualité de l'air étant propre à un individu, l'emploi d'un nombre restreint de personnes ne peut représenter l'hétérogénéité de la population. Les enquêtes d'acceptabilité de la qualité de l'air intérieur devraient toutes être réalisées à travers des questionnaires sur une population hétéroclite comprenant au moins plusieurs centaines de personnes non entraînées. Seule une réponse binaire est attendue, la question ne doit donc pas utiliser une échelle avec des degrés d'acceptabilité variables. Le sujet serait alors soumis à une confusion entre l'intensité de la sensation et sa réponse hédonique. Plusieurs types de questionnaires standardisés sont disponibles selon le type d'environnement à caractériser (pour les lieux de travail, Andersson, 1998; pour les immeubles de bureaux, Kirchner et coll., 1997a).

De nombreuses études ont déterminé l'intensité d'odeur de l'air intérieur dans différents types d'établissements. Pratiquement toutes les méthodes existantes ont été employées à l'intérieur des bâtiments : l'utilisation d'une échelle de catégories de 0 (pas d'odeur) à 5 (odeur extrêmement forte) (Yaglou et coll., 1936), d'une échelle linéaire de 0 à 20 (Valicenti & Wenger, 1997), équivalence entre deux substances odorantes (Svensson & Lindvall, 1974), appariement multimodal entre l'intensité d'odeur et l'écartement des doigts (Berglund et coll., 1978b), ou encore estimation directe de la grandeur sans coefficient (Berglund & Lindvall, 1979).

Les autres modalités sensorielles peuvent biaiser la mesure, comme par exemple les réponses visuelles chez 200 sujets qui ont induit une surestimation de l'intensité d'odeur perçue de la fumée de tabac (Moschandreas & Relwani, 1992).

Certaines études sont initiées en terme d'acceptabilité de l'air, mais la méthodologie employée est propre à une mesure d'intensité. C'est le cas par exemple de l'étude de suivi d'un bâtiment neuf par un panel de 54 sujets naïfs jugeant la qualité de l'air sur une échelle de 0 à 20 (Valicenti & Wenger, 1997). La méthode mêle hédonisme et intensité, mais s'apparente plus à une mesure d'intensité olfactive biaisée par le jugement hédonique des sujets. La qualité de l'air perçue dépend uniquement de ce critère d'acceptabilité, lequel n'est pas uniquement fonction de l'intensité d'odeur. Le vécu de chaque sujet intervient et modifie son critère de réponse. La qualité de l'air ne s'évalue pas, elle est acceptée ou non à partir des évaluations sensorielles qui en auront été faites.

L'apparition de nouvelles unités de quantification des sources de pollution, l'olf et le decipol, repose sur le même principe, sujet par conséquent aux critiques précédentes. Un olf représente la vitesse d'émission de bioeffluents par une personne standard, unité permettant d'exprimer l'intensité d'une source de pollution par le nombre équivalent de personnes standards (olfs) requis pour atteindre un même taux d'insatisfaction (Fanger, 1988). Le sujet standard est un travailleur sédentaire en situation de confort thermique et se lavant 0,7 fois par jour. Pour introduire la dilution apportée par la ventilation, une nouvelle unité plus pratique est apparue, le decipol, correspondant à la pollution d'une personne standard (un olf) ventilée par de l'air non pollué à 10 litres/seconde (Fanger, 1988). Une relation logarithmique entre l'échelle decipol et le pourcentage d'insatisfaits a été établi par plus de mille sujets (Fanger et coll., 1988). A partir de là, 265 sujets ont déterminé l'acceptabilité d'une série de concentrations d'acétone, qui a permis d'en déduire une relation linéaire entre l'échelle decipol et la concentration en phase gazeuse d'acétone (Bluyssen, 1990). L'inconfort chimique a même été relié à l'inconfort thermique et auditif. Ainsi, une variation thermique d'un degré Celsius équivaut sur le plan du confort humain à une variation de 2,4 decipol ou une différence de niveau de bruit de 3,9 dB (Clausen et coll., 1993). Cette méthode a été appliquée dans plusieurs programmes de recherche au niveau européen (Bluyssen et coll., 1996; Clausen & de Oliveira Fernandes, 1997). Le niveau moyen de qualité d'air intérieur perçu dans les bureaux, a été estimé à 5,7 decipol (écart-type de 2,2 decipol), équivalent à une concentration d'acétone de 22 ppm. L'air extérieur se caractérisait par un niveau moyen de 1,9 decipol (écart-type de 1,2 decipol), équivalent à 4,8 ppm d'acétone.

Cette méthodologie s'apparente à une estimation de l'intensité d'odeur avec plusieurs références, mais se rapproche également de la méthode des équivalences olfactives par l'usage d'une série (non régulière) de concentrations d'acétone servant de gamme d'acceptabilité de référence. La comparaison d'acceptabilité de deux odeurs qualitativement différentes par cette méthode est sujette à caution, en considérant que le caractère hédonique varie avec la nature de l'odeur. En méthode d'évaluation de l'intensité d'odeur, l'échelle de concentrations non linéaire, correspondant à 2, 5, 10 et 20 decipol, soit respectivement 5, 19, 41 et 87 ppm d'acétone, ne peut être utilisée qu'en tant que catégories et ne permet pas la détermination des votes entre échelons et au-delà.

La caractérisation des effets irritants de l'air intérieur sur les voies respiratoires a très peu été étudiée dans sa globalité. L'irritation nasale est plutôt déterminée a posteriori à partir des concentrations des différents polluants par comparaison avec des valeurs limites, évaluées par des sujets humains (Cain & Murphy, 1980) ou caractérisées par une chute de la fréquence respiratoire de 50% chez des souris (RD₅₀, multiplié par 0,03, ce qui correspond à la limite d'exposition du travail, Bos et coll., 1992). C'est essentiellement sous forme de questionnaires en relation avec le syndrome des bâtiments malsains que les effets irritants sont rapportés.

2.4.2. Caractérisation des sources de pollution

Les méthodologies appliquées à la détermination de la qualité de l'air en terme d'intensité d'odeur perçue et d'acceptabilité ont également été employées pour la caractérisation sensorielle des sources de pollution dans les bâtiments, et particulièrement les revêtements de sols et de murs.

La méthode des decipol a été utilisée pour estimer l'intensité d'odeur de huit revêtements à différents niveaux de ventilation spécifique par 10 à 14 étudiants entraînés (Knudsen et coll., 1997). Les pentes des relations entre le pourcentage d'insatisfaits et le logarithme de la ventilation spécifique (rapport aire / débit) varient d'un matériau à un autre.

La méthode des équivalences olfactives par rapport à une échelle de 8 concentrations de n-butanol a été employée sur différents types de matériaux, moquettes, revêtements de sols plastiques et papiers peints disposés dans une chambre environnementale ventilée en acier inoxydable de 1 m³ (Karpe, 1995). Un panel de 22 personnes sur 37, issues du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, a été sélectionné et entraîné. Chaque sujet a individuellement comparé l'odeur du matériau issu de la chambre environnementale par l'intermédiaire d'un cône en verre (après stabilisation des émissions) avec la gamme de référence. Les papiers peints à envers en coton présentaient l'intensité d'odeur la plus forte.

L'intensité d'odeur et l'acceptabilité de différents matériaux (peintures, moquettes, revêtement PVC, linoléum,...) ont été évalués respectivement sur une échelle linéaire de 0 à 5 et de -1 à +1 pour différentes températures et niveaux d'humidité relative (Fang et coll., 1998). Les matériaux étaient disposés dans une chambre environnementale ventilée en verre de 55 litres (CLIMPAQ, Gunnarsen et coll., 1994). Quarante étudiants non entraînés ont participé à l'étude. L'intensité de l'odeur et l'acceptabilité des différents matériaux sont maximales pour une température et une humidité relative élevées (28°C et 70%). Une relation linéaire entre l'acceptabilité et l'enthalpie de l'air (caractérisant l'énergie contenue dans l'air humide) a été établie pour chaque matériau avec des pentes négatives de 0,01-0,03 unités / (kJ/kg).

Une échelle linéaire de 0 à 5 a également servi pour le suivi de l'intensité d'odeur de 5 matériaux (revêtement PVC, parquet verni, moquette Nylon, peinture et enduit acrylique) à différents taux de ventilation spécifique (rapport débit sur aire) et de vitesse de flux d'air (Knudsen et coll., accepté). Entre 6 et 12 étudiants non entraînés ont évalué les revêtements à température et humidité constante (23°C, 50%). L'intensité d'odeur décroît faiblement au cours du temps jusqu'à atteindre un palier au bout d'une à deux semaines. Le taux de ventilation spécifique et la vitesse horizontale de flux d'air n'ont pas affecté significativement l'évaluation de l'intensité d'odeur. Par ailleurs, les auteurs ont calculé un indice d'odeur pour les principaux composés odorants émis par les différents revêtements, déterminé par le rapport de la concentration sur le seuil de détection d'odeur standard. Ils montrent ainsi une nette décroissance au cours du temps de l'indice d'odeur des composés organiques volatils d'origine primaire (émis directement par le matériau), mais une stabilisation du décanal d'origine secondaire (émission due à des processus de dégradation oxydative) pour la moquette Nylon et la peinture. Les émissions primaires affectent la qualité de l'air perçue à court terme, tandis que les émissions secondaires provoquent des effets à plus long terme.

Le but de la caractérisation sensorielle des revêtements de sols et de murs est de concevoir à terme une méthode qui s'intégrerait aux projets de label actuels et permettrait la sélection et une éventuelle classification pour un même type de matériau.

Cette information pourrait alors être utilisée par les architectes dans leur conception pour diminuer les sources de pollution de l'air intérieur.

Le label danois de qualité de l'air (Danish Indoor Climate Labeling System) considère la décroissance de l'émission des composés au cours du temps. Le paramètre pris en compte est le temps minimum requis pour que les concentrations en phase gazeuse des composés cibles C_{mi} d'un matériau placé dans une chambre environnementale standard soit inférieure à des valeurs de références basées sur les seuils de détection standardisés d'odeur OT_i (à savoir $C_{mi} \leq 50\% OT_i$, Wolkoff & Nielsen, 1996). Les composés cibles sont sélectionnés pour chaque revêtement selon leur abondance, leur persistance et les seuils de détection d'odeur standardisés les plus bas. La chambre environnementale standard est définie pour des conditions particulières suivantes qui cherchent à se rapprocher de celles d'un environnement intérieur réel (Nielsen et coll., 1994) :

<i>Volume :</i>	<i>17,4 m³</i>	<i>Taux de renouvellement d'air :</i>	<i>0,5 h⁻¹</i>
<i>Surface au sol :</i>	<i>7 m²</i>	<i>Vitesse horizontale de flux d'air :</i>	<i>1-10 cm/s</i>
<i>Surface de murs :</i>	<i>24 m²</i>	<i>Température :</i>	<i>23 ± 1,5°C</i>
<i>Surface d'enduits :</i>	<i>0,2 m²</i>	<i>Humidité Relative :</i>	<i>50 ± 2%</i>

Nombre d'hypothèses sont associées à ce système. Tout d'abord, la supposition que la chambre environnementale standard représente un environnement intérieur réel reste à vérifier. Les déterminations du temps minimum nécessitent une sélection de la modélisation de l'émission des composés organiques volatils, modèle à diffusion limitante, modèle à un ou deux puits ou modèle à transfert de masse (Dunn & Tichenor, 1988; Colombo & De Bortoli, 1992; Dunn & Chen, 1993; Sparks et coll., 1996). Ces modèles empiriques sont basés sur des théories assimilant différentes hypothèses difficilement vérifiables. Au niveau des critères de confort, l'utilisation des valeurs seuils standardisées ne permet pas de rendre compte des différences interindividuelles existantes. De même, l'intensité d'odeur globale est supposée être gouvernée par le composé présentant l'intensité perçue la plus élevée.

Une méthodologie d'évaluation des revêtements de sols en chambres environnementales a été développée au niveau européen dans le but d'établir un label (Bluyssen et coll., 1997). Bien que se focalisant sur une évaluation chimique, elle propose une approche simplifiée des caractérisations sensorielles des matériaux. Le label nécessite un test d'irritation, le troisième jour après introduction du revêtement dans la chambre. Sur un panel de 10 à 15 personnes, un maximum de 10% doit percevoir une irritation sensorielle. Au niveau olfactif, une évaluation de l'odeur est effectuée au 28^{ème} jour de test, mais toute liberté est laissée au laboratoire pour choisir la méthode qui lui convient. Les mêmes conditions environnementales sont appliquées aussi bien au niveau de l'évaluation chimique que sensorielle.

Un autre groupe de travail européen étudie actuellement l'approfondissement des recommandations d'analyse sensorielle des revêtements de sols et apporte des corrections aux tests prescrits précédemment. Aucun membre du panel ne doit percevoir une irritation sensorielle. Sur le plan olfactif, une mesure de détection et/ou d'intensité ainsi qu'une caractérisation de l'acceptabilité de l'échantillon sont recommandées en utilisant des méthodes classiques : pour la détection, méthode des limites, du Stimulus Constant et d'index de détection du signal ; pour la détermination de l'intensité, appariement mono ou multimodal, estimation de l'intensité avec références, ou utilisant l'échelle maître, et une réponse oui ou non pour l'acceptabilité du produit.

Par ailleurs, les informations apportées par la caractérisation sensorielle des produits de construction permettraient avec l'aide des industriels la conception de nouveaux revêtements moins polluants.

Toutes les méthodes de caractérisation présentées nécessitent une gestion lourde d'un grand nombre de personnes et n'apportent qu'un aperçu ponctuel des effets sensoriels liés à la qualité de l'air intérieur. L'automatisation de telles techniques permettrait un suivi régulier et

des mesures sur le terrain plus fréquentes. Bien que les techniques classiques d'évaluation sensorielle restent les références irrévocables en matière décisionnelle, de nouvelles méthodes sont apparues, basées sur les systèmes multicauteurs de gaz, quelquefois nommées à tort "Nez électronique".

CHAPITRE III : INTRODUCTION AUX SYSTEMES MULTICAPTEURS DE GAZ

1. Généralités

1.1. Définition

Le premier système biomimétique intelligent basé sur le sens olfactif n'est apparu qu'en 1982 à la suite des travaux de Persaud & Dodd. Deux caractéristiques du système olfactif humain ont été sélectionnées pour l'élaborer : la non-spécificité des neurorécepteurs permettant d'utiliser des capteurs semi-conducteurs présentant la même particularité, et le traitement convergent et parallèle des signaux de sortie autorisant les opérations sur les rapports de signaux des capteurs inorganiques. L'analyse de ces rapports a permis d'extraire l'information qualitative encodée dans la réponse des trois capteurs utilisés et d'obtenir une bonne discrimination de différents composés odorants.

La définition d'un tel système a été étendue à tout instrument comportant un ensemble de capteurs de gaz électroniques à spécificité partielle, associé à un système approprié de reconnaissance de formes capable d'identifier des odeurs simples ou complexes (Gardner & Bartlett, 1994). Le procédé se borne donc à mimer une partie de l'olfaction, allant de la transduction du signal jusqu'à la reconnaissance de forme de l'image olfactive, construite à partir des paramètres caractéristiques extraits des données prétraitées. Le système ne prend pas en compte les opérations cognitives effectuées par ailleurs.

1.2. Architecture

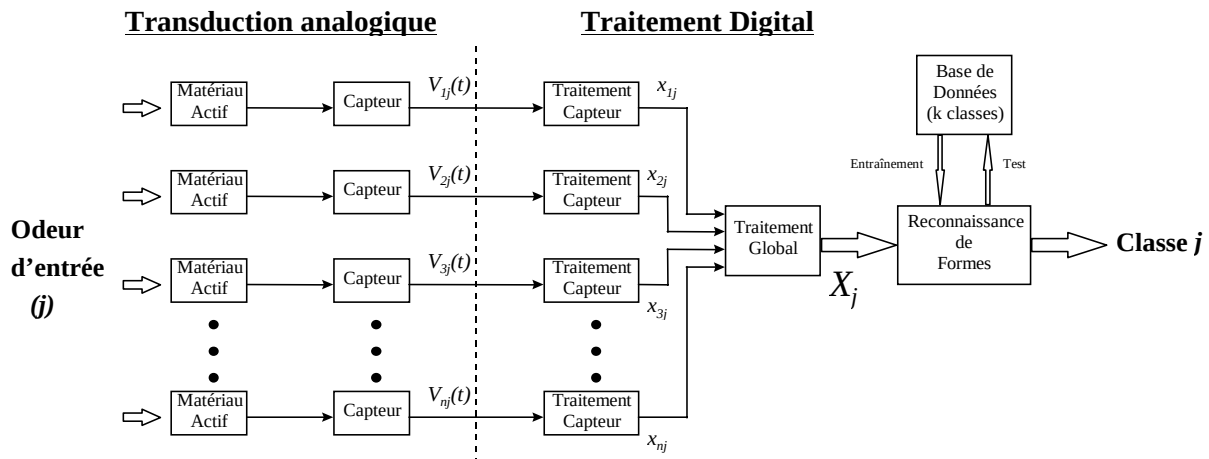


Figure 14 : Architecture générale d'un système olfactif artificiel (d'après Gardner & Bartlett, 1994)

L'architecture d'un système multicapteurs se base sur celle du système olfactif humain (Figure 14) (Gardner & Bartlett, 1994; Persaud, 1992; Gardner et coll., 1990), à savoir une couche de n capteurs i recouverts de matériaux actifs (polymères conducteurs) émettant, suite à un stimulus j (odeur d'entrée), un signal électrique dépendant du temps $V_{ij}(t)$ vers une couche de processeurs traitant chaque signal indépendamment. Le signal traité x_{ij} est ensuite conduit au processeur global qui intègre toutes les informations dans un vecteur multidimensionnel $X_j = \{x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{nj}\}$.

Ce vecteur multidimensionnel est la signature de l'odeur entrée dans le système, c'est ce paramètre qui est ensuite comparé à une base de données regroupant des vecteurs similaires par l'intermédiaire d'une technique de reconnaissance de formes, soit statistique soit de type réseau de neurones artificiels.

L'architecture reprend le trajet de l'information olfactive, l'arrivée au niveau des capteurs, la transduction, les étapes de traitements et la reconnaissance de forme. Une phase finale de représentation de l'odeur par le système est quelquefois rajoutée (Pearce, 1997b). La plupart des systèmes, à la suite de la reconnaissance de formes, expriment le stimulus par une des classes précédemment définies, ce qui ne fournit qu'une mince caractérisation de celui-ci. La meilleure représentation d'une odeur repose sur des systèmes multidescripteurs, couramment utilisés dans l'industrie agro-alimentaire (Pearce, 1997b).

1.3. Contraintes

La difficulté de mimer artificiellement le sens olfactif humain comporte de nombreuses contraintes liées à l'impossible modélisation des odeurs complexes à partir de composés individuels, le manque d'un espace odorant, l'absence de corrélation entre la structure chimique et la perception sensorielle, la prise en compte des différences interindividuelles d'ordre génétique et surtout l'expérience vécue de chaque individu (Göpel et coll., 1998).

Le but d'un système biomimétique artificiel est d'approcher les performances, quasi-parfaites en terme de sensibilité et de spectre de réponse, d'un instrument que des millions d'années d'évolution ont développé : le système olfactif mammalien (Pearce, 1997a).

2. Capteurs

Plusieurs spécifications ont été déterminées pour l'intégration des capteurs dans un système olfacto-mimétique (Persaud, 1992; Bartlett & Gardner, 1992; Pearce, 1997a et 1997b). Une réponse préférentielle à des familles de composés, sans nécessité d'une spécificité élevée, est requise. Les spectres de réponses d'un ensemble de tels senseurs doivent se recouper, permettant la définition d'un motif caractéristique du stimulus de manière à permettre une discrimination fine entre stimuli, indépendamment de leur intensité. Leur sensibilité doit être suffisante pour détecter les espèces odorantes, y compris stéréochimiquement différentes. La réponse à différents stimuli devrait être monotone voire linéaire, rapide et réversible à température ambiante. La reproductibilité des capteurs en terme de fabrication et de caractéristiques de réponses est nécessaire. Enfin, les signaux issus des capteurs devraient permettre des traitements simples et faciles.

Une redondance des capteurs est nécessaire pour permettre, en analogie avec le système olfactif, d'augmenter la discrimination du système indépendamment de l'intensité du stimulus, d'autoriser la perte d'éléments individuels sans que les performances globales soient profondément affectées, et surtout d'être prêt à répondre à n'importe quel stimulus (Pearce, 1997b). La convergence des signaux vers un processeur global offre une méthode de compensation à la dérive temporelle des capteurs et assure ainsi une stabilité de la réponse globale.

Au niveau pratique, la miniaturisation d'une barrette de capteurs à consommation électrique faible, de manufacture simple, permettrait la conception de systèmes portables travaillant en continu pour des applications sur le terrain (Pearce, 1997b). De même, un niveau de bruit bas assurerait une bonne intégrité et reproductibilité des données.

Les contraintes associées aux différents types de capteurs, stabilité temporelle, variations liées à la température ou la teneur en eau, la susceptibilité à la contamination et la réversibilité de la réponse, sont autant de facteurs qui dirigent leur emploi vers des applications précises (Persaud, 1992). La comparaison de quelques paramètres spécifiques entre les technologies de capteurs semi-conducteurs et les récepteurs olfactifs est représentée dans le Tableau IV.

Tableau IV : Comparaison des propriétés de différents types de capteurs avec les neurorécepteurs olfactifs (adapté de Pearce, 1997b).

Propriété	Film Epais (SnO ₂)	Film Mince (SnO ₂)	Polymère Conducteur	Récepteur Olfactif
Fabrication	Manuelle	Pulvérisation	Croissance Electrochimique	Expression génétique sélective
Taille	3 x 1 mm	< 1 mm ²	< 1 mm ²	Sub-micronique
Mesurande	Résistance	Résistance	Résistance	Fréquence de pics
Réseau Intégré	Non	Oui	Oui	Oui
Choix de Matériau	Limité	Limité	Large	Large
Température de travail	250-600°C	250-600°C	10-100°C	37°C
Consommation	≈ 800 mW	≈ 80 mW	< 10 mW	≈ nW
Domaine de réponse	Vapeurs Combustibles	Vapeurs Combustibles	Large	Composés volatiles
Temps de réponse	≈ 20 s	≈ 20 s	≈ 60 s	≈ 100 ms
Sensibilité	10-1000 ppm	1-100 ppm	> 20 ppm	< ppb
Sensibilité stérique	Aucune	Aucune	Possible	Forte
Stabilité	Faible	Faible	Modérée	Régénération continue
Interférences	SO ₂ , Cl ₂ , Eau	SO ₂ , Cl ₂ , Eau	Vapeurs acides, eau	Infection, vapeurs réactives

2.1. Oxydes Métalliques

2.1.1. Capteurs à film épais

Il s'agit de détecteurs contenant une couche de semi-conducteur homogène entre deux électrodes mesurant la conductance et comportant un filament électrique chauffant (Göpel & Schierbaum, 1991). Une tension de chauffage est nécessaire afin d'accélérer les réactions se produisant à la surface et éventuellement de désorber les composés résiduels. Les semi-conducteurs les plus couramment utilisés dans ces dispositifs sont des oxydes de métaux lourds de type n à partir d'étain ou de métaux de transition.

Tous ces oxydes sont non stœchiométriques et contiennent un léger excès métallique. Aussi, dans le cas de l'oxyde d'étain SnO₂, la neutralité de charge est maintenue par la présence de quelques ions d'étain II substitués à des ions d'étain IV qui agissent comme des donneurs d'électrons (Pijolat, 1986). Le matériau est dit de type n.

Différents films d'oxydes semi-conducteurs ont été développés, dont un grand nombre a été appliqué à la détection d'espèces gazeuses, que ce soient des semi-conducteurs de type n tels que TiO₂, ZnO, SnO₂, ou des semi-conducteurs de type p tels que Ag₂O, CoO, MnO₂, NiO (Göpel et coll., 1992). Cependant le film le plus fréquemment employé est le SnO₂, constitué d'une couche d'oxyde semi-conducteur dopée par des éléments métalliques (Pt, Pd, Al, In...).

Ces matériaux dopants peuvent être incorporés à l'oxyde métallique de deux manières, ils sont soit insérés en couches intermédiaires entre 2 couches de SnO_2 , soit déposés en couche superficielle. Ce dopage permet de catalyser les réactions chimiques en surface du capteur, ou de créer des espèces qui se propagent ou altèrent le comportement de l'interface métal/semi-conducteur (Pijolat, 1986).

Tableau V : propriétés de quelques capteurs de gaz SnO_2 de type Figaro (Bartlett & Gardner, 1992)

Type	Spécifications
TGS 109	alarme gaz de ville (butane, propane), CH_4 , C_4H_{10} , gaz combustibles
TGS 711	monoxyde de carbone
TGS 800	CO , H_2 , fumée de cigarette, vapeur d'alcool
TGS 815	usage général, CH_4 , gaz combustibles
TGS 821	H_2
TGS 822	alcools
TGS 824	NH_3
TGS 825	H_2S
TGS 831	Fréons, CHCl_2F , CHClF_2
TGS 842-NG	alarme de gaz domestique
TGS 882	vapeur d'alcool dans les fours micro-onde
TGS 883 T	humidité, gaz volatils et vapeurs de nourriture
TGS 884	Hydrocarbure, H_2

Les capteurs commercialisés sont des systèmes à film épais produits par déposition d'une couche d'oxyde d'étain sur un tube en céramique au milieu duquel passe un fil chauffant. Les contacts des électrodes se font en bout de ce cylindre. Dans le but de contrôler la sélectivité des matériaux pour les différentes catégories de gaz, et ainsi produire les différents types de capteurs correspondant, des petites quantités de catalyseur métallique sont incorporées à l'intérieur de l'oxyde d'étain fritté. Ensuite, les systèmes sont individuellement enveloppés et montés sous une couche protectrice. Le produit fini est d'environ 1 cm de diamètre.

La sélectivité et la durée de vie de ces systèmes sont déterminées par un nombre de facteurs incluant la température d'opération et l'épaisseur de l'oxyde d'étain fritté et le choix des matériaux dopants (Kohl, 1997).

L'inconvénient de ce type de capteurs réside dans leur grande taille, leur consommation élevée et un choix restreint de leurs variantes. La consommation trop élevée de ces capteurs (1W) est gênante, aussi des versions moins encombrantes ont été fabriquées ne consommant que 75 mW (Corcoran et coll., 1993). De plus, leur sensibilité envers les composés contenant du soufre et de l'azote reste très faible (Gardner & Bartlett, 1994).

2.1.2. Capteurs à film fin

Les systèmes intégrés à film fin ont le double avantage d'être de petite taille et de faible consommation. Leur procédé de fabrication nécessite la déposition d'une couche de SiO_2 (1 μm) électriquement isolée sur une tranche de silicium de type n, de 2 pouces d'épaisseur par oxydation sèche (Corcoran et coll., 1993). Le film d'oxyde d'étain est ensuite pulvérisé sur la surface du SiO_2 à l'aide d'un magnétron. La pulvérisation réactive sur l'étain est effectuée sous atmosphère soigneusement contrôlée d'oxygène. La métallisation du système a été exécutée par sublimation à vide. Pour assurer une bonne adhésion de l'or à l'oxyde d'étain, on applique une couche mince (50 nm) de chrome comme couche tampon sur laquelle 400 nm d'or sont déposés. L'épaisseur de la couche d'or est ensuite augmentée à 1,4 μm par plaquage. Les tranches de silicium sont traitées par photolithographie pour définir la forme de métallisation désirée.

La consommation la plus basse serait de 100 mW pour un dispositif de 1 mm² à 300°C, avantage considérable comparé à la consommation des capteurs FIGARO qui s'élève à environ 1 watt.

D'autres avantages non négligeables, qui découlent du progrès des techniques de déposition, résident dans l'amélioration de la reproductibilité et du temps de réponse par rapport aux capteurs à film épais (Kohl, 1997).

2.1.3. Mécanismes de Réponse

Dans les conditions normales d'opération, le capteur de type n, SnO₂, est exposé à l'oxygène de l'air qui est physi- ou chemisorbé (selon la température) dans des lacunes à la surface du semi-conducteur non stœchiométrique. Cette chemisorption est nécessaire pour restaurer la stœchiométrie globale de l'oxyde métallique (Pijolat, 1986).



Le symbole e^- représente un électron de la bande de conduction du semi-conducteur. Cette diminution de la concentration électronique signifie que la conductivité en surface est inférieure à celle du matériau global.

De plus, un équilibre existe entre les molécules d'oxygène gazeux et les atomes d'oxygènes du réseau cristallin par l'intermédiaire des défauts intrinsèques du solide, à savoir, les lacunes d'oxygène (Pijolat, 1986).

En présence de composés réducteurs R, les espèces oxygénées (O^- , O_2^- et $\text{O}_2(\text{ads})$) à la surface du capteur réagissent (préférentiellement sur les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$), conduisant à la formation de produits partiellement oxydés (Figure 15) (Kohl, 1992 et 1997). L'exposition sous haute température à des composés contenant de l'hydrogène conduit à la production de lacunes d'oxygènes en surface, agissant comme des donneurs d'électrons. Les atomes d'oxygène du réseau cristallin interviennent également dans les processus d'oxydation (Kohl, 1992).

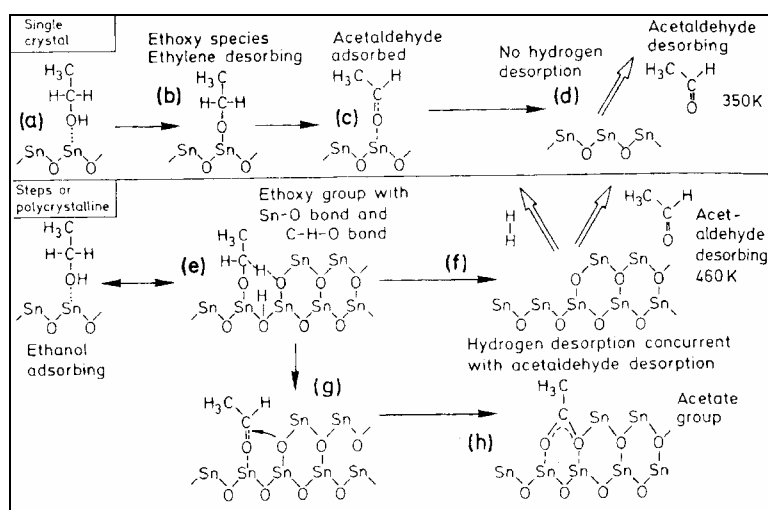


Figure 15 : Intermédiaires de réactions à la surface d'un film SnO₂ après adsorption d'éthanol (Kohl, 1997). Premier cas, haut, cristal seul, (a) Adsorption moléculaire ; (b) Première déhydrogénation ; (c) Deuxième déhydrogénation ; (d) Désorption d'Acétaldéhyde. Deuxième cas, bas, échantillon polycristallin, (e) Formation d'un groupe ethoxy et d'une liaison hydrogène ; (f) Désorption d'Hydrogène et d'Acétaldéhyde ; (g) Attaque de la double liaison de l'Acétaldéhyde adsorbé par un atome d'oxygène électrophile ; (h) Formation d'un groupe acétate.

La diminution de la concentration des espèces oxygénées en surface, entraîne une libération des électrons précédemment piégés et conduit à une décroissance de la résistance.

Pour des températures inférieures à 200°C l'eau s'adsorbe de manière conséquente à la surface de l'oxyde d'étain affectant la réponse du capteur. Aussi, les systèmes opèrent généralement entre 300 et 500°C. Le choix de la température d'opération influence la sensibilité relative des capteurs aux différents gaz (Bartlett & Gardner, 1992).

Le temps de réponse pour ces capteurs est typiquement de 20 secondes. La dépendance en concentration de la réponse est non linéaire et peut être décrite par une loi de la forme $\Delta G_{\infty} = aC^r$, où ΔG_{∞} est l'état stable du changement de conductance, a est une constante, C la concentration du gaz et r un indice compris entre 0,3 et 1 (Gardner, 1989).

2.1.4. Applications

De nombreuses applications ont utilisé cette technologie pour la discrimination de composés purs, l'identification de composés cibles dans les mélanges et la caractérisation d'échantillons complexes. Un échantillon de ces applications est présenté ci-dessous.

Un capteur TGS 813, avec une programmation sinusoïdale de la température, a été utilisé pour différencier différents hydrocarbures légers (concentration de 1000 ppm) selon les amplitudes relatives des plus grandes harmoniques d'une transformation de Fourier rapide (FFT), appliquée à la conductance en sortie du système (Nakata et coll., 1996).

Trois capteurs TGS différents associés à un circuit de rétro-propagation analogique ont servi à discriminer efficacement (après entraînement) les réponses à trois composés purs injectés dans des poches d'échantillonnage, remplies par 20 litres d'air sec (Nakamoto et coll., 1992). Le système a ainsi permis la différenciation entre 166 ppm de n-hexane, 166 ppm d'acétone et 3320 ppm d'ammoniaque, ainsi qu'entre 1330 ppm de benzène, 266 ppm d'essence et 266 ppm de 2-méthyl-1-butène. Par ailleurs, le même groupe a travaillé sur un système de localisation de la source odorante, piloté par les réponses d'un à quatre capteurs TGS822 (Nakamoto et coll., 1996; Ishida et coll., 1998).

Un système de 3 capteurs TGS a été utilisé pour discriminer à 100%, trois groupes de composés (gaz inflammables, parfums, ammoniaque), en utilisant les profils de réponses stationnaires et des règles de classification empruntée à la logique floue (Yea et coll., 1994). La classification des composés individuels a été obtenue à 99,2% pour des réponses transitoires alimentant un réseau de neurones à rétro-propagation de l'erreur.

Walmsley et coll. (1991a) utilisèrent un réseau de 4 capteurs TGS (dont 3 différents) insérés dans un flacon en verre de 10 litres pour caractériser 6 échantillons (éthanol, éther de diéthyle, chloroforme, hexane, benzène et pétrole léger). Une classification hiérarchique à la suite d'une analyse de groupes a permis la distinction de trois ensembles : 1) éthanol et éther de diéthyle, 2) hexane, benzène et pétrole léger, 3) chloroforme. Les mêmes auteurs se sont également servis de 3 capteurs à film fin qu'ils ont fabriqué pour caractériser 15 mélanges différents de 4 composés, acétone, ethanol, acétate d'éthyle et pentane (Walmsley et coll., 1991b). Une analyse par composantes principales a servi pour la détermination du nombre de variables indépendantes. Une analyse des groupes a permis de distinguer 4 ensembles et une régression partielle a été tentée pour modéliser l'identification et la quantification de l'éthanol dans les différents mélanges.

Un réseau de 8 capteurs TGS a permis de discriminer 4 classes parmi les 30 substances testées (Abe et coll., 1987). Les réponses, exprimées en logarithme fractionnel, ont été normalisées par la variation de l'ensemble du système et soumises à une analyse des groupes.

Les classes correspondantes ont été associées aux substances étherées, étheré-menthées, étheré-âcres et âcres.

Un système de 9 capteurs a été appliqué à la discrimination de 5 épices (thym, cannelle, poivre, poivre rouge et la muscade) (Brezmes et coll., 1997). Après détection de la redondance de 3 capteurs par analyse des composantes principales, les réponses normalisées des 7 capteurs à trois temps de conditionnement différents ont été analysées par réseau de neurones entraîné sous un algorithme de rétro-propagation. La reconnaissance des 5 espèces par ce système atteint 100%.

Les réponses d'un réseau de 12 capteurs SnO₂ commerciaux ont été évaluées pour une série de 5 vapeurs d'alcools (méthanol, ethanol, n-propanol, n-butanol et 2-méthyl-1-butanol) et de 3 échantillons de bières injectés dans des flacons de 20 litres d'air (Gardner et coll., 1992). Les valeurs exprimées en variations fractionnelles de conductance ont servi à optimiser les paramètres d'un réseau de neurones à rétro-propagation et permis la discrimination des 5 alcools et des 3 bières.

La discrimination de deux souches bactériennes *Escherichia Coli* et *Staphylococcus Aureus* et la prédiction de leur stade de croissance a été réalisée par un système de 6 capteurs à oxydes métalliques (AlphaMOS, France), associé à un perceptron multicouche muni d'un algorithme d'apprentissage à rétro-propagation (Gardner et coll., 1998). Différents algorithmes de prétraitement et techniques de normalisation ont été testés, la meilleure performance pour la discrimination des souches (96.1% des vecteurs correctement classés) étant l'association du modèle de tension de sortie minimum (V_{min}) avec la normalisation par capteur

$((V_{min} - \min(V_{min})) / (\max(V_{min}) - \min(V_{min})))$. La prédiction de la phase de croissance des souches a été maximale (80.7%) avec l'union du modèle de tension de sortie finale (V_{final}) et la normalisation par centrage et réduction des données $((V_{final} - \sigma_{final}) / (\sigma_v))$.

L'analyse qualitative de carburants liquides a également été explorée par un ensemble de 10 capteurs (9 TGS812 à températures de fonctionnement variables et 1 TGS824) (Lauf & Hoffheins, 1991; Hoffheins & Lauf, 1992). Les échantillons liquides (150ml) étaient disposés dans des flacons en verre balayés par de l'air humide vers la chambre contenant les capteurs. Les réponses de chaque capteur étaient enregistrées à différents temps. Les profils obtenus ont été convertis en motifs binaires pour la classification par un réseau de neurones préalablement entraîné. Une approche similaire sur les carburants, avec 8 autres capteurs à oxydes métalliques, associés à une classification neuronale des données, a été rapportée (McCarrick et coll., 1996).

Dans l'air intérieur, 4 capteurs TGS ont été utilisés pour identifier 1 polluant parmi 8 autres (CO, CO₂, ethanol, méthane, ammoniac, formaldéhyde, fumée de cigarettes et propane) (Oyabu et coll., 1996). Trois différents rapports des tensions stationnaires des capteurs sur celle du capteur TGS800 ont permis l'élaboration d'un algorithme d'identification par arbre binaire. Le système n'identifie pas le dioxyde de carbone et ne fait pas de distinction entre le propane et le formaldéhyde.

Dans la même optique de caractérisation de capteurs "sensibles" à la qualité de l'air intérieur, trois capteurs SnO₂ ont été testés en présence de polluants de l'air intérieur (CO, CO₂, NO, NO₂ et butane) dans une enceinte expérimentale (Szymczyk et coll., 1993). Une insensibilité vis-à-vis des oxydes d'azote et du dioxyde de carbone a été observée. Une baisse de sensibilité notable sur 2 ans a été mise en évidence.

2.2. Capteurs à Ondes acoustiques de surface

Contrairement aux capteurs à semi-conducteurs où la transduction fournit un signal de nature électrique, celui produit par les cristaux de quartz piézo-électrique est de type mécanique.

Le principe de la piézo-électricité réside dans la production d'un potentiel électrique à la suite de la compression d'un cristal de quartz, l'effet inverse étant également vérifié. Cet effet peut être utilisé dans les solides en appliquant une tension électrique alternative à un matériau piézo-électrique (Nieuwenhuizen & Nederlof, 1992).

Les premiers dispositifs à avoir été mis au point sont des systèmes à onde de volume (BAW pour Bulk acoustic wave). Il s'agit des résonateurs à quartz ou microbalance à cristal de quartz (QMB). Les seconds sont des dispositifs à onde de surface (SAW pour Surface acoustic wave). A la différence des QMB, les électrodes des capteurs à onde acoustique de surface sont déposées sur la même face du cristal (Rebiere, 1992).

2.2.1. Principe de détection

Une onde acoustique de surface Rayleigh est générée sur une petite pièce de matériau piézo-électrique possédant un système d'électrodes interdigitées (structure métallique plane intercalée) disposées par lithographie à chaque bout de la surface. L'onde de surface produite par excitation de l'une des électrodes à une fréquence radio appropriée, traverse la surface du système puis est reçue par une seconde électrode. L'onde de Rayleigh présente le maximum d'énergie à la surface du système, rendant celle-ci particulièrement sensible. Les changements dans la masse, le rendement mécanique, ou les propriétés électriques de la couche de surface, dus à l'adsorption de vapeur, correspondent à des variations de la vitesse de l'onde (D'Amico et coll., 1997). Les substrats piézoélectriques les plus couramment employés sont le Quartz de coupe ST, le Niobate de Lithium YZ (LiNbO_3) et l'oxyde de Zinc sur Silicium (Nieuwenhuizen & Nederlof, 1992).

Le système SAW n'est pas particulièrement sensible aux propriétés chimiques du milieu en contact avec la surface. Il est donc nécessaire d'appliquer une couche mince à sa surface. La propriété physique en jeu est la densité de masse de cette couche. Muni de couches sélectives appropriées, les systèmes SAW présentent une sensibilité remarquable aux petites quantités de vapeurs chimiques ou classes de vapeurs chimiques. La sélectivité, le temps de réponse et la réversibilité sont déterminés en premier lieu par la couche. Une grande gamme de couches fines a été utilisée pour des capteurs de gaz SAW, allant du film métallique jusqu'aux nombreux polymères organiques (Rebiere, 1992; Grate et coll., 1997) et les films Langmuir-Blodgett dont les bicouches lipidiques (Karube et coll., 1997).

Les couches peuvent être appliquées aux systèmes SAW par différentes techniques dépendant des propriétés physiques et chimiques des matériaux utilisés. Ces modes incluent le moulage de rotation, le décapage, la pulvérisation, le dépôt de vapeur, ou toute autre technique produisant un film fin d'épaisseur sub-micronique uniforme et reproductible (Wohltjen et coll., 1989)

Quand le capteur à onde acoustique de surface, muni d'une couche spécifique, est configuré comme un oscillateur à ligne de retard, un changement dans la vitesse de l'onde peut être mesuré comme une variation de la fréquence de résonance du système (Ballantine & Wohltjen, 1989) :

$$\Delta f = (k_1 + k_2) f_0^2 h \rho' - k_2 f_0^2 h (4\mu' / V_r^2) ((\lambda' + \mu') / (\lambda' + 2\mu'))$$

où Δf est le changement de fréquence d'oscillation produit par la vapeur adsorbée sur la couche, k_1 et k_2 constantes du substrat piézoélectrique, f_0 la fréquence de résonance de

l'oscillateur non perturbé, h l'épaisseur de couche, ρ' la densité de couche, μ' le coefficient de cisaillement, λ' constante de Lamé et V_r la vitesse de l'onde de Rayleigh dans le support piézo-électrique.

Cette relation théorique est valide uniquement vis-à-vis de films fins et suppose que le film est isotrope, non-conducteur et non piézoélectrique (Wohltjen et coll., 1989). Le second terme de l'équation, lié à la rigidité du film, peut quelquefois être négligé pour des films polymères organiques lorsque le coefficient de cisaillement élastique de la couche μ' est très inférieur au carré de la vitesse de l'onde de Rayleigh V_r . Ainsi le signal obtenu à partir d'un chargement de masse augmentera avec le carré de la fréquence d'opération de l'oscillateur.

De plus, la fréquence détermine la taille du système en imposant des exigences de dimension des électrodes interdigitales qui génèrent les ondes de Rayleigh. Aussi, les plus hautes fréquences offrent une plus haute sensibilité, réduisant la taille, le coût et permettant l'usage de couches plus fines. Celles-ci offrent des temps de réponse plus courts du fait d'une diffusion de vapeur dans la couche plus rapide (Wohltjen et coll., 1989).

Une autre relation a été développée pour les capteurs SAW recouverts de films polymères combinant les effets induits par l'analyte : les variations de la masse et ceux liés au gonflement du polymère (Grate et coll., 1997) :

$$\Delta f_v = 4 \Delta f_s C_v K / \rho_s$$

où Δf_v est la variation de fréquence due à la sorption d'un échantillon gazeux, Δf_s la variation de fréquence enregistrée lors de l'application du polymère sur le substrat piézoélectrique, C_v la concentration de l'analyte en phase gazeuse, K le coefficient de partage gaz/polymère et ρ_s la densité du film.

Les fluctuations de température et de pression perturbent la réponse des capteurs SAW par la dérive du signal de référence et par la modification de la réponse à un analyte. Des structures différentielles, avec un capteur SAW de référence, permettent de pallier à la dérive du signal (D'Amico et coll., 1997).

L'influence de l'humidité sur la réponse des capteurs SAW recouverts d'un film polymère a été recherchée de manière à développer un algorithme de correction (Fox & Alder, 1991; Benmakroha & Alder, 1995a et 1995b). La variation de fréquence en fonction de l'humidité relative aboutit à des isothermes d'adsorption caractéristiques des interactions faibles entre gaz et solide (isotherme de type III selon la classification de Brunauer, Deming L., Deming W. & Teller), qui peuvent être approximés expérimentalement par une relation quadratique. Plus la température de fonctionnement est élevée, plus l'effet de l'humidité diminue en réduisant également l'efficacité d'adsorption des analytes. Le paramètre influencé par la température et l'humidité semble être la chaleur nette d'adsorption, différence entre la chaleur isostérique d'adsorption et la chaleur molaire de condensation.

2.2.2. Applications

Un système de 4 capteurs SAW à 158 MHz recouverts de film de poly(éthylèneimine), de fluoropolyol, d'éthyle cellulose et d'un extrait de TENAX GC soluble dans le chloroforme, a été exposé à différents échantillons : méthanol, isopropanol, chloroforme, dichlorométhane et des vapeurs de dissolvant pour vernis à ongles (Wohltjen et coll., 1989).

Huit capteurs SAW à 158 MHz recouverts de différents polymères ont servi à caractériser 7 composés organiques volatils à 18 et 38°C, ainsi qu'à 0 et 85% d'humidité relative (Zellers & Han, 1996). L'effet de la température et de l'humidité diffère selon le couple polymère/analyte et affecte plus la stabilité de la ligne de base que la réponse des capteurs.

Des réactifs de reconnaissance moléculaire ont été intégrés dans des films polymères recouvrant des capteurs SAW à 250 MHz par déposition couche par couche dans le but d'augmenter la sensibilité et la sélectivité vis-à-vis de composés organiques (Yang et coll., 1997). Les réponses à l'acétone, au toluène, au trichloréthane, au trichloroéthylène, au perchloroéthylène et au chloroforme ont été comparées pour les quatre capteurs ainsi préparés.

Karube et coll. (1997) ont testé les propriétés d'un oscillateur SAW à 310 MHz recouvert de films lipidiques (phosphatidylethanolamine, asolectine, lécithine et cholestérol) envers une série de quatre alcools primaires (du méthanol au butanol) et de quatre autres composés (amyl acétate, citral, β -ionone et menthone). Les réponses ont ensuite été normalisées par rapport à celles données par le capteur recouvert de cholestérol montrant les variations moyennes de fréquence les plus élevées pour obtenir des profils caractéristiques de chaque échantillon.

Les mêmes auteurs ont utilisé la technique Langmuir-Blodgett pour déposer un film lipidique (ou d'acide gras) mince avec un nombre de couches contrôlé à la surface de l'oscillateur SAW (Karube et coll., 1997). Un film de phosphatidylcholine, de phosphatidylethanolamine, d'acide stéarique et de cholestérol ont ainsi été déposés. Leur réponse aux composés cités au paragraphe précédent (en rajoutant l'acétoïne) ont été normalisées par la somme des réponses des quatre capteurs. Les profils ainsi déterminés étaient caractéristiques des composés.

2.3. Microbalances à cristal de quartz (QCM)

2.3.1. Principe

Ces capteurs sont constitués d'un support piézo-électrique (quartz) et deux électrodes déposées sur les faces opposées du cristal. Le support piézoélectrique ne présente dans ce cas pas la même coupe que ceux utilisés dans les oscillateurs SAW. Quand une tension alternative est appliquée aux électrodes, le maillage du cristal subit un déplacement qui produit une onde élastique de volume se propageant d'une face à l'autre du cristal. La vitesse de l'onde, et par conséquent la fréquence d'oscillation, est sensible aux changements dans la masse ou la densité du milieu en contact avec la surface du cristal (D'Amico et coll., 1997) :

$$\Delta f = -k \cdot f_0^2 \frac{\Delta m}{A}$$

où Δf est le décalage en fréquence (en Hz) associé à une variation de masse donnée Δm (g), A la surface piézoélectriquement active, f_0 la fréquence fondamentale du cristal (en MHz), la constante k ($2,26 \cdot 10^6 \text{ cm}^2\text{Hz}^{-1}\text{g}^{-1}$ pour un cristal de quartz coupe AT). Cette relation ne s'applique qu'à des films fins, quand la variation de fréquence est inférieure à 1% de la fréquence initiale du cristal de quartz (Mecea et coll., 1996).

Quand il est recouvert d'un film adsorbant, ce système est utilisable comme capteur chimique. Un vaste choix de couches actives similaires à celles utilisées pour les oscillateurs SAW est disponible, pour permettre une variation dans la gamme de réponses des capteurs. Les polymères organiques et les phases chromatographiques sont tout particulièrement utilisés pour recouvrir le cristal piézoélectrique (Grate et coll., 1997). Une relation analogue à

celle des capteurs SAW exprime la variation de fréquence en fonction de la concentration de l'échantillon en phase gazeuse intégrant le coefficient de partage gaz/polymère.

Les perturbations de réponses sont analogues à ceux rencontrés pour les capteurs SAW, en particulier les effets de la température et de l'humidité.

2.3.2. Applications

Une cellule contenant 8 capteurs microbalances à cristaux de quartz (AT, 10MHz) recouverts de lipides, celluloses, lipides synthétiques ou phase chromatographique a été utilisée pour la discrimination de 5 arômes de whisky (Nakamoto et coll., 1991). Une probabilité de reconnaissance globale de 94% a été atteinte à l'aide d'un perceptron multicouche.

D'autres chercheurs japonais ont exploré l'association de membranes lipidiques avec cinq cristaux de quartz piézoélectriques (coupe AT, 9MHz), appliquée à l'identification de composés odorants (Chang et coll., 1991). Le traitement des données par réseau de neurones à rétropropagation de l'erreur conduit à un taux global de classification supérieur à 70%. L'équipe poursuit ses travaux dans le développement de nouvelles couches actives basées sur les membranes lipidiques (Yano et coll., 1998).

Les signatures cinétiques normalisées de 5 capteurs quartz AT 10MHz recouverts de phases chromatographiques vis-à-vis de 18 composés odorants (parmi lesquels une série d'amines et d'acétates) ont été discriminées par réseau de neurones artificiels à rétropropagation avec une précision globale de 93,5% (Saunders et coll., 1995).

Des films chromatographiques commerciaux ont servi à recouvrir des cristaux de quartz AT à 10 MHz appliqués à la caractérisation des réponses de 26 composés organiques volatils purs (Slater & Paynter, 1994). Onze variables structurales et moléculaires ont été calculées pour chaque composé de manière à prédire les coefficients de partage gaz / film (et ainsi l'enthalpie libre d'absorption dG). Une relation linéaire a été obtenue par régression linéaire multiple entre dG, la polarisabilité, le moment dipolaire total, l'ovalité moléculaire et la chaleur de formation (variance expliquée : 89%).

Un réseau de 8 capteurs commerciaux recouverts de différentes couches actives a été appliqué à la discrimination de deux composés aromatiques (toluène et orthoxylène) et trois composés aliphatiques (hexane, dodécane et tétradécane) selon deux méthodes de conditionnement, en flacon de 60ml ou en capsule de 1,5ml (McAlernon et coll., 1996). Les réponses à 60s ont été exprimées en variation fractionnelle de fréquence et ont été ensuite normalisées. Une analyse par composantes principales, une analyse de variance multivariée (MANOVA) et une analyse linéaire discriminante ont été appliquées sur les données. Les résultats des deux dernières analyses suggèrent un conditionnement optimum en capsules.

Des monocouches auto-assemblées (alcanethiols ω -fonctionnels) ont été déposés sur deux cristaux de quartz AT à 10 MHz (Zhou et coll., 1997). Leurs réponses à 7 composés organiques volatiles ont été enregistrées et leur sensibilité déterminée. La meilleure sensibilité a été obtenue pour l'acide acétique (78,85 et 165,85 Hz ppm⁻¹ respectivement) contre 0,27 et 0,13 Hz ppm⁻¹ pour le benzène.

Huit films de polymères conducteurs de type polypyrrole et dérivés ont été utilisés pour recouvrir des capteurs microbalances à cristal de quartz (coupe AT fonctionnant à 9MHz) et appliqués à la discrimination de trois alcools et d'un aldéhyde, insaturés (Deng et coll., 1996). Le temps de réponse des capteurs était de 5 minutes pour atteindre 90% de l'état stationnaire. Une relation linéaire entre la variation de fréquence et la concentration des composés a été observée. Les réponses normalisées par la concentration des composés en phase gazeuse ont

été traitées par analyse des composantes principales. Une bonne discrimination entre les 4 composés a été observée sur les deux premiers facteurs (90% variance).

Une classification hiérarchique définit deux groupes de capteurs selon la longueur de chaîne du substitut du polypyrrole.

2.4. Structures à effet de champ (CHEMFETs)

2.4.1. Principe

Ce sont des structures semi-conductrices "métal"-isolant, dans lesquelles la partie "métallique" est représentée par tout film conducteur (métal, semi-conducteur, polymère ou électrolyte) (Lundström et coll., 1992). Un film discontinu de différents métaux catalytiques est généralement déposé à la surface d'une couche de silice isolante (SiO_2) recouvrant un film de Silicium semi-conducteur. Les variations dans le potentiel de surface du semi-conducteur sont induites par les changements de potentiel de la surface métallique, de l'interface métal-isolant et des parties isolantes exposées (Lundström et coll., 1991).

Une pulsation d'un rayon lumineux balayant la surface de la structure métal/isolant/semi-conducteur produit un courant photocapacitif et permet d'obtenir une carte du potentiel de surface. Cette technique permet de suivre les variations des propriétés électroniques au sein des films métalliques induites par les réactions chimiques gaz-métaux à une résolution fixée par la taille du spot lumineux (Lundström et coll., 1991). Ainsi, une grande surface présentant des différences de sélectivité et d'activité catalytique (par un gradient thermique) permet la formation d'images représentatives d'un mélange gazeux.

La sélectivité de capteurs basés sur des structures à effet de champ utilisant des métaux catalytiques dépend de la température de fonctionnement (entre 50 et 200°C), du type et de l'épaisseur du film métallique (Lundström et coll., 1991). Leurs sensibilités incluent l'hydrogène, l'ammoniaque, le sulfure d'hydrogène, l'éthanol et les hydrocarbures insaturés, à des niveaux proches du ppm. Leur dérive reste minime. Leurs réponses sont réversibles avec des constantes de temps de 10-100 secondes (Lundström et coll., 1992). Les variations de tension suivent un isotherme dissociatif de Langmuir dans le cas de l'hydrogène (Lundström et coll., 1993a) :

$$\Delta V = \Delta V_{\max} \frac{\alpha \sqrt{P_{H_2}}}{1 + \alpha \sqrt{P_{H_2}}}$$

Les maxima de réponses à certains points de la surface catalytique semblent être corrélés aux constantes de réactions chimiques dépendantes du temps et à la consommation de molécules à la surface (Lundström et coll., 1993b).

Différents facteurs interviennent dans la réponse des capteurs : les variations chimiques ou physiques susceptibles d'entraîner des effets irréversibles, les fluctuations de pression et de température de l'air ambiant et les variations électriques et perturbations électroniques (Lundström et coll., 1991).

2.4.2. Applications

Six transistors à effet de champ métal/oxyde/semi-conducteur (MOSFETs) ont été appliqués à la quantification des composés individuels d'un mélange gazeux (Sundgren et coll., 1991). Des films métalliques Pt et Pd dans un cas et Pt, Pd, Ir dans un autre système de 6 MOSFETs ont été utilisés pour quantifier respectivement des mélanges quaternaires (H_2 , NH_3 , C_2H_4 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ou binaires (hydrogène / acétone). Les réponses exprimées en

variations de tension ont été traitées par régression linéaire partielle et perceptron tricouches, dans le but de prédire la concentration d'hydrogène et d'ammoniaque dans le premier cas, ou d'hydrogène et d'acétone dans le second cas. Le réseau de neurones artificiels aboutit à de meilleures prédictions par rapport au modèle de régression à 5 dimensions (2 dimensions pour les mélanges binaires). Par contre, la prédiction des concentrations d'éthanol ou d'éthylène n'ont pas été convaincante quel que soit le modèle utilisé. Une méthode d'auto-organisation basée sur un mécanisme d'induction abductive (AIM) a été appliquée à l'amélioration de la prédiction de la concentration d'hydrogène et d'ammoniaque avec des temps d'apprentissage plus court (Sundgren et coll., 1992).

Eklöv et coll. (1997) ont évalué différents paramètres extraits de la courbe de réponse par l'intermédiaire du rapport signal/écart-type, de leurs corrélations dans une analyse par composantes principales et par l'efficacité de prédiction des niveaux de concentration d'hydrogène et d'éthanol en mélange en utilisant un perceptron multicouches. Les paramètres associés à la phase transitoire du signal ont fourni les meilleurs niveaux de prédiction.

La qualité de la viande bovine et porcine a été étudiée par un système comprenant 10 MOSFETs (comprenant des films catalytiques Pd, Pt, Ir), 4 capteurs SnO₂ TGS (813/800/881/825) et un analyseur de CO₂ (Winquist et coll., 1993). Les échantillons étaient placés dans des boîtes de Petri stérilisées à partir desquelles un aliquot gazeux était prélevé. Le traitement des données par perceptron tricouches, par méthode AIM et par algorithme de Kohonen ont été utilisées avec succès pour la reconnaissance du temps de stockage et du type de viande.

Le même système a été appliqué à la classification d'odeurs de grains de blé (78 échantillons), d'orge (59) et d'avoine (98) selon 7 descripteurs établis par deux experts et 3 catégories d'intensité d'odeurs secondaires (Börjesson et coll., 1996). Un perceptron à deux couches cachées a été utilisé de 3 manières : classification en 4 catégories de descripteurs, en bon/mauvais et selon l'intensité d'odeur (moyenne entre les deux experts). Les performances du réseau de neurones artificiels étaient respectivement de 75%, 90% et 89% de classification correcte pour un accord entre les deux experts évalué à 69% et 78% pour la discrimination en 4 et 2 classes.

La qualité de l'air environnementale à l'intérieur et à l'extérieur d'une voiture a été évaluée par un système de 4 MOSFETs associés à une technique de fusion floue selon 3 critères de références (propre, moyen et pollué) attribués à chaque échantillon par les deux expérimentateurs (Wide et coll., 1997). Les échantillons étaient soit prélevés dans des poches polyéthylène triple couche, soit directement conduits vers le système d'analyse mobile. L'évaluation subjective de la qualité de l'air a résulté des impressions combinées des cinq sens en particulier visuel et auditif. Une corrélation a été trouvée entre la classification du système et les opinions humaines.

2.5. Capteurs à fibres optiques

2.5.1. Principe

Ils utilisent un élément sensible immobilisé sur une terminaison distale d'une fibre optique d'un diamètre de l'ordre de 2µm (White et coll., 1996). Des fibres semblables peuvent être groupées en faisceaux de 500µm formant un réseau de pixels (soit un capteur). L'élément sensible est en général un indicateur chimique immobilisé par piégeage physique ou liaison chimique avec l'extrémité de la fibre. La sensibilité et la sélectivité des capteurs sont modulées selon la méthode de déposition et l'élément sensible choisi.

L'interaction de cette phase avec un analyte conduit à des variations de ses propriétés optiques entraînant des décalages de longueur d'onde, des transformations de la forme du spectre et des différences dans le rendement quantique, paramètres mesurables simultanément par un système d'acquisition vidéo (White et coll., 1996). Le suivi de multiples paramètres sur différentes fibres permet d'augmenter le nombre d'informations sur l'échantillon et ainsi d'aboutir à une meilleure discrimination.

Leurs avantages résident dans leur taille, dans la possibilité d'effectuer des mesures à distances et dans l'absence d'interférences électriques (Dickinson et coll., 1996).

2.5.2. Applications

Un colorant fluorescent solvatochromique a été immobilisé dans différentes matrices polymères pour produire 19 capteurs de sélectivité variable (White et coll., 1996; Sutter & Jurs, 1997). Les variations de fluorescence spatiales (entre les fibres) et temporelles (au sein d'une fibre) ont été enregistrées pour une série d'alcools aliphatiques, d'acétates aliphatiques et de composés aromatiques simples. Différentes architectures de perceptron multicouches ont été utilisées pour l'identification et la détermination de la concentration des échantillons. L'intégration des données temporelles et spatiales a permis d'améliorer sensiblement le pourcentage de classification.

Le même ensemble de 19 fibres optiques a été utilisé pour identifier et quantifier 17 composés volatils et 3 mélanges complexes (Johnson et coll., 1997). Différents prétraitements ont été effectués sur les réponses de 12 capteurs (7 d'entre eux fournissant des réponses négligeables). Une partie des données a servi à construire des modèles de réseaux de neurones LVQ (Learning Vector Quantization). Les prédictions d'identification et de quantification ont atteint 90%.

2.6. Autres types de capteurs

2.6.1. Capteurs à couches minces Métal-Phtalocyanine

Des films sublimés sous vide de Cuivre-Phtalocyanine (50 à 500 monocouches, soit 20 à 200 nm) sur substrat Silicium ont été utilisés pour la détection d'espèces oxydantes (en particulier NO_x) dans l'air ambiant dans le but de contrôler la ventilation des véhicules (Schütze et coll., 1993). Ce sont des semi-conducteurs organiques présentant des variations de résistance réversibles et dont la sensibilité dépend de l'épaisseur globale des monocouches. L'emploi de ces capteurs thermorégulés a permis de détecter différentes situations de trafic urbain selon la pente de la variation temporelle de résistance.

Cinq films métal-phtalocyanine différents ont été déposés sur un même substrat, formant un réseau de capteurs (Cranny & Atkinson, 1992). L'optimisation de l'épaisseur des films et de la température de travail a permis d'améliorer la différence entre les réponses au dioxyde d'azote et au sulfure d'hydrogène. La variation logarithmique de résistance offre la meilleure discrimination entre les deux profils. Un algorithme d'identification et de quantification a été utilisé pour discriminer les composés.

2.6.2. Capteurs à membranes lipidiques

Outre les capteurs SAW et QCM, d'autres capteurs ont également utilisé des membranes lipidiques comme éléments actifs de transducteurs. Ainsi, une bicouche lipidique amphiphile a été déposée sur un substrat SiO₂/Si comprenant des électrodes Or/Chrome (Xinxia et coll., 1993). L'adsorption et la pénétration des espèces gazeuses dans la membrane entraînent des fluctuations de la conductivité du film.

Cinq composés odorants simples et quatre alcools primaires ont été utilisés pour comparer les limites de détection du capteur artificiel et les seuils de détection standardisés humains. Les auteurs concluent à une bonne corrélation des deux paramètres sur une courbe bi-logarithmique.

2.6.3. Capteurs à films composites polymère - noir de Carbone

Un réseau de 17 capteurs formés par déposition de films composites polymères - noir de carbone sur des électrodes métalliques a été utilisé pour identifier et classer 9 solvants (Lonergan et coll., 1996). La partie de noir de carbone très stable constitue la phase conductrice, tandis que le polymère est isolant. En présence d'échantillons gazeux, un gonflement réversible du film composite est observé, conduisant à une augmentation de la résistance. Une normalisation de la différence relative de résistance a été appliquée avant exploration des données par analyse des composantes principales. Cinq dimensions (98% de la variance globale) ont été extraites de la matrice des données (comprenant 6 répétitions pour 8 des composés et 3 pour l'acétone) et ont permis une discrimination des 9 solvants.

2.6.4. Capteurs basés sur les cristaux liquides discotiques

Les cristaux liquides discotiques sont des composés auto-organisés, constitués d'un noyau polyaromatique entouré de chaînes carbonées latérales, molécules empilées formant des colonnes ordonnées. L'ensemble du système présente un centre très conducteur et une périphérie isolante. Sa surface est très sensible à la présence de composés volatils, entraînant des variations de conductivité électriques en fonction de leur nature et concentration (Clements et coll., 1998). Leur intérêt réside dans leur très faible sensibilité à la vapeur d'eau.

Deux types de cristaux liquides discotiques de 200 à 400 molécules (hexakisaloxyltriphenylenes) d'épaisseur ont été synthétisés. Leurs réponses à différents composés, exprimées en différence relative de résistance montrent des différences de sensibilité selon les analytes. Une relation exponentielle relie les réponses des capteurs normalisées selon la pression de vapeur des composés à la longueur de la chaîne carbonée d'hydrocarbures aliphatiques.

2.6.5. Capteurs basés sur des électrolytes polymériques plastifiés

Ces capteurs sont basés sur la variation de conductivité ionique globale de la couche réceptive en présence d'échantillons gazeux (Buhlmann et coll., 1998). Le matériau actif est constitué de complexes polymères plastifiés – sels organiques et repose sur des transducteurs à substrat en verre et électrodes en Aluminium. En utilisant 7 polymères, 8 plastifiants et 4 sels organiques différents, plus de 500 compositions ont été élaborées et testées vis-à-vis de 9 composés. La variation de conductance ΔG est linéaire sur un grand domaine de concentration avec une pente qui toutefois varie au cours du temps. Un réseau de 4 capteurs a été utilisé pour discriminer 8 marques différentes de colles commerciales sur le plan 1-2 d'une analyse par composantes principales (97% sur le premier facteur).

3. Capteurs à Polymères Conducteurs

3.1. Principe

Les capteurs de type polymères conducteurs sont des semi-conducteurs organiques formés par l'oxydation anodique d'un monomère dans une solution d'électrolytes. La polymérisation électrochimique conduit à la formation d'un radical cationique qui va initier le début de croissance d'un film de polymère jusqu'à aboutir à la forme oxydée, conductrice souhaitée (Figure 16), à savoir, des chaînes de monomères polycationiques équilibrées par des anions provenant de la solution d'électrolytes (Persaud & Pelosi, 1992). Les différents anions généralement utilisés sont ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SO_4^{2-} , CF_3SO_3^- , Cl^- , AsF_6^- selon le polymère conducteur considéré (Heinze, 1990). Le niveau de dopage optimum dépend de la structure du polymère, du potentiel électrique appliqué, du solvant utilisé et de la nature des électrolytes. Pour le polypyrrole, il se situe autour de 33% correspondant à la fraction molaire de monomères dont la charge est compensée par les contre-ions (Heinze, 1990).

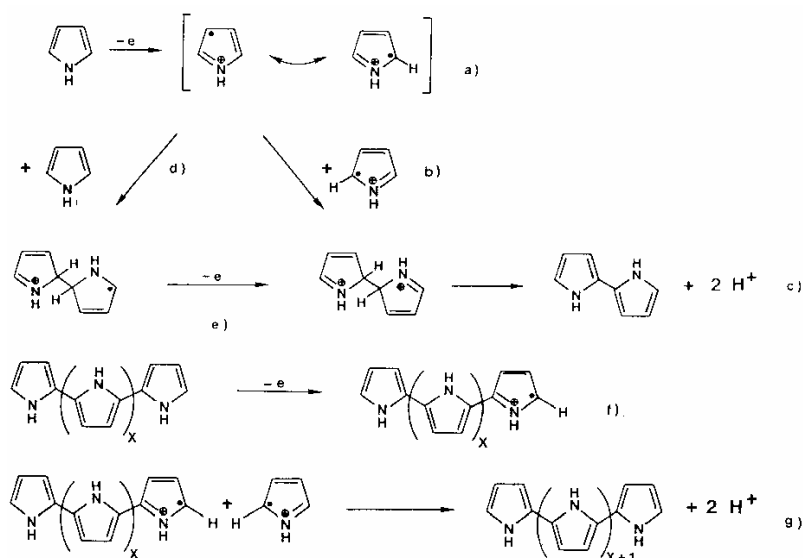


Figure 16 : Mécanisme général de croissance électrochimique du polypyrrole (Heinze, 1990).

Le capteur en lui-même se présente sous la forme d'un léger dépôt du polymère entre deux électrodes en or, le tout sur un substrat de type silice ou alumine. Les polymères utilisés les plus courants sont en premier lieu des dérivés du polypyrrole, de la polyaniline et du polythiophène.

L'avantage principal des polymères conducteurs sur les autres types de capteurs est la rapidité de la cinétique d'adsorption et de désorption à température ambiante qui permet d'obtenir une réponse à un stimulus et un retour à la ligne de base rapides (Hatfield et coll., 1994). De plus, leur spécificité est bien plus importante que les capteurs à oxydes métalliques, elle est renforcée par des substitutions au niveau des hétérocycles et par la nature des contre-ions utilisés (anions équilibrant les charges délocalisées parcourant les chaînes du polymère) (Miasik et al 1986). La variété des monomères et les multiples possibilités de substitutions permettent une grande diversification des capteurs utilisables (Bartlett & Gardner, 1992). La consommation de ce type de capteur se situe aux alentours du microwatt (Persaud & Travers, 1997).

La sensibilité moyenne d'un réseau de 20 capteurs polymères conducteurs se situe entre $4 \cdot 10^{-4}$ pour le dichloroéthane et $5 \cdot 10^{-3}$ pour le butanol, valeurs exprimées en $\%dR/R / \text{mg m}^{-3}$ (Persaud et coll., 1996a). Elle diminue pour des composés volatils non polaires.

Leur principal désavantage est leur grande affinité pour la vapeur d'eau, dont la moindre variation produit des interférences notables sur le signal obtenu. L'exposition des capteurs à la lumière provoque une augmentation de la résistance (Neaves & Hatfield, 1995).

Le principe de fonctionnement de ces capteurs est basé sur la variation de la conductivité du polymère (donc variation de la résistance) induite par l'adsorption de composés gazeux à sa surface qui vient modifier la circulation électronique le long des chaînes. Cette adsorption dépend de l'affinité du composé avec le site actif présent dans le polymère et met en jeu différents types d'interactions : ionique, ionique-dipole, dipole-dipole, induction ionique, induction dipole et les forces de dispersion (Teasdale & Wallace, 1993). Plus le nombre d'interactions intervenant entre l'analyte et le polymère s'accroît, plus la reconnaissance moléculaire est sélective. Par contre, la discrimination des composés va dépendre de l'intensité des différentes interactions mises en jeu (aspect thermodynamique) mais également de leurs cinétiques respectives. Elle peut être améliorée en utilisant plusieurs couches de polymères conducteurs (Slater et coll., 1993).

Un site actif d'adsorption peut aussi bien être un contre-ion (anion servant à équilibrer les charges positives délocalisées résultant du dopage oxydatif du polymère), ou encore un groupement substitué sur le monomère ou le polymère déjà formé. A cela, il faut aussi ajouter la valeur du potentiel électrique à laquelle le polymère est soumis, qui va influencer sur les propriétés physiques, conductrices et chimiques en modifiant l'état du polymère (Teasdale & Wallace, 1993).

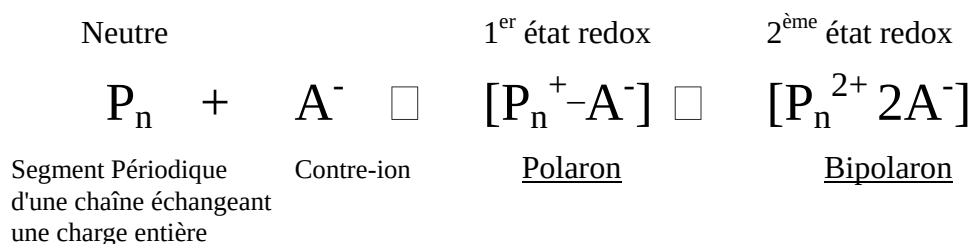
3.2. Procédés de fabrication

Différentes techniques de préparation du film ont été étudiées (voir Kumar & Sharma, 1998), mais les polymérisations chimiques et électrochimiques sont les plus répandus au point de vue de l'application à la détection des gaz.

Les microcapteurs sont produits par électropolymérisation d'une couche mince de polymère conducteur à travers un trou de quelques μm entre deux électrodes sur un substrat de silicium (Bartlett et coll., 1989). D'autre part, des méthodes photolithographiques peuvent être utilisées pour créer un trou étroit ($<100 \mu\text{m}$) entre deux électrodes adjacentes. Ces techniques permettent un contrôle de l'épaisseur du film selon le potentiel ou le courant appliqué et une production directe de films homogènes.

La polymérisation chimique du polypyrrole est réalisée à partir de solutions aqueuses, ou de solvants acides et organiques pour la polyaniline et le polythiophène respectivement (Teasdale & Wallace, 1993). Un agent oxydant, généralement un sel de métal de transition déclenche la réaction. Les liaisons $\alpha-\alpha'$ sont prédominantes dans le polymère (Heinze, 1990).

L'oxydation de précurseurs neutres peut se symboliser de la manière suivante (Wegner & Rùhe, 1989) :



Plusieurs états redox coexistent au sein du même polymère (Wegner & Rühle, 1989).

Le dopage par un composé donneur ou accepteur d'électrons induit un transfert de charges (oxydation ou réduction partielle) conduisant à une distorsion moléculaire limitée à de petits segments de chaînes, également appelé défaut (Rehwald & Kiess, 1992). L'addition d'un électron ou d'une lacune électronique produit des défauts particuliers, polarons positif ou négatif (en termes chimiques, anion ou cation radicalaire). Les polarons sont la combinaison de deux défauts proches, l'un chargé (ion), l'autre neutre (radical). En poursuivant l'addition des charges, les polarons réagissent entre eux pour former des bipolarons (carbocations ou carboanions) énergiquement plus stables.

Aux faibles niveaux de dopage, correspondant en général au transfert d'une seule charge par chaîne, la création de polarons est favorisée. Au delà, la présence de bipolarons est majoritaire. La longueur de la section déformée est de l'ordre de plusieurs motifs répétitifs (par exemple, un bipolaron s'étend sur 4 noyaux pour le polythiophène). Du fait que les défauts sont délocalisés sur plusieurs unités, leur mouvement est principalement le long d'une chaîne et leur mobilité élevée (Rehwald & Kiess, 1992).

Selon le degré de dopage, le gain en conductivité est optimum pour une concentration particulière de dopant. Si cette dernière augmente, la croissance de la conductivité diminue jusqu'à quelquefois atteindre un palier de saturation (Rehwald & Kiess, 1992).

Le séchage du film dans un four après sa croissance permet d'obtenir des variations réversibles lors d'interactions film/vapeurs (Josowicz & Topart, 1992).

3.3. Structure

Les polymères conducteurs présentent différents degrés de cristallinité, des régions amorphes dominantes, des interactions interchaînes faibles, des défauts et des cassures de chaînes, tous dépendants de la technique de préparation et influençant différemment les propriétés de transport (Rehwald & Kiess, 1992).

La longueur des chaînes varie de manière aléatoire (de 10 à 100 unités pour le polypyrrole) et des défauts de type géométriques (coudes, torsions d'unités, nœuds, vrilles,...) sont présents la plupart du temps (Rehwald & Kiess, 1992). De même, des défauts chimiques peuvent survenir du fait d'un croisement de chaînes, de modifications chimiques ponctuelles ou encore de la présence de liaisons β sur des chaînes reliées en α . Une amélioration de l'ordre structural est possible en bloquant les positions β des hétérocycles par des groupes de substitution, de manière à assurer une polymérisation α - α' à 100% (Persaud & Pelosi, 1992).

Au niveau de la structure secondaire, la présence de régions cristallines et amorphes en particulier constitue des désordres qui vont influencer le transport des porteurs de charges. Un élément de désordre peut soit agir comme une barrière et bloquer le mouvement d'une quasi-particule (polaron ou bipolaron), soit l'attirer et le piéger, ou encore n'avoir qu'une faible influence sur celui-ci (Rehwald & Kiess, 1992).

Par ailleurs, la position aléatoire des molécules dopantes entre les chaînes est amenée à perturber le transport de charges particulièrement aux niveaux de dopage faibles. De même, l'agencement des chaînes conjuguées force les contre-ions à se mouvoir dans des canaux ou plans, renforçant l'aspect fluctuant de la distribution des contre-ions (Heeger, 1989).

La structure macroscopique du polypyrrole déposé électrochimiquement est nodulaire avec une grande proportion de vides qui décroît lorsque la quantité déposée augmente (Bartlett & Ling-Chung, 1989a).

D'autres auteurs décrivent la morphologie de surface du polypyrrole par analogie avec celle d'un "chou-fleur", du fait du mécanisme de croissance électrochimique (Deng et coll., 1997). Les morphologies de surface de 6 films obtenues par microscope électronique à balayage sont présentées Figure 17.

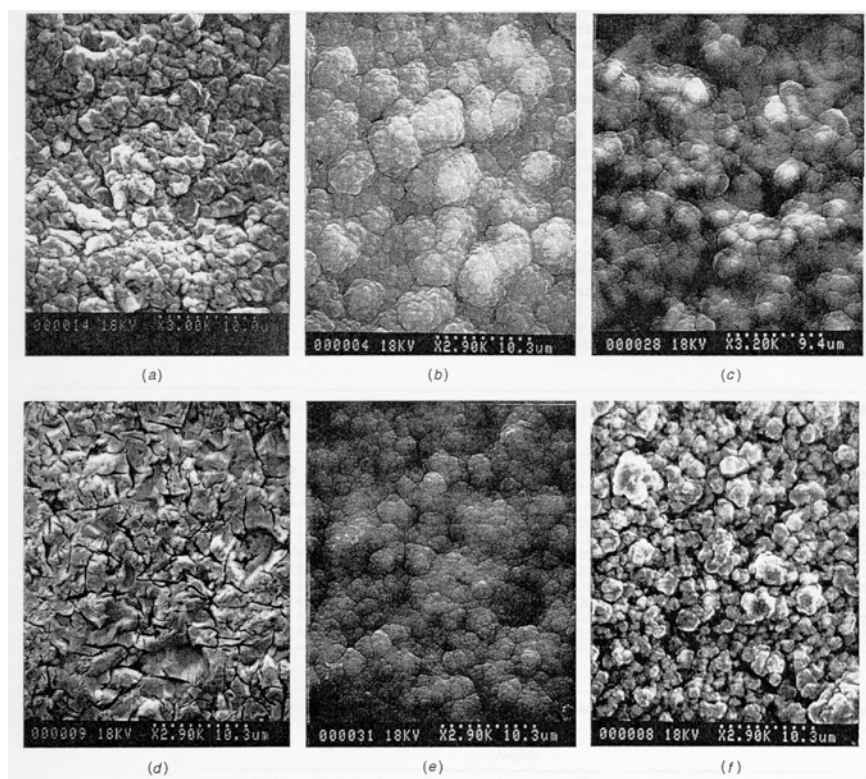


Figure 17 : Morphologie de surface de 6 polymères conducteurs. (a) poly-N-méthylpyrrole (PMPy), (b) poly-N-butylpyrrole (PBPY), (c) poly-N-2-carboxyethylpyrrole (PCbPy), (d) poly-N-phenylpyrrole (PPPy), (e) poly-N-6-hydroxyhexylpyrrole (PHPy), (f) poly-N-6-tetrahydropyranylhexitolpyrrole (PTHPy) (Deng et coll., 1997).

PHPy et PBPY présentent une similitude de surface avec les films de polypyrrole. Celle de PMPy et PPPy montre une granulosité plus importante. Des ouvertures sont visibles dans la topographie du film de PCbPy permettant l'accès aux structures inférieures. Enfin, la structure de PTHPy semble être similaire à celle de l'électrode en or sous-jacente.

Ces différences de morphologies ont une influence significative sur la réponse des capteurs, en termes de variations de la surface spécifique qui détermine l'adsorption initiale, et de porosité qui agit à la fois sur l'absorption des composés (réponse stationnaire) et sur leur désorption (temps de récupération) (Deng et coll., 1997).

3.4. Transport de charges

A l'échelle microscopique, les polymères conducteurs sont caractérisés par une forte anisotropie de leur structure électronique, du fait d'une disposition en chaîne des molécules liées de manière covalentes entre elles mais présentant des liaisons faibles de type Van der Waals avec celles d'une autre chaîne (Rehwald & Kiess, 1992). Cette anisotropie est associée à l'emploi de contre-ions aromatiques (comme le toluène sulfonate) séparant des couches bidimensionnelles de chaînes de polymères (Persaud & Pelosi, 1992). A l'inverse, des films incluant des contre-ions sphériques (tels les ions sulfates) présentent une structure isotropique plus désordonnée.

Les porteurs de charges se déplacent par sauts entre sites énergiquement favorables (effet tunnel assisté thermiquement). Aux températures suffisamment élevées, seuls les sauts entre plus proches sites contribuent à la conductivité globale. Pour des températures inférieures, les sauts à portée variable sont favorisés par les porteurs de charges, augmentant la probabilité de trouver un site d'énergie plus faible (Rehwald & Kiess, 1992). Les transitions des polarons et bipolarons entre les chaînes sont plus difficiles à évaluer, car non seulement la charge, mais également la distorsion moléculaire sont transférées. L'existence de bipolarons à cheval sur deux chaînes, stabilisés par un anion dopant, a été envisagée (Zuppiroli et coll., 1995).

Le manque d'ordre à longue portée dans la structure des polymères conducteurs ne semble pas beaucoup interférer avec les interactions du "proche-voisin" cruciales pour le mécanisme de conductivité (Wegner & Rühle, 1989).

A l'échelle macroscopique, le transport de charges est la résultante de mouvements locaux intrachaînes, interchaînes et interfibres (Roth et coll., 1989). Il suit en général un modèle 2D de saut à portée variable assisté par phonon (vibration des ions induite par l'agitation thermique) dans le cas d'une structure anisotrope ou un modèle de saut 3D, caractéristique d'une isotropie de la structure (Persaud & Pelosi, 1992). Dans le premier cas, le transport se fait essentiellement au sein d'une couche avec des échanges intercouches localisés au niveau de défauts structuraux, tandis que dans le second, la distribution des sites de sauts est isotrope.

La conduction peut être comprise comme un saut de porteurs de charges localisés entre des chaînes adjacentes séparées par des régions "isolantes" peu conductrices représentées par la présence de groupes substitués aux chaînes principales (Wegner & Rühle, 1989). La probabilité du saut est contrôlée par la taille du substituant qui représente la distance minimale interchaîne. De ce fait, la distribution des anions variable d'une synthèse à l'autre agit sur la conductivité du polymère conducteur. Des régions de haute conductivité sont formées séparées par des zones peu oxydées et faiblement conductrices.

La nature exacte des porteurs de charges reste inconnue, bien que les bipolarons soient des candidats potentiels (Wegner & Rühle, 1989).

3.5. Mécanismes de réponses

Les gaz électrophiles comme NO_x retirent des électrons de l'ossature du polymère, augmentant ainsi le nombre de porteurs de charges et la conductivité (Miasik et coll., 1986). Au contraire, les gaz nucléophiles tels NH_3 diminuent la densité des porteurs de charges accroissant ainsi la résistance du polymère. Les interactions avec les composés neutres (alcools, acétonitrile, eau,...) entraînent des variations des propriétés électroniques plus faibles que celles induites par des bases ou acides de Lewis (Charlesworth et coll., 1993).

Une fois l'adsorption du composé établi, des perturbations de la circulation électronique au sein du polymère entraînent une chute (ou croissance) de la conductivité proportionnelle à la quantité du composé adsorbé (Persaud et coll., 1989). Actuellement, les processus pouvant expliquer la variation de conductivité des polymères en présence de gaz sont encore mal identifiés, malgré de nombreuses recherches entreprises sur ce thème. On parvient cependant à retenir quatre effets possibles qui sont les suivants :

- 1) Il peut y avoir création ou suppression réversible des porteurs de charges à l'intérieur du film. Ce qui correspond à une oxydation ou une réduction du polymère par le gaz (Josowicz & Topart, 1992). Le transfert de charges est dispersé latéralement entre toutes les molécules adsorbées (Blackwood & Josowicz, 1991).

2) La vapeur peut interagir avec les contre-ions fixés à l'intérieur du film. En effet si leur mouvement est couplé aux transferts de charge le long de la chaîne ou si l'interaction du contre-ion et de la vapeur conduisent à un changement de la structure du polymère, cela affecte la conductivité (Bartlett & Gardner, 1992). Selon le type d'anion présent, l'accessibilité des sites actifs dans le film varie, affectant la cinétique d'adsorption et de désorption (Topart & Josowicz, 1992).

3) La vapeur adsorbée peut altérer le procédé de transfert de charge intrachaîne. Le saut d'électron intrachaîne peut être un facteur limitant dans la détermination de la conductivité des films des polymères conducteurs (Roth et coll., 1989). D'autre part, des études sur des substituts du thiophène ont démontré que le taux de saut décroît exponentiellement avec la distance de la même manière que pour un transfert de charge de longue portée (Wegner & Rühle, 1989). Ainsi, si l'adsorption du gaz dans le polymère altère les contacts intrachaines cela peut affecter la conductivité du film de polymère.

4) Les molécules de gaz peuvent affecter les transferts de charge interfaciaux entre les contacts métalliques (en général l'or) et le film de polymère (Bartlett & Gardner, 1992).

Les variations des propriétés électroniques n'expliquent pas toutefois l'amplitude des réponses à différentes vapeurs organiques (notamment le méthanol), ce qui implique l'existence d'un autre type de mécanisme (Slater et coll., 1992).

Dans le cas du polypyrrole, une augmentation de l'amplitude de réponse au méthanol a été observée en fonction de l'épaisseur du film liée à une augmentation de la porosité et de la surface spécifique au sein du polymère (Slater et coll., 1992). Le gonflement du polymère débute dès l'exposition au méthanol et conduit à un changement d'état vitreux vers un état caoutchouteux induisant une variation progressive du coefficient de diffusion. Ce processus pourrait être lié à la facilité de formation de liaisons hydrogène avec la couche de solvation entourant les contre-ions, augmentant ainsi la distance entre les chaînes du polymère.

L'absorption du méthanol par le polypyrrole est un procédé en deux étapes : pénétration du composé provoquant un gonflement (étape limitante) puis diffusion à vitesse croissante du composé dans le matériau caoutchouteux gonflé (Slater et coll., 1992).

Bien que principalement rencontré dans le cas du méthanol, la variation de résistance liée au gonflement ou à la contraction du polymère est présente dans une certaine mesure pour tous les composés.

En résumé, la réponse d'un capteur polymère conducteur exposé à un composé gazeux est due à la combinaison des variations des propriétés physiques gouvernées par les distorsions du maillage et des changements dans les propriétés chimiques déterminés par les transferts électroniques film/vapeur (Josowicz & Topart, 1992).

Par ailleurs, les travaux de Hatfield et coll. (1994) ont montré que la sensibilité de 10 capteurs différents augmentait en fonction de la longueur de chaîne d'alcools primaires (d'un facteur 30 entre le n-pentanol et le méthanol). Une des hypothèses s'orienterait vers l'augmentation de l'enthalpie d'adsorption des molécules sur le film en fonction de la masse moléculaire des composés, résultante d'interactions de Van der Waals plus importantes (Persaud & Travers, 1997). Cette suggestion est confortée par une diminution observée des vitesses de désorption sur la série d'homologues.

L'amplitude de la réponse (et par conséquent la sélectivité partielle) d'une paire film-vapeur semble être directement relié à la nature et l'intensité des interactions d'adsorption initiale, fonctions des paramètres solvatochromiques des composés (polarisabilité R_2 , interactions dipolaires π_2^* , forces de dispersion $\log L^{16}$, acidité et basicité de liaison Hydrogène α_2^H et β_2^H) (Deng et coll., 1997).

Ces mêmes paramètres ont été utilisés pour caractériser les volumes de rétention de différents échantillons issus de chromatographie inverse en phase gazeuse comprenant un film polypyrrole fixé sur une colonne capillaire (Bailey & Persaud, 1998). Cette technique a permis de recueillir plusieurs informations concernant les interactions analyte-film :

- La présence d'azote ou de chlore dans le polymère est susceptible d'aboutir à la formation de dipôles capables d'interagir avec les composés.
- La surface du polypyrrole montre une basicité de liaison Hydrogène prononcée.
- Des forces répulsives sont attendues entre le polypyrrole et des composés à caractères électroniques de type n et π .
- La composante dispersive des interactions polypyrrole-analyte est supposée être faible, mais elle intervient dans la discrimination d'une série d'homologues.

3.6. Modélisations

La réponse d'un polymère conducteur à un composé est non-linéaire et suit un isotherme de type Langmuir dans le cas du méthanol (Bartlett & Ling-Chung, 1989a; Topart & Josowicz, 1992).

$$\frac{1}{R_\infty - R_0} = \frac{1 + (k_b/k_f \cdot C)}{R_{sat} - R_0}$$

où R_∞ est la valeur de résistance à l'équilibre, R_0 la résistance initiale du film, R_{sat} valeur de résistance lorsque tous les sites de fixation sont occupés, k_b , la constante cinétique de désorption et k_f la constante cinétique d'adsorption (avec $k_b/k_f = 8,8$ % de méthanol dans l'air).

Le modèle considère une valeur finie de résistance à l'équilibre, qui n'est pas toujours observée pour d'autres composés organiques.

La dépendance thermique reste faible entre 7 et 55°C en considérant un modèle de saut électronique aléatoire tridimensionnel, dans lequel la relation entre la conductivité en courant continu et la température est donnée par $\sigma = A \exp(-B/T^{1/4})$, avec A constante et B , paramètre dépendant des propriétés électroniques du film.

En utilisant un modèle couplant la diffusion et l'adsorption réversible des espèces gazeuses avec des sites immobiles au sein d'un film homogène et uniforme, Bartlett & Gardner (1996) ont déterminé les profils transitoires théoriques de concentration. Ils supposent que l'adsorption suit un isotherme de Langmuir (pas d'interactions entre molécules adsorbées) et que les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption sont indépendantes de la concentration de l'analyte. Six cas limites ont été distingués, processus linéaires (cas I-III) et non-linéaires (cas IV-VI) :

- Cas I : Le film n'est pas saturé à l'équilibre. L'étape de diffusion est limitante. La proportion d'analytes liés par rapport à la quantité d'analyte libre dans le film est faible.
- Cas II : Similaire au cas I, mais la proportion de molécules liées est plus importante, réduisant le coefficient de diffusion.

- Cas III : La cinétique d'adsorption est limitante. La concentration d'analytes présents dans le film atteint une valeur constante avant que l'adsorption n'ait lieu.
- Cas IV : Similaire au cas III, mais le film est saturé à l'équilibre.
- Cas V : Similaire au cas I avec une saturation des sites à l'équilibre. Un front d'occupation des sites se propage à la vitesse de diffusion de l'analyte.
- Cas VI : Similaire au cas II avec une saturation des sites à l'équilibre. Un front d'occupation des sites se propage à une vitesse réduite par rapport au cas V.

Les profils transitoires de désorption sont reliés à ceux trouvés pour l'adsorption pour les cas I à III. Pour les cas IV à VI, des différences dans l'échelle de temps entre la désorption et l'adsorption sont observées.

Les auteurs ont étendu leur étude au développement d'un modèle de conduction électronique pour les six cas limites en considérant le film comme un réseau tridimensionnel de N sites identiques distribués aléatoirement (Gardner et coll., 1995). Une relation linéaire entre la conductivité et l'occupation des sites est supposée, cohérente avec la modélisation de la réponse stationnaire du film par un isotherme de Langmuir. Selon la géométrie des électrodes utilisés dans le capteur (semi-infinies ou coplanaires), deux relations théoriques dans le domaine transitoire ont été obtenues en faisant l'hypothèse que l'épaisseur des électrodes était très inférieure à celle du film et que le polymère présente une structure tridimensionnelle homogène. La réponse stationnaire ne dépend pas de la géométrie du capteur, mais de la sensibilité S , de la constante d'équilibre K et de la concentration du composé en phase gazeuse a_∞ .

$$\frac{\Delta G}{G_0} = -S \cdot \frac{Ka_\infty}{1 + Ka_\infty}$$

Un modèle ne se limitant pas à une couche monomoléculaire adsorbée (comme l'isotherme de Langmuir) a été appliqué à l'interaction du polypyrrole avec des vapeurs organiques. L'isotherme BET (Brunauer-Emmett-Teller) permet de considérer la formation de couches adsorbées multimoléculaires (Charlesworth et coll., 1993). Une régression non-linéaire de la variation massique relative du polypyrrole en fonction de la pression partielle en eau, méthanol ou dichlorométhane donne d'excellents résultats pour une utilisation du modèle BET. Une variation de résistance proportionnelle à la masse adsorbée pour l'eau et le méthanol a été observée. Le modèle donne un nombre maximum de couches adsorbées pour ces composés de 4 et de 8 pour le dichlorométhane. Les trois solvants semblent utiliser les mêmes sites de fixation. Une corrélation a été observée entre la constante diélectrique des composés et la variation spécifique de résistance (variation relative de résistance rapportée à la variation relative de masse), cohérent avec le modèle de saut électronique à portée variable pour lequel la théorie électrochimique prédit une relation entre la constante cinétique de transfert électronique et la constante diélectrique.

3.7. Applications

Bartlett & Ling-Chung (1989b) ont étudié les résultats obtenus à partir de 4 polymères conducteurs différents (polypyrrole, poly-N-méthylpyrrole, poly-5-carboxyindole et polyaniline, le contre-ion étant le tétrafluoroborate) et 5 composés volatils (méthanol, éthanol, acétone, ether). Deux types de réponses ont été observées, celles stables et reproductibles et les autres non reproductibles et sujettes à dérive supposées dues à des variations irréversibles des propriétés physiques et chimiques du film.

Le poly-5-carboxyindole offre les réponses les plus stables et reproductibles. Les temps de réponses et de récupération étaient en général entre 40 et 60 secondes à 25°C.

Un système de 20 capteurs à polymères conducteurs a servi à discriminer à 95% 4 composés odorants (Cital, Citronellol, Cinéole, et l'Acétate d'Isoamyle) par un réseau de neurones préalablement entraîné (Persaud & Travers, 1997). Le même système a été appliqué à la différenciation de différents fromages Cheddar (taux de classification de 80%).

Un réseau de 10 capteurs polymères conducteurs basés sur le polypyrrole, un sur la poly(aniline) et le dernier sur le poly(3-méthyl-thiophène) a été utilisé pour différencier 3 échantillons de bières (Pearce et coll., 1993). Les différents électrolytes utilisés étaient des sels sulfonates, tétrafluoroborates et hydrogène sulfates. La différence relative de conductance a été utilisée pour caractériser les réponses préalablement filtrées des capteurs. Une normalisation par la somme des réponses a été effectuée. Différentes classifications basées sur la métrique euclidienne ont été utilisées sur les profils de réponses normalisées et ont permis la discrimination des échantillons. Les auteurs ont poursuivi leurs investigations avec un système plus complet comprenant jusqu'à 24 capteurs et stockant leurs échantillons de bières en atmosphère CO₂ (Gardner et coll., 1994). Un perceptron tri-couches a été utilisé sur les données pré-traitées et normalisées de 6 capteurs sélectionnés. Les résultats trouvés sont peu évocateurs, mais ont permis la discrimination de deux solutions à 4% d'éthanol dont l'une contenait 0,5 ppm de 2,3-butanedione.

Amrani et coll. (1995 et 1993) ont exploré les variations dans les caractéristiques d'impédance d'un capteur unique poly-N-(2-pyridyl)pyrrole soumis à un courant alternatif pour trois composés volatils (méthanol, acétone et l'acétate d'éthyle). Ainsi, les différences relatives de capacitance, de conductance, de résistance, de réactance et la mesure du facteur de dissipation à différentes fréquences ont été mesurées, recréant ainsi un réseau virtuel de plusieurs capteurs. Les plus grandes variations ont été observées pour les réponses de capacitance à 600 et 700 MHz. Une relation linéaire entre les différents paramètres et la concentration a été trouvée pour des fréquences variables selon les composés, permettant la quantification des échantillons. Ces réponses à fréquences multiples sont supposées être corrélées avec le moment dipolaire, la taille, la forme des composés influençant la permittivité du film polymère.

Un réseau de 20 capteurs polymères conducteurs, basés sur des poly(pyrroles) substitués, a été appliqué à la mesure des mauvaises odeurs issues des déchets d'élevage porcin (Persaud et coll., 1996b). Deux échantillons (acide et basique par addition d'ammoniaque) ont été reconstitués à partir des composés odorants majoritaires détectés par GC/MS (sauf H₂S) et introduits dans des flacons en verre comprenant la barrette de capteurs. Les réponses ont été exprimées en variation relative de résistance normalisée. Une visualisation des données par une carte de Sammon basé sur un algorithme d'itération non linéaire (Sammon, 1969) a été réalisée comprenant les réponses aux différents composés pris séparément et aux deux mélanges acide et basique. Les échantillons acides étaient proches des réponses aux acides carboxyliques, tandis que les échantillons basiques se trouvaient à proximité des profils d'ammoniaque, d'indole et de skatole.

Un système de 32 capteurs polymères conducteurs (Aromascan 32S) a été appliqué à la reconnaissance d'odeurs secondaires issues d'emballages de médicaments (Schiffman et coll., 1997). Les échantillons étaient placés dans des poches Tedlar[®] de capacité 1 litre. Les variations relatives de résistances après élimination des premières 30 secondes (liées à une variation d'humidité entre la référence et l'échantillon) puis normalisation par la moyenne des réponses des 32 capteurs (diminution des effets liés aux fluctuations de concentrations) ont été compressées, réduisant un profil de 32 dimensions à un seul point pour les 4 fenêtres

temporelles considérées. Les deux dernières fenêtres (cinétique lente et phase stationnaire) ont été retenues et ont servi d'axes pour la représentation des échantillons qui a permis de caractériser ceux qui présentaient des odeurs secondaires notables.

Différentes études de cas en bioprocédés ont été effectuées par un réseau de 12 capteurs (eNOSE modèle 4000), variabilité d'hydrolysats de caséine, détection de contamination dans les cultures microbiennes et suivi des phases de croissance (Namdev et coll., 1998). Une analyse linéaire discriminante a été appliquée aux données et permis une différenciation des différents échantillons pour les 3 situations.

4. Les techniques de reconnaissance de forme

4.1. Prétraitement des données

Chaque capteur fournit une réponse qui évolue au cours du temps à la suite de la présentation d'un stimulus. De manière à éviter une trop forte redondance de l'information qui nuirait à une bonne discrimination des données, l'extraction de paramètres pertinents est nécessaire, et permet par ailleurs de diminuer sensiblement le volume de données à traiter. La qualité des paramètres extraits dépend de la quantité d'information qu'ils renferment. Trois groupes de paramètres peuvent être distingués : (a) les valeurs extrêmes, (b) les paramètres issus du domaine transitoire de réponse et (c) ceux qui sont liés à la forme du signal (Hermle et coll., 1998).

Le prétraitement est nécessaire pour conditionner les données avant l'usage de techniques de reconnaissance de forme (Pearce, 1997b). Cela implique une réduction des données en sélectionnant des paramètres significatifs du signal. Les algorithmes de prétraitement couramment employés sont les modèles différentiels ($V_{max} - V_0$), les modèles fractionnels (V_{max} / V_0), les modèles différentiels relatifs $((V_{max} - V_0) / V_0)$ et plus rarement les modèles logarithmiques ($\log(V_{max} / V_0)$). Pour les neurorécepteurs biologiques, l'intensité du stimulus est codée par la fréquence d'apparition des potentiels d'action.

L'espace des données obtenues (d'une dimension fournie par les n capteurs) est spécifique aux paramètres extraits et au modèle de prétraitement utilisé. Il diffère de l'espace des réponses initiales obtenues et influe sur la qualité de discrimination des données. Les paramètres liés au comportement transitoire du signal offrent les meilleurs résultats (Eklöv et coll., 1997).

Deux techniques de normalisation des données sont également souvent employées (Pearce, 1997b). Dans le but de confiner les données des capteurs dans le domaine $[0;1]$, la relation suivante est utilisée sur les données issues de chaque capteur:

$$V_{ij}'' = \frac{V_{ij}' - \min(V_{ij}')}{\max(V_{ij}') - \min(V_{ij}')} \quad \text{Normalisation par capteur}$$

Chaque vecteur réponse s'inscrit alors dans un hypercube de dimensions n . Cette normalisation n'améliore pas la discrimination des échantillons, mais s'utilise couramment en amont de méthodes neuronales de reconnaissance de formes, de manière à tirer profit de l'ensemble des données d'entrée (Gardner & Bartlett, 1994).

La normalisation par l'ensemble des capteurs permet en général d'améliorer la discrimination par réduction de la dépendance en concentration des données (pour des relations linéaires entre les grandeurs mesurées et la concentration).

$$V_{ij}'' = \frac{V_{ij}'}{\sqrt{\sum_{j=1}^n (V_{ij}')^2}}$$

Normalisation par l'ensemble des capteurs

Les vecteurs réponses ont tous une longueur unité et s'inscrivent dans une hypersphère n -dimensionnel (Pearce, 1997b). La normalisation par l'ensemble des capteurs améliore, selon les circonstances, la discrimination effectuée par une technique de reconnaissance de formes, mais ne peut être utilisée lorsque la concentration influence la qualité du stimulus (Gardner & Bartlett, 1992).

4.2. Techniques de reconnaissance de formes

La Figure 18 rassemble les différentes méthodes couramment employées dans les systèmes biomimétiques artificiels, pour visualiser les données ou pour les classer.

Les techniques supervisées supposent une connaissance a priori sur la catégorie d'appartenance des échantillons permettant la définition des règles de classification lors de la phase d'apprentissage (Calibration de la méthode par des échantillons connus). L'analyse des composantes principales est considérée comme telle, tout comme les perceptrons multicouches couramment employés (Pearce, 1997b).

A l'inverse, les méthodes non supervisées cherchent la présence d'une structure dans les données sans considérations a priori, se rapprochant ainsi des processus de reconnaissance olfactive intégrant les phénomènes d'adaptation. Les techniques de classification (clustering) et les cartes de Kohonen appartiennent à cette catégorie (Pearce, 1997b).

Les techniques paramétrées établissent des hypothèses sur une distribution connue et une indépendance linéaire des données, souvent non justifiées du fait d'une insuffisance de la matrice des résultats. Leur utilisation reste alors très spécifique.

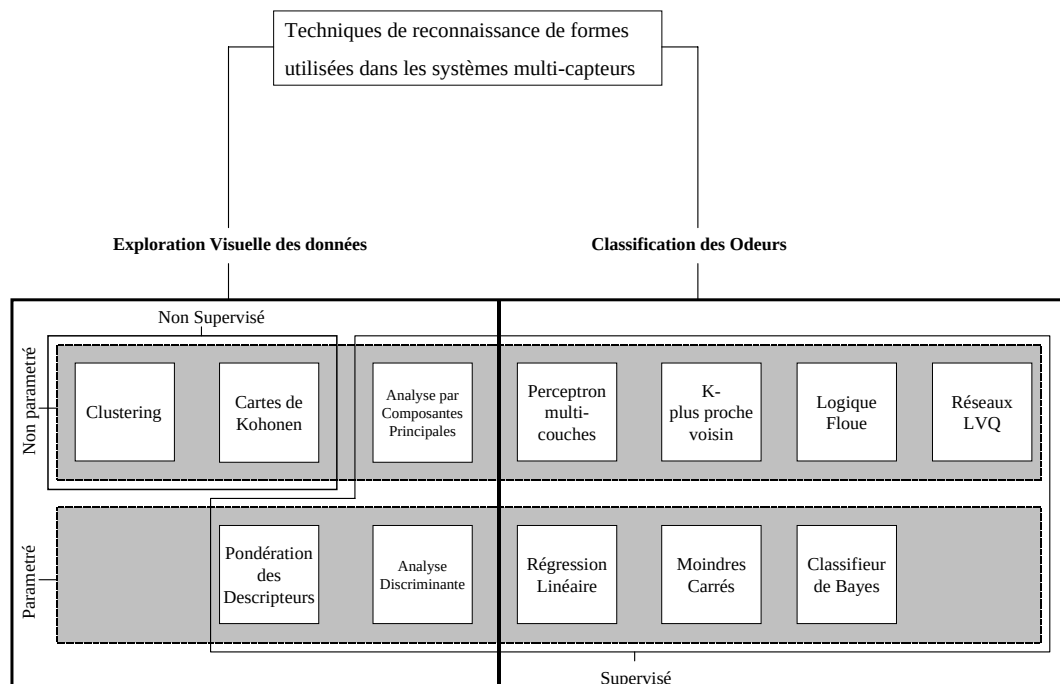


Figure 18 : Techniques de reconnaissance de formes employées dans les systèmes artificiels, classées en techniques d'exploration visuelle des données (VEDA) et méthodes de classification, ainsi qu'en propriétés paramétriques ou non et supervisées ou non (Pearce, 1997b).

Les relations non-linéaires entre les paramètres de sortie (classes d'appartenance) et les données d'entrée sont préférables aux méthodes linéaires telles l'analyse par composantes principales, l'analyse discriminante, la régression par moindres carrés et la classification par K plus proches voisins (Pearce, 1997b). En effet, celles-ci se retrouvent d'une part dans la relation psychophysique reliant l'intensité d'odeur à la concentration du stimulus et d'autre part dans l'approche connectionniste du traitement de l'information.

L'intérêt des réseaux de neurones artificiels est leur mode de classification proche (mis à part le niveau de complexité) du mode de discrimination du système olfactif (Gardner & Hines, 1997). En outre, la capacité de manipuler des données non-linéaires et leur tolérance au bruit ou à la dérive des capteurs offrent des avantages qui expliquent leur utilisation dans presque tous les appareils commercialisés actuellement (Gardner & Bartlett, 1992). De plus, la possibilité d'intégrer des fonctions frontières empruntées à la logique floue dans la procédure de classification des réseaux neuronaux augmente encore le parallélisme avec le système olfactif humain.

Le plus commun de ces réseaux de neurones artificiels est celui basée sur la rétro-propagation de l'erreur dans la réponse souhaitée (perceptron multicouches), couramment employé dans les sciences atmosphériques (Gardner & Dorling, 1998). Les entrées d'un neurone sont analogues à des synapses et les pondérations positives (excitatrices) ou négatives (inhibitrices) représentent la force de ces synapses. Au niveau d'un nœud, la somme des entrées pondérées est transformée par une fonction de transfert linéaire ou non-linéaire. Les vecteurs sont comparés après traitement sans avoir à les représenter dans un espace à dimensions réduites, cette comparaison se fait directement avec une base de données créée au préalable lors de la phase d'apprentissage du réseau de neurones.

Lors de l'apprentissage du réseau, une série de données d'entrée est présentée de manière itérative et comparées aux données de sortie. L'erreur dans la réponse (la différence entre les données d'entrée et les données de sortie) est rétro-propagée pour définir un nouvel ajustement des pondérations. L'apprentissage est terminée au bout de la n^{ème} époque (cycle de pondération), lorsque l'erreur totale a atteint le niveau de précision souhaité.

Le principal défaut des perceptrons multicouches réside dans la classification difficile d'un échantillon inconnu qui ne correspond à aucun de ceux utilisés pour la phase d'entraînement (Lee et coll., 1996). Cela implique l'établissement d'une base de données la plus large possible de manière à restreindre la possibilité de rencontrer un échantillon inconnu. D'autres désavantages sont liés à la lenteur du processus de convergence et à la sensibilité de la méthode vis-à-vis du choix des paramètres d'apprentissage et des poids initiaux (Shukla et coll., 1998).

Plusieurs méthodes neuronales outre les perceptrons multicouches ont été appliquées aux données issues des systèmes multicapteurs (pour une revue non exhaustive, Zupan & Gasteiger, 1991; Regoui, 1996).

Lee et coll. (1996) ont utilisé un réseau de neurones à fonction de base radiale (RBF pour radial basis function) amélioré par adjonction d'un algorithme quantificateur du vecteur d'apprentissage (LVQ pour learning vector quantization) initialisé par la méthode des k plus proches voisins. Ceci leur a permis de choisir les paramètres des centres de classes nécessaires à la phase d'apprentissage du réseau RBF. La technique associée à un réseau de capteurs polymères conducteurs a permis de contrôler le vieillissement d'aliments secs.

Un classificateur neuronal à résonance adaptative, entraîné en mode non supervisé, a été appliqué aux données issues de capteurs à oxydes métalliques pour des composés purs (Shukla et coll., 1998). La méthode présente nombre d'avantages sur les réseaux neuronaux à apprentissage supervisé, meilleur taux de classification et convergence plus rapide en particulier.

Les cartes auto-organisées de Kohonen sont biologiquement plus plausible que les autres algorithmes neuronaux en considérant les caractéristiques associatives du cerveau humain (Hines et coll., 1997). L'architecture du réseau est composé de deux couches de neurones totalement interconnectés entre eux. L'apprentissage est de nature non supervisée, ne nécessitant que les données d'entrée et aucune classe de sortie. Les neurones de la couche de sortie sont compétitifs entre eux pour fournir le signal de sortie correspondant au minimum de la distance entre l'entrée et le poids de chaque neurone de sortie. L'algorithme modifie alors les pondérations du neurone "excité" et de ses voisins lors de l'apprentissage, si bien que les neurones de poids similaires deviennent voisins. La classification fournie par les cartes de Kohonen est invariante avec la dérive des capteurs ou la présence de bruit transitoire dans les données (Davide et coll., 1994).

Les règles de logique floue ont été associées à des algorithmes de classification neuronaux, par exemple au modèle standard à rétro-propagation (Singh et coll., 1996), à l'algorithme de quantification du vecteur d'apprentissage (Moriizumi et coll., 1992) ou encore au réseau à fonction de base radiale (Ping & Jun, 1996). Elles tolèrent l'incertitude inhérente aux données et améliorent généralement les performances de classification en appliquant des fonctions floues d'appartenance à chaque classe.

PROBLEMATIQUE

L'objectif de cette étude est de discuter de la validité d'un système multicapteurs comme instrument de mesure de l'odeur dans l'air intérieur. En particulier, ce type d'appareil pourrait être utilisé dans l'appréhension de la qualité de l'air perçue au sein des bâtiments dont l'odeur représente une des modalités, ou plus modestement dans le contrôle des émissions odorantes des revêtements de sols et de murs. Actuellement, la dimension olfactive du confort dans les locaux reste très peu étudiée et les techniques olfactométriques employées divergent selon les laboratoires. L'analyse chimique permet de déterminer les composés odorants, lorsqu'une évaluation olfactive lui est associée, mais ne renseigne en rien sur l'odeur globale de l'échantillon. La démarche proposée soulève ainsi le problème de la caractérisation des odeurs d'une manière plus générale.

Trois voies différentes seront empruntées pour caractériser les émissions odorantes de dix peintures commerciales. Le choix de ces quelques matériaux limite notre étude à l'exploration d'un sous-ensemble du continuum olfactif, choix conditionné par la sensibilité du système multicapteurs. Nulle prétention n'est ici donnée de traiter le système olfactif humain dans son ensemble. De même, l'utilisation d'un seul type d'instrument multicapteur ne permettra pas la généralisation aux autres techniques. Des lignes de conduite pourront toutefois en découler.

En terme d'évaluation sensorielle, le choix s'est porté sur une représentation perceptuelle des odeurs, qui requiert une part cognitive plus faible qu'une représentation sémantique. En effet, une description sémantique des odeurs est basée sur les associations que font les sujets avec d'autres modalités sensorielles (Royet et coll., 1996). Elle est par conséquent, sujet à de très fortes variations entre les individus, liées aux expériences uniques de chacun (Sicard et coll., 1997). Les différences cognitives ne peuvent être mises en évidence par des systèmes analytiques spécifiques ou globaux. C'est pourquoi seule l'information issue des neurorécepteurs olfactifs est considérée ici, recueillie par la mesure de l'intensité d'odeur perçue par les sujets.

La méthode des équivalences olfactives sera utilisée pour obtenir des mesures olfactives quantitatives individuelles et fiables. Une méthode de comparaison de l'intensité d'odeur a été préférée à une estimation directe, pour d'une part, la facilité des tâches de comparaison effectuée par le cerveau humain et d'autre part, le contrôle et l'interprétation des réponses données par les sujets. Ces raisons expliquent les meilleures reproductibilités obtenues par les méthodes comparatives (Köster, 1991).

L'analyse chimique permettra d'obtenir la composition en composés organiques volatils (COV) de chaque émission de peintures. Elle permettra d'observer les variations entre les échantillons selon leur composition et de noter le poids des COV dans les différences olfactives ou dans les réponses des capteurs.

L'acquisition de données par le système multicapteurs à partir des mêmes émissions de peintures sera réalisée. Les différences observées seront comparées à celles obtenues par les sujets et selon les compositions chimiques.

Les correspondances entre les trois espaces de données seront discutées. Une structure commune sera recherchée dans les classifications des émissions de peintures résultantes. Les proximités entre sujets, capteurs et composés chimiques seront interprétées.

CHAPITRE IV : MATERIEL & METHODES

1. Le système multicapteurs AROMASCAN 32S

1.1. Le système d'échantillonnage

L'échantillon est placé en dehors du système, dans une chambre en verre, à l'intérieur d'une enceinte environnementale de grand volume ou dans des poches étanches, qui sont alors raccordées à la voie d'échantillonnage de l'Aromascan. Elle est constituée tout d'abord par une pièce en PTFE de longueur 30mm (1mm id x 3mm od), servant à joindre l'arrivée de l'échantillon à une tubule également en PTFE (1x3x100mm). Une vanne 3 voies BIO-CHEM VALVE CORP. sélectionne la voie de référence, la voie d'échantillonnage ou la voie de nettoyage (voir Figure 19). Une pompe ESCAP permet de transférer la phase volatile sélectionnée vers la chambre des capteurs à un débit de 147 ± 1 ml/min.

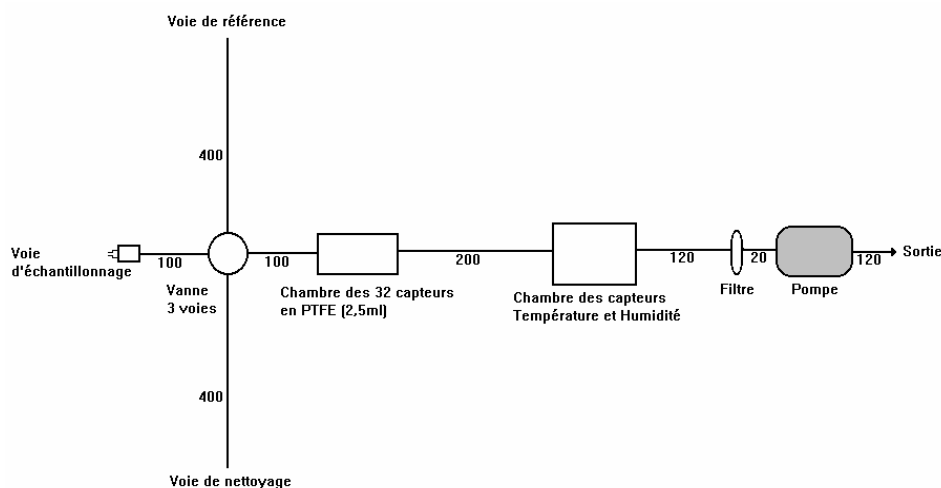


Figure 19 : Schéma du circuit de l'Aromascan (cotes en mm)

Les capteurs sont enfermés dans une chambre en PTFE (20x25x5mm de dimensions intérieures) à deux compartiments (voir Figure 20), soit un volume total de 2,5ml. La présence de compartiments ne joue en rien dans le signal observé. Ils ont vraisemblablement été conçu dans le but d'accueillir un tampon absorbant d'humidité pour réguler la teneur en eau de la chambre, mais ce système a été abandonné. Le volume à vide de la chambre ajouté à celui des tubules constitue un volume mort global de 3ml, ce qui avec le débit de la pompe nous donne un temps de retard des mesures par rapport au déclenchement de la pompe de 1 à 2 secondes, effectivement observé au cours d'un cycle.

La chambre contenant les capteurs de température et d'humidité est située à l'aval de la cellule des 32 capteurs, séparée par une tubule de 20cm de long (0,2ml de volume mort entre les 2 chambres). Elle permet la régulation de la chambre des capteurs à une température optimale de $35,15 \pm 0,02^\circ\text{C}$. La température en ligne (température effective du mélange gazeux arrivant au capteur d'humidité) est également mesurée, mais non contrôlée. Ce paramètre évolue au cours de la journée, du niveau de la température ambiante au matin, jusqu'à atteindre plus de 30°C au soir, et ce quelque soit le nombre de mesures effectuées dans la journée. Ce réchauffement progressif est dû au fonctionnement de la ventilation de l'appareil, similaire à celui d'un micro-ordinateur.

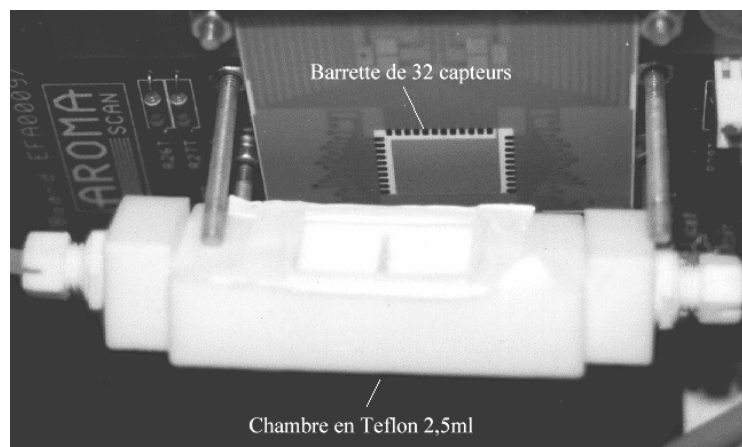


Figure 20 : La barrette de 32 capteurs à polymères conducteurs et la chambre en Teflon de 2,5 ml de volume

Un filtre situé en amont de la pompe empêche d'éventuelles particules présentes dans l'écoulement gazeux de la détériorer. Une ouverture appliquée dans le circuit juste après le filtre, permet de prévenir un trop fort pompage dans le système. Ce qui explique un débit de sortie observé très élevé, supérieur à 300 ml/min, rendant impossible toute recirculation dans le système.

1.2. Les capteurs utilisés

La barrette de capteurs est constituée par 64 électrodes parallèles en or fabriquées sur un substrat à couche épaisse en céramique. Une couche de base de polymère conducteur (poly(pyrrole)) est déposée sur 2 électrodes adjacentes, puis un second polymère est déposé électrochimiquement sur la première couche de polymère. C'est ce second polymère qui possède une spécificité vis-à-vis d'une classe particulière de composés (Neaves & Hatfield, 1995).

Les 32 capteurs composant la barrette de détection de l'Aromascan 32S sont tous des polymères conducteurs dérivés du poly(pyrrole) et de la polyaniline. Ils sont très sensibles aux composés polaires et notamment à l'eau (Bartlett & Ling-Chung, 1989a), sensibilité variant selon de nombreux facteurs liés à la composition et au mode de fabrication du polymère. Or, la nature exacte du polymère, du contre-ion et du potentiel auquel il est soumis sont des données confidentiels que seuls les fabricants connaissent. Il n'est donc pas possible de prévoir les affinités des polymères conducteurs par leur structure. Toutefois, pour les 32 capteurs utilisés dans l'Aromascan 32S à base de poly(pyrrole) et de polyaniline, la société Aromascan plc fournit une échelle arbitraire de réponse à 5 catégories par classe chimique (Tableau VI) :

V : Réponse très forte,	$R_e > 9\%$
S : Réponse forte,	$5\% < R_e < 9\%$
M : Réponse moyenne,	$2\% < R_e < 5\%$
W : Réponse faible,	$1\% < R_e < 2\%$
N : Réponse négligeable,	$R_e < 1\%$

R_e représente la différence fractionnelle normalisée de la résistance du capteur c'est la contribution du capteur par rapport aux autres:

$$R_e = \frac{dR/R}{\sum_{i=1}^{32} (dR/R)_i} \times 100$$

Tableau VI : Sélectivité par classes de composés des 32 capteurs à polymères conducteurs (d'après Aromascan).

Capteur	Amines	Alcools Chaîne courte	Alcools Chaîne longue	Acides Carboxyliques	Aromatiques	Hydrocarbures Chlorés	Esters Chaîne courte	Esters Chaîne longue	Cétones	Eau
1	M	M	N	M	N	N	N	N	W	M
2	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
3	M	M	W	M	W	W	W	N	W	M
4	W	M	W	W	W	W	M	N	W	M
5	M	M	W	M	N	N	W	N	W	M
6	W	M	W	W	N	N	N	N	W	M
7	S	M	W	S	N	N	W	N	W	M
8	M	M	W	M	N	N	W	N	W	M
9	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
10	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
11	M	M	M	M	M	W	M	W	M	M
12	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
13	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
14	M	M	W	M	N	N	W	N	W	M
15	M	M	N	M	W	W	W	N	W	M
16	M	M	N	M	N	N	W	N	W	M
17	M	M	S	M	S	S	S	V	S	M
18	M	M	V	M	V	V	S	V	S	M
19	M	M	M	M	W	W	M	W	M	M
20	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
21	M	M	W	M	W	W	M	W	M	M
22	W	M	V	W	V	V	S	V	S	M
23	W	M	V	W	V	V	S	V	S	M
24	N	M	S	N	V	V	S	V	S	M
25	M	M	M	M	M	M	M	M	S	M
26	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
27	M	M	M	M	M	M	M	W	M	M
28	M	M	M	M	M	M	S	M	S	M
29	M	M	W	M	N	N	W	N	W	M
30	M	M	W	M	W	W	W	N	W	M
31	W	M	W	W	W	W	M	N	W	M
32	W	W	N	W	N	N	N	N	N	M

D'autre part, les limites de détection de dix capteurs vis-à-vis de plusieurs composés ont été déterminés (Aromascan plc, 1995). Elles représentent la concentration du composé provoquant une variation de 0,001% de dR/R (l'appareil pouvant détecter un changement de 0,01Ω pour une résistance de base de 1000Ω). Les données obtenues sont rassemblées dans le Tableau VII.

A noter que différents composés à forte concentration peuvent causer des dommages irréparables aux capteurs, c'est le cas des composés acides ou basiques. D'autres peuvent être irréversiblement adsorbés, comme les composés aminés, qui ont une très forte affinité avec le polymère.

Tableau VII : Limites de détection de 10 capteurs à polymères conducteurs en ppm

Composé Capteurs	Acétone (ppm)	1-Butanol	Tétrachlorure de Carbone	Chloroforme	Dichlorométhane	Ethanol	Ether	Acétate d'éthyle
1	24,5	7,3	138,1	1308,5	103,3	15,4	286	38,6
2	32,3	10,9	238,5	331,4	303,3	24,3	4613,9	59,8
3	28,2	5,6	54,5	402,4	144,7	14,4	96,1	43,7
4	16,2	1,9	72,3	40,7	537,9	10,8	175,2	124,3
5	18,5	1,6	104,7	38,6	710,9	12,8	308,6	144,3
6	26,7	4,1	86	154,8	97,3	15,2	299,7	30
7	24,5	6,4	63,2	579,5	118,8	17,1	165	43
8	26,2	4,3	83,7	186,1	109,6	14,4	274,5	34,6
9	26	9,5	43,6	390	60,3	12,1	97,5	148,7
10	26,7	7,6	151,4	1398,7	211,2	17,2	1020,8	40,6

	Diméthylsulphide	1-Pentanol	1-Propanol	Méthanol	2-Méthoxyethanol	Pyridine	Toluène
1	3,8	1,9	8,7	15	1	0,03	72,3
2	16,6	3,2	12,8	21,2	1,2	0,06	65,1
3	7,2	2	8,2	13,8	1,3	0,05	51,5
4	3,1	0,7	4,4	11,4	2	0,02	72,1
5	2,7	0,5	5,4	14,1	3,1	0,02	76,7
6	38,1	1,6	6,9	14,6	0,7	0,03	54,8
7	24,7	2,2	8,8	14,6	0,9	0,04	79,1
8	49,7	1,4	7,1	15,1	0,7	0,03	142,2
9	2,7	2,4	9,1	8,6	0,6	0,05	100,5
10	4,3	2,1	10,6	18,1	0,9	0,05	108,9

1.3. Le boîtier électronique

Le boîtier électronique comporte une carte servant de support aux 32 capteurs polymères, une carte de transition 32 voies, une carte de contrôle des capteurs, une carte de traitement des 32 signaux émis utilisant les techniques ASICs (Circuit intégré à application spécifique), une carte de contrôle de la température et de l'humidité dans la chambre des capteurs et une carte d'acquisition des données qui permet de récupérer les mesures sur un micro-ordinateur via une liaison RS232. Les données sont ensuite exploitées sur le logiciel fourni avec l'appareil, A32S Windows version 1.3 et peuvent également être exportées vers un tableur pour un traitement plus élaboré des données récoltées.

La mesure de la résistance des capteurs est réalisée en appliquant une tension constante au capteur (Neaves & Hatfield, 1995). Toute déviation à la résistance de base crée un courant qui est amplifié pour augmenter la sensibilité du système, puis mesuré. Cette sensibilité est proportionnelle à la fois au gain de courant de l'amplificateur (programmable de x1 à x100) et à la résistance du capteur R_s ,

$$\frac{\delta I_0}{\delta R_s} = A \cdot \frac{I_s}{R_s}$$

avec I_0 courant mesuré, I_s gain de courant de l'amplificateur et A coefficient de proportionnalité.

Travailler à tension constante plutôt qu'à courant constant permet d'acquérir une souplesse dans le traitement du signal subséquent (Neaves & Hatfield, 1995). En effet, le traitement du signal en mode courant offre plusieurs avantages sur un traitement en mode tension, entre autres :

- Le courant peut varier avec de fortes amplitudes pour des variations de tensions très faibles, ce qui favorise la mesure d'une déviation du courant.
- La consommation de puissance est réduite du fait qu'en mode courant, les variations de tension sont très faibles, ce qui permet d'utiliser des éléments à faible voltage.
- Le traitement du signal est plus simple à réaliser, l'addition ou la soustraction de 2 courants est une tâche triviale comparée à la soustraction ou l'addition de 2 tensions. Chaque capteur se voit donc appliquer une tension constante programmée de 0,5 à 5V.

1.4. Le logiciel A32S Windows version 1.3

Il se compose de 4 répertoires :

Le premier permet la programmation des différents paramètres : le pas d'échantillonnage (au minimum 1 seconde), le seuil de détection à partir duquel le logiciel établit un profil graphique (contribution de chaque capteur au signal), la connexion/déconnexion de un ou plusieurs capteurs et les paramètres du cycle de mesure (temps de contact des capteurs avec l'air de référence, l'air d'échantillonnage et l'air de nettoyage). Il offre également la possibilité de visualiser le cycle de mesure en temps réel et de contrôler l'évolution de la température en ligne, de la température de la chambre des capteurs et de l'humidité absolue. Chaque mesure des capteurs arrive au logiciel sous la forme d'une différence fractionnelle de résistance :

$$\% \frac{dR}{R} = \frac{(R_{odeur} - R_{référence})}{R_{référence}} \times 100$$

La résistance brute de chaque capteur est également disponible avant chaque mesure, mais offre peu d'informations. L'utilisation de la différence fractionnelle plutôt qu'une simple différence de résistance permet d'obtenir de meilleurs résultats au niveau de la discrimination des odeurs.

Le second répertoire sert à mettre en forme les données avant de les remettre à un système de reconnaissance de forme pour classification. Il permet de visualiser l'évolution du signal, des différentes températures et de l'humidité absolue au cours du temps, de comparer rapidement différents profils à un temps t . En outre, à partir des données acquises, une base de données est créée sur une plage de temps déterminée, choisie généralement dans la partie stable de la réponse. Quoique la partie cinétique de la réponse semble détenir le plus d'informations permettant une meilleure discrimination (Eklöv et coll., 1997).

Les bases de données créées sélectionnent les profils moyennés sur un intervalle de temps court (cinq secondes) ou bien un profil moyen sur toute la plage de temps. Chaque base de données est associée à une signature chimique par l'expérimentateur. Au sein de chaque base de donnée, les profils sont normalisés par l'ensemble des capteurs, de manière à s'affranchir de l'effet de la concentration des composés volatils. Ainsi, le système de reconnaissance de formes va comparer les différents profils normalisés entre eux.

Le troisième répertoire contient une technique statistique de reconnaissance de forme, le Mapping non linéaire d'après l'algorithme de J.W. Sammon Jr. (1969). Cette technique consiste à représenter un vecteur dans un espace à N dimensions (profil normalisé à un temps t dans un espace à 32 dimensions) par un vecteur dans un espace Euclidien, tout en essayant de conserver la distance entre les vecteurs. A partir d'une configuration initiale de l'espace Euclidien, une comparaison itérative des distances entre les vecteurs projetés et initiaux est effectuée. La procédure s'arrête lorsque le nombre d'itérations maximum est atteint (généralement 100 ou 1000) ou bien lorsque l'erreur résiduelle a convergé avec succès jusqu'à une valeur inférieure ou égale à la limite de convergence sélectionnée.

Chaque profil normalisé des différentes bases de données est alors représenté dans un espace à 2 ou 3 dimensions, sous la forme d'un point. En présence de mélanges de composés volatils différents, différents nuages de points plus ou moins distincts apparaîtront, permettant une classification visuelle des différents échantillons.

Il existe deux limitations à cet algorithme :

- des structures extrêmement complexes aux nombreuses dimensions peuvent être mal reproduites sur des diagrammes à 2 ou 3 dimensions.

- Seul un nombre limité de vecteurs peuvent être manipulés par l'algorithme, à savoir 250 vecteurs.

Enfin, le dernier répertoire est un réseau de neurones sommaire de type rétro-propagation à 3 couches, qui à l'heure actuelle n'est pas utilisé. D'autres techniques neuronales développées par Neuralware ont été sélectionnées pour la mise au point de modèles de reconnaissance des odeurs, fait l'objet d'autres recherches au CSTB, conduites par Chaouki REGOUI, étudiant en thèse.

2. Métrologie des Capteurs et Influence de différents paramètres

2.1. Sensibilité

La sensibilité des capteurs au toluène a été étudiée. Neuf échantillons liquides de toluène pur à 99,8% (0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 et 50 μL) ont été introduits dans des poches Aromascan préalablement remplies par 500 ml d'azote gazeux N50, à l'aide d'une seringue à gaz SGE (précision de 1%). L'ouverture est ensuite immédiatement obstruée par du ruban adhésif. Les taux obtenus après évaporation complète sont alors de 225, 450, 900, 1350, 2250, 4500, 6750, 9000 et 22500 ppm, pour une concentration limite saturante de 37500 ppm (pression de vapeur saturante de 3,8 kPa à 25°C). Un temps d'équilibre de 5 minutes a été observée avant toute acquisition par le système. Tous les essais ont été effectués à même température, correspondant à celle du laboratoire, soit entre 22 et 23°C. Deux répétitions d'une même concentration ont été réalisées.

L'acquisition débute par un balayage de 30 secondes avec l'azote gazeux de référence placé dans une poche Aromascan. Par la suite, l'échantillon gazeux est aspiré pendant deux minutes à 150 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (300ml de prélèvement) vers la chambre des capteurs. Un balayage de 30 secondes avec l'espace de tête d'une solution eau / n-butanol 98/2 permet de purger les capteurs qui soumis à nouveau à l'azote de référence pendant 1 minute, retournent progressivement à leur niveau initial.

Le domaine stationnaire du signal a été utilisée pour caractériser la réponse au toluène. La valeur extraite correspond à un temps de contact de 115 secondes entre les capteurs et l'échantillon.

Une variation faible, mais correspondant à un rapport signal/bruit de 12, 5, 20, 6 et 5, est observée à partir de 450 ppm de toluène respectivement pour les capteurs 17, 18, 22, 23 et 24. Ce résultat signifie que ces capteurs ont une affinité envers le toluène supérieure aux autres capteurs (confirmé par le Tableau VI, colonne Aromatiques). La limite de détection avancée par le constructeur est de 50 à 150 ppm de toluène (Tableau VII), cependant, les conditions expérimentales utilisées ne sont pas connues.

D'autre part, une réponse propre au composé apparaît à partir du moment où semble-t-il, la quantité du composé est suffisamment supérieure à la variation de la quantité d'eau dans le système. Des variations minimales d'humidité absolue de 0,1 mg L^{-1} sont fréquemment observées entre la poche de référence et celle contenant l'échantillon. Or de telles variations correspondent à des différences de taux de 140 ppm, qui induisent une réponse des capteurs susceptibles de masquer le signal lié à l'échantillon.

Le signal varie linéairement sur une large gamme de concentration jusqu'à 10000 ppm de toluène. La sensibilité des capteurs varie de 0 à $9\cdot 10^{-5} \text{ \%dR/R ppm}^{-1}$ ou de 0 à $2\cdot 10^{-5}$

$1/R.(\%dR/dt).ppm^{-1}$, en considérant la réponse transitoire, les plus sensibles étant les 5 capteurs présentant la plus grande affinité aux aromatiques (Figure 21).

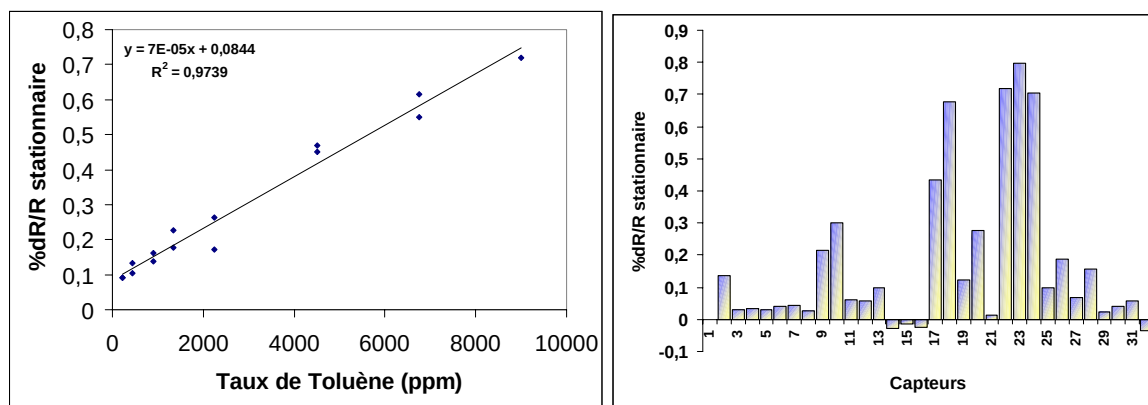


Figure 21 : Relation signal/concentration du capteur 22 et profil de réponse des capteurs à 9000 ppm de toluène.

Hatfield et coll. (1994) ont rapporté des sensibilités envers des alcools primaires pouvant atteindre $5 \cdot 10^{-3} \%dR/R \text{ ppm}^{-1}$ pour le n-pentanol. Pour le xylène et le dichloroéthane, des valeurs de $4 \cdot 10^{-4}$ et $9 \cdot 10^{-5} \%dR/R \text{ ppm}^{-1}$ ont été respectivement observées (Persaud et coll., 1996a). D'autre part, une décroissance significative de la sensibilité a été observée avec l'épaisseur du film polymère (Stussi et coll., 1997).

2.2. Répétabilité

La même procédure que l'étude de sensibilité a été adoptée. Dix essais ont été réalisés le même jour en injectant 50 μl de méthanol pur à 99,9% (soit un taux de 0,06% ou 60000 ppm).

La répétabilité des 10 essais avec du méthanol est présentée Figure 22. Le coefficient de variation du signal de chaque capteur est compris entre 5 et 7,5% (ou 8 et 25% pour les réponses transitoires). Mais le paramètre principal à cerner reste la stabilité du profil de réponse (vecteur comprenant l'ensemble des réponses des capteurs) au cours du temps : la reproductibilité de la barrette de capteurs. Celle-ci va dépendre de la dérive du signal des capteurs les uns par rapport aux autres.

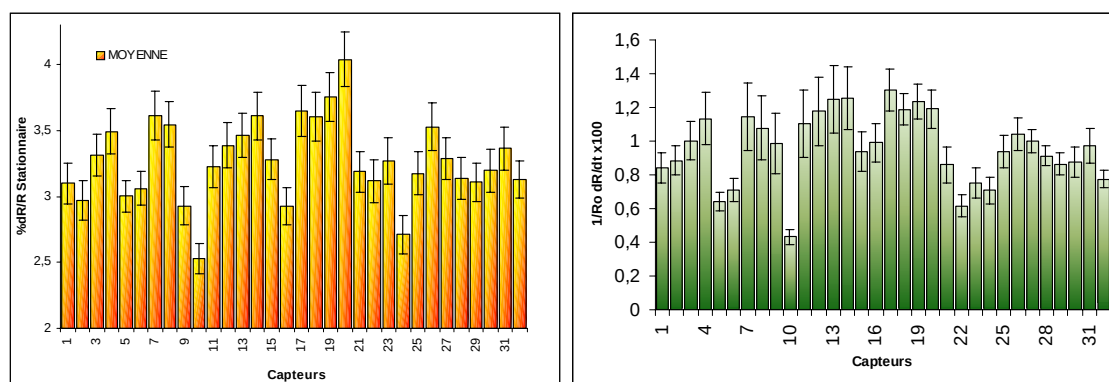


Figure 22 : Réponse stationnaire (gauche) et transitoire (droite) des 32 capteurs aux 10 essais avec le méthanol

2.3. Dérive temporelle du signal

Tout signal issu d'un capteur évolue au cours du temps. Les polymères conducteurs n'échappent pas à la règle. L'oxydation et les changements physiques de la structure liées aux

adsorptions et désorptions répétées sont les causes probables d'évolution des polymères auxquelles il faut ajouter le mouvement des contre-ions dans la matrice et d'autres facteurs inconnus (Persaud et coll., 1996b). Sixou et coll. (1996) ont montré que la décroissance de la conductivité du polypyrrole liée au vieillissement suit une loi de type (avec σ conductivité intrinsèque du polymère, t_a âge du polymère et T température en Kelvin) :

$$\ln \sigma(t_a, T) \propto -\sqrt{\frac{t_a}{T}}$$

Une augmentation effective de la résistance de base des différents capteurs a été observée au cours du temps (Figure 23), jusqu'à ce que le polymère devienne isolant à des valeurs de résistance dépassant généralement $1\text{M}\Omega$. L'appareil n'est pas resté constamment allumé au cours du suivi de la résistance de base, sa mise en marche étant épisodique, si bien que la Figure 23 ne reflète pas la dérive des capteurs telle qu'elle aurait pu être observée lors d'un fonctionnement en continu impliquant un balayage perpétuel des capteurs par de l'air de référence. Dans notre cas, en l'absence de tout essai, la voie de référence restait reliée à l'air ambiant du laboratoire. Lorsque l'appareil est éteint, les capteurs sont en contact avec l'air ambiant statique présent dans la chambre de 2,5ml.

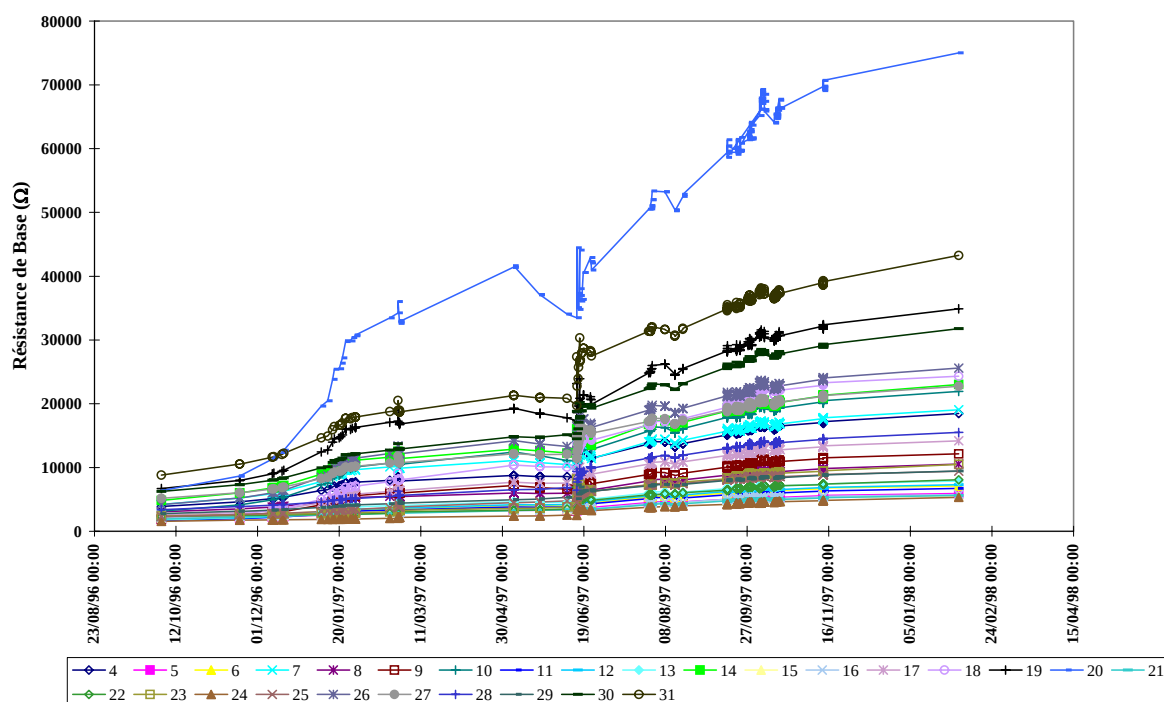


Figure 23 : Evolution de la résistance de base des capteurs.

La brusque hausse de la résistance des capteurs survenue vers la mi-juin 1997 est en relation avec des essais impliquant des vapeurs d'ammoniaque et d'acides organiques à fortes concentrations qui ont ébranlé la stabilité de 4 capteurs (1, 2, 3 et 32, ayant des résistances dépassant $1\text{M}\Omega$), lesquels n'ont plus été sollicités pour les essais ultérieurs. La résistance des autres capteurs augmenta par la suite de manière notable, notamment pour le n° 20 et 31, sans toutefois affecter leurs réponses aux échantillons.

En effet, le paramètre mesuré $\Delta R/R$ présente une invariance par rapport à la dérive de la résistance de base. Des essais espacés de 100 jours sur le méthanol ont montré une variation de l'ordre de 0,1 % $\Delta R/R$, pour une sensibilité quasi-inchangée (Persaud et coll., 1996b).

Le facteur à considérer reste la stabilité du profil de réponse, qui permet d'observer d'éventuelles dérives des capteurs par rapport à d'autres, avec pour conséquence immédiate une évolution du profil au cours du temps. Un suivi des profils d'acétone et de toluène a été réalisé épisodiquement entre juin 1996 et août 1997. Tous les échantillons présentaient la même concentration en phase gazeuse de $30000 \text{ ppm} \pm 1\%$ d'acétone et de $20000 \text{ ppm} \pm 1\%$ de toluène dans 500 ml d'azote qualité N50 à $20 \pm 3\%$ d'humidité relative. Les profils obtenus ont été normalisés par la somme des réponses des capteurs et une analyse factorielle des correspondances a été réalisée sur la matrice de 31 profils (19 d'acétone et 12 de toluène) par 28 capteurs (Figure 24).

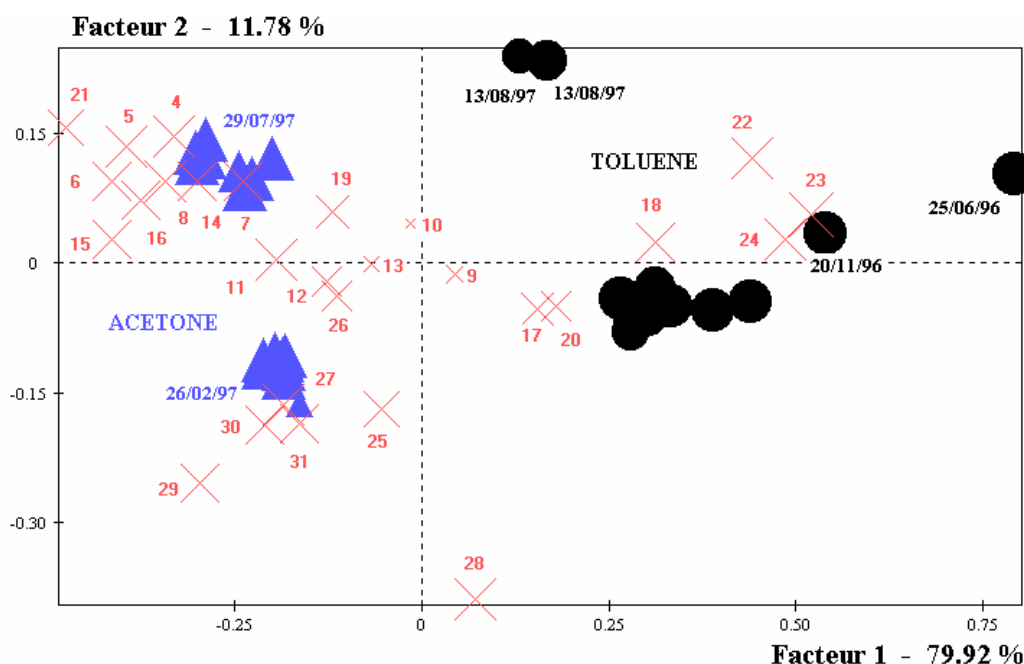


Figure 24 : Analyse Factorielle des Correspondances sur les réponses stationnaires normalisées de 28 capteurs pour 19 échantillons d'acétone et 12 de toluène entre juin 1996 et août 1997. La taille des symboles est proportionnelle à leur $\cos^2$. Les croix représentent les profils capteurs, les triangles les profils d'acétone et les ronds noirs, les profils de toluène.

Le premier facteur (80%) oppose bien les échantillons d'acétone à ceux de toluène et montre les capteurs caractéristiques de la réponse aux deux solvants (par exemple, les capteurs 22, 23 et 24 pour le toluène). Le second facteur (12%) permet de distinguer deux catégories pour chaque échantillon suivant la date à laquelle l'acquisition a eu lieu. Les échantillons d'acétone et toluène réalisés après juin 1997 présentent des profils légèrement différents et sont bien distingués des autres. Ce sont en particulier les capteurs 28 (33% de contribution sur le second facteur), 29, 30 et 31 (6 à 8% chacun) qui sont responsables de cette variation, leurs réponses ayant diminué d'intensité entre les deux périodes.

Les essais impliquant des échantillons de peintures d'une durée globale de deux mois ont été réalisés après juin 1997 et prennent donc en compte les changements des capteurs. De ce fait, aucun algorithme de correction n'a été adopté tels que ceux rapportés dans la littérature (Holmberg et coll., 1996 et 1997). Mais une utilisation à long terme de ces profils nécessitera l'optimisation d'un modèle correctif.

2.4. Influence de la teneur en eau de l'échantillon

Les variations de l'humidité absolue ont été les principales interférences du signal. Leur amplitude a été étudiée en variant les débits entre les voies de remplissage sèche (air

synthétique, mélange azote/oxygène 80/20) et humide (air synthétique/vapeur d'eau) de plusieurs poches Aromascan de façon à obtenir différentes teneurs d'humidité absolue. L'acquisition du signal a été réalisée par différence entre un sac de référence (toujours entre 7-8 mg/l d'humidité absolue) et une poche contenant une teneur en eau variable à une température constante de $24 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

La variation du signal obtenu (valeur stationnaire – valeur de référence) est ensuite comparée à la variation d'humidité absolue (ΔAH). Une relation non linéaire du second degré permet de suivre la variation de $\Delta(\text{dR/R})$ à ΔAH . Dans le domaine $[-5 ; +5 \text{ mg/L}]$, la relation peut être considérée comme linéaire.

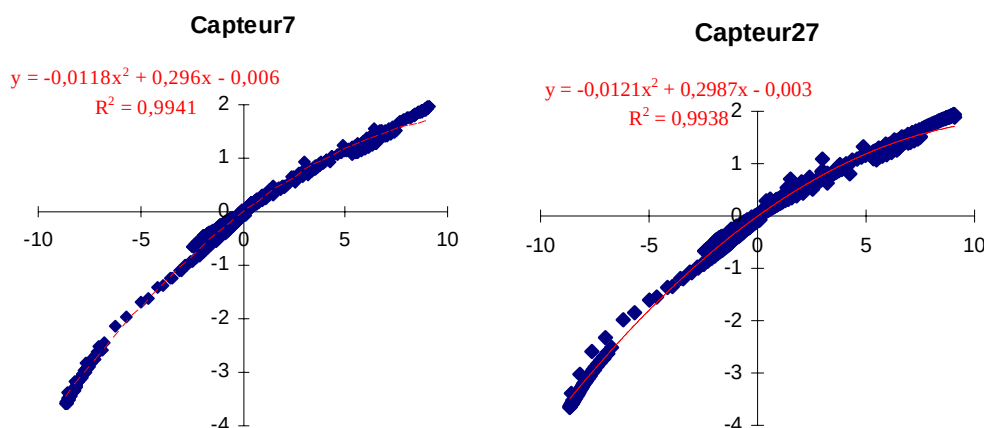


Figure 25 : Relation entre la variation du signal (en ordonnée) et la variation d'humidité absolue (mg d'eau par litre) de l'échantillon en abscisse pour les capteurs 7 et 27 (Le même type de relation avec des paramètres différents est observée pour les autres capteurs).

Les hypothèses avancées pour expliquer cette relation sont les suivantes :

- (1) Gonflement / Rétrécissement du polymère changeant les propriétés physiques.
- (2) Interactions entre les contre-ions présents dans le polymère et l'eau.
- (3) Autres facteurs pouvant affecter la mobilité des porteurs de charges dans le film.

Dans l'hypothèse d'additivité d'une contribution de l'influence de la teneur en eau au signal produit par le composé, une correction peut être appliquée. Ainsi, se basant sur une cinétique de réponse plus rapide à la vapeur d'eau qu'à l'échantillon, Schiffman et coll. (1997) ont éliminé les trente premières secondes des acquisitions dues aux variations d'humidité entre la ligne de référence et la voie d'échantillonnage. Ce type de correction ne peut s'appliquer qu'en présence de cinétiques très différentes, ce qui n'est pas toujours le cas. Des tentatives de correction du signal pour différents échantillons de composés aromatiques ont effectivement amélioré la répétabilité pour les capteurs présentant une forte sensibilité, mais augmenté également les variations des capteurs ayant des niveaux de réponses proches du bruit de fond.

L'hypothèse d'additivité ne prend toutefois pas en compte l'interaction entre la vapeur d'eau et celle de l'échantillon, ni la compétition ou la synergie qui peut exister entre les différentes molécules pour les sites d'adsorption.

Dans l'absence de mécanismes d'interactions connus, la seule possibilité reste de minimiser les différences entre les voies de référence et d'échantillonnage et de tenir compte de la teneur en eau initiale qui détermine l'état initial du polymère conducteur, en particulier la quantité de

molécules d'eau présentes dans la matrice. Deux capteurs identiques, présentant initialement un nombre de molécules d'eau différents au sein du film, n'ont pas le même niveau de gonflement, donc d'épaisseur et par conséquent, montrent des réponses variables.

2.5. Influence de la température

Au cours de chaque essai, des fluctuations de température de la chambre des capteurs sont observées. Ces fluctuations quoique faibles ($\pm 0,01^\circ\text{C}$), ont une incidence sur le signal, visible surtout à petite échelle (Figure 26). L'amplitude des oscillations du signal est de 0,03 à 0,04 % $\Delta R/R$, variations insignifiantes par rapport à l'influence de la variation d'humidité. La période des oscillations du signal se situe aux alentours de 60 secondes avec un retard par rapport à l'oscillation de la température des capteurs de 20 secondes.

La caractérisation de l'influence des oscillations de la température des capteurs sur le signal reste toutefois difficile à déterminer. La représentation d'un diagramme signal en fonction de la température donne un nuage de points présentant une tendance décroissante sans relation simple.

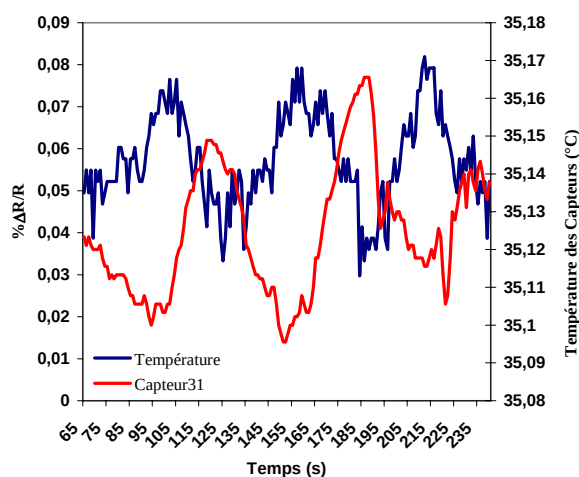


Figure 26 : Influence de la température des capteurs sur le signal

L'influence des oscillations de la température sur le signal est assez complexe, mais n'affecte pas les mesures effectuées si nous nous situons à des rapports signal/bruit suffisamment grand ($S/N > 3$). A des niveaux proches du bruit de fond, il faudra tenir compte de ce paramètre.

Lors de la mise en marche de l'appareil, la température augmente progressivement jusqu'à la température de consigne, induisant une baisse progressive de la ligne de base. Durant cette phase, une relation linéaire a pu être obtenue avec un coefficient de détermination de 0,999.

$$\% \Delta R/R = -0,714 T(^{\circ}\text{C}) + 21,73$$

Le choix de la température de régulation des capteurs à 35°C a été fixé par le constructeur. Des températures supérieures entraîneraient des niveaux de résistance plus élevés et des sensibilités plus faibles envers les échantillons. Par exemple, la réponse stationnaire d'un film de Polyaniline dopé par HClO_4 (sel d'éméraldine) à 100 ppm d'ammoniaque variait avec la température du film, de 1,4 à 0,2 $\Delta R/R$ entre 27 et 78°C respectivement (Kukla et coll., 1996).

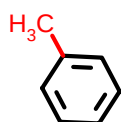
2.6. Influence du débit d'échantillonnage

Toutes les acquisitions ont été réalisées avec un balayage continu de la chambre des capteurs de 150 ml/min, permettant une cinétique de réponse rapide. En mode statique, la cinétique plus lente entraîne des temps de réponse plus longs, non souhaitables. L'influence du débit sur la réponse transitoire n'a toutefois pas été déterminée.

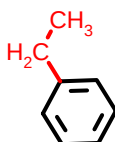
2.7. Etude du pouvoir discriminant du système

L'objectif de cette étude est de déterminer la capacité du système à discriminer des composés ne différant que très légèrement par leur structure que ce soit par la longueur de la chaîne carbonée, le degré d'oxydation ou la position des substituants, de telles variations pouvant amener à des sensations olfactives totalement différentes :

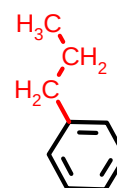
- La longueur de la chaîne carbonée



Toluène



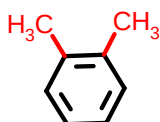
Ethylbenzène



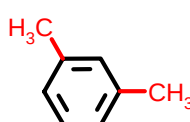
Propylbenzène

Les trois composés diffèrent selon le nombre d'atomes de carbone sur la chaîne substituée au noyau benzénique (un, deux et trois atomes de carbone respectivement).

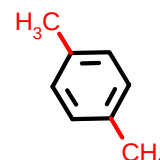
- La position des substituants



Ortho-Xylène



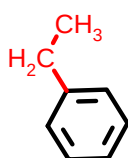
Méta-Xylène



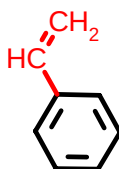
Para-Xylène

Les trois composés diffèrent selon la position relative des deux groupements méthyles sur le noyau benzénique.

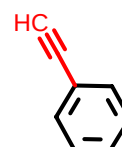
- Le degré d'oxydation de la chaîne carbonée



Ethylbenzène



Styrène



Phénylacétylène

Les trois composés diffèrent selon le type de liaison carbone-carbone dans la chaîne substituée: simple, double ou triple (réactivité croissante de la liaison).

Les essais ont été réalisés par injection d'un volume variable du composé pur liquide dans une poche Aromascan remplie de 700 ml d'un mélange azote/oxygène 80/20 à une humidité relative de $18 \pm 2\%$ et une température de $23,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

L'acquisition des résultats a ensuite été effectuée par rapport à une poche de référence remplie dans les mêmes conditions, après un temps d'équilibre suffisant (5 minutes à température ambiante), pour que le changement de phase soit total.

Le volume injecté diffère pour chaque composé de manière à d'une part être en dessous de la saturation du composé (sinon il existerait un partage entre phase liquide et phase gazeuse) et d'autre part à obtenir le même niveau de réponse pour chaque composé (par comparaison de la somme des réponses des 32 capteurs) dans le but de garder le rapport signal/bruit constant sur l'ensemble des expériences. Ce dernier point assure un même niveau de bruit pour toutes les mesures effectuées de façon à ce qu'elles soient directement comparables. Les concentrations résultantes sont alors : Toluène 2217 ± 6 ppm, Ethylbenzène 1928 ± 5 ppm, Propylbenzène 2188 ± 5 ppm, Styrène 4534 ± 18 ppm, Phénylacétylène 2729 ± 3 ppm, Ortho-xylène 4170 ± 4 ppm, Méta-xylène 4063 ± 5 ppm, Para-xylène 4030 ± 17 ppm.

Par ailleurs, l'aspect dynamique du signal a été étudié. Une différence notable des vitesses de réponse a été observée selon la longueur de la chaîne substituée (Figure 27). La valeur de la pente est inversement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne aliphatique substituée au noyau benzénique. De faibles différences des vitesses de réponse selon la position ou le degré d'oxydation du substituant ont été également observées en fonction des capteurs.

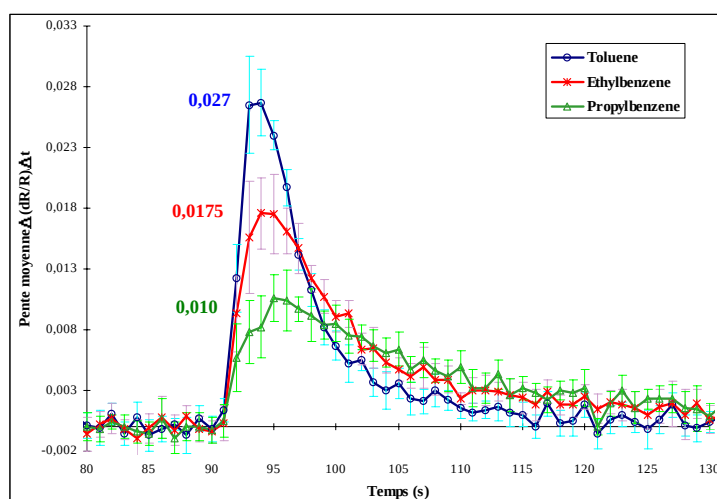


Figure 27 : Evolution de la pente du signal (vitesse de réponse) au cours du temps selon la longueur de la chaîne substituée au noyau benzénique, pour le capteur 24.

Dans la présente étude de discrimination, la phase dynamique de la réponse n'a pas été considérée, seule la phase stationnaire est utilisée pour la reconnaissance de forme. Dans les études ultérieures, il sera tenu compte de cette phase dynamique à des fins de discrimination.

Les résultats sont soumis à une technique de mapping non-linéaire (Sammon, 1969), pour visualiser les composés obtenus selon les trois paramètres. En ce qui concerne l'influence de la longueur de la chaîne substituée, une discrimination est observée entre le Toluène, l'Ethylbenzène et le Propylbenzène (Figure 28), avec une erreur de 0,06 correspondant aux différences cumulées relatives entre les distances réelles dans l'espace à 32 dimensions et les distances projetées dans l'espace à 2 dimensions séparant les points entre eux.

Concernant l'influence de la polarité de la chaîne carbonée, une excellente discrimination est observée entre l'Ethylbenzène, le Styrène et le Phénylacétylène (Figure 29). Enfin, aucune discrimination n'a été observée avec cette technique entre les trois isomères de position :

l'Ortho-xylène, le Meta-xylène et le Para-xylène (Figure 30), bien qu'un rapide flairage parvienne à les différencier.

Un point sur chaque graphique représente la projection des 32 moyennes effectuées sur 5 secondes dans la phase stationnaire de la réponse normalisée (entre 240 et 280 secondes après le début de l'acquisition). Un essai est représenté par une série de 9 points côte à côte. Les dix essais pour chaque composé sont représentés sur chaque graphique.

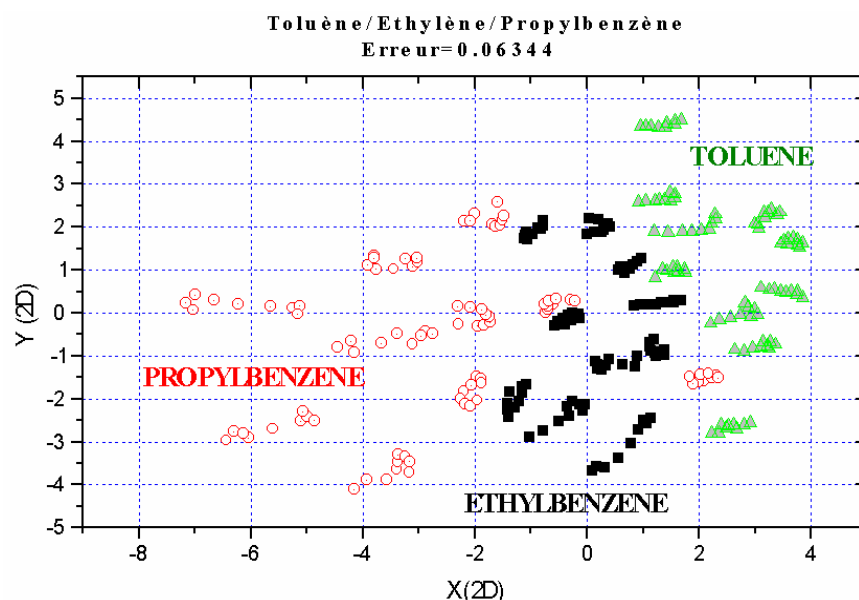


Figure 28 : Représentation 2D de la réponse des capteurs selon la longueur de la chaîne du radical.

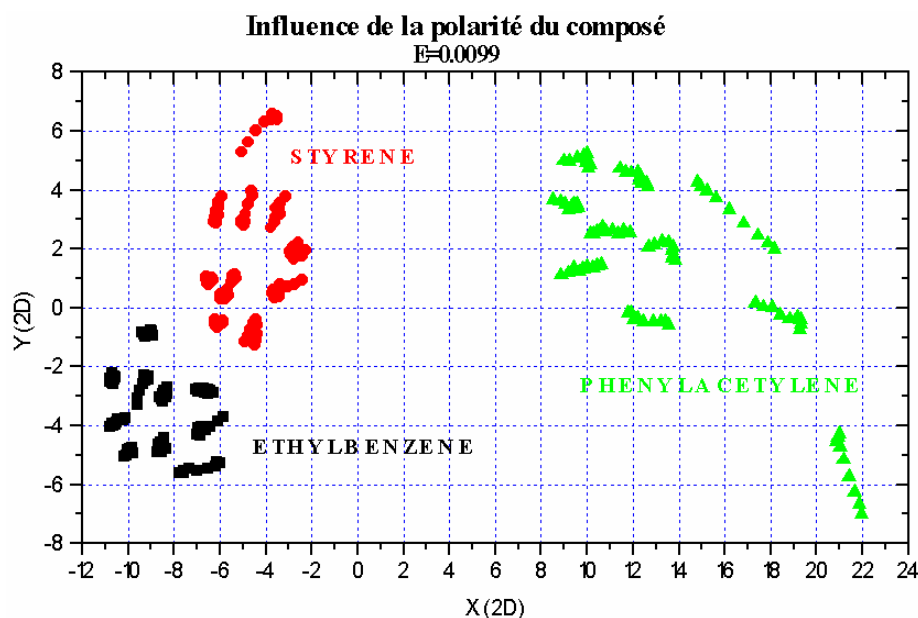


Figure 29 : Représentation 2D de la réponse des capteurs selon le degré d'oxydation du substituant.

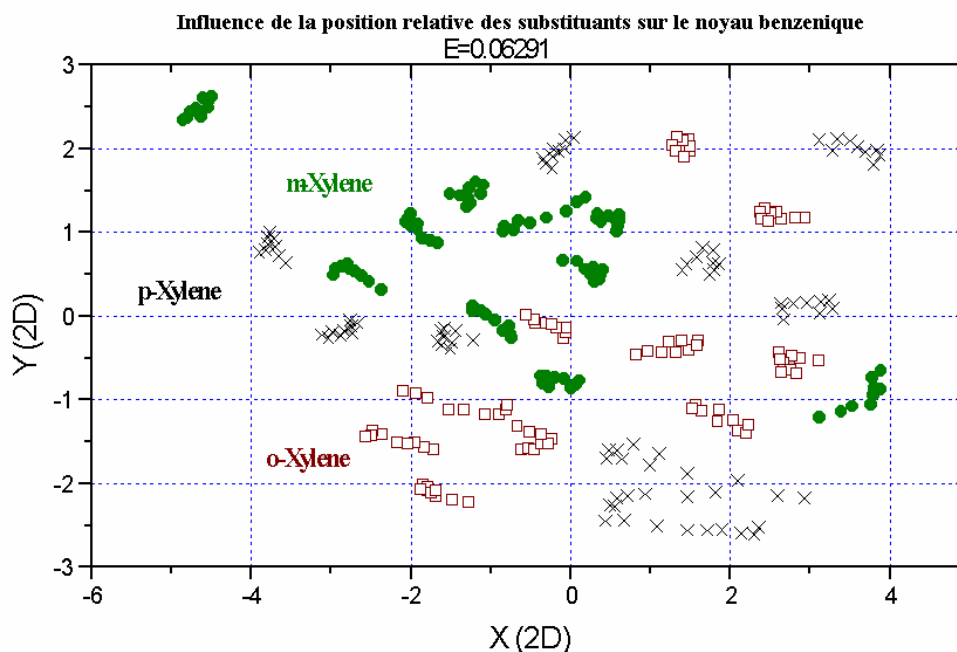


Figure 30 : Représentation 2D de la réponse des capteurs selon le positionnement relatif des groupes méthyles.

Cette simple technique de mapping non-linéaire a permis dans une première approche à caractériser la discrimination (quand elle existe) des composés selon les trois paramètres chimiques choisis.

- Un atome de carbone supplémentaire suffit à entraîner une variation dans la cinétique et les réponses relatives en phase stationnaires.
- Un doublet d'électrons supplémentaire suffit à modifier intégralement le profil de la réponse.
- Une légère différence dans la conformation ne suffit pas pour différencier significativement deux isomères de position.

Cette base de données a été utilisée par la suite pour caractériser et optimiser un réseau de neurones artificiels, travail effectué en parallèle (Regoui et coll., 1997). Une classification des 8 composés selon les réponses stationnaires a permis de distinguer le propylbenzène, le phénylacétylène et l'ortho-xylène à 100% et les autres à 75-85%. Par contre, le para-xylène affiche un taux de classification pratiquement nul (17%).

3. Préparation des échantillons de peintures

Les peintures ont été appliquées sur un support rigide en Polyester de 185 μm d'épaisseur à l'aide d'un applicateur Erichsen modèle 360. Un film humide d'épaisseur théorique 400 μm a été déposé manuellement sur une surface de 9 x 25 cm. Dix répliques de chaque peinture ont ainsi été réalisées et laissées à sécher pendant 48 heures dans les conditions ambiantes du laboratoire ($22,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$, $45 \pm 0,5\%$ d'humidité relative). Le Tableau VIII rassemble les paramètres des dix peintures grand public de couleur blanche qui ont été sélectionnées. Une mesure de l'épaisseur du film et de la perte de poids à 48 heures ont été réalisées (Tableau IX). Chaque échantillon a été ensuite placé dans une poche Tedlar® thermosoudée, qui est alors remplie par 25 litres d'azote gazeux pur, après que le vide ait été effectué. Ce qui correspond à un taux de charge de peinture de $0,9 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Ces poches ont été constituées à partir de rouleaux de film transparent acquis dans le commerce (Micel, Cachan), découpés puis scellés à l'aide d'un thermosoudeur à impulsions (Tew Electric Heating Equipment Co. Ltd). Une vanne a été réalisée pour chaque poche à partir de raccords passe-parois en Polyester thermoplastique PBT (Bioblock Scientific), d'embouts en silicone (50 mm long, 0.8 mm id, 2.4 mm od) et de pince-tubes à vis. Les poches une fois constituées présentent des dimensions variables selon leur utilisation, 500 x 400 mm (0,4 m²) pour les poches de référence et de tests lors des phases de sélection et d'entraînement et 500 x 800 mm (0,8 m²) pour les poches contenant les échantillons et les solutions tests lors des phases d'évaluation. De plus, une canule en verre légèrement bombée à une extrémité a été attribuée à chaque sujet de manière à éviter le contact des narines avec l'embout en silicone.

Le choix de poches déformables permet de connaître des paramètres essentiels pour réaliser une évaluation sensorielle convenable : le volume de remplissage est connu et bien défini, les concentrations à l'équilibre peuvent être facilement déterminées, mais surtout, l'intégrité de l'équilibre est conservée durant toute la phase de prélèvement de la phase gazeuse. Le choix du Tedlar[®] minimise la perméabilité des composés gazeux et offre une bonne inertie chimique vis à vis des espèces réactives par rapport à d'autres polymères utilisés (polyéthylène, Mylar, Teflon, etc.) (Schuetzle et coll., 1975).

Le volume de remplissage des poches a été fixé en fonction de deux paramètres estimés, le nombre d'olfactions subis, directement fonction du nombre de sujets (une olfaction par sujet et par poche) et le volume de gaz inspiré pour chaque olfaction fixé arbitrairement à 500 ml.

Le temps de séchage de 48 heures a été fixé par rapport à une étude préalable montrant que les sujets ne percevaient pas les différences d'intensités d'odeurs de divers échantillons après 24 heures de séchage seulement (intensité perçue trop forte).

Les paramètres de conditionnement des échantillons ont été déterminés de manière à ce que les émissions de COV soient perçues au-delà du seuil de détection du système multicapteurs et dans le domaine supraliminaire de réponse du panel.

Tableau VIII : Paramètres des dix peintures sélectionnées : résine de base, type, présence de la norme NF environnement, épaisseur couvrante minimum calculée par rapport au pouvoir couvrant donné sur l'emballage, dénomination sans odeur et date d'ouverture

Code	Résine	Type	Norme NF Environnement	Epaisseur Couvrante Minimum (µm)	Sans Odeur	Date d'ouverture
CAM	Acrylique (A)	Mat (M)	X	125	X	11/09/97
CGPS	Glycérophthalique (GP)	Satin (S)	--	63	X	29/07/97
LMAM	Acrylique (A)	Mat (M)	X	100	X	01/09/97
APUS	Polyuréthane (PU)	Satin (S)	X	100	--	26/08/97
L2AM	Acrylique (A)	Mat (M)	--	100	X	09/09/97
OGPB	Glycérophthalique (GP)	Brillant (B)	X	63	--	12/08/97
CAB	Acrylique (A)	Brillant (B)	X	100	X	11/09/97
TGPS	Glycérophthalique (GP)	Satin (S)	--	56	--	12/08/97
CAS	Acrylique (A)	Satin (S)	X	100	X	11/09/97
CVAM	Vinyl-Acrylique (VA)	Mat (M)	--	133	X	11/08/97

Tableau IX : Epaisseur de films, poids et perte de poids après 48 Heures de séchage

	Epaisseur (µm)	Poids à 48 H (g)	Perte de Poids en 48H (g)
CAM	127 ± 8	4,77 ± 0,22	2,77 ± 0,09
CGPS	129 ± 11	5,09 ± 0,31	1,51 ± 0,08
LMAM	149 ± 7	4,58 ± 0,10	3,13 ± 0,07
APUS	87 ± 8	2,90 ± 0,13	2,89 ± 0,14
L2AM	94 ± 8	3,74 ± 0,33	3,31 ± 0,17
OGPB	185 ± 28	5,21 ± 0,28	0,85 ± 0,03
CAB	100 ± 8	3,00 ± 0,13	2,63 ± 0,10
TGPS	119 ± 10	4,14 ± 0,18	1,83 ± 0,09
CAS	102 ± 8	3,47 ± 0,19	2,57 ± 0,09
CVAM	136 ± 6	4,93 ± 0,15	3,29 ± 0,10

Au total, dix poches ont été réalisées pour chaque peinture, soit 100 poches d'échantillons codées par un nombre à trois chiffres et laissées à équilibrer pendant 24 heures à $22,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$ et $45 \pm 0,5\%$ d'humidité relative avant de réaliser l'acquisition par le système multicapteurs, les prélèvements sur cartouche Tenax TA pour l'analyse chimique et avant l'envoi des échantillons pour l'évaluation de l'intensité d'odeur.

Au bout de 24 heures, 99% des composés organiques volatils totaux (TVOC) initialement présents dans le film de peinture sont passés en phase gazeuse (95% seulement pour la peinture CAS). L'équilibre a été déterminé en considérant une étude cinétique préalable en chambre environnementale sur les mêmes peintures qui a permis de déterminer des constantes de vitesse d'émission de TVOC (Kirchner et coll., 1997b). Celles-ci ont été utilisées pour déterminer le rapport entre la masse de TVOC en phase gazeuse M sur la masse initiale dans le film M_0 au bout de 24 heures d'équilibrage en poches Tedlar[®], rapport caractérisant l'avancement de l'équilibre (Tableau X). Le modèle d'émission considéré ne prend pas en compte les effets de puits et de pression de vapeur, ainsi que l'épaisseur de film susceptibles d'influencer la détermination des paramètres cinétiques (Clausen et coll., 1991).

Tableau X : Valeurs des constantes de vitesse d'émission k_1 issues de l'étude cinétique préalable (Kirchner et coll., 1997b) et rapport entre la masse de TVOC en phase gazeuse M sur la masse initiale dans le film M_0 au bout de 24 heures d'équilibrage en poches Tedlar[®].

	k_1 (h ⁻¹)	M/Mo à 24H
CAM	0.179	98.6%
CGPS	0.642	99%
LMAM	0.824	100%
APUS	0.666	99%
L2AM	0.176	98.5%
OGPB	0.985	100%
CAB	0.333	99%
TGPS	1.229	100%
CAS	0.126	95%
CVAM	0.510	99%

4. Acquisition des données par le système multicapteurs

4.1. Protocole Expérimental

La réponse des 28 capteurs (les capteurs 1, 2, 3 et 32 ayant été abandonnés, voir paragraphe 2.3) pour chaque échantillon a été déterminée par rapport à une poche de référence en Tedlar® remplie dans les mêmes conditions par 25 litres d'Azote N50 et ne contenant qu'un support polyester vierge (9 x 25 cm). Toutes les mesures ont été réalisées aux conditions ambiantes du laboratoire décrites précédemment. Les capteurs de température et d'humidité absolue internes à l'appareil donnaient pour l'ensemble des échantillons $25,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$ et $6 \pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de vapeur d'eau. La température en ligne n'est pas un bon indicateur de la température de l'échantillon, car le capteur thermique étant situé à l'aval de la chambre des capteurs au sein de l'appareil reste soumis au rayonnement de l'enveloppe. La température des capteurs était maintenue constante à $35 \pm 0,01^\circ\text{C}$ pendant toute la durée des essais.

Le protocole d'acquisition a été le suivant (pas d'échantillonnage : 1 seconde) :

- Référence 30 secondes
- Echantillonnage 180 secondes
- Purge 120 secondes (vapeur saturante d'une solution à 2% de butanol)
- Référence 180 secondes (retour à la ligne de base)

Pour certains échantillons de peintures (APUS, CAB and CAS), le niveau de réponse était tellement élevé (autour de 10% $\Delta R/R$), que plusieurs cycles de purges étaient nécessaires pour revenir à la ligne de base.

L'ordre de présentation des échantillons était aléatoire, de façon à ne pas biaiser l'acquisition par apparition d'une structure de réponse lié à un effet "mémoire" régulier des capteurs (influence du précédent échantillon sur la réponse).

La dérive des capteurs pendant la durée des essais est restée faible (Figure 31).

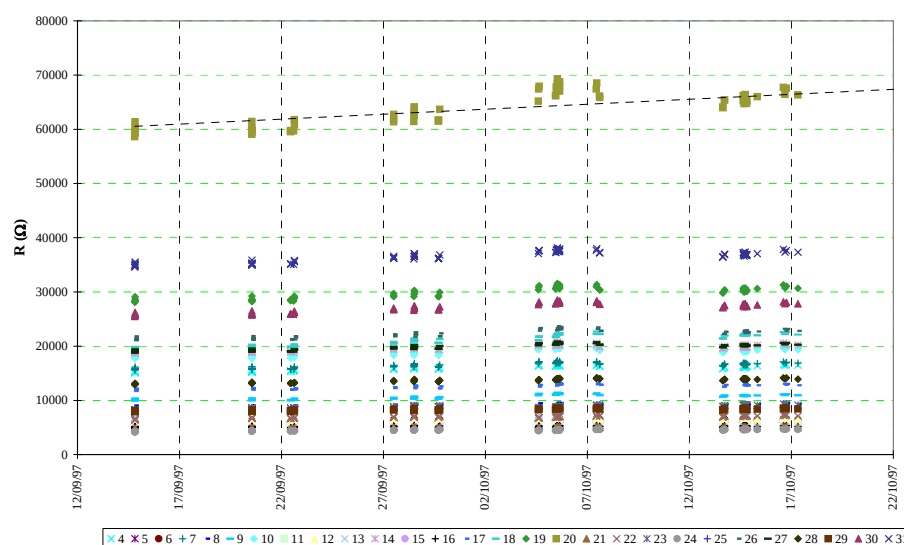


Figure 31 : Evolution de la résistance de base au cours des essais sur les peintures de mi-septembre à mi-octobre 1997

4.2. Prétraitement des données

Des artefacts ont été observés au niveau du signal de chaque capteur lors du basculement de la valve entre les voies de référence et d'échantillonnage. Ils se traduisent par un décrochement brutal du signal d'une durée de une à deux secondes, nettement visible lors de l'analyse de la réponse transitoire. Celle-ci représente la dérivée du signal de départ $\% \Delta R/R_0(t)$, qui est obtenue en effectuant l'opération suivante pour chaque pas d'échantillonnage : $\% \Delta R/R_0(t+1) - \% \Delta R/R_0(t)$, où $\Delta R = R(t) - R_0$ et R_0 est la résistance de base du capteur juste avant l'acquisition.

La réponse transitoire de chaque capteur s'écrit alors $\%(1/R_0 \Delta R/\Delta t)(t)$, le terme ΔR représente alors $R(t+1) - R(t)$. Le signal transitoire plus bruité nécessite l'application d'un filtre passe-bas permettant de lisser les données pour une exploitation ultérieure plus efficace. L'utilisation du signal transitoire présente de nombreux avantages :

- L'artefact de fonctionnement de la valve est isolée et n'intervient plus sur le signal.
- Un paramètre à extraire du signal se détache particulièrement : le maximum (en valeur absolue) du signal transitoire qui correspond à la tangente au point d'inflexion de la courbe initiale $\% \Delta R/R_0 = f(t)$. Cette valeur traduit la vitesse maximale de réponse d'un capteur pour un échantillon.
- Un temps de réponse beaucoup plus court est obtenu. La stabilisation du signal $\% \Delta R/R_0(t)$ qui peut durer plusieurs dizaines de minutes, n'est plus requise. Cet avantage est incontournable si une reconnaissance en ligne efficace est envisagée.

Le filtre passe-bas a été utilisé après 35 secondes (fin de l'artefact, soit 5 secondes après déclenchement de la valve). Les fonctions FFTFILT et FIR1 de MATLAB 4.2b (Mathworks, Inc.) ont servi pour lisser les données, avec comme paramètres : une fréquence de coupure de 0,015 Hz correspondant à la fréquence d'oscillation des capteurs et un ordre de filtre variable selon le rapport signal/bruit. Un exemple d'application est présenté Figure 32.

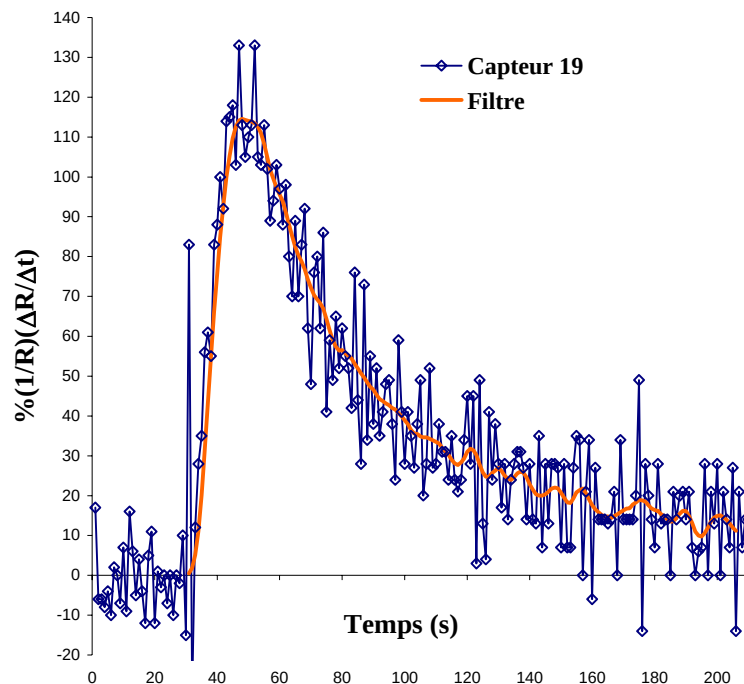


Figure 32 : Réponse transitoire brute et filtrée (ordre 10) du capteur 19 à un échantillon de peinture APUS.

Les valeurs absolues des maxima de réponses ont constitué une matrice de 100 échantillons par 28 capteurs réduite à une matrice 10 x 28 en moyennant les données obtenues pour les dix répliques. Pour la représentation de l'espace des données (multipliées par mille), la matrice a été translatée par rapport à la valeur minimum (-1,85 pour le capteur 15 envers la peinture TGPS) de manière à obtenir une matrice de valeurs positives ou nulles.

5. Evaluation de l'intensité d'odeur des émissions de peinture

La méthode des équivalences olfactives (ASTM, 1975) a été utilisée pour référencer les intensités d'odeurs de 10 films de peintures appliqués sur support polyester. Elle consiste à comparer les intensités d'odeurs des échantillons avec celles d'une série de concentrations d'un composé odorant de référence : le n-Butanol. Un panel de 20 sujets préalablement entraîné va référencer les intensités d'odeurs qui seront exprimés en logarithme du taux équivalent en ppm de n-Butanol gazeux.

5.1. Mode Opérateur

5.1.1. Gamme de référence

Une échelle statique de 8 concentrations de n-Butanol pur à 99,8% dans 200 ml d'eau distillée a été constituée. Une progression géométrique de raison 2 entre chaque concentration successive a été observée. Les solutions ont été ensuite transvasées dans des poches Tedlar® (fluorure de polyvinyle) déformables de 50 µm d'épaisseur munies de vanne en polypropylène, préalablement vidées, puis remplies par 10 litres d'azote pur de qualité N50 à l'aide d'un débitmètre volumique Brooks préalablement étalonné réglé à $10 \pm 0,2$ litres/min. Le débit utilisé est élevé afin de minimiser le temps de remplissage des poches, paramètre important considérant le nombre de poches à remplir et le maintien de la durée de stockage constante. De ce fait, la précision sur le volume de remplissage est assez faible, de l'ordre de 4%.

La préparation des gammes de référence a été effectuée à température ambiante $22,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Le choix des concentrations de n-Butanol utilisées a été guidé par une première étude utilisant une échelle moins intense de deux unités (Karpe, 1995) et par le fait que les échantillons présentaient une intensité d'odeur a priori plus forte que les revêtements de sols utilisés dans l'étude précédente. L'échelle statique de référence ainsi obtenue est présentée dans le Tableau XI. Comme toutes les phases de sélection, d'entraînement et d'évaluation se sont déroulées à une température constante de $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, les valeurs indiquées dans le tableau comme toutes celles qui vont servir au traitement des données ultérieur utilisent cette température d'équilibre. La concentration de la dilution mère en n-Butanol en phase gazeuse à l'équilibre a été déterminée selon la relation suivante qui découle de la loi de Henry et de la loi des gaz parfaits.

$$C_{ppm} = \frac{\rho v R T K_H}{M(R T V_2 + V_1 K_H)}$$

avec

- ρ : densité du n-Butanol à 20°C ($0,8098 \text{ g.L}^{-1}$)
- v : volume de n-Butanol liquide introduit (L)
- R : Constante des gaz parfaits ($8,2 \cdot 10^{-2} \text{ atm.L.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- T : Température absolue (K)

K_H : Constante de Henry ($6,5 \cdot 10^{-3}$ à 20°C , déterminé en extrapolant les données de pression de vapeur présentées dans le *Handbook of Chemistry and Physics* (Lide, 1991).

M : Masse Molaire du n-Butanol ($74,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

V_1 : Volume d'azote (10 L)

V_2 : Volume d'eau (0,2 L)

Tableau XI : Correspondance des numéros de témoin avec les concentrations en phase aqueuse (ppm vol/vol) et les concentrations en phase gazeuse C_{ppm} du n-Butanol à l'équilibre à 20°C

N° Témoin	1	2	3	4	5	6	7	8
ppm vol/vol	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
C _{ppm}	2.8	5.6	11.2	22.5	45	90	180	360
log C _{ppm}	0.45	0.75	1.05	1.35	1.65	1.95	2.25	2.56

Une évaluation de la concentration de n-Butanol gazeux à l'équilibre a été réalisée par l'intermédiaire d'un analyseur de gaz Brüel&Kjaer préalablement étalonné. Cet appareil utilise une méthode photo-acoustique de détection infrarouge. Un filtre optique approprié (nombre d'ondes : 2950 cm^{-1}) est utilisé pour détecter le n-Butanol. Il correspond aux vibrations de valence des liaisons C-H. Il est donc nécessaire d'effectuer une mesure à blanc au préalable pour tenir compte de tous les composés qui peuvent absorber à cette longueur d'onde. Une poche Tedlar[®] remplie dans les mêmes conditions mais ne contenant pas de butanol a servi de référence.

Les résultats obtenus sur dix séries de huit concentrations sont présentés sur la Figure 33. Les concentrations mesurées sont systématiquement inférieures aux concentrations théoriques, du fait d'un comportement non idéal du n-Butanol et d'incertitudes expérimentales. Toutefois, la linéarité de la relation est bien respectée pour ce domaine de concentrations.

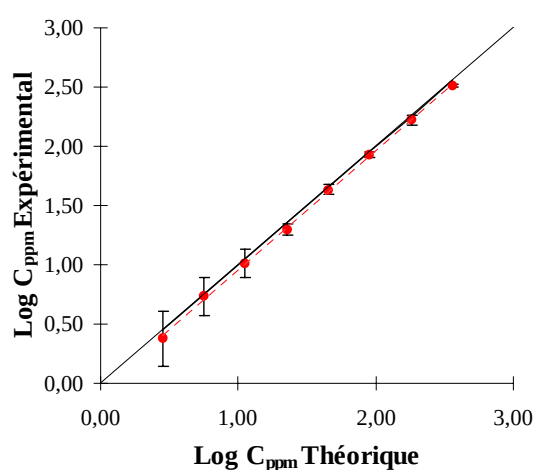


Figure 33 : Relation bi-logarithmique entre la concentration réelle et théorique de n-Butanol gazeux à 20°C

Pour les tests de performance utilisant la 2-Butanone, les différentes concentrations ont été réalisées à partir d'une solution pure à 98% et d'eau distillée.

5.1.2. L'analyse sensorielle

Elle s'est déroulée en trois phases : sélection, entraînement et évaluation. Les essais ont été réalisés dans un laboratoire agréé (Norme AFNOR V09 105) contrôlé en température (20 ± 0.5 °C) à Bourg-en-Bresse (Les Maisons du Goût, Plate-forme Alimentec). La durée des séances était d'une heure pour dix sujets. Chaque séance débutait par une brève introduction avant de passer en salle d'évaluation.

Durant la phase de sélection, trois groupes de 10 sujets, la plupart possédant une expérience en évaluation sensorielle ont classé deux séries équivalentes de huit concentrations de n-Butanol (deux gammes de référence). Cette phase avait pour but de sélectionner les vingt meilleurs sujets pour la phase d'entraînement. Le critère de sélection retenu est le coefficient de corrélation des rangs de Spearman permettant de comparer un classement obtenu à un classement théorique.

$$R_s = 1 - 6 \frac{\sum_i d_i^2}{n(n^2 - 1)}$$

d_i : Différence des rangs d'un même objet selon les deux classements

n : Nombre de rangs

Le coefficient varie de +1 (Classements identiques) à -1 (Classements inverses), une valeur de 0 correspondant à deux classements indépendants.

Vingt sujets sélectionnés ont participé aux quatre phases d'entraînement consistant dans un premier temps à évaluer l'intensité d'odeur de quatre séries équivalentes de cinq concentrations inconnues de butanol (6, 22, 90, 180 et 360 ppm en phase gazeuse). Dans un deuxième temps, les performances des sujets ont été évaluées sur deux séries équivalentes de cinq concentrations inconnues de butanol (22, 90, 130, 260 et 720 ppm) et dans un troisième temps, le panel a été soumis à deux séries équivalentes de cinq concentrations de 2-Butanone (18, 52, 208, 1180 et 3340 ppm), dans le but de déterminer l'impact de la nature de l'odeur sur l'évaluation de l'intensité d'odeur. Les sujets ont été séparés en 2 groupes de 10 sujets pour les besoins de l'analyse. Un temps de pause de 3 minutes a été observé entre chaque échantillon de manière à minimiser le phénomène d'adaptation à l'odeur qui peut interférer sur les évaluations.

Les sujets avaient la possibilité durant toutes les évaluations de noter en dehors de l'échelle en appliquant un facteur multiplicatif et entre deux rangs successifs lorsqu'ils estimaient que l'intensité perçue représentait une valeur intermédiaire entre deux concentrations de référence. Les séances se sont toutes déroulées en fin d'après-midi à 17 H pour le groupe 1 (sujets D1 à J10) et 18 H pour le groupe 2 (sujets P11 à G20). Parmi les vingt sujets retenus, cinq sont des hommes et six fumeurs ont été dénombrés. La tendance d'âge se situe entre 41 et 46 ans avec un minimum de 24 ans et un maximum de 63 ans. Les employés sont largement majoritaires, auxquels s'ajoutent deux cadres, une profession libérale, deux retraités et un demandeur d'emploi. Les sujets percevaient à chaque séance une petite indemnisation sous forme de bons d'achat.

Les phases d'évaluations ont comporté vingt séances échelonnées sur cinq semaines représentant au total 197 évaluations de l'intensité d'odeur pour chaque peinture (Trois sujets ont manqué une série d'évaluation). Dix échantillons de peinture et un témoin (concentration inconnue de butanol) étaient évalués à chaque séance. Une procédure de roulement de l'ordre de présentation a été effectuée afin d'attribuer un caractère indépendant aux évaluations.

5.2. Phase de Sélection

Toutes les valeurs du coefficient de corrélation de Spearman supérieures à 0,74 sont significatives avec un risque de 5%, c'est-à-dire que toute valeur supérieure indique une concordance significative du classement obtenu avec le classement attendu. En conséquence, les sujets ayant obtenu une valeur inférieure ont été éliminés. Le score (ou nombre de réponses justes) ainsi que la bonne position des extrêmes ont servi à départager les sujets ayant obtenu des coefficients de Spearman proches. La distribution des coefficients obtenue sur les deux épreuves est présentée Figure 19. Au total, 47 classements sur 60 sont significativement concordants (au risque 5%).

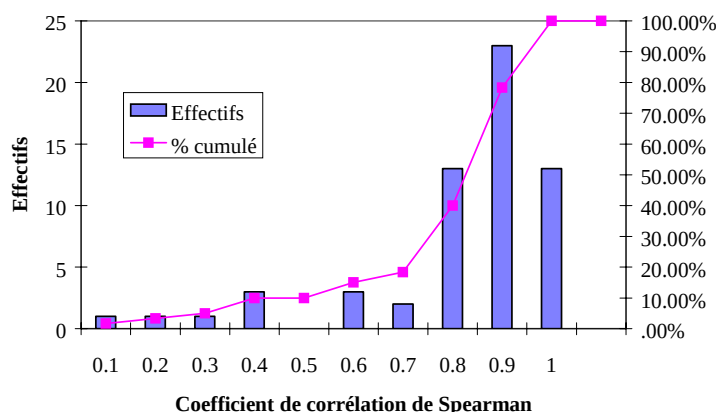


Figure 34 : Distribution des coefficients de corrélation de Spearman effectuée sur les deux classements.

Les scores restent en majorité inférieurs à la moyenne, ce qui signifie que les sujets ont eu beaucoup de mal à bien positionner les échantillons. Mais au global, à l'analyse des coefficients de corrélation de Spearman, la progression des dilutions (de la plus faible à la plus forte) a bien été respectée. Le temps imparti aux sujets pour réaliser les deux épreuves a contribué à cette observation. Pour des raisons de coût et de temps, la durée des séances leur était imposée. En effet, une heure de séance n'était pas suffisante pour permettre aux sujets de comparer les échantillons deux à deux, ce qui aurait considérablement augmenté les scores obtenus. Les sujets ont plutôt eu tendance à se créer une échelle de concentration soit mentale soit à l'aide d'un support papier sur laquelle ils positionnaient chaque échantillon par rapport au précédent.

5.3. Phases d'entraînement

Les données recueillies sur les quatre séries de cinq concentrations de butanol et les courbes de réponse correspondantes sont présentées sur le Tableau XII et la Figure 35 respectivement. Différents types de réponse sont observées là où une homogénéité des sujets est recherchée. En particulier les sujets B5, M6, D8 et R14 présentent des variations très marquées sur plusieurs séries. Ces sujets seront à surveiller, voire à éliminer pour les évaluations futures. D'autres sujets montrent des variations nettes sur une ou deux séries, c'est le cas pour D1, D3, J10, P11, H12, M13, V15, N17, B18, E19 et G20, qui seront donc à surveiller également. Aucune amélioration entre les séries n'est observée. Les dilutions intermédiaires (1,35 et 1,95 en logarithme de la concentration théorique) sont systématiquement sous-évaluées (Figure 36).

Tableau XII : Intensités d'odeur perçues exprimées en logarithmes décimaux de la concentration théorique pour les quatre séries de cinq concentrations de n-Butanol.

Séries	log(Cppm)	Sujets																			
		D1	R2	D3	P4	B5	M6	P7	D8	M9	J10	P11	H12	M13	R14	V15	R16	N17	B18	E19	G20
1	0.75	0.75	1.05	0.45	1.05	0.75	1.05	1.23	0.92	0.75	-0.58	1.65	2.13	0.75	1.65	0.92	0.45	1.05	0.15	0.45	1.05
2	0.75	0.92	0.45	1.05	0.45	0.45	0.45	0.45	1.53	0.75	0.15	0.45	-0.28	0.15	0.62	0.45	0.45	0.75	0.45	0.92	0.75
3	0.75	0.45	0.45	0.45	0.75	1.05	0.75	0.75	1.23	0.75	0.75	1.35	0.15	0.15	0.75	1.35	0.45	1.35	0.45	0.92	1.05
4	0.75	0.45	0.45	0.75	0.45	1.65	0.45	0.45	2.26	0.75	1.05	1.05	0.45	0.15	0.45	0.02	0.75	1.23	0.75	0.75	1.05
1	1.35	0.92	0.75	1.23	1.35	2.26	1.95	1.05	1.35	1.05	0.75	0.75	1.95	0.92	0.92	1.83	0.75	0.92	0.62	0.75	1.05
2	1.35	0.75	0.75	0.45	0.75	0.75	1.35	2.43	1.05	0.62	0.75	0.75	0.75	0.02	0.75	1.05	1.65	1.53	0.75	1.35	1.53
3	1.35	0.62	0.75	1.35	0.45	1.35	1.05	1.05	1.95	1.35	1.35	0.45	0.75	1.05	0.92	0.45	1.65	1.83	1.95	1.65	1.65
4	1.35	0.92	1.05	1.35	0.75	2.26	1.35	0.75	2.13	0.45	1.95	1.35	1.35	0.45	0.92	0.92	1.53	1.65	1.23	0.45	1.95
1	1.95	1.95	1.65	1.65	1.95	0.75	1.65	1.95	1.05	1.65	1.95	1.05	1.35	1.83	2.43	1.35	2.13	1.23	1.35	1.83	1.65
2	1.95	1.95	1.35	2.26	1.53	1.95	1.05	2.26	1.83	1.95	2.26	1.35	1.65	1.95	2.56	1.53	1.95	1.65	1.65	1.95	2.56
3	1.95	1.05	1.65	1.05	1.95	1.95	1.65	2.56	1.35	1.95	1.83	1.05	1.05	1.35	2.26	1.65	1.53	1.65	1.35	1.35	1.83
4	1.95	1.95	1.95	2.13	1.35	2.56	2.26	2.56	0.45	1.05	1.65	0.75	1.23	1.35	1.05	1.23	1.95	1.95	1.95	1.65	1.35
1	2.26	2.43	2.56	2.56	2.26	2.43	2.26	2.26	2.26	2.26	2.43	1.95	2.56	2.26	2.26	1.95	2.56	2.26	2.43	2.26	2.56
2	2.26	1.53	1.65	1.95	1.95	2.26	1.35	1.95	2.56	2.86	2.56	1.65	1.53	2.43	1.35	1.65	2.26	2.13	2.26	2.13	2.26
3	2.26	2.43	2.56	0.45	2.26	1.65	1.35	1.95	1.53	2.26	2.26	1.65	1.53	1.65	2.56	2.26	2.26	2.26	2.13	1.95	1.95
4	2.26	2.26	2.26	1.65	1.95	2.56	1.05	2.56	1.83	2.26	1.83	2.26	1.95	2.26	2.13	1.95	1.65	2.56	2.26	2.26	2.26
1	2.56	2.26	2.56	2.26	2.56	1.83	2.56	2.26	2.86	2.56	2.86	2.26	2.26	3.16	2.13	2.56	1.95	1.95	2.56	2.56	2.56
2	2.56	2.26	2.56	2.56	2.26	2.56	2.26	2.86	2.86	3.03	2.86	1.05	1.95	2.13	3.56	2.86	2.56	3.03	2.13	2.56	2.86
3	2.56	2.26	2.26	2.56	2.56	2.26	2.26	2.43	2.56	2.56	2.86	2.26	2.56	2.86	2.43	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56
4	2.56	2.56	2.56	1.65	2.56	1.95	2.56	2.56	0.92	2.56	2.26	2.56	2.43	2.86	1.53	2.56	2.56	2.26	2.56	1.95	1.65

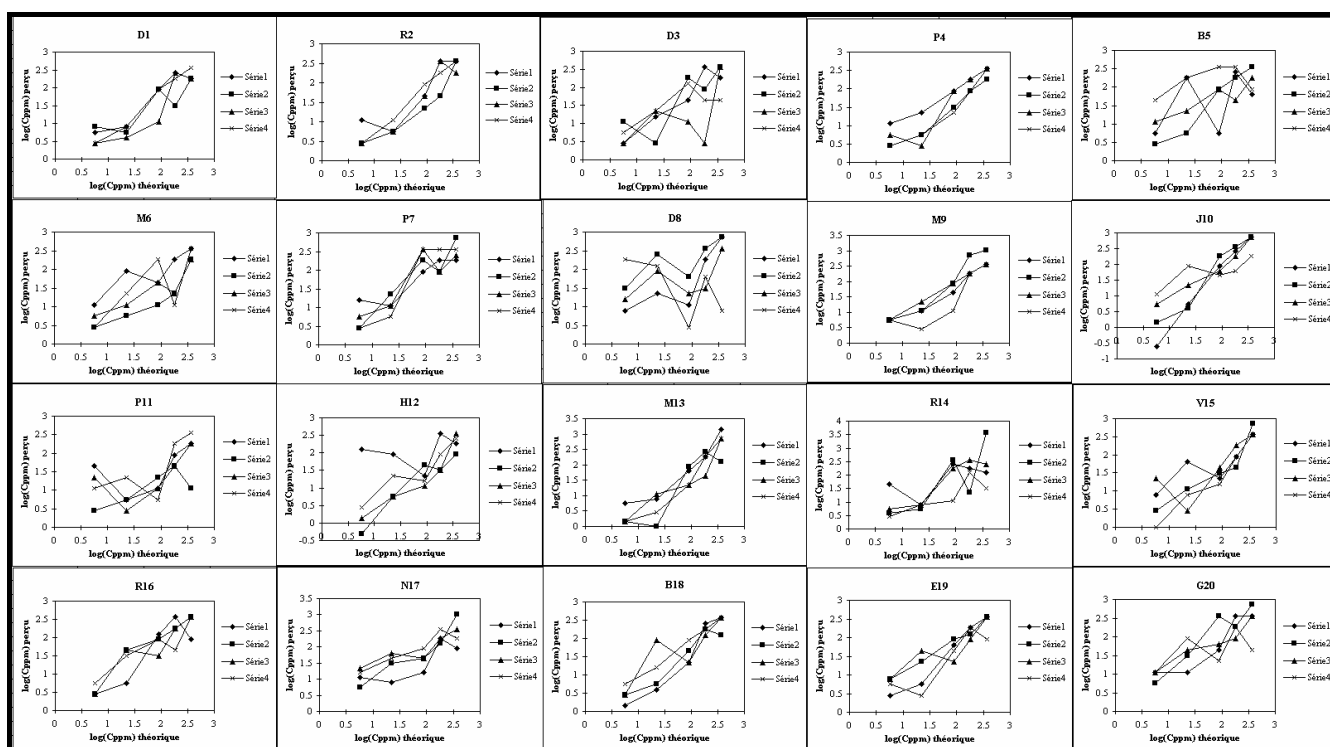


Figure 35 : Courbes de réponse des vingt sujets aux quatre séries de cinq concentrations de butanol

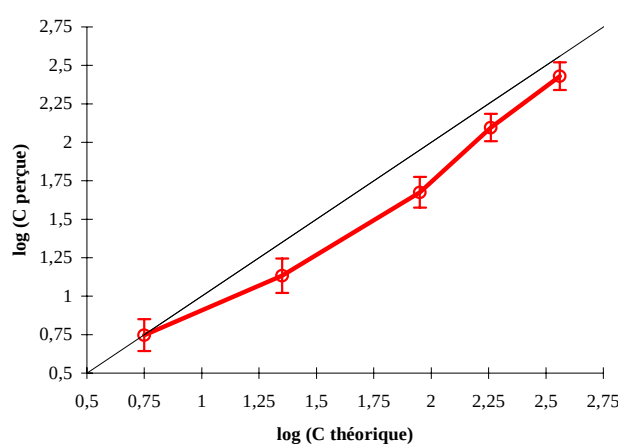


Figure 36 : Comparaison de la réponse moyenne des sujets pour les quatre séries de cinq concentrations (niveau de confiance à 95%), en gras la droite de correspondance théorique.

Une analyse de variance à deux facteurs avec répétition a été effectuée (Tableau XIII). Elle montre une différence significative entre les dilutions (rapport F supérieur à la valeur critique). Entre les sujets, une faible différence apparaît (1,71 contre 1,62) due aux écarts significatifs de variance pour les dilutions intermédiaires ($\log C_{ppm} = 1,35$ et $1,95$). Toutefois, l'interaction sujet-dilution est significative (1,52 contre 1,33) et la différence intersujets reste difficile à prouver. Une analyse de variance à deux facteurs effectuée pour chaque dilution confirme l'équivalence des séries entre elles.

Tableau XIII : Analyse de variance à deux facteurs avec répétition d'expérience

ANALYSE DE VARIANCE à deux facteurs avec répétition						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Dilutions	150.18	4.00	37.55	204.84	0.00	2.40
Sujets	5.96	19.00	0.31	1.71	0.03	1.62
Interaction	21.24	76.00	0.28	1.52	0.01	1.33
A l'intérieur du groupe	54.99	300.00	0.18			
Total	232.37	399.00				

Pour déterminer si les sujets ordonnaient convenablement les dilutions, les données ont été transformées en rangs et les coefficients de corrélation de Spearman calculés (Tableau XIV). De manière générale, les sujets ordonnent assez bien les différentes dilutions malgré une ou deux inversions. On retrouve les sujets présentant de faibles performances par des valeurs de coefficient particulièrement basses selon les séries (D3, B5, D8, H12, R14 et G20).

Tableau XIV : Coefficients de rang de Spearman des 20 sujets pour les quatre séries. En gras, les valeurs significatives à 95%, les valeurs particulièrement basses sont soulignées.

R Spearman	D1	R2	D3	P4	B5	M6	P7	D8	M9	J10	P11	H12	M13	R14	V15	R16	N17	B18	E19	G20
Série 1	0.9	0.85	0.9	1	<u>0.35</u>	0.9	0.85	0.9	1	1	0.7	<u>0.5</u>	1	<u>0.5</u>	0.9	0.9	0.8	1	1	0.9
Série 2	0.8	1	0.8	1	1	1	0.9	0.9	1	1	0.7	0.9	0.8	0.9	1	1	1	0.9	1	0.9
Série 3	0.9	0.9	<u>0.35</u>	0.9	0.9	0.9	0.7	0.7	1	1	0.7	1	1	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1
Série 4	1	1	<u>0.55</u>	1	<u>0.45</u>	0.7	0.75	<u>-0.7</u>	0.9	0.7	0.7	0.9	1	0.9	1	0.9	0.9	1	0.8	<u>0.5</u>

Les scores (nombre de réponses justes) sont assez décevants, systématiquement inférieurs à la moyenne sauf pour un sujet affichant 13 bonnes réponses sur 20 (M9). Aucune amélioration des scores n'est obtenue au bout des quatre séries. Comme pour la phase de sélection, les sujets ont tendance à sur- ou sous-évaluer les différentes dilutions.

L'observation des distributions des intensités perçues pour chaque dilution montre en effet selon les séries un écart significatif entre la tendance centrale et la valeur théorique attendue.

Les résultats des épreuves de performances sur deux séries de cinq concentrations de n-Butanol et de 2-Butanone sont présentés Figure 37 et Tableau XV. Les scores restent encore très faibles et les coefficients de rangs de Spearman plutôt moyens avec les solutions de butanol. En étudiant les distributions des intensités perçues par dilution, une sous-évaluation systématique est observée, quelque soit la concentration. Ce qui signifie que les sujets perçoivent les échantillons moins intense que les solutions de références.

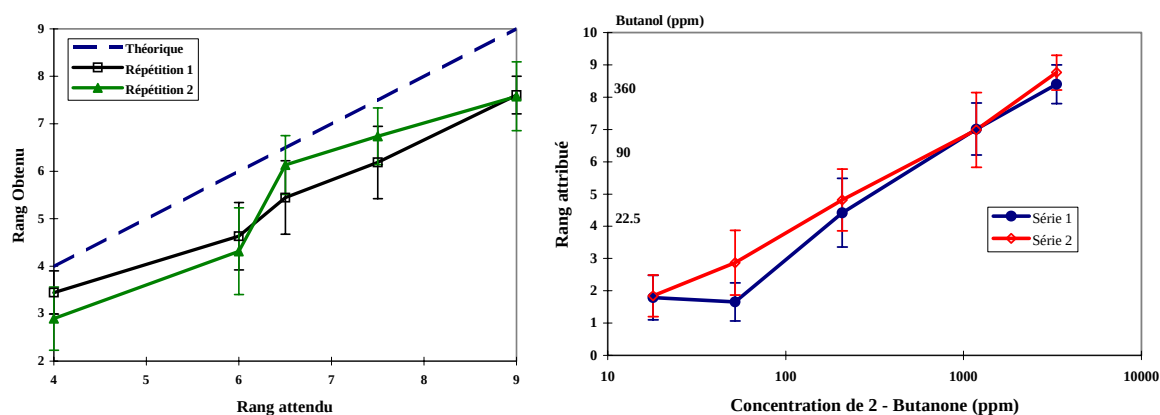


Figure 37 : Intensités perçues moyennes et niveau de confiance à 95% pour les séries de Butanol (à gauche) et de 2-Butanone (à droite).

Avec la 2-Butanone, les sujets obtiennent des coefficients de Spearman supérieurs, du fait des plus fortes concentrations utilisées. Les pentes de réponse de la 2-Butanone par rapport au butanol sont comprises entre 0,9 et 1 pour tous les sujets. Les sujets n'ont pas été troublés par la nature différente de l'odeur qui leur était présentée.

Les phases d'entraînement ont montré des performances plutôt faibles des sujets dans le bon positionnement des échantillons et moyennes en considérant le classement des différentes dilutions. Sur les quatre séances d'entraînement, une sous-évaluation des échantillons a été en général enregistrée. Les échantillons sont donc intrinsèquement à un niveau de concentration globalement plus faible que les solutions de référence à même dilution. Dans le temps imparti, il était impossible de suivre la concentration en phase gazeuse de toutes les poches qui ont été réalisées. La préparation des références et des échantillons était faite à une heure d'intervalle environ, ce qui n'est pas suffisant pour expliquer les différences observées. Par contre, les échantillons étaient transvasés dans des poches deux fois plus grandes avec le double de volume d'azote et de solution, ce qui théoriquement aboutit à la même concentration finale en phase gazeuse. Mais, la surface d'échange entre la paroi du sac et l'extérieur a doublé, ce qui a pu favoriser d'éventuelles pertes par perméation du butanol à travers le Tedlar®.

Tableau XV : Scores et coefficients de rangs de Spearman obtenus lors des épreuves de performances sur deux séries de cinq concentrations de butanol et de 2-Butanone.

	Butanol				2-Butanone	
	Scores		Coefficient de Spearman		Coefficient de Spearman	
	Séance 3	Séance 4	Séance 3	Séance 4	Séance 3	Séance 4
D1	0	0	0,90	0,83	0,90	0,88
R2	0	0	1,00	0,70	0,90	0,90
D3	0	0	0,90	0,30	0,88	0,50
P4	1	0	1,00	1,00	0,88	0,98
B5	2	2	0,55	0,90	0,90	0,80
M6	1	0	0,70	0,90	0,90	1,00
P7	1	/	0,60	/	0,98	/
D8	1	1	1,00	0,90	0,68	0,90
M9	0	1	0,70	0,83	1,00	0,98
J10	/	3	/	1,00	/	1,00
P11	0	1	0,30	0,80	0,80	1,00
H12	1	0	0,18	0,98	0,98	1,00
M13	0	2	0,80	0,80	0,90	0,70
R14	1	0	0,70	1,00	0,90	0,70
V15	2	1	0,70	0,90	1,00	0,90
R16	0	2	1,00	0,98	0,98	0,98
N17	1	1	0,95	0,88	0,98	0,95
B18	0	0	0,98	0,90	1,00	1,00
E19	0	1	1,00	0,50	0,90	1,00
G20	1	0	0,95	0,83	0,98	0,95
	Total (sur 95)		Moyenne		Moyenne	
	12	15	0,78	0,84	0,92	0,90

Lors des phases d'évaluation ultérieures, un échantillon inconnu de butanol était présenté aux sujets à chaque séance. Le résultat de ces dix évaluations (Tableau XVI) vient confirmer la faible performance des sujets en matière de score, mais une amélioration des valeurs de coefficients de Spearman montre que les sujets parviennent de mieux en mieux à respecter les différences de concentration. Un échantillon à concentration faible risque donc moins d'être étiqueté comme possédant une odeur intense. Parmi les sujets peu performants (valeurs de coefficients de Spearman faibles), trois avaient déjà été repérés dans les séances d'entraînement précédentes : B5, D8 et R14.

Tableau XVI : Résultats des dix évaluations de concentration inconnue de butanol exprimés en scores sur 10 (ou sur 9 pour les sujets P4, M9 et J10) et en rangs de Spearman (en grisé, valeurs non significatives au seuil 1%).

Sujets	D1	R2	D3	P4	B5	M6	P7	D8	M9	J10	P11	H12	M13	R14	V15	R16	N17	B18	E19	G20
Score	2	2	1	2	1	2	2	2	3	3	5	2	3	0	1	1	0	3	1	1
R Spearman	0,93	0,92	0,81	0,92	0,56	0,82	0,76	0,70	0,96	0,96	0,85	0,85	0,94	0,75	0,85	0,87	0,60	0,88	0,92	0,86

Au vu de ces résultats, il apparaît que les sujets selon les séances sont plus ou moins performants et aucune amélioration n'est observée au cours du temps. Pour des raisons financières et temporelles, il n'a pas été possible de prolonger ces phases d'entraînement ce qui aurait sans doute au bout du compte amélioré les performances du panel. Le protocole expérimental utilisé semble également avoir troublé les sujets. En particulier, l'utilisation de poches souples volumineuses leur était auparavant totalement inconnue. De même, l'utilisation de composé pur comme référence représentait quelque chose d'innovant pour ces sujets habitués plutôt à évaluer des échantillons réels en gustation. La majorité des sujets préféraient d'ailleurs l'odeur connue des échantillons de peinture que celle inquiétante des solvants purs.

Enfin, le délai entre chaque évaluation (3 minutes) n'a pas forcément été suffisant pour atténuer le phénomène d'adaptation succédant à toute inhalation, si bien qu'un sujet ayant débuté par un échantillon présentant une odeur particulièrement intense risquait de surévaluer les échantillons postérieurs.

6. Analyse physico-chimique des composés organiques volatils des peintures

L'échantillonnage des composés organiques volatiles (COV) pour chaque échantillon de peinture a été réalisé par prélèvement dynamique de l'espace de tête dans des tubes Perkin Elmer en acier inoxydable contenant 200 mg d'adsorbant Tenax TA 60/80. Le débit d'échantillonnage était fixé à 100 ml min^{-1} pendant 10 minutes. La température de prélèvement était celle du laboratoire. Avant échantillonnage, chaque tube était soumis à une désorption thermique à 300°C de manière à évacuer les adsorbats résiduels.

Après échantillonnage, les tubes étaient stockés au congélateur pour éviter toute revolatilisation de composés préalablement adsorbés. D'autres cartouches accompagnaient les tubes échantillons : celles n'ayant effectué aucun prélèvement (blanc de tubes) et celles qui ont servi à prélever l'espace de tête des poches de référence ne contenant que le support Polyester (tubes témoins). La durée de stockage était au maximum de deux semaines et n'a pas influencé significativement les mesures effectuées.

6.1. Présentation de la technique d'analyse utilisée TD/GC/FID/MS

Une désorption thermique (TD) des cartouches Tenax TA a été réalisée à 270°C pendant 20 minutes à l'aide d'un échantillonneur Perkin Elmer ATD400. Les cartouches étaient balayées par de l'Hélium à un débit de 10 mL min^{-1} . Les composés désorbés étaient refocalisés dans un piège froid constitué par un tube de quartz (165 mm, 3 mm id) rempli sur 20 mm de Tenax TA et maintenu à -30°C . Une injection flash à 40°C s^{-1} jusqu'à 300°C permettait d'envoyer les composés piégés en tête de colonne chromatographique. La température était alors maintenue pendant 15 minutes de manière à désorber les composés présentant une forte affinité avec le Tenax.

Un chromatographe en phase gazeuse HP5890 Series II (GC) couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire HP5971A (MS) a été utilisé pour quantifier et identifier les composés organiques volatils extraits. La technique utilisée découle du multicouplage mis au point au CSTB par Karpe et coll. (1995b) qui fait intervenir deux colonnes capillaires (BPX5, 50 m, $1 \mu\text{m}$ de phase) en parallèle, l'une de 0,32 mm de diamètre interne dirigé vers le FID fonctionnant à 270°C et l'autre (0,22 mm id) vers la chambre d'ionisation par impact électronique.

La programmation du cycle de température du four était de 40°C initialement jusqu'à 250°C avec une rampe de progression de 5°C min^{-1} , la température finale étant maintenue constante pendant 8 minutes, soit un temps d'analyse de 50 minutes. Le gaz vecteur utilisé était l'Hélium avec une pression en tête de colonne constante de 0,21 MPa, correspondant à un débit variable selon la température.

La division entre les colonnes se situait juste après l'étape de désorption thermique. Un retard de rétention des composés était systématiquement observé sur le TIC (Courant Ionique Total) par rapport au spectre obtenu pour le détecteur FID.

La configuration du spectromètre de masse considérait initialement un balayage de 10 à 300 m/z, à partir de 10 minutes de 20 à 500 m/z et à 20 minutes de 33 à 650 m/z. Le multiplicateur d'électrons présentait une tension négative autour de 2500V.

6.2. Constitution de la matrice des résultats

Les pics chromatographiques ont été identifiés par comparaison des spectres de masse à une bibliothèque de références NIST de 55000 spectres et par comparaison des temps de rétention des composés préalablement étalonnés.

Chaque pic a été quantifié individuellement selon les mêmes paramètres d'intégration. Les concentrations ont été déterminées par étalonnage externe pour la plupart des composés ou en fonction du facteur de réponse au détecteur à ionisation de flamme (R) déterminé à partir de celui du toluène (R^{ref}). Le calcul prend en compte les masses molaires respectives (M) et le nombre de carbones effectifs de l'analyte et du composé de référence déterminés selon la contribution de chaque atome d'une molécule (Untz, 1982) :

$$R = \frac{C_{\text{effectif}}}{C_{\text{effectif}}^{ref}} \cdot \frac{M^{ref}}{M} \cdot R^{ref}$$

Le Tableau XVII donne un aperçu de l'écart existant entre les valeurs expérimentales et calculées du facteur de réponse. Les différences essentielles se situent aux hydrocarbures saturés en C13 et plus et au niveau des acides carboxyliques. En première approximation, le calcul permet d'obtenir un ordre de grandeur de concentration pour les composés qui n'ont pas été étalonnés. Pour la plupart des acides carboxyliques, l'ensemble des aldéhydes et des amines rencontrés, le facteur de réponse théorique a été utilisé.

Tableau XVII : Comparaison des facteurs de réponse au FID expérimentaux et calculés pour quelques composés

	R expérimental (ng^{-1})	R calculé (ng^{-1})	ΔR
Octane	53	55,64	2,64
Décane	53,73	55,84	2,11
Undécane	51,14	55,91	4,77
Dodécane	55,88	55,97	0,09
Tridécan	45,94	56,02	10,08
Tétradécane	46,11	56,06	9,95
Pentadécane	46,36	56,10	9,74
Hexadécane	46,24	56,14	9,90
Toluène	60,36	60,36	0,00
1,2-Propanediol	20,01	17,23	-2,78
2-ButoxyEthanol	26,64	29,58	2,94
2-(2-ButoxyEthoxy)Ethanol	20,09	26,45	6,36
Texanol™ (2 isomères)	36,52	34,52	-2,00
Acide Hexanoïque	25,47	30,1	4,63
Acide 2-EthylHexanoïque	23,79	35,26	11,47

De nombreuses co-élutions ont été observées, Butane/Acétaldéhyde, Dodécane/ 2-(2-ButoxyEthoxy)Ethanol, 2-ButoxyEthanol / Xylène. La quantification dans ces cas là s'est résolue au regard des proportions respectives des ions spécifiques visibles sur chaque SIC (courant ionique spécifique). Dans le cas où la visualisation des SIC n'apporterait rien, la quantification des composés co-élus a été réalisée sur la base de proportions égales : en pratique l'aire globale du pic est divisée par deux.

Les blancs de tubes présentaient des traces (de l'ordre du ppb) de composés parmi lesquels Ethanol, Acide Acétique, 2-Butanone, Tétrahydrofurane, Benzène, Trichloroéthène, Tétrachloroéthène, Butylphthalate ainsi que divers aldéhydes et composés aromatiques. Les

composés suivants Acétone, Acétaldéhyde, n-Butanol, Toluène et BHT (2,6-ditertioButyl para-Crésol) représentaient les contaminants les plus notables (quelques dizaines de ppb).

Deux composés ont particulièrement été identifiés dans les poches témoins en Tedlar[®] : N,N Dimethyl Acétamide et Phenol (3 ± 1 ppb et moins d'un ppb respectivement), leur présence ayant été confirmé par analyse ultérieure de l'espace de tête du Tedlar[®].

A noter également, l'apparition de pics en particulier au niveau du TIC dues à la détérioration de la phase stationnaire (par exemple cyclotrisiloxane d'hexaméthyle).

Les contaminants présents dans les blancs et les témoins n'ont pas été pris en compte dans l'élaboration de la matrice des résultats, sauf lorsque l'un d'entre eux dépassait de plusieurs ordres de grandeur le niveau auquel il avait été rencontré, supposant ainsi que son origine provenait de l'échantillon.

L'ensemble des alcanes ramifiés et cycliques a été regroupé sous une même variable "Alcanes", du fait du nombre important de composés différents quelquefois observés et de la difficulté de les discriminer au seul regard de leur spectre de masse.

De même un groupe "Aromatiques" rassemblait tous les composés aromatiques de type Ethylbenzène, Xylènes, EthylméthylBenzènes, Tri- et Tétraméthylbenzènes, dont la provenance a été assimilée à l'échantillon.

Les concentrations ont été exprimées en ppb (parties par milliard) à 20°C. Du fait d'une hétérogénéité de composition entre les peintures acryliques et glycérophtaliques, la matrice résultante présentait de nombreux zéros et a donc été transformé en matrice de rangs selon les séries (classement des concentrations des composés pour chaque série).

7. Représentation de l'espace des données

Les trois matrices de données présentent un caractère multidimensionnel qui dissimule les relations internes existantes. De manière à faire ressortir les éléments cachés au sein de la matrice, l'emploi de statistiques multidimensionnelles et en particulier de l'analyse factorielle est nécessaire. Elle permet de définir un espace de dimensions réduites dans lequel la dispersion de l'information reste directement observable et les distances entre les points (un point étant un profil de réponse) sont représentatives de leur covariances.

7.1. Analyse Factorielle des Correspondances

L'analyse factorielle des correspondances (AFC) définie par Benzecri J.P. en 1973, contrairement à l'analyse par composantes principales, transforme le tableau de données initial en profils-lignes et profils-colonnes, à partir desquelles vont être construits les nuages de points dans l'espace des variables et dans celui des individus (Lebart et coll., 1997). L'utilisation de relations quasi-barycentriques justifie la représentation simultanée des deux nuages dans un seul et même espace.

L'AFC emploie un espace muni de la métrique du χ^2 qui est une mesure relative de similitude (Bieber & Smith, 1986). Ainsi, deux vecteurs proportionnels seront considérés similaires en calculant la distance du χ^2 , mais différents en calculant la distance euclidienne qui les sépare.

La métrique du χ^2 permet de rendre compte d'une similitude selon la forme du profil plutôt que selon son intensité. Elle a par ailleurs pour effet d'accorder la même importance aux lignes et aux colonnes du tableau et vérifie le principe d'équivalence distributionnelle

permettant d'agréger deux colonnes ayant des profils identiques en une seule sans modifier la configuration du nuage de points.

La distance du χ^2 se calcule comme une distance euclidienne sur les profils avec chaque variable affectée d'un poids proportionnel à la somme des éléments de la colonne.

Les principaux axes d'inertie sont obtenus par détermination successive des droites de moindres carrés s'ajustant aux nuages tout en réduisant au maximum la perte d'information. Les plans engendrés par ces facteurs représentés en deux dimensions permettent une visualisation des résultats, ce qui peut fausser la représentativité des distances entre les points projetés. L'interprétation nécessite toujours la prise en compte des corrélations et des contributions des points par rapport aux axes définissant le plan.

7.2. La classification hiérarchique ascendante

Cette méthode permet de réorganiser les similitudes en catégories discrètes et donc de définir des groupes homogènes distincts entre eux (l'inertie intraclasse est minimisée et l'inertie interclasse maximisée). L'agrégation successive des éléments permet de construire un système de partitions en classes emboîtées, présenté généralement sous la forme d'un dendrogramme (ou arbre de classification).

Selon le critère d'agrégation, différents dendrogrammes sont obtenus. La méthode de Ward utilisée minimise la somme des carrés de tous les couples (hypothétiques) de classes pouvant être formés à chaque étape.

C'est une méthode complémentaire aux analyses factorielles en général, qui permet de compléter et de nuancer l'interprétation de la structure des données.

CHAPITRE V : RESULTATS

1. Evaluation de l'intensité odorante des peintures

Les résultats obtenus se présentent sous la forme d'une matrice de 10 lignes (peintures) et 20 sujets (Tableau XVIII). L'intersection d'une ligne et d'une colonne représente le jugement d'équivalence de l'intensité d'odeur de l'échantillon par rapport à celle du butanol. En d'autres termes, les valeurs portées sur le tableau représentent la somme des 10 évaluations exprimées en logarithme de la concentration en ppm de butanol dont l'intensité d'odeur est jugée équivalente à celle de l'échantillon de peinture. Les sujets P4, M9 et J10 n'ont réalisé que 9 répétitions, chacun ayant manqué une séance. Leur valeur manquante a été remplacée par la moyenne des autres séances.

Une ligne de la matrice correspond au profil d'équivalence olfactive des 20 sujets pour chaque peinture (profil peinture) et chaque colonne représente celui d'un sujet pour tous les échantillons (profil sujet).

Tableau XVIII : Matrice de la somme des jugements d'équivalences olfactives (20 sujets x 10 peintures).

	D1	R2	D3	P4	B5	M6	P7	D8	M9	J10	P11	H12	M13	R14	V15	R16	N17	B18	E19	G20
CAM	9,60	8,39	8,99	8,35	8,54	9,29	5,83	13,21	12,34	15,52	15,32	17,88	19,09	16,98	18,94	7,49	13,66	10,95	14,87	12,16
CGPS	19,69	17,58	22,10	22,52	22,56	15,93	22,25	22,71	25,07	23,39	21,35	23,91	21,65	26,32	27,68	26,78	23,76	22,41	22,86	21,50
LMAM	11,10	8,24	10,65	7,45	8,54	9,90	8,39	12,76	11,67	15,86	14,72	18,79	17,43	10,95	19,54	5,83	15,47	7,79	12,91	8,99
APUS	17,88	18,64	14,42	16,77	24,52	15,93	4,77	12,76	19,04	20,21	19,54	24,82	23,31	27,23	19,54	20,75	21,50	24,67	19,54	22,41
L2AM	8,39	4,77	8,84	8,24	8,69	10,20	8,09	12,31	12,34	15,19	13,66	18,49	15,47	14,87	14,12	5,83	15,93	8,69	16,08	8,54
OGPB	21,95	20,14	22,86	25,19	23,01	16,23	22,56	22,25	27,75	24,23	20,75	26,93	26,32	26,78	26,17	27,38	26,02	21,50	24,82	21,05
CAB	11,40	11,10	13,51	17,55	13,21	17,43	8,54	13,82	19,88	18,04	20,14	25,04	23,01	19,39	23,16	16,53	19,09	21,80	16,83	16,95
TGPS	23,61	19,54	23,91	23,91	24,06	17,43	24,21	23,31	26,91	24,57	24,52	24,97	27,08	26,55	27,30	27,83	26,02	23,76	25,42	23,76
CAS	13,21	9,60	15,17	18,17	15,77	14,12	8,09	13,36	14,85	17,53	20,60	24,06	20,90	17,88	20,14	15,62	17,43	18,79	16,38	15,32
CVAM	9,29	7,64	6,28	6,17	8,99	7,49	5,53	10,05	11,84	10,67	11,86	15,77	17,58	13,21	14,42	4,32	8,54	5,53	11,55	3,57

1.1. Reproductibilité des profils sujets

Un calcul des coefficients de corrélation de Pearson entre les 10 séances d'évaluation a permis de juger de la reproductibilité des profils sujets avant et après normalisation (Tableau XIX). Entre tous les sujets, 7 d'entre eux présentaient une reproductibilité très médiocre (distribution de r autour de 0) et ont donc été écarté pour la construction de l'espace olfactif intensitif à partir de l'analyse factorielle des correspondances.

Tableau XIX : Reproductibilité du profil d'intensité des 20 sujets sur les 10 séances, exprimée par le coefficient de corrélation moyen avec intervalle de confiance à 95%. Les colonnes en gris correspondent aux individus non retenus

	D1	R2	D3	P4	B5	M6	P7	D8	M9	J10	P11	H12	M13	R14	V15	R16	N17	B18	E19	G20
R de Pearson moyen	0,68	0,66	0,78	0,79	0,66	0,59	0,83	0,36	0,72	0,68	0,51	0,51	0,41	0,68	0,58	0,88	0,67	0,79	0,50	0,72
Intervalle de Confiance ($\pm$)	0,04	0,05	0,03	0,03	0,06	0,07	0,03	0,08	0,05	0,04	0,08	0,06	0,08	0,05	0,06	0,02	0,05	0,03	0,08	0,04

Les valeurs des coefficients de corrélation restent faibles. Elles s'expliquent par l'utilisation de différents échantillons d'une même peinture à chaque séance et la différence intrinsèque du comportement des sujets. Le sujet R16 a été déterminé comme le plus reproductible (Figure 38).

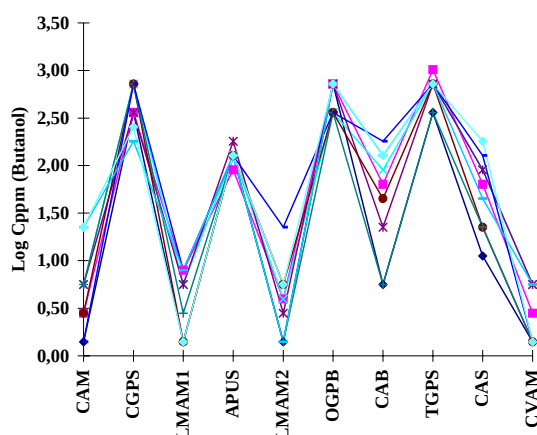


Figure 38 : Reproductibilité du profil d'intensité du sujet R16 pour les 10 séances ($r = 0,88 \pm 0,02$).

De manière à réduire les écarts d'intensité entre les échantillons, la matrice a été normée par la somme des évaluations des vingt sujets (Tableau XX). Les valeurs représentent alors les contributions de chaque sujet à la réponse globale du panel. Ce tableau de données servira à toutes les analyses ultérieures.

Tableau XX : Matrice des jugements d'équivalences olfactives normée par l'intensité globale des peintures.
Les valeurs sont exprimées en pourcentages.

	D1	R2	D3	P4	B5	P7	M9	J10	R14	R16	N17	B18	G20
CAM	6,91	6,04	6,48	6,02	6,15	4,2	8,89	11,2	12,2	5,39	9,84	7,89	8,76
CGPS	6,65	5,94	7,47	7,61	7,62	7,52	8,47	7,9	8,89	9,05	8,03	7,57	7,27
LMAM	8,48	6,29	8,13	5,69	6,52	6,41	8,91	12,1	8,36	4,45	11,8	5,95	6,87
APUS	7,07	7,37	5,7	6,63	9,7	1,89	7,53	8	10,8	8,21	8,51	9,76	8,86
L2AM	6,53	3,72	6,89	6,42	6,77	6,3	9,61	11,8	11,6	4,54	12,4	6,77	6,65
OGPB	7,07	6,49	7,36	8,12	7,41	7,27	8,94	7,81	8,63	8,82	8,38	6,93	6,78
CAB	5,51	5,36	6,53	8,48	6,38	4,13	9,6	8,71	9,37	7,98	9,22	10,5	8,19
TGPS	7,41	6,13	7,5	7,5	7,55	7,6	8,44	7,71	8,33	8,73	8,17	7,46	7,46
CAS	6,69	4,86	7,68	9,2	7,99	4,1	7,52	8,88	9,06	7,91	8,83	9,52	7,76
CVAM	9,15	7,52	6,18	6,07	8,85	5,44	11,7	10,5	13	4,25	8,41	5,44	3,51

La répétabilité a été évaluée de la même manière par trois sujets sur une même série d'échantillons à 5 jours d'intervalle. Pour les 3 sujets, P4, M9 et J10, les valeurs de répétabilité avant normalisation étaient systématiquement supérieures aux coefficients de corrélation liés à la reproductibilité, respectivement 0,94 / 0,87 / 0,93 contre 0,79 / 0,72 / 0,68.

L'hypothèse est ici faite que les variations interindividuelles sont supérieures aux différences intraindividuelles, qui peuvent par conséquent être négligées. Une représentation simultanée des distributions des coefficients de corrélation entre les profils sujets et entre les séances pour un même sujet permet de le démontrer (Figure 39). Malgré un chevauchement partiel des deux distributions, celle des coefficients intersujets est centrée sur 0, tandis que celle des coefficients intrasujets est centrée sur $r = 0,55$ (valeur positive et significative). Les sujets sont donc discriminants pour tous les profils peintures et indépendants les uns des autres. La distribution des coefficients de corrélations intrasujets infirme l'hypothèse de réponses au hasard qui aurait également conduit à un intervalle de coefficients intersujets centré sur 0.

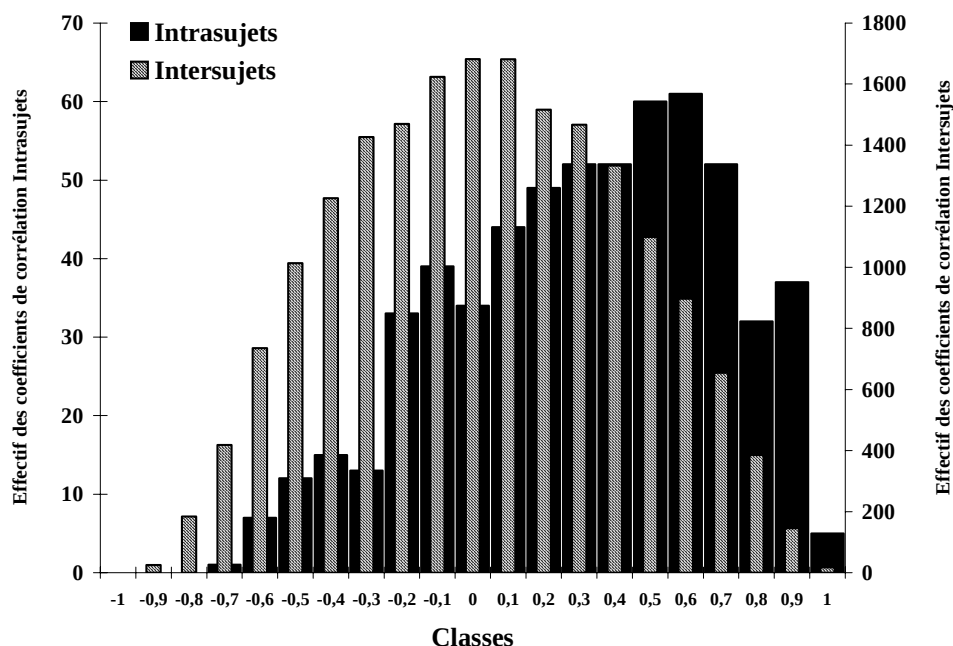


Figure 39 : Distribution des coefficients de corrélation de Pearson entre tous les profils sujets et entre ceux d'un même sujet pour les 10 séances.

1.2. Les profils peintures

Le Tableau XXI renferme le minimum, maximum et le rapport de l'évaluation du sujet le plus sensible sur celle du moins sensible. Dans le cas de TGPS, le rapport R représentant l'étendue des différences de sensibilité intersujets est minimum (1,4). Mais pour les peintures non glycérophthaliques, les sujets présentent de fortes variations interindividuelles avec un maximum de 5,7 pour la peinture APUS, et ce pour une même intensité des échantillons.

Tableau XXI : Statistiques en lignes

	Min	Max	R
CAM	4,2	12,2	2,91
CGPS	5,94	9,05	1,52
LMAM	4,45	12,1	2,72
APUS	1,89	10,8	5,7
L2AM	3,72	12,4	3,34
OGPB	6,49	8,94	1,38
CAB	4,13	10,5	2,55
TGPS	6,13	8,73	1,42
CAS	4,1	9,52	2,32
CVAM	3,51	13	3,7

1.3. Les profils sujets

Le Tableau XXII est l'homologue du Tableau XXI appliqué aux sujets. Il donne un aperçu du comportement des sujets envers l'ensemble des échantillons. Le rapport R représente ici l'étendue de sensibilité du sujet pour l'ensemble des échantillons.

Une dispersion importante a été observée pour le sujet P7 ($R=4$), signifiant qu'il considère les intensités des peintures plus éloignées les unes des autres par rapport au jugement des autres sujets. La plus faible valeur observée ($R=1,4$) indique que le sujet D3 juge les intensités de peintures comme étant très proches les unes des autres. Le rapport R est du même ordre de grandeur que celui associé aux profils peintures, indiquant que l'étendue des

intensités mesurées pour une peinture est similaire à celle des valeurs données aux 10 peintures par un seul sujet. Il ne rend pas compte des différences interindividuelles réelles.

Tableau XXII : Statistiques en colonnes. Les sujets non retenus sont en gris.

	Min	Max	R
D1	5,51	9,15	1,66
R2	3,72	7,52	2,02
D3	5,70	8,13	1,43
P4	5,69	9,20	1,62
B5	6,15	9,70	1,58
P7	1,89	7,60	4,02
M9	7,52	11,66	1,55
J10	7,71	12,11	1,57
R14	8,33	13,01	1,56
R16	4,25	9,05	2,13
N17	8,03	12,40	1,54
B18	5,44	10,53	1,94
G20	3,51	8,86	2,52

1.4. Analyse de variance

Une analyse de variance à un facteur a été réalisée (Tableau XXIII). Une différence significative entre les moyennes des sujets a été observée.

Les Tableau XXIV détermine les groupes de sujets présentant des moyennes significativement différentes. Les moyennes sont triées de manière croissante de la gauche vers la droite. Ainsi, le sujet P7 présente la moyenne la plus faible.

Tableau XXIII : Analyse de Variance entre sujets au risque 5%

Source	Somme des Carrés	ddl	Moyenne des carrés	F	Probabilité	F-table
Sujets	227	12	18,9	8,73	1,1E-11	1,84
Erreur	253	117	2,17			
Total	480	129				

Tableau XXIV : Groupes de sujets présentant des moyennes significativement identiques (en grisé)

[illegible]

1.5. Matrices de Corrélations

Une matrice de corrélations entre les profils sujets a été effectuée sur les données normées (Tableau XXV). Le calcul du coefficient de corrélation est ici utilisé pour évaluer les distances entre les profils. Sur les 78 coefficients calculés, seuls 13 d'entre eux sont significatifs au risque 5%, dont 4 correspondent à des corrélations et 9 à des anticorrélations. La paire de sujets J10/N17 montre une covariance maximum de 0,85 et J10/R16 affiche une anticorrélation marquée ($r = -0,96$) (Figure 40). Les différences interindividuelles se retrouvent ici sur cette matrice réduite (variations interséances éliminées).

Tableau XXV : Matrice des corrélations intersujets (20 sujets / 10 peintures).
En gras, valeurs significatives à 1%

	D1	R2	D3	P4	B5	P7	M9	J10	R14	R16	N17	B18	G20
D1	1												
R2	0,61	1											
D3	0,07	-0,35	1										
P4	-0,61	-0,32	0,26	1									
B5	0,34	0,57	-0,44	0,03	1								
P7	0,2	-0,17	0,68	0,01	-0,35	1							
M9	0,44	0,15	-0,27	-0,4	-0,11	0,23	1						
J10	0,36	-0,27	0,05	-0,69	-0,45	-0,02	0,44	1					
R14	0,25	0,13	-0,75	-0,55	0,19	-0,41	0,56	0,48	1				
R16	-0,53	0,08	0,11	0,76	0,24	0,06	-0,61	-0,96	-0,63	1			
N17	0,02	-0,55	0,21	-0,49	-0,55	0,05	0,15	0,85	0,15	-0,72	1		
B18	-0,77	-0,19	-0,29	0,62	0,08	-0,65	-0,57	-0,5	-0,2	0,58	-0,29	1	
G20	-0,70	-0,23	-0,03	0,27	-0,23	-0,42	-0,81	-0,28	-0,33	0,48	0,00	0,75	1

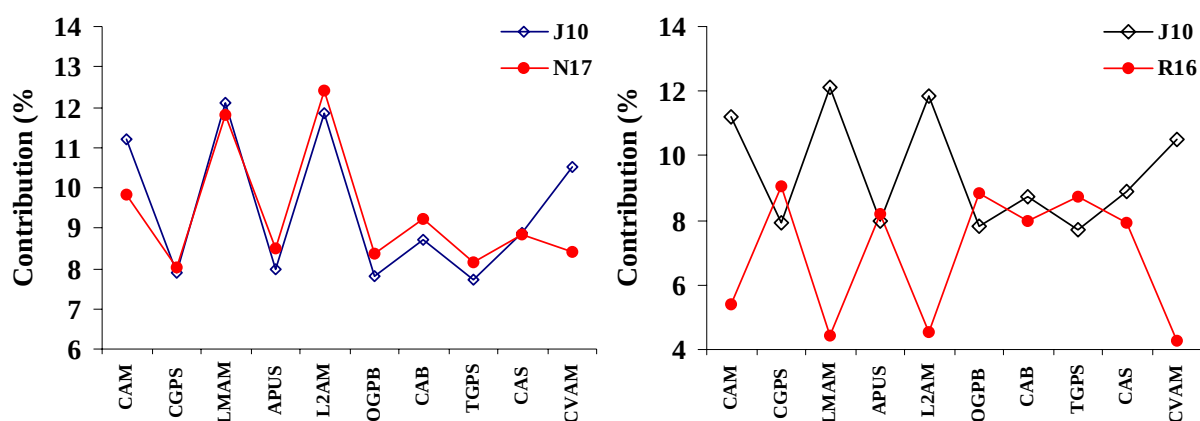


Figure 40 : Covariance maximale observée entre deux profils d'intensité de deux sujets aux dix peintures ($r = 0,85$) à gauche et anticorrélation maximale observée entre deux sujets ($r = -0,96$).

Au vu des corrélogrammes représentant simultanément la somme des intensités évaluées relativement au butanol pour les 10 peintures par les sujets pris deux à deux, il apparaît outre une densité insuffisante du nuage de points, une hétérogénéité liée à la forte différence d'intensité entre les peintures mates et les peintures glycérophthaliques (Figure 41).

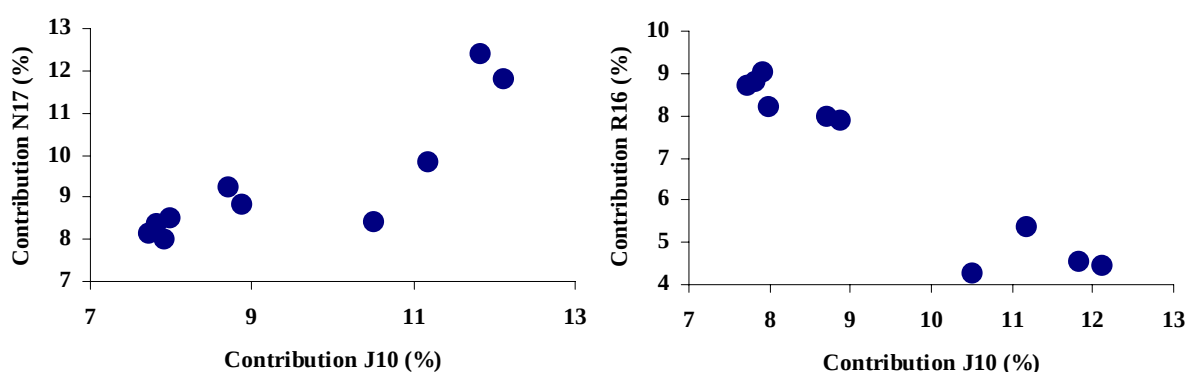


Figure 41 : Corrélogrammes des paires J10/N17 et J10/R16

Le calcul du coefficient de corrélation de Pearson surestime ainsi de manière générale les relations entre deux profils sujets et sa validité est remise en question pour la plupart des paires sujets.

Un nombre plus important d'échantillons permettrait d'augmenter la densité du nuage de points et de valider l'utilisation du coefficient de corrélation.

Une matrice de corrélations interpeintures a également été réalisée (Tableau XXVI). Quatorze coefficients sur 45 sont significatifs à 5%, avec une valeur maximale de 0,95 pour la paire de peintures CGPS/TGPS (Figure 42). Aucune anticorrélation n'est observée.

Au regard des corrélogrammes, des dissymétries de nuages de points ont été notées pour les paires de peintures impliquant APUS. Dans ce cas, c'est le sujet P7 qui se distingue de tous les autres par une réponse intensive très faible envers l'échantillon APUS (voir Tableau XVIII).

*Tableau XXVI : Matrice des corrélations interpeintures (20 sujets / 10 peintures).
En gras, valeurs significatives à 5%.*

	CAM	CGPS	LMAM	APUS	L2AM	OGPB	CAB	TGPS	CAS	CVAM
CAM	1									
CGPS	0,38	1								
LMAM	0,71	0,1	1							
APUS	0,62	0,29	0,11	1						
L2AM	0,85	0,49	0,86	0,31	1					
OGPB	0,34	0,88	0,22	0,19	0,51	1				
CAB	0,68	0,58	0,26	0,67	0,55	0,51	1			
TGPS	0,33	0,95	0,18	0,2	0,49	0,88	0,51	1		
CAS	0,59	0,52	0,25	0,71	0,51	0,43	0,86	0,46	1	
CVAM	0,64	0,25	0,6	0,33	0,68	0,43	0,23	0,23	0,19	1

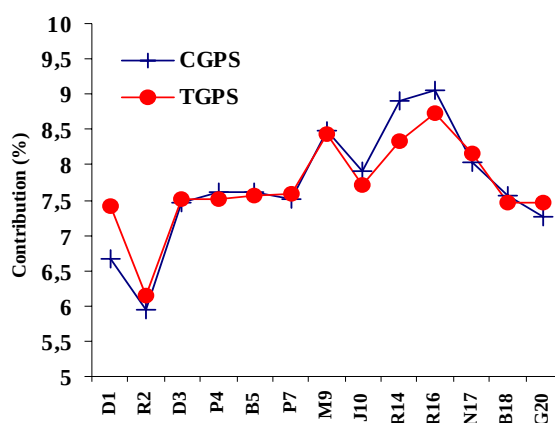


Figure 42 : Covariance maximale observée des réponses de l'ensemble des sujets pour deux peintures ($r = 0,95$).

Aucun consensus de réponse entre les sujets n'a été trouvé et indique d'un point de vue de l'élaboration du message olfactif que les sujets ont utilisé une population différente d'accepteurs membranaires. Il est nécessaire de rappeler que chaque sujet n'exprime qu'une partie du potentiel génétique de récepteurs dont il dispose, lequel est commun à tous les individus. Cette expression est généralement fonction du vécu propre à chaque sujet. Les différences observées indiquent non seulement une variabilité des récepteurs mis à contribution, mais également une expérience spécifique à chaque sujet.

La distribution des corrélations interpeintures indique différents niveaux de covariance liés à la dépendance de quelques peintures entre elles. Les peintures présentant une même résine glycérophthalique ou acrylique sont plus proches entre elles de par la nature commune de leur phase volatile. Cette dépendance se retrouve au niveau de la carte d'activation des récepteurs de chaque sujet, traduite par les corrélations interpeintures.

1.6. Espace olfactif intensitif des peintures et des sujets

Une analyse factorielle des correspondances (AFC) a été appliquée à la matrice des 13 sujets par 10 peintures. Le Tableau XXVII représente le poids des facteurs définis par l'AFC. Les trois premiers facteurs retenus totalisent près de 87% de la variance globale, avec un plan principal regroupant l'essentiel de l'information.

Tableau XXVII : Poids des facteurs définis par l'AFC.

Facteurs	Valeur Propre	Poids (%)	Cumul (%)
1	0.0148	43.69	43.69
2	0.0087	25.84	69.53
3	0.0059	17.40	86.93
4	0.0020	6.03	92.96

Le plan principal et le plan 2-3 sont présentés Figure 43 et Figure 44 respectivement, les croix rouges représentant les sujets actifs et les vertes, les sujets illustratifs. Chaque peinture est codée de manière différente : les peintures acryliques et vinyl-acryliques mates sont en noir et gris, les peintures glycérophthaliques en bleu et cyan et les peintures acryliques ou polyuréthane satinées et brillante en rouge et magenta. La taille des symboles est proportionnelle à leur cosinus², qui définit la qualité de leur projection sur le plan.

L'explication des dimensions requiert l'examen des coordonnées et des contributions relatives des différents profils peintures et sujets (Tableau XXVIII et Tableau XXIX). Le premier facteur est principalement expliqué par l'opposition entre les sujets R16/B18 et J10 (60% de contribution). Au niveau des profils peintures, les échantillons mates LMAM/L2AM et CVAM se distinguent des peintures glycérophthaliques, ce qui explique l'axe à 70%. L'opposition entre les sujets sur le premier axe est due à la différence d'appréciation de peintures mates, le sujet J10 les évaluant de manière plutôt élevée tandis que B18 et R16 les jugent au plus bas.

Le second facteur montre l'opposition entre les sujets P7 et R14/B18 pour une contribution globale de 80%. Une anticorrélation entre la peinture APUS et les échantillons glycérophthaliques est également observée, contribuant pour 80% à l'inertie de l'axe. L'explication vient de la différence d'appréciation de la peinture APUS par le sujet P7 (notes très faibles) et par R14/B18 (notes élevées).

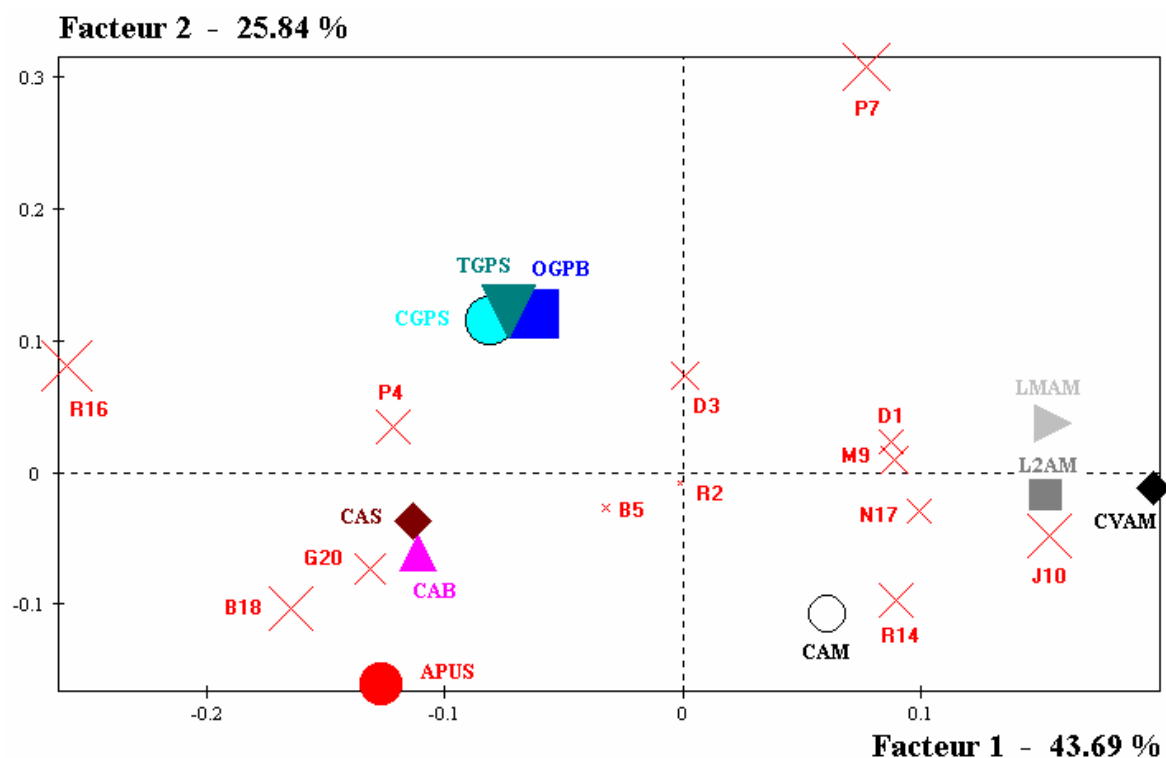


Figure 43 : Plan 1-2 de l'AFC sur 13 sujets pour 10 peintures.

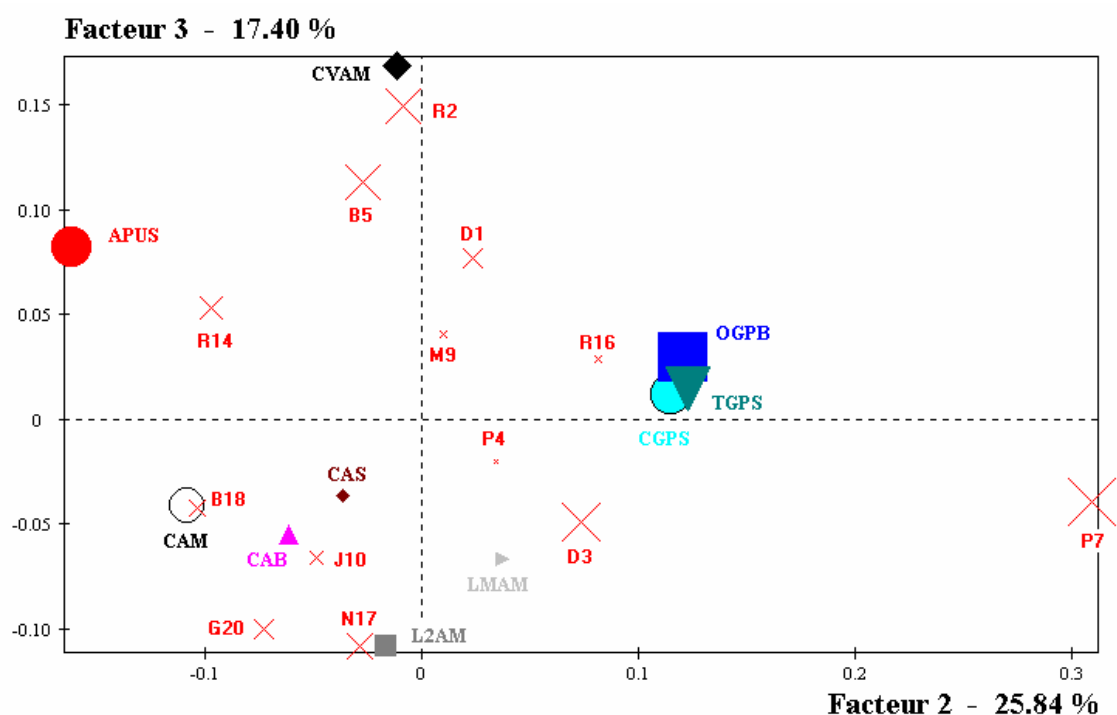


Figure 44 : Plan 2-3 de l'AFC sur 13 sujets pour 10 peintures.

Le troisième facteur, permet de distinguer les sujets R2 et B5 par rapport à N17 (57% de contribution). En termes de profils peintures, l'opposition de CVAM à L2AM explique 70% de l'inertie de l'axe. Il s'agit une fois encore d'une différence d'évaluation entre les sujets par rapport aux peintures et tout particulièrement l'échantillon L2AM noté deux fois plus intense pour N17 que pour les autres sujets.

Tableau XXVIII : Coordonnées, contributions et cosinus carré des profils sujets.

Sujets	Coordonnées			Contributions			Cos ²		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
D1	0,09	0,02	0,08	3,8	0,5	7,2	0,42	0,03	0,32
R2	0	-0,01	0,15	0,0	0,0	22,8	0,00	0,00	0,70
D3	0	-0,07	0,05	0,0	4,4	2,8	0,00	0,51	0,22
P4	-0,12	0,03	-0,02	7,2	1,0	0,5	0,60	0,05	0,02
B5	-0,03	-0,03	0,11	0,5	0,6	16,4	0,05	0,04	0,63
P7	0,08	0,31	-0,04	2,2	59,9	1,4	0,06	0,91	0,01
M9	0,09	0,01	0,04	4,8	0,1	2,5	0,50	0,01	0,10
J10	0,15	-0,05	-0,07	15,3	2,5	7,0	0,77	0,07	0,14
R14	0,09	-0,10	0,05	5,5	10,9	4,9	0,30	0,35	0,11
R16	-0,26	0,08	0,03	31,6	5,3	1,0	0,89	0,09	0,01
N17	0,10	-0,03	-0,11	6,2	0,9	18,8	0,40	0,03	0,48
B18	-0,16	-0,10	-0,04	14,3	9,6	2,4	0,65	0,26	0,04
G20	-0,13	-0,07	-0,10	8,4	4,4	12,3	0,43	0,13	0,25

Tableau XXIX : Coordonnées, contributions et cosinus carré des peintures

Peintures	Coordonnées			Contributions			Cos ²		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
CAM	0,06	-0,11	-0,04	2,6	13,3	2,9	0,17	0,51	0,07
CGPS	-0,08	0,11	0,01	4,4	15,1	0,2	0,31	0,63	0,01
LMAM	0,16	0,04	-0,07	16,4	1,6	7,7	0,60	0,03	0,11
APUS	-0,13	-0,16	0,08	10,9	29,9	11,4	0,30	0,49	0,13
L2AM	0,15	-0,02	-0,11	15,8	0,3	19,8	0,58	0,01	0,29
OGPB	-0,06	0,12	0,03	2,6	16,6	1,5	0,19	0,73	0,04
CAB	-0,11	-0,06	-0,06	8,4	4,3	5,2	0,48	0,14	0,12
TGPS	-0,07	0,12	0,01	3,6	17,2	0,4	0,25	0,70	0,01
CAS	-0,11	-0,04	-0,04	8,7	1,5	2,2	0,58	0,06	0,06
CVAM	0,20	-0,01	0,17	26,5	0,1	48,7	0,56	0,00	0,41

Une classification hiérarchique ascendante (CHA) utilisant le critère d'agrégation de Ward permet de visualiser les groupes de sujets et de peintures différenciés dans l'espace olfactif tridimensionnel (Figure 45). Trois groupes de peintures sont proposés : les peintures glycérophthaliques (CGPS/TGPS/OGPB), les peintures mates (CVAM/LMAM/L2AM/CAM) et les peintures acryliques et polyuréthannes satinées et brillantes (APUS/CAB/CAS).

Les corrélations linéaires observées supportent également cette classification, mais indiquent aussi le rapprochement des peintures mates avec CAB et CAS, regroupant ainsi tous les échantillons présentant une résine acrylique.

Trois groupes de sujets sont également mis en évidence par la CHA, dont l'un formé par le seul sujet P7. Cette catégorisation n'a pas été observée à la fois par l'analyse de variance et par les coefficients de corrélations de Pearson.

La présence du sujet P7 influe grandement sur la classification observée des peintures. En effet, s'il est retiré de la matrice, les peintures se subdivisent essentiellement en deux classes : les peintures mates et les autres. Les échantillons APUS, CAB et CAS se rapprochent des peintures glycérophthaliques.

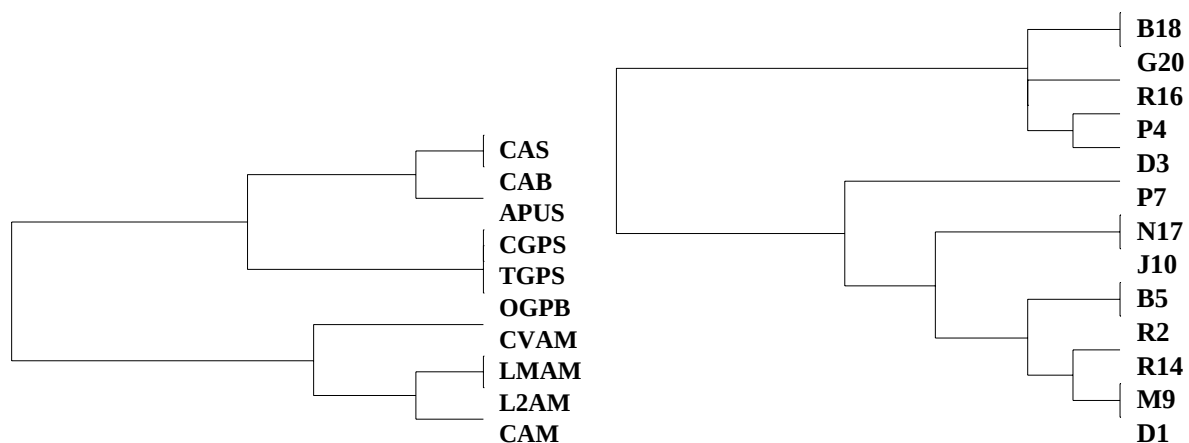


Figure 45 : Classification hiérarchique ascendante des 10 peintures et des 13 sujets retenus

2. Réponse du système multicapteurs aux effluves de peintures

La matrice obtenue, de 28 capteurs pour 10 peintures, représente les vitesses de réponses maximum (multipliée par 1000), moyennées sur les dix échantillons, d'une même peinture (Tableau XXX).

Tableau XXX : Vitesses de réponses maximum des 28 capteurs aux 10 peintures ($\times 1000$)

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
CAM	4,40	2,81	1,31	4,02	3,39	2,50	3,47	2,23	2,12	2,55	4,68	0,66	0,64	1,55
CGPS	-1,44	-1,35	-1,18	-1,30	-1,28	-0,87	-1,07	-1,27	-1,31	-1,28	-1,38	-1,38	-1,37	-0,92
LMAM	9,02	6,55	2,82	9,52	8,22	6,19	8,18	5,81	5,56	6,52	10,71	2,55	2,49	3,46
APUS	234,10	168,37	70,80	252,40	220,30	171,60	221,60	158,68	152,94	178,10	281,30	80,95	77,58	89,25
L2AM	13,78	10,22	4,62	15,06	13,03	10,10	13,16	9,15	8,76	10,28	16,48	4,46	4,30	5,33
OGPB	-1,51	-1,38	-1,23	-1,35	-1,29	-0,79	-0,99	-1,22	-1,29	-1,30	-1,37	-1,30	-1,28	-0,96
CAB	209,83	146,11	60,37	218,75	190,89	149,61	193,21	136,32	131,30	153,93	244,17	68,93	66,42	79,20
TGPS	-1,46	-1,65	-1,54	-1,49	-1,56	-1,05	-1,23	-1,61	-1,62	-1,57	-1,61	-1,85	-1,80	-1,16
CAS	123,63	84,35	34,77	127,23	110,55	85,76	111,92	77,86	74,71	87,63	142,47	38,36	36,97	44,70
CVAM	3,40	2,20	1,10	3,09	2,63	1,94	2,53	1,78	1,66	1,96	3,41	0,56	0,55	1,16
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
CAM	1,70	4,45	3,41	0,93	0,78	0,94	1,17	0,96	3,15	2,68	0,82	1,30	2,78	3,15
CGPS	1,86	-1,39	1,33	-1,28	1,18	2,12	3,18	-0,87	-1,21	-1,17	-0,78	-1,00	-1,21	-1,15
LMAM	1,84	10,40	6,74	2,47	0,42	0,50	0,73	1,80	7,56	6,61	1,70	2,74	6,04	6,83
APUS	53,86	280,40	190,76	71,14	12,84	12,87	11,27	49,20	213,30	195,60	52,24	84,29	187,50	207,60
L2AM	3,20	16,25	11,24	4,17	0,79	0,79	0,81	2,73	11,90	10,43	2,45	4,13	9,22	10,63
OGPB	1,27	-1,39	0,89	-1,23	1,19	1,82	2,71	-0,85	-1,19	-1,11	-0,82	-0,95	-1,14	-1,06
CAB	43,88	243,47	162,90	61,95	9,21	10,36	11,15	41,80	181,31	162,43	43,07	70,35	158,01	176,44
TGPS	2,21	-1,55	0,96	-1,57	1,26	2,34	3,49	-1,11	-1,53	-1,49	-0,99	-1,16	-1,34	-1,13
CAS	28,09	142,10	97,13	35,32	6,86	7,70	7,54	24,23	105,27	95,26	25,65	41,05	91,05	102,04
CVAM	0,94	3,23	2,09	0,81	0,65	0,77	1,00	0,80	2,34	2,01	0,72	1,08	2,22	2,55

2.1. Reproductibilité des profils capteurs

Un calcul des coefficients de corrélation de Pearson entre les 10 séances d'acquisition (valeurs normées) a permis d'évaluer la reproductibilité des profils capteurs (Tableau XXXI). Tous les capteurs présentent à peu de chose près la même reproductibilité, avec un maximum de $0,92 \pm 0,01$ pour le capteur 23 (Figure 46).

Tableau XXXI : Reproductibilité des profils capteurs avec intervalle de confiance à 95%

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
R de Pearson	0,88	0,88	0,89	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,88
Intervalle ($\pm$)	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
R de Pearson	0,90	0,88	0,88	0,86	0,91	0,92	0,90	0,89	0,88	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90
Intervalle ($\pm$)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

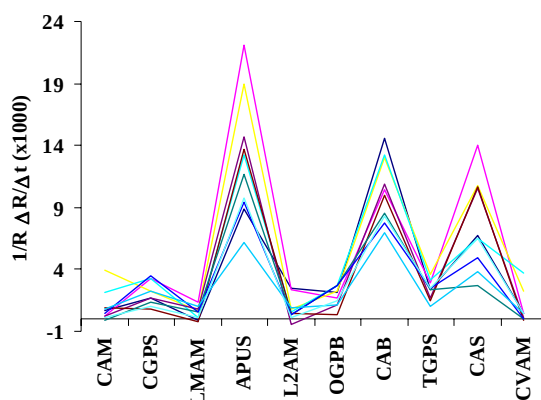


Figure 46 : Reproductibilité interséances du profil de réponse du capteur 23 ($r = 0,92 \pm 0,01$).

Une normalisation par la somme des sensibilités des capteurs a été réalisée de manière à obtenir un même niveau de réponse entre les échantillons (Tableau XXXII). Les valeurs représentent les contributions de chaque capteur à la réponse globale pour chaque peinture. Les données normalisées ont été utilisées pour l'analyse ultérieure.

Tableau XXXII : Sensibilités normalisées des 28 capteurs aux 10 peintures (%).

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
CAM	6,82	4,35	2,03	6,23	5,26	3,87	5,37	3,46	3,28	3,95	7,25	1,03	1,00	2,40
CGPS	-3,89	-3,63	-3,18	-3,50	-3,45	-2,36	-2,88	-3,43	-3,54	-3,44	-3,73	-3,71	-3,69	-2,48
LMAM	6,26	4,55	1,96	6,61	5,71	4,30	5,68	4,03	3,86	4,53	7,44	1,77	1,73	2,40
APUS	5,88	4,23	1,78	6,34	5,53	4,31	5,57	3,99	3,84	4,47	7,07	2,03	1,95	2,24
L2AM	6,06	4,49	2,03	6,62	5,73	4,44	5,79	4,02	3,85	4,52	7,25	1,96	1,89	2,34
OGPB	-4,33	-3,96	-3,52	-3,86	-3,70	-2,27	-2,83	-3,51	-3,69	-3,73	-3,92	-3,73	-3,68	-2,74
CAB	6,13	4,27	1,76	6,39	5,57	4,37	5,64	3,98	3,83	4,49	7,13	2,01	1,94	2,31
TGPS	-3,37	-3,81	-3,55	-3,43	-3,60	-2,43	-2,85	-3,72	-3,73	-3,62	-3,72	-4,27	-4,17	-2,68
CAS	6,21	4,24	1,75	6,39	5,55	4,31	5,62	3,91	3,75	4,40	7,16	1,93	1,86	2,25
CVAM	6,91	4,47	2,23	6,28	5,35	3,94	5,15	3,61	3,38	3,98	6,94	1,14	1,12	2,36
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
CAM	2,64	6,89	5,29	1,44	1,21	1,45	1,82	1,48	4,88	4,15	1,27	2,01	4,30	4,89
CGPS	5,00	-3,74	3,57	-3,44	3,18	5,71	8,57	-2,34	-3,26	-3,14	-2,11	-2,68	-3,25	-3,09
LMAM	1,28	7,22	4,68	1,72	0,29	0,35	0,51	1,25	5,25	4,59	1,18	1,91	4,20	4,74
APUS	1,35	7,04	4,79	1,79	0,32	0,32	0,28	1,24	5,36	4,91	1,31	2,12	4,71	5,21
L2AM	1,41	7,14	4,94	1,83	0,35	0,35	0,35	1,20	5,23	4,59	1,08	1,81	4,05	4,68
OGPB	3,66	-3,98	2,55	-3,51	3,42	5,21	7,78	-2,43	-3,43	-3,19	-2,34	-2,74	-3,27	-3,04
CAB	1,28	7,11	4,76	1,81	0,27	0,30	0,33	1,22	5,29	4,74	1,26	2,05	4,61	5,15
TGPS	5,11	-3,57	2,21	-3,63	2,90	5,40	8,06	-2,56	-3,53	-3,43	-2,28	-2,68	-3,09	-2,62
CAS	1,41	7,14	4,88	1,77	0,34	0,39	0,38	1,22	5,29	4,79	1,29	2,06	4,57	5,13
CVAM	1,92	6,56	4,25	1,65	1,33	1,57	2,04	1,63	4,76	4,08	1,47	2,19	4,51	5,18

Une représentation simultanée des distributions des coefficients de corrélation entre les profils capteurs et entre les séances pour un capteur donné, a été réalisée (Figure 47). La distribution des coefficients intercapteurs est bimodale, avec un groupe majoritaire qui se superpose avec les coefficients intracapteurs. Les capteurs correspondant sont donc parfaitement identiques et peuvent être représentés par un seul d'entre eux. Il en va de même pour le second groupe. Tout se passe comme si le système ne présentait que 2 capteurs, d'où l'allure très monodimensionnelle des résultats obtenus. La distribution des coefficients intracapteurs centrée sur $r = 1$, valide ces observations, et autorise la réduction de la matrice initiale (10 échantillons x 10 séances x 28 capteurs) par élimination des séances.

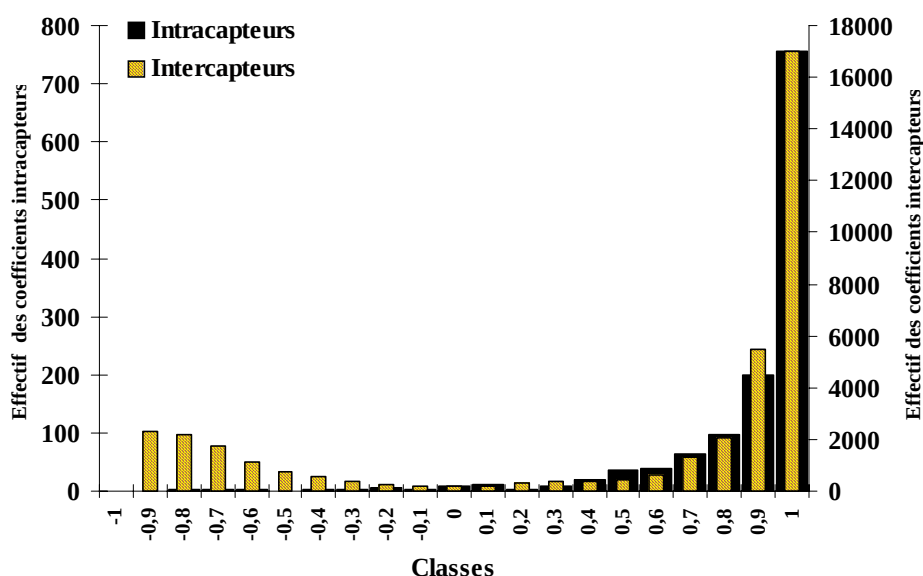


Figure 47 : Distribution des coefficients de corrélation intercapteurs et intracapteurs.

2.2. Les profils peintures

Le Tableau XXXIII renferme le minimum, le maximum et le rapport du capteur le plus sensible sur le moins sensible. L'étendue des différences de sensibilité des capteurs exprimée par le rapport R varie de 1,8 pour OGPB jusqu'à 26,5 pour CAB, indiquant une forte disparité de réponses.

Tableau XXXIII : Statistiques en lignes

	Min	Max	R
CAM	1,00	7,25	7,26
CGPS	-3,89	8,57	2,2
LMAM	0,29	7,44	25,24
APUS	0,28	7,07	24,95
L2AM	0,35	7,25	20,94
OGPB	-4,33	7,78	1,8
CAB	0,27	7,13	26,5
TGPS	-4,27	8,06	1,89
CAS	0,34	7,16	20,77
CVAM	1,12	6,94	6,22

2.3. Les profils capteurs

Le Tableau XXXIV est l'homologue du Tableau XXXIII appliqué aux capteurs. Il donne un aperçu du comportement des capteurs envers l'ensemble des échantillons. Le rapport R illustre ici l'étendue de sensibilité d'un capteur pour l'ensemble des échantillons. Les valeurs absolues des réponses minimum ont été considérées pour le calcul. Le capteur 24 montre un rapport R maximum de 30, indiquant une gamme de sensibilité très forte du capteur envers l'ensemble des peintures. Au contraire, avec un rapport R de 0.47, le capteur 16 manifeste le domaine de réponse le moins étendu.

Tableau XXXIV : Statistiques en colonnes

	Min	Max	R
4	-4,33	6,91	1,60
5	-3,96	4,55	1,15
6	-3,55	2,23	0,63
7	-3,86	6,62	1,72
8	-3,70	5,73	1,55
9	-2,43	4,44	1,82
10	-2,88	5,79	2,01
11	-3,72	4,03	1,08
12	-3,73	3,86	1,03
13	-3,73	4,53	1,21
14	-3,92	7,44	1,90
15	-4,27	2,03	0,48
16	-4,17	1,95	0,47
17	-2,74	2,40	0,88
18	1,28	5,11	4,01
19	-3,98	7,22	1,82
20	2,21	5,29	2,39
21	-3,63	1,83	0,50
22	0,27	3,42	12,70
23	0,30	5,71	18,87
24	0,28	8,57	30,25
25	-2,56	1,63	0,64
26	-3,53	5,36	1,52
27	-3,43	4,91	1,43
28	-2,34	1,47	0,63
29	-2,74	2,19	0,80
30	-3,27	4,71	1,44
31	-3,09	5,21	1,68

La variation du rapport R entre les capteurs est du même ordre de grandeur que celle observée entre les peintures. Les variations intracapteurs pour les 10 échantillons sont similaires aux différences intercapteurs pour une peinture.

2.4. Analyse de variance

Une analyse de variance entre capteurs a été réalisée (Tableau XXXV). Une différence significative entre les moyennes des capteurs et celles des peintures a été observée.

Le Tableau XXXVI met en évidence les différents groupes de moyennes des capteurs, qui se chevauchent entre eux.

Tableau XXXV : Analyse de variance entre capteurs

Source	Somme	ddl	Moyenne	F	Probabilité	F-Table
Capteurs	436,5	27	16,17	1,36	0,117	1,53
Erreur	2997	252	11,89			
Total	3434	279				

Tableau XXXVI : Groupes de capteurs présentant des moyennes comparables

16	15	21	25	28	6	29	17	22	12	11	5	13	23	30	27	9	18	26	31	8	24	10	4	7	19	14	20

2.5. Matrices de corrélations

Une matrice de corrélations entre les profils capteurs a été effectuée (Tableau XXXVII). Tous les coefficients de corrélation sont significatifs à 1% et varient de $-0,99$ à plus de $0,99$ (Figure 48). Ceci est dû à l'importante différence du niveau de réponse entre les peintures CGPS, OGPB, TGPS et les autres échantillons, qui déséquilibre les nuage de points. En retirant ces éléments, les valeurs des coefficients sont revues à la baisse. A l'exception du groupe de capteurs 18/22/23/24, un consensus de réponses est observé entre tous les capteurs. Une fois encore, le nombre restreint de points contribue à la surestimation des coefficients de corrélation.

Tableau XXXVII : Matrice des corrélations intercapteurs (10 peintures / 28 capteurs)

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
4	1,00																											
5	1,00	1,00																										
6	1,00	1,00	1,00																									
7	1,00	1,00	1,00	1,00																								
8	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00																							
9	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00																						
10	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00																					
11	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00																				
12	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00																			
13	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00																		
14	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00																	
15	0,98	0,99	0,98	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00																
16	0,98	0,99	0,98	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00															
17	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00														
18	-0,90	-0,93	-0,92	-0,93	-0,94	-0,95	-0,94	-0,95	-0,94	-0,94	-0,93	-0,96	-0,96	-0,92	1,00													
19	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	-0,93	1,00												
20	0,91	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,93	-0,82	0,92	1,00											
21	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-0,94	1,00	0,92	1,00										
22	-0,94	-0,95	-0,94	-0,96	-0,96	-0,96	-0,96	-0,96	-0,97	-0,97	-0,95	-0,97	-0,97	-0,95	0,93	-0,96	-0,87	-0,96	-0,97	1,00								
23	-0,96	-0,98	-0,97	-0,98	-0,98	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,98	-0,99	-0,99	-0,97	0,97	-0,98	-0,89	-0,98	0,99	1,00								
24	-0,97	-0,98	-0,97	-0,98	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,98	-1,00	-1,00	-0,98	0,97	-0,99	-0,90	-0,99	0,98	1,00	1,00							
25	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	0,98	0,98	1,00	-0,91	0,99	0,92	0,99	-0,93	-0,96	-0,97	1,00						
26	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-0,94	1,00	0,92	1,00	-0,96	-0,99	-0,99	0,99	1,00					
27	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-0,95	1,00	0,92	1,00	-0,97	-0,99	-0,99	0,99	1,00	1,00				
28	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	1,00	-0,92	1,00	0,92	1,00	-0,94	-0,97	-0,97	1,00	1,00	0,99	1,00			
29	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	-0,93	1,00	0,91	1,00	-0,95	-0,97	-0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		
30	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	-0,93	1,00	0,91	1,00	-0,95	-0,98	-0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
31	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	-0,93	1,00	0,91	1,00	-0,95	-0,98	-0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

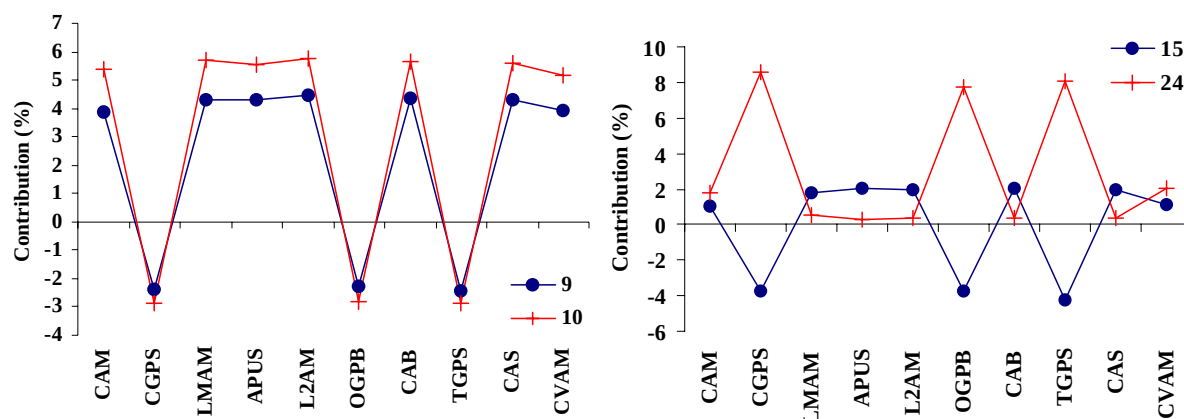


Figure 48 : Covariance et anticorrélation maximum observée entre deux capteurs ($r > 0,99$ et $r < -0,99$)

Une matrice de corrélations interpeintures a également été réalisée (Tableau XXXVIII). Seules 6 valeurs ne sont pas significatives à 1%. Parmi les valeurs significatives, 24 (53%) sont des corrélations et 15 (33%) sont des anticorrélations (exemples, Figure 49). Les coefficients (en valeur absolue) sont surestimés par la présence en général d'une dissymétrie du nuage de points due aux capteurs 18/20/22/23/24.

Tableau XXXVIII : Matrice des corrélations interpeintures (10 peintures / 28 capteurs).
En gras, valeurs significatives à 1%.

	CAM	CGPS	LMAM	APUS	L2AM	OGPB	CAB	TGPS	CAS	CVAM
CAM	1,00									
CGPS	-0,33	1,00								
LMAM	0,96	-0,54	1,00							
APUS	0,95	-0,56	0,99	1,00						
L2AM	0,96	-0,54	1,00	0,99	1,00					
OGPB	-0,36	1,00	-0,56	-0,58	-0,56	1,00				
CAB	0,95	-0,56	1,00	1,00	1,00	-0,58	1,00			
TGPS	-0,30	1,00	-0,52	-0,54	-0,52	0,99	-0,54	1,00		
CAS	0,96	-0,54	1,00	1,00	1,00	-0,56	1,00	-0,52	1,00	
CVAM	0,99	-0,40	0,97	0,95	0,96	-0,42	0,96	-0,36	0,96	1,00

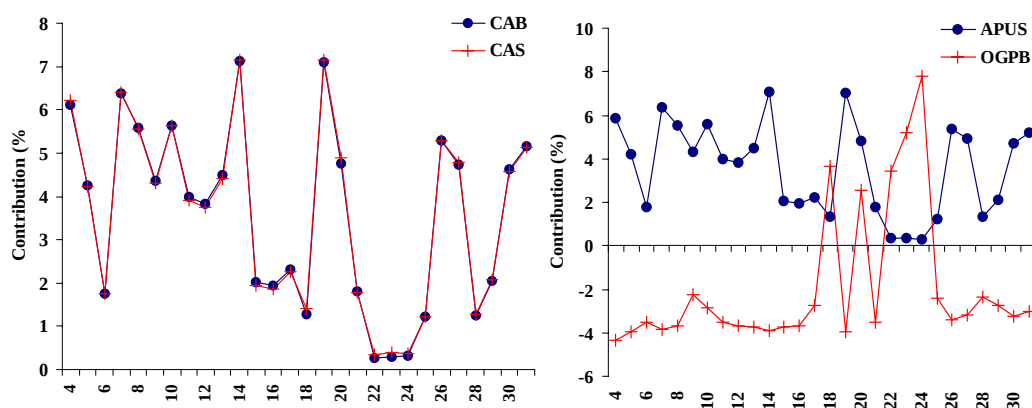


Figure 49 : Exemple de covariance entre deux profils peintures ($r > 0,99$) et d'anticorrélation ($r = -0,58$).

2.6. Espace d'interaction des capteurs et des peintures

Une AFC a été appliquée à la matrice translatée des 28 capteurs retenus par 10 peintures (+4,33%). La première dimension est prépondérante avec une inertie de 99%. Le plan principal est toutefois représenté sur la Figure 50. Les symboles des peintures sont restés les mêmes, mais les croix rouges indiquent les profils capteurs. Les données relatives à l'AFC sont rassemblées aux Tableau XXXIX et Tableau XL.

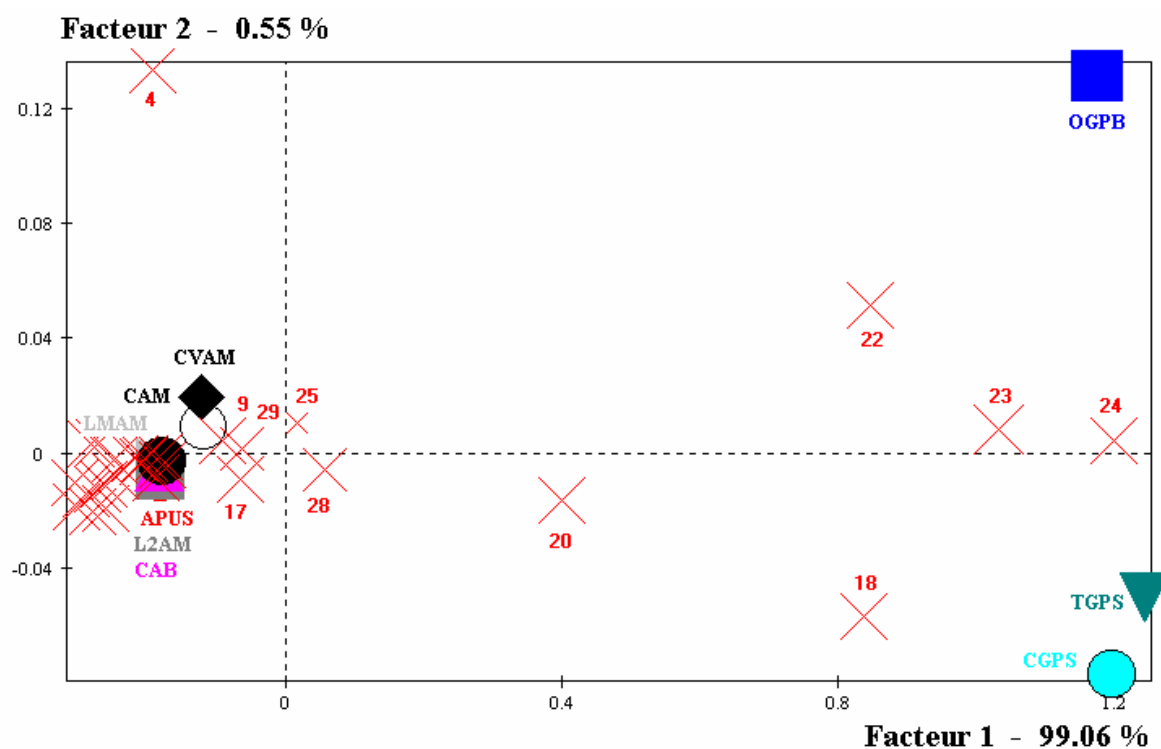


Figure 50 : Plan 1-2 de l'AFC de la matrice translatée (28 capteurs par 10 peintures).

Tableau XXXIX : Coordonnées, contributions et $\cos^2$ des capteurs

	Coordonnées	Contributions	$\cos^2$
4	-0.19	0.8	0.67
5	-0.29	1.5	0.99
6	-0.19	0.5	0.95
7	-0.28	1.8	0.99
8	-0.27	1.5	1.00
9	-0.09	0.2	0.95
10	-0.19	0.7	0.99
11	-0.25	1.1	1.00
12	-0.26	1.2	1.00
13	-0.26	1.2	0.99
14	-0.31	2.2	0.99
15	-0.28	1.0	0.95
16	-0.27	0.9	0.95
17	-0.07	0.1	0.94
18	0.84	13.7	0.99
19	-0.31	2.2	0.99
20	0.40	3.9	0.98
21	-0.21	0.5	1.00
22	0.85	11.7	1.00
23	1.03	19.6	1.00
24	1.20	30.2	1.00
25	0.02	0.0	0.29
26	-0.25	1.2	1.00
27	-0.22	0.9	0.99
28	0.06	0.0	0.89
29	-0.06	0.1	0.90
30	-0.21	0.8	0.98
31	-0.18	0.6	0.95

Tableau XL : Coordonnées, contributions et $\cos^2$ des peintures.

	Coordonnées	Contributions	Cos ²
CAM	-0.12	0.9	0.93
CGPS	1.20	30.0	0.99
LMAM	-0.18	2.1	0.99
APUS	-0.18	2.1	0.99
L2AM	-0.18	2.1	0.99
OGPB	1.18	27.4	0.99
CAB	-0.18	2.1	0.99
TGPS	1.24	30.2	1.00
CAS	-0.18	2.0	0.99
CVAM	-0.12	1.0	0.91

Une opposition très nette des peintures glycérophthaliques avec les autres échantillons est observée le long de l'axe principal, lequel sépare 5 capteurs (18/20/22/23/24) du reste. Ces 5 capteurs montrent des valeurs positives envers les peintures glycérophthaliques tandis que les autres déploient des valeurs négatives. Ce qui dans la matrice translatée conduit à des distances importantes entre ces deux groupes de capteurs.

La classification hiérarchique effectuée sur le premier facteur aboutit sans surprise à l'élaboration de deux classes de peintures et deux classes de capteurs (Figure 51). Les profils des peintures mates se retrouvent regroupées avec les échantillons APUS/CAB/CAS, de par la proximité de leur profils. La matrice de corrélations reste en accord avec la classification proposée par la CHA. Une telle classification des peintures peut être réalisée avec l'aide de deux capteurs aboutissant au même résultat étant donné la forte monodimensionalité de l'espace d'interaction des capteurs avec les peintures.

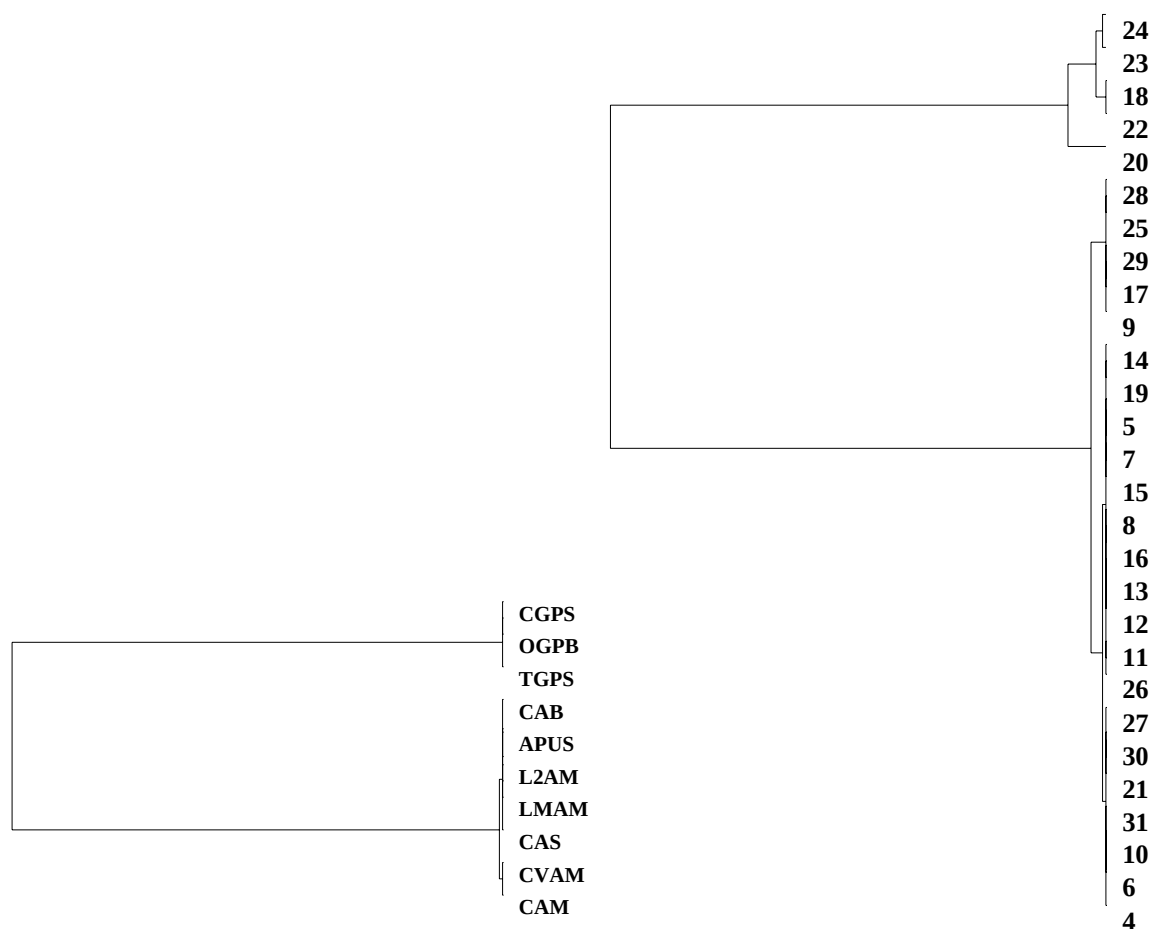


Figure 51 : Classification hiérarchique ascendante à partir du premier facteur de l'AFC

3. Analyse des COV émis par les peintures

Les données brutes exprimées en partie par milliard (ppb) de composés identifiés dans chaque espace de tête de peinture, sont présentées au Tableau XLI (valeurs moyennes).

Tableau XLI : Matrice de la concentration moyenne en ppb des 38 variables composés sur les 10 séries

	1,2-Propanediol	2-Butoxyethanol	ButylCarbitol	2-(2-methoxy-1-methylethoxy)1-Propanol	2-(2-methoxypropoxy)1-Propanol	Texanol	Butane	Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Décane	Undécane	Dodécane	Tridécanne	Tétradécane	ALCANES	Propanol
CAM	6	1	1	2	1	0	0	0	0	2	4	1	1	0	0	0	0	20	0
CGPS	0	0	0	0	0	0	50	368	90	55	19	1	1	1	3	1	0	43	921
LMAM	8	1	1	2	1	1	0	0	0	1	2	1	1	0	0	0	0	12	0
APUS	240	3	2	87	64	0	0	0	0	1	20	1	2	0	0	0	0	17	0
L2AM	36	1	2	3	2	0	0	0	0	1	3	1	2	1	0	0	0	27	0
OGPB	0	0	0	0	0	0	168	1336	169	103	46	2	7	12	2	1	0	154	2740
CAB	49	2	8	2	6	4	0	0	0	1	7	1	2	3	0	0	0	124	0
TGPS	0	0	0	0	0	0	46	356	332	45	23	2	2	3	2	1	0	79	1100
CAS	123	2	5	2	2	7	0	0	0	1	3	1	1	1	0	0	0	13	0
CVAM	14	1	1	1	1	0	0	0	0	0	3	0	1	0	0	0	0	8	0
	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Décanal	Undecanal	1-Pentanol	Triéthyl/Amine	Aromatiques	Butyrique Acide	Pentanoïque Acide	Hexanoïque Acide	Heptanoïque Acide	Octanoïque Acide	Méthyl/Hexanoïque Acide	Ethyl/Hexanoïque Acide	2-Ethoxyethyl Acétate
CAM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0
CGPS	51	108	224	2	2	3	5	0	4	0	7	0	1	3	1	0	0	1	0
LMAM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
APUS	0	0	0	0	0	0	0	0	1	22	4	0	0	0	0	0	0	0	0
L2AM	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
OGPB	121	202	213	10	10	13	4	0	12	0	12	9	3	9	23	19	19	7	0
CAB	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
TGPS	230	180	381	7	2	4	4	0	8	0	7	3	3	6	4	2	1	1	0
CAS	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
CVAM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	1

En présence de nombreux zéros au sein de la matrice, il s'est avéré nécessaire de transformer les données en rangs pour faciliter le traitement des données. La somme des rangs pour chaque séance, calculée à partir des valeurs normée entre les dix peintures est présentée au Tableau XLII. Les valeurs minimum de "10" indiquent que la peinture était toujours classée au premier rang pour la variable considérée, donc qu'elle présentait une concentration plus faible (voire nulle) que celle des autres échantillons. Inversement, une valeur de "100" représente une peinture dont la concentration de la variable considérée est maximale pour les dix répétitions.

Tableau XLII : Matrice de la somme des rangs sur les 10 séries pour les 38 variables composés sélectionnées.

	1,2-Propanediol	2-Butoxyethanol	ButylCarbitol	2-(2-methoxy-1-methylethoxy)1-Propanol	2-(2-methoxypropoxy)1-Propanol	Texanol	Butane	Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Décane	Undecane	Dodecane	Tridecane	Tetradecane	ALCANES	Propanal
CAM	46	41	33	56	28	10	10	10	19	33	30	53	33	20	10	18	10	43	10
CGPS	10	10	10	10	10	10	86	86	80	86	77	25	22	50	70	31	18	70	83
LMAM	53	43	34	46	36	24	10	10	19	24	18	19	23	17	10	10	10	25	10
APUS	100	73	55	100	100	10	10	10	10	28	78	25	31	16	10	20	10	39	10
L2AM	71	47	60	64	48	16	10	10	10	22	29	25	31	41	16	20	10	60	10
OGPB	10	10	10	10	10	10	100	100	90	100	100	50	99	100	76	26	18	97	100
CAB	79	61	100	61	90	92	10	10	22	31	56	32	32	70	10	34	18	93	10
TGPS	100	10	10	10	10	10	84	84	100	84	85	60	55	61	63	51	27	80	87
CAS	90	72	90	59	63	96	10	10	22	27	24	34	23	22	10	16	10	26	10
CVAM	45	40	36	47	38	10	10	10	10	15	28	18	29	21	10	10	10	11	10
	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Décanal	Undecanal	1-Pentanol	TriethylAmine	Aromatiques	Butyrique Acide	Pentanoïque Acide	Hexanoïque Acide	Heptanoïque Acide	Octanoïque Acide	MethylHexanoïque Acide	EthylHexanoïque Acide	2-Ethoxyethyl Acetate
CAM	10	10	10	10	10	10	10	10	17	34	24	10	10	10	10	10	10	10	10
CGPS	80	80	87	80	82	82	92	26	75	10	68	17	31	81	53	10	10	32	10
LMAM	10	10	10	10	10	10	10	10	19	10	27	10	10	10	10	10	10	10	10
APUS	10	10	10	10	10	10	10	10	23	100	28	10	10	10	10	10	10	10	10
L2AM	10	10	10	10	10	10	10	10	20	18	26	10	10	10	10	10	10	10	10
OGPB	90	99	84	99	100	100	88	17	98	10	98	100	95	97	100	100	100	100	10
CAB	10	10	10	10	10	10	10	10	36	10	45	10	10	10	10	10	10	10	10
TGPS	100	91	99	90	85	86	85	28	90	10	73	90	91	90	80	58	34	34	10
CAS	10	10	10	10	10	10	10	10	36	40	50	10	10	10	10	10	10	10	10
CVAM	10	10	10	10	10	10	10	10	15	18	56	10	10	10	10	10	10	10	91

3.1. Reproductibilité des profils variables

Le coefficient de corrélation de Spearman a été utilisé pour juger de la significativité des 10 classements des peintures réalisés pour chaque variable. Les valeurs obtenus ont permis d'évaluer la reproductibilité des variables (Tableau XLIII). Onze composés organiques volatiles suivants n'ont pas été pris en compte par l'analyse factorielle des correspondances. Un exemple de reproductibilité est présentée pour le 1,2-propanediol (Figure 52).

Tableau XLIII : Reproductibilité des profils de rangs selon le coefficient de corrélation de Spearman Rs. En gras, valeurs significatives à 5%. Les variables non retenus sont en grisé.

	1,2-Propanediol	2-Butoxyethanol	ButylCarbitol	Glycol Ether 1	Glycol Ether 2	Texanol	Butane	Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Décane	Undecane	Dodecane	Tridecane	Tetradecane	ALCANES	Propanal
Rs moyen	0,98	0,74	0,69	0,75	0,56	0,85	0,99	0,99	0,80	0,56	0,85	0,08	0,18	0,51	0,51	0,18	0,61	0,95	0,99
Intervalle à 5%	0,00	0,05	0,05	0,03	0,06	0,06	0,00	0,00	0,05	0,05	0,03	0,11	0,10	0,09	0,14	0,12	0,12	0,01	0,00
	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Décanal	Undecanal	1-Pentanol	TriethylAmine	Aromatiques	Butyric Acid	Pentanoic Acid	Hexanoic Acid	Heptanoic Acid	Octanoic Acid	MethylHexanoic Acid	EthylHexanoic Acid	2-Ethoxyethyl Acetate
Rs moyen	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	0,99	0,97	0,63	0,66	0,48	0,48	0,94	0,85	0,99	0,76	0,79	0,82	0,67	0,90
Intervalle à 5%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,12	0,05	0,09	0,06	0,04	0,04	0,00	0,07	0,06	0,06	0,08	0,06

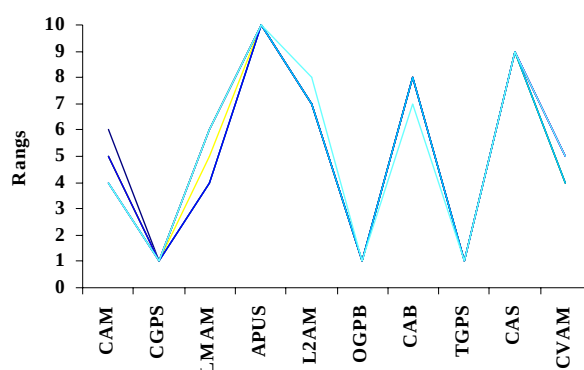


Figure 52 : Reproductibilité du profil de rang du 1,2-Propanediol ($r = 0,98$)

La matrice a été normalisée par la somme des concentrations des composés pour chaque peinture (Tableau XLIV). Les valeurs correspondent alors aux contributions de chaque variable à la composition de l'espace de tête des peintures. Ces valeurs ont été utilisées pour l'analyse des données.

Une représentation simultanée des distributions des coefficients de corrélation de Pearson entre les profils variables (interCOV) et entre les séances pour chaque variable (intraCOV), a été réalisée sur la matrice des données normées (Figure 53). La distribution des coefficients intervariables est nettement bimodale, ce qui montre que les mesures covarient toutes plus ou moins, avec une forte tendance monodimensionnelle qui témoigne d'une grande redondance. Cette distribution est validée par la distribution intravariabiles centrée sur $r = 1$. La réduction de la matrice par regroupement des séances est donc possible, en éliminant les 11 composés présentant un caractère aléatoire de leur profil.

Tableau XLIV : Matrice des contributions des 38 variables composés (en pourcentage).

	1,2-Propanediol	2-Butoxyethanol	ButylCarbitol	2-(2-methoxy-1-methylethoxy)1-Propanol	Texanol	Butane	Pentane	Hexane	Octane	ALCANES	Propanal	Butanal	Pentanal
CAM	9,68	8,63	6,95	11,79	2,11	2,11	2,11	4,00	6,32	9,05	2,11	2,11	2,11
CGPS	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	6,00	6,00	5,58	5,37	4,88	5,79	5,58	5,58
LMAM	11,50	9,33	7,38	9,98	5,21	2,17	2,17	4,12	3,90	5,42	2,17	2,17	2,17
APUS	14,97	10,93	8,23	14,97	1,50	1,50	1,50	1,50	11,68	5,84	1,50	1,50	1,50
L2AM	12,75	8,44	10,77	11,49	2,87	1,80	1,80	1,80	5,21	10,77	1,80	1,80	1,80
OGPB	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	4,77	4,77	4,29	4,77	4,63	4,77	4,29	4,72
CAB	10,13	7,82	12,82	7,82	11,79	1,28	1,28	2,82	7,18	11,92	1,28	1,28	1,28
TGPS	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	4,71	4,71	5,61	4,77	4,49	4,88	5,61	5,10
CAS	12,95	10,36	12,95	8,49	13,81	1,44	1,44	3,17	3,45	3,74	1,44	1,44	1,44
CVAM	8,95	7,95	7,16	9,34	1,99	1,99	1,99	1,99	5,57	2,19	1,99	1,99	1,99

	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Décanal	1-Pentanol	Butyrique Acide	Pentanoïque Acide	Hexanoïque Acide	Heptanoïque Acide	Octanoïque Acide	MéthylHexanoïque Acide	EthylHexanoïque Acide	2-Ethoxyethyl Acétate
CAM	2,11	2,11	2,11	2,11	2,11	3,58	2,11	2,11	2,11	2,11	2,11	2,11	2,11	2,11
CGPS	6,07	5,58	5,72	5,72	6,42	5,23	1,19	2,16	5,65	3,70	0,70	0,70	2,23	0,70
LMAM	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	4,12	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17
APUS	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	3,44	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
L2AM	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	3,59	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
OGPB	4,01	4,72	4,77	4,77	4,20	4,67	4,77	4,53	4,63	4,77	4,77	4,77	4,77	0,48
CAB	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	4,62	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
TGPS	5,55	5,05	4,77	4,82	4,77	5,05	5,05	5,10	5,05	4,49	3,25	1,91	1,91	0,56
CAS	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	5,18	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
CVAM	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	2,98	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	18,09

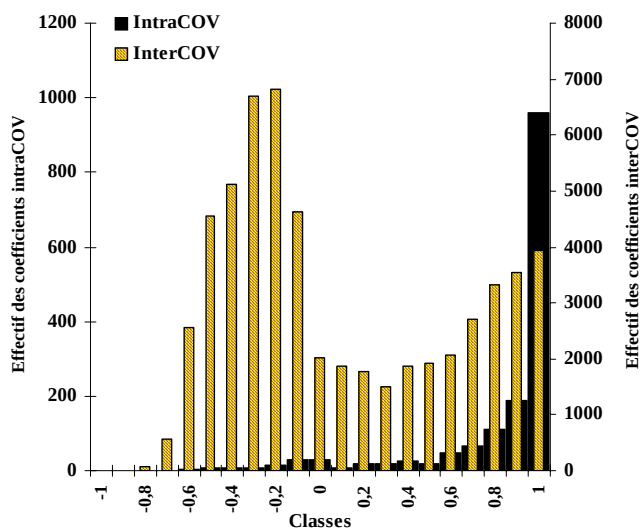


Figure 53 : Distribution des coefficients de corrélation de Pearson intraCOV et interCOV.

3.2. Les profils peintures

Le Tableau XLV représente le minimum, le maximum et le rapport R traduisant l'étendue des différences intervariables pour une peinture. Le rapport R varie de 5,3 à 10, exprimant ainsi de grandes différences entre les variables pour une peinture.

Tableau XLV : Statistiques en lignes

	Min	Max	R
CAM	2,11	11,79	5,6
CGPS	0,70	6,42	9,2
LMAM	2,17	11,50	5,3
APUS	1,50	14,97	10
L2AM	1,80	12,75	7,1
OGPB	0,48	4,77	10
CAB	1,28	12,82	10
TGPS	0,56	5,61	10
CAS	1,44	13,81	9,6
CVAM	1,99	18,09	9,1

3.3. Les profils variables

Le Tableau XLVI est l'homologue du Tableau XLV appliqué aux variables. Il permet de rendre compte du comportement des variables envers l'ensemble des peintures.

Tableau XLVI : Statistiques en colonnes

	1,2-Propanediol	2-Butoxyethanol	ButylCarbitol	2-(2-methoxy-1-methylethoxy)1-Propanol	Texanol	Butane	Pentane	Hexane	Octane	ALCANES	Propanal	Butanal	Pentanal
Min	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	1,28	1,28	1,50	3,45	2,19	1,28	1,28	1,28
Max	14,97	10,93	12,95	14,97	13,81	6,00	6,00	5,61	11,68	11,92	5,79	5,61	5,58
R	31,4	22,9	27,2	31,4	29	4,7	4,7	3,7	3,38	5,45	4,5	4,4	4,4

	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Décanal	1-Pentanol	Butyrique Acide	Pentanoïque Acide	Hexanoïque Acide	Heptanoïque Acide	Octanoïque Acide	MéthylHexanoïque Acide	EthylHexanoïque Acide	2-Ethoxyethyl Acétate
Min	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	2,98	1,19	1,28	1,28	1,28	0,70	0,70	1,28	0,48
Max	6,07	5,58	5,72	5,72	6,42	5,23	5,05	5,10	5,65	4,77	4,77	4,77	4,77	18,09
R	4,7	4,4	4,5	4,5	5	1,8	4,3	4	4,4	3,7	6,8	6,8	3,7	37,9

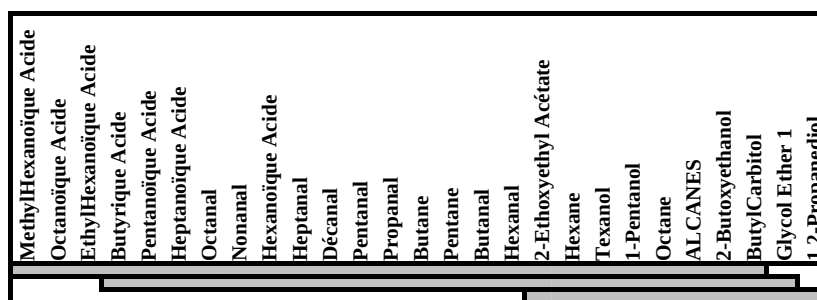
Le rapport R s'étend de 1,8 à 37,9. La plage des rangs intravariabiles est donc importante pour quelques composés (l'acétate de 2-ethoxyethyle et les éthers de glycol) et très faible pour d'autres (1-pentanol).

Une analyse de variance entre les variables composés a été réalisée (Tableau XLVII). Une différence significative entre les moyennes des profils composés a été observée. Le Tableau XLVIII montre les groupes chevauchants de variables présentant des moyennes comparables.

<i>Source</i>	<i>SC</i>	<i>ddl</i>	<i>MC</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>F Table</i>
Composés	881	26	33,9	4,36	0	1,5
Erreur	1888	243	7,77			
Total	2768	269				

<i>Source</i>	<i>SC</i>	<i>ddl</i>	<i>MC</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>F Table</i>
Composés	881	26	33,9	4,36	0	1,5
Erreur	1888	243	7,77			
Total	2768	269				

MethylHexanoïque Acide	
Octanoïque Acide	
EthylHexanoïque Acide	
Butyrique Acide	
Pentanoïque Acide	
Heptanoïque Acide	
Octanal	
Nonanal	
Hexanoïque Acide	
Heptanal	
Décanal	
Pentanal	
Propanal	
Butane	
Pentane	
Butanal	
Hexanal	
2-Ethoxyethyl Acétate	
Hexane	
Texanol	
1-Pentanol	
Octane	
ALCANES	
2-Butoxyethanol	
ButylCarbitol	
Glycol Ether 1	
1,2-Propanediol	



Une matrice de corrélations de Pearson entre les profils variables a été réalisée (Tableau XLIX). Sur 346 valeurs, 30% sont des corrélations significatives (risque 1%) et 13% d'entre elles représentent des anticorrélations significatives. Ces dernières traduisent la différence de classements des peintures entre les alcanes, aldéhydes, acides carboxyliques et les glycols et éthers de glycols. Des exemples sont présentés à la Figure 54.

Le nombre restreint de données et l'hétérogénéité des nuages de points conduit à nouveau à une surestimation des coefficients de corrélation (et d'anticorrélation) et ne permet pas de rendre compte des relations existantes entre deux variables.

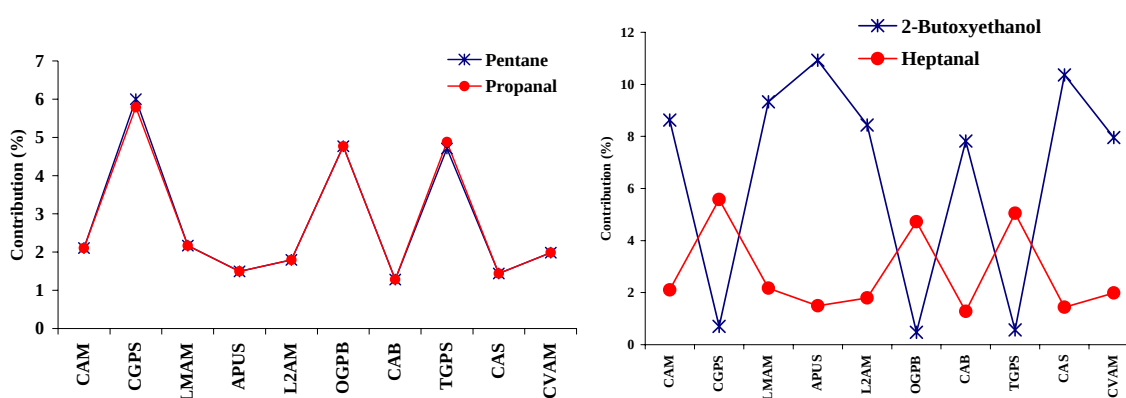


Tableau XLIX : Matrice des corrélations intervariables (en gras, valeurs significatives à 1%)

	1,2-Propanediol	2-Butoxyethanol	ButylCarbitol	Glycol Ether 1	Texanol	Butane	Pentane	Hexane	Octane	ALCANES	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Décanal	1-Pentanol	Butyrique Acide	Pentanoïque Acide	Hexanoïque Acide	Heptanoïque Acide	Octanoïque Acide	MéthylHexanoïque Acide	EthylHexanoïque Acide	2-Ethoxyethyl Acétate
1,2-Propanediol	1																										
2-Butoxyethanol	0,99	1																									
ButylCarbitol	0,88	0,87	1																								
Glycol Ether 1	0,95	0,95	0,74	1																							
Texanol	0,49	0,50	0,78	0,23	1																						
Butane	-0,94	-0,95	-0,92	-0,88	-0,58	1																					
Pentane	-0,94	-0,95	-0,92	-0,88	-0,58	1,00	1																				
Hexane	-0,81	-0,77	-0,73	-0,80	-0,24	0,81	0,81	1																			
Octane	0,36	0,32	0,14	0,50	-0,20	-0,29	-0,29	-0,50	1																		
ALCANES	0,32	0,25	0,46	0,33	0,24	-0,37	-0,37	-0,25	0,25	1																	
Propanal	-0,95	-0,95	-0,93	-0,89	-0,58	1,00	1,00	0,82	-0,30	-0,38	1																
Butanal	-0,94	-0,95	-0,92	-0,88	-0,58	0,98	0,98	0,84	-0,30	-0,38	0,98	1															
Pentanal	-0,95	-0,96	-0,93	-0,89	-0,59	0,99	0,99	0,83	-0,30	-0,38	1,00	0,99	1														
Hexanal	-0,92	-0,92	-0,90	-0,86	-0,56	0,98	0,98	0,84	-0,28	-0,37	0,98	0,99	0,98	1													
Heptanal	-0,95	-0,96	-0,93	-0,89	-0,59	0,99	0,99	0,83	-0,30	-0,38	1,00	0,99	1,00	0,98	1												
Octanal	-0,95	-0,95	-0,93	-0,89	-0,58	1,00	1,00	0,82	-0,30	-0,38	1,00	0,98	1,00	0,98	1,00	1											
Nonanal	-0,95	-0,95	-0,93	-0,89	-0,58	1,00	1,00	0,82	-0,30	-0,38	1,00	0,98	1,00	0,98	1,00	1,00	1										
Décanal	-0,91	-0,92	-0,89	-0,85	-0,56	0,99	0,99	0,82	-0,27	-0,36	0,99	0,97	0,98	0,99	0,98	0,99	0,99	1									
1-Pentanol	-0,55	-0,56	-0,29	-0,74	0,31	0,56	0,56	0,71	-0,44	-0,13	0,56	0,57	0,56	0,57	0,56	0,56	0,56	0,56	1								
Butyrique Acide	-0,66	-0,66	-0,67	-0,60	-0,45	0,52	0,52	0,49	-0,29	-0,30	0,56	0,61	0,60	0,52	0,60	0,56	0,57	0,44	0,24	1							
Pentanoïque Acide	-0,79	-0,80	-0,80	-0,73	-0,53	0,70	0,70	0,63	-0,32	-0,35	0,73	0,77	0,77	0,70	0,76	0,73	0,73	0,63	0,35	0,97	1						
Hexanoïque Acide	-0,95	-0,96	-0,93	-0,89	-0,58	1,00	1,00	0,83	-0,30	-0,38	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,98	0,56	0,58	0,75	1					
Heptanoïque Acide	-0,94	-0,94	-0,93	-0,87	-0,60	0,92	0,92	0,76	-0,33	-0,39	0,93	0,93	0,95	0,89	0,95	0,94	0,94	0,87	0,48	0,81	0,91	0,94	1				
Octanoïque Acide	-0,50	-0,49	-0,53	-0,44	-0,39	0,35	0,35	0,28	-0,26	-0,25	0,38	0,37	0,41	0,28	0,41	0,39	0,39	0,23	0,07	0,92	0,84	0,39	0,68	1			
MéthylHexanoïque Acide	-0,34	-0,33	-0,39	-0,28	-0,31	0,22	0,22	0,10	-0,22	-0,18	0,24	0,17	0,25	0,08	0,25	0,25	0,25	0,09	-0,06	0,71	0,61	0,23	0,52	0,93	1		
EthylHexanoïque Acide	-0,61	-0,60	-0,64	-0,54	-0,47	0,57	0,57	0,36	-0,27	-0,28	0,57	0,47	0,56	0,41	0,57	0,58	0,58	0,46	0,14	0,64	0,64	0,55	0,73	0,81	0,89	1	
2-Ethoxyethyl Acétate	0,14	0,21	0,10	0,22	-0,12	-0,25	-0,25	-0,41	-0,03	-0,41	-0,25	-0,25	-0,25	-0,24	-0,25	-0,25	-0,25	-0,24	-0,61	-0,15	-0,18	-0,25	-0,23	-0,08	-0,02	-0,10	1

La matrice des corrélations interpeintures fait apparaître des covariances et des anticorrélations significatives au risque 1% (Tableau L). Des exemples sont présentés à la Figure 55. Les peintures glycérophthaliques présentent un profil très différent du fait de la présence exclusive d'aldéhydes et d'acides carboxyliques qui ne se retrouvent pas dans les analyses des autres peintures, expliquant ainsi les anticorrélations observées.

Tableau L : Matrice de corrélations interpeintures (en gras valeurs significatives à 1%)

	CAM	CGPS	LMAM	APUS	L2AM	OGPB	CAB	TGPS	CAS	CVAM
CAM	1									
CGPS	-0,37	1								
LMAM	0,91	-0,51	1							
APUS	0,93	-0,39	0,90	1						
L2AM	0,96	-0,42	0,92	0,90	1					
OGPB	-0,59	0,67	-0,77	-0,61	-0,65	1				
CAB	0,77	-0,42	0,80	0,70	0,85	-0,67	1			
TGPS	-0,51	0,84	-0,67	-0,54	-0,58	0,86	-0,58	1		
CAS	0,66	-0,56	0,87	0,68	0,75	-0,83	0,88	-0,73	1	
CVAM	0,47	-0,52	0,49	0,53	0,46	-0,76	0,32	-0,67	0,38	1

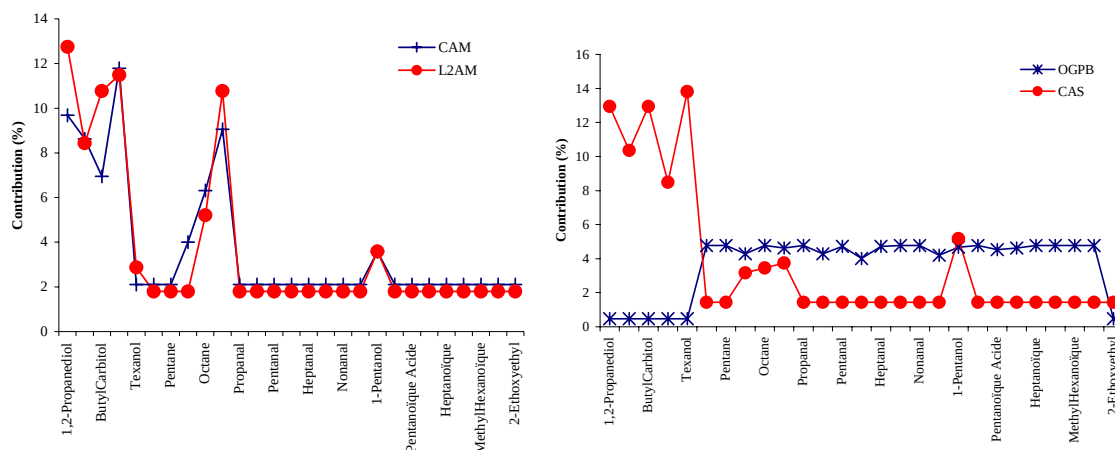


Figure 55 : Covariance et anticorrélation des profils de rangs entre deux couples de peintures (L2AM / CAM, $r = 0,96$ et OGPB / CAS, $r = -0,83$).

Les conclusions précédentes sur le nombre de points et la dissymétrie des nuages de points peuvent être également reconduites.

Deux distributions bimodales des coefficients interpeintures et intervariables sont observées, caractérisant ainsi l'existence de deux groupes fondamentalement opposés dans leur composition. Le groupe des peintures glycérophthaliques est associé exclusivement aux alcanes légers, aux aldéhydes et aux acides carboxyliques. Toutes les autres peintures incluent les glycols et éthers de glycols. Deux compositions bien distinctes, chacune associée à un groupe particulier de peintures ont ainsi été mises en évidence.

3.6. Espace analytique des peintures

Une AFC appliquée à la matrice des 10 peintures pour 27 variables actives a conduit à la distinction de 2 dimensions principales avec une inertie de 82% (Tableau LI).

Tableau LI : Poids des facteurs de l'AFC

Facteurs	Valeur Propre	Poids (%)	Cumul (%)
1	0,2547	59,97	59,97
2	0,0917	21,60	81,57
3	0,0394	9,28	90,85

Les données relatives aux profils variables et peintures sont respectivement rassemblées aux Tableau LII et Tableau LIII. Le plan principal est représenté Figure 56. Les croix rouges symbolisent les profils variables et les bleues, les composés supplémentaires.

Tableau LII : Données de l'AFC sur les profils peintures

Peintures	Coordonnées		Contributions		Cos ²	
CAM	0,16	0,03	0,9	0,1	0,31	0,01
CGPS	-0,77	0,05	23,4	0,3	0,85	0
LMAM	0,18	0,06	1,3	0,4	0,54	0,05
APUS	0,4	0,03	6,4	0,1	0,49	0
L2AM	0,31	0,09	3,8	0,9	0,58	0,05
OGPB	-0,73	0,03	21,1	0,1	0,86	0
CAB	0,46	0,29	8,2	9,1	0,55	0,22
TGPS	-0,76	0,04	22,6	0,2	0,95	0
CAS	0,5	0,25	9,6	6,8	0,54	0,14
CVAM	0,26	-0,87	2,6	82,1	0,08	0,9

Tableau LIII : Données de l'AFC sur les variables actives.

Variables	Coordonnées		Contributions		Cos ²	
1,2-Propanediol	0,61	0,04	12,3	0,2	0,92	0
2-Butoxyethanol	0,59	0	9	0	0,94	0
ButylCarbitol	0,64	0,13	10,9	1,2	0,9	0,04
Glycol Ether 1	0,58	-0,05	10	0,2	0,79	0,01
Texanol	0,69	0,47	7,6	10	0,38	0,18
Butane	-0,57	0	3,6	0	0,96	0
Pentane	-0,57	0	3,6	0	0,96	0
Hexane	-0,33	0,1	1,5	0,4	0,67	0,06
Octane	0,11	0	0,3	0	0,08	0
ALCANES	0,17	0,25	0,7	4,3	0,13	0,27
Propanal	-0,57	0	3,5	0	0,98	0
Butanal	-0,57	0	3,6	0	0,96	0
Pentanal	-0,57	0	3,5	0	0,99	0
Hexanal	-0,58	0,01	3,7	0	0,92	0
Heptanal	-0,57	0	3,5	0	0,99	0
Octanal	-0,56	0	3,4	0	0,98	0
Nonanal	-0,56	0	3,5	0	0,98	0
Décanal	-0,57	0	3,5	0	0,91	0
1-Pentanol	-0,09	0,11	0,1	0,6	0,27	0,37
Butyric Acid	-0,39	-0,03	1,4	0	0,46	0
Pentanoic Acid	-0,42	-0,02	1,7	0	0,67	0
Hexanoic Acid	-0,57	0	3,5	0	0,98	0
Heptanoic Acid	-0,48	-0,01	2,2	0	0,95	0
Octanoic Acid	-0,26	-0,05	0,6	0,1	0,26	0,01
MethylHexanoic Acid	-0,18	-0,06	0,2	0,1	0,12	0,01
EthylHexanoic Acid	-0,28	-0,04	0,6	0	0,39	0,01
2-Ethoxyethyl Acetate	0,43	-1,59	2,2	82,9	0,06	0,9

La grande majorité des variables et des peintures se concentrent autour de l'axe principal et se divisent en deux grands groupes : les peintures glycérophtaliques associées aux aldéhydes, aux acides carboxyliques et aux alcanes légers (butane, pentane, hexane) et les autres peintures proches des glycols, éthers de glycols, autres alcanes et composés aromatiques.

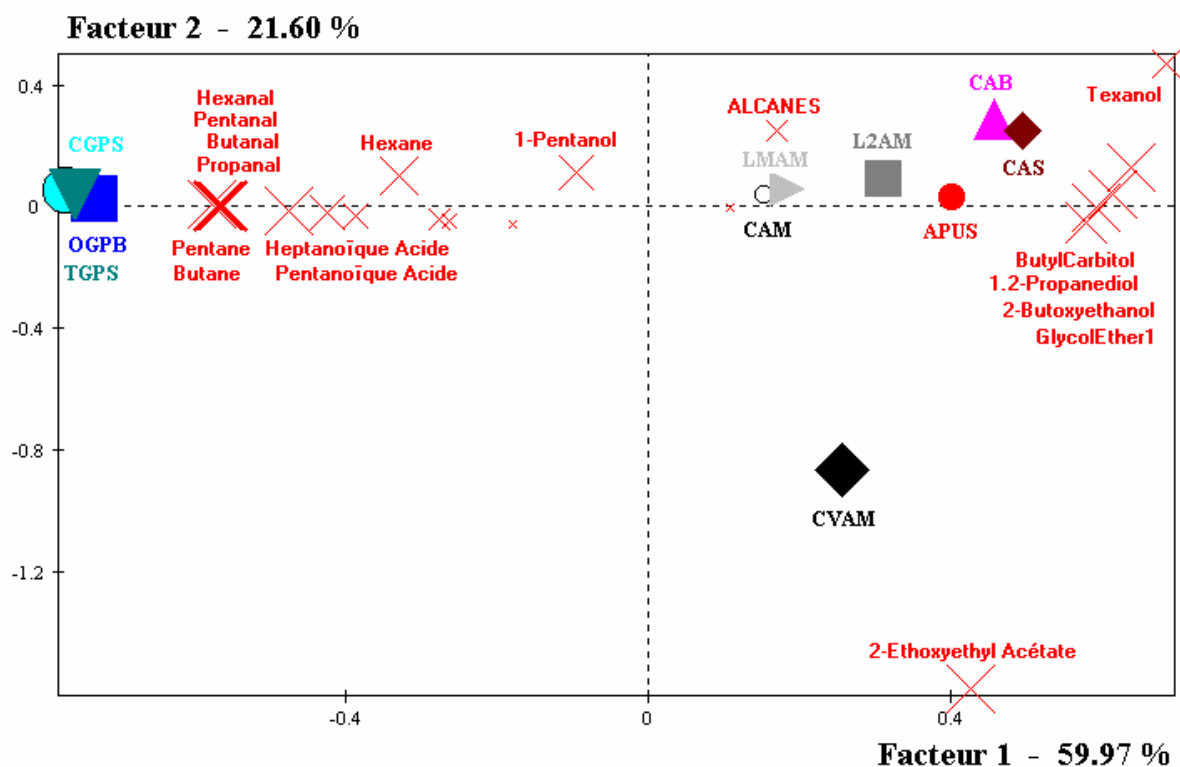


Figure 56 : Plan 1-2 de l'AFC (27 variables actives, 10 peintures)

L'axe secondaire marque l'opposition entre CVAM et la paire CAB/CAS, associée à la distinction nette entre le profil du 2-éthoxyéthyle acétate et du Texanol™ (2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol,mono-2-MethylPropanoate). Cette anticorrélation reste toutefois négligeable devant le poids du premier axe.

La classification hiérarchique ascendante réalisée sur la première dimension illustre d'une autre manière les trois groupes de variables et de peintures mises en évidence dans le plan principal de l'AFC et évoqués dans l'analyse des matrices de corrélations (Figure 57).

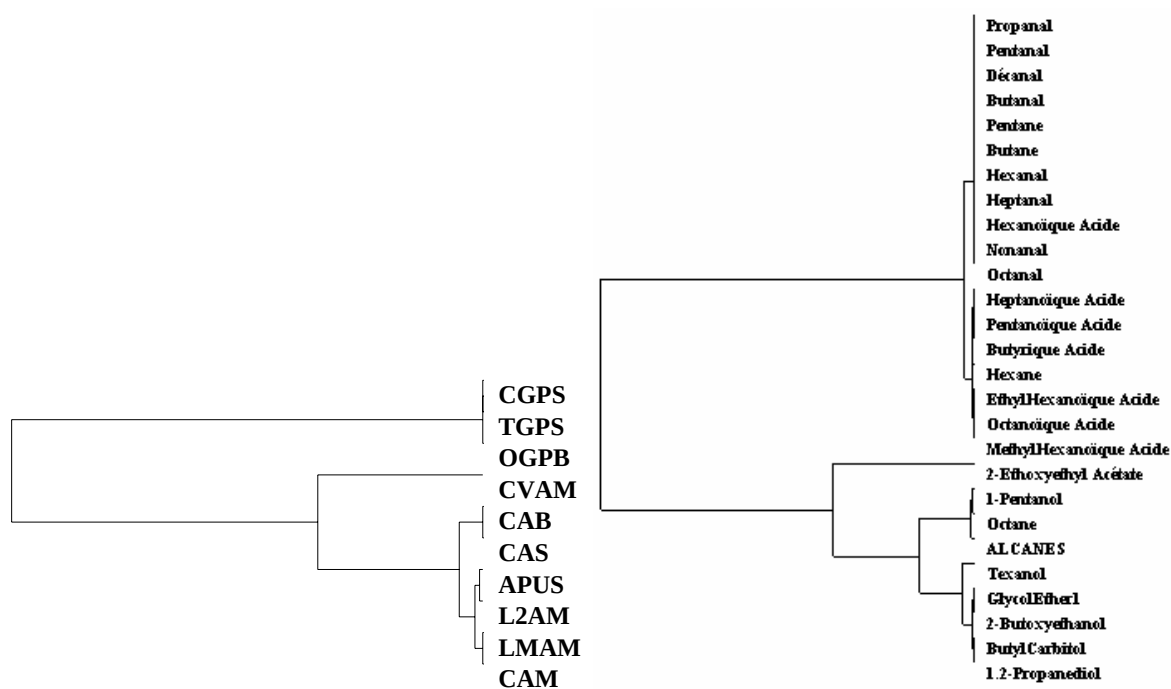


Figure 57 : Classification hiérarchique ascendante des peintures et des variables COV dans les deux dimensions de l'espace analytique

CHAPITRE VI : DISCUSSION

1. Validité des résultats

Avec trois grands domaines abordés pour la construction des matrices de résultats, la psychophysique, la chimie analytique et l'exploration statistique multidimensionnelle, une critique des choix effectués et des données collectées est nécessaire de manière à discuter par la suite des implications sous-jacentes à l'interprétation globale des travaux présentés.

1.1. Choix des échantillons

Tout d'abord, il est apparu que les échantillons de peintures ne présentaient pas suffisamment d'indépendance entre eux. Deux groupes ont été distingués d'un point de vue analytique correspondant à deux compositions d'espace de tête différentes, fonction du type de résine glycérophthalique ou non. Cette dépendance réduit la taille effective de la matrice à deux ou trois échantillons réels, restreignant ainsi le champ de variabilité entre les sujets, capteurs ou variables analytiques. La gamme de peintures sur le marché ne présente toutefois pas de nombreuses résines distinctes et limite ainsi la sélection effectuée.

Il est nécessaire de rappeler que le choix des peintures pour l'acquisition de l'ensemble des résultats a été déterminée par rapport à leur utilisation dans les espaces intérieurs et par la sensibilité marquée du système multicapteurs. Des précédentes expériences, menées sur des revêtements de sols solides de type moquette ou plastique, avaient révélé une sensibilité insuffisante de la part des capteurs pour des temps de conditionnement des matériaux allant jusqu'à 12 heures. Une étude de faisabilité d'un couplage de préconcentration par adsorbant avec le système n'a pas abouti à des conclusions satisfaisantes compte tenu de la dilution nécessaire à apporter, pour que les capteurs ne fonctionnent pas en atmosphère sèche (qui provoquerait des craquements dans la structure polymérique dues à la contraction du film) et de la nécessité d'une désorption flash possible uniquement à haute température, qui affecterait les capacités des capteurs.

La réalisation et la conditionnement des films de peintures ne tiennent pas évidemment compte de situations rencontrées dans un environnement intérieur réel. Les résultats ne sont donc pas transposables à des ambiances intérieures. En particulier, la différence de pouvoir couvrant (ou rendement spécifique), c'est-à-dire l'épaisseur de film nécessaire pour recouvrir une surface en damier noir et blanc (surface test), n'a pas été prise en compte. Ce qui aurait considérablement diminué la quantité de peintures glycérophthaliques déposées et par conséquent affecté la sensibilité du système multicapteurs. Les classifications en termes d'intensité d'odeur et de teneurs en COV aurait significativement différé également.

1.2. Olfactométrie

1.2.1. Méthode des équivalences olfactives

La méthode des équivalences olfactives a permis d'obtenir des données relatives à une échelle statique de butanol, dont les inconvénients ont été réduits par l'emploi de poches déformables présentant par ailleurs l'avantage d'optimiser le flairage pour chaque sujet. L'adsorption et les pertes au travers des parois n'ont pas été quantifiées, mais d'après les différences observées entre les concentrations théoriques et expérimentales de butanol, elles restent inférieures à 15% (écart maximum observé, Figure 33).

1.2.2. Entraînement des sujets

Les phases d'entraînement ont mis en évidence des variabilités intraindividuelles assez fortes chez la plupart des sujets qui ne parvenaient pas à positionner les témoins de manière exacte par rapport aux références. Le temps imparti ne permettait pas d'effectuer des comparaisons deux à deux qui aurait amélioré de manière notable les scores obtenus. Les sujets débutaient la séance en flairant les 8 poches de référence pour se remémorer l'échelle d'intensité. Lorsqu'un échantillon leur était présenté, ils parvenaient assez rapidement à le situer globalement dans la région haute ou basse. Les sujets allaient ensuite le comparer aux poches de référence correspondantes. Cette phase de comparaison était réalisée librement par les sujets et en général effectuée assez rapidement (moins de 2 minutes). Les échantillons étaient présentés à intervalle régulier de 3 minutes, de façon à ce que les sujets aient le temps nécessaire de les évaluer.

L'inconvénient de cette méthode réside dans le doute qui s'empare parfois des sujets et les oblige à flairer plusieurs fois dans un intervalle de temps très court les poches échantillons et références. Dans ces cas-là, l'apparition d'adaptation croisée et d'auto-adaptation est rendue possible et la réponse des sujets concernés est biaisée. De même, la sommation temporelle d'une partie trigéminale de la réponse ne peut être écartée. L'observation des réponses au cours d'une séance ne permet pas de distinguer de tendance croissante ou décroissante marquée pour chaque sujet.

L'entraînement des sujets n'a donc pas amélioré les performances des sujets. Elle a eu pour rôle principal de les familiariser à l'utilisation de poches déformables et volumineuses et à l'emploi d'une échelle de référence. Le panel peut alors être considéré comme naïf. Ce faisant, les variations intraindividuelles ont été déterminées par la reproductibilité des profils peintures lors des 10 séries d'évaluations.

Des remarques recueillies chez nombre d'entre eux font état de préférences des odeurs échantillons par rapport aux odeurs de références. En effet, la reconnaissance des odeurs de peintures semble mettre les sujets en confiance par rapport aux odeurs de solvant caractéristiques du butanol qualifiées de moins supportables. Le caractère hédonique de ces remarques a pu affecter le jugement des panelistes, mais il est difficile voire impossible de quantifier sa part dans la réponse. Moskowitz et coll. (1976) ont montré que l'intensité des odeurs déplaisantes est globalement surestimée. L'utilisation d'un matériau présentant globalement les mêmes caractéristiques hédoniques (aux fortes variations interindividuelles près) comme référence permettrait de réduire ce biais. Cela implique la définition d'un échantillon standard ayant des caractéristiques connues et à partir duquel une échelle de rapport pourrait être réalisée.

1.2.3. Variance intraindividuelle

La variabilité intraindividuelle pour les 13 sujets retenus déterminée à partir de la reproductibilité des profils a été évaluée entre 12 et 34% intégrant des facteurs expérimentaux et physiologiques. Les facteurs expérimentaux intègrent non seulement les variations de concentrations dans la gamme de référence, mais aussi les différences interéchantillons pour une même peinture. Dans le premier cas, la participation à la variabilité intraindividuelle est faible sauf lorsqu'un risque de confusion entre 2 échelons est possible, notamment pour les plus faibles. Les différences interéchantillons sont autour de 7% en termes de poids ou 11% en terme d'épaisseur de films, auxquelles vient s'ajouter la précision au niveau du remplissage des poches de l'ordre de 4%. La variance intrinsèque du système olfactif évaluée à 5% pour le butanol limite la variabilité intraindividuelle à un minimum de 5% (Cain, 1977). Chez les sujets les moins reproductibles, la variabilité doit inclure d'autres phénomènes notamment l'intégration des processus d'adaptation et l'implication du système trigéminal, sans oublier la

participation du caractère hédonique de la réponse. Ces derniers points représenteraient entre 0 et 14% de la variance observée selon les sujets.

Une différence de variabilité intraindividuelle de 15 à 25% entre la reproductibilité et la répétabilité a été observée pour trois sujets. Ces écarts pourraient correspondre aux variations entre les séries, supérieures aux différences estimées entre les échantillons (15%). Ces résultats tendraient à dire que les variations dues à la gamme de référence sont inférieures à 10% et diminueraient du même coup la part des autres phénomènes dans la dispersion intraindividuelle observée.

La forte variabilité intraindividuelle observée pourrait s'expliquer par la non simultanéité de la présentation des odeurs d'échantillon et de référence. Ce décalage temporel pourrait amener les sujets à comparer non pas deux odeurs, mais deux estimations d'odeurs, doublant ainsi l'erreur de la mesure. Cela expliquerait pourquoi la méthode présente un taux d'erreur supérieur aux variations observées pour les estimations directes de l'intensité. Ce phénomène pourrait être évité par l'utilisation d'une technique de présentation simultanée de l'échantillon et de la référence : l'olfactométrie différentielle, avec laquelle, des reproductibilités de l'ordre de 10% ont été obtenues (Kirsche, 1997).

1.2.4. Différences interindividuelles

Des différences de sensibilité entre les sujets ont été observées en fonction des peintures, variant d'un facteur 1,5 à un facteur 6 (Tableau XXI). Elles ne s'expliquent pas par la simple considération de variances intraindividuelles, variables selon les peintures.

Les résultats sont à rapprocher de ceux trouvés pour 23 sujets évaluant l'intensité d'odeur de 23 gazoles par olfactométrie différentielle, pour lesquels le rapport de sensibilité variait de 4 à 13 (Kirsche, 1997). La littérature abonde d'exemples de ce type non seulement pour des évaluations au niveau liminaire, mais également au niveau supraliminaire. Par exemple, des mesures de seuils réalisées chez 40 sujets montrent des variations d'un facteur 5 (butyrate d'isoamyle) à 4000 (limonène) (Stevens et coll., 1988). De même, Punter (1983) montre une répétabilité des seuils mesurés chez 36 sujets inférieure à 16%, alors que les valeurs moyennes sont reproductibles à 90%.

Au niveau supraliminaire, les différences interindividuelles se manifestent par rapport aux exposants des fonctions psychophysiques. Le Tableau I montre des variations de 14% à 100% (Berglund et coll., 1971).

La source de ces différences au niveau perceptif des odeurs implique certainement une dimension physiologique. Chaque individu possède une population de récepteurs qui lui est propre et qui conditionne sa sensibilité aux différents composés odorants. Cette indépendance des sujets entre eux pourrait s'expliquer par une expérience odorante propre à chacun, qui induit une expression sélective des récepteurs à partir d'un génôme commun à tous. Cette hypothèse se base sur différents travaux, montrant une variation de sensibilité de l'organe récepteurs chez les rongeurs en fonction d'une variation de l'environnement odorant (Laing, 1984; Wang et coll., 1993; Yougentob et coll., 1995).

1.3. Acquisition par le système multicapteurs

1.3.1. Choix des capteurs

Le choix d'un système multicapteurs basé sur les polymères conducteurs a été guidé tout d'abord, par les propriétés cinétiques de ces derniers à température ambiante, par la grande variété de monomères et les multiples possibilités de substitutions promettant une grande diversification des capteurs. L'appareil en lui-même fut sélectionné à l'époque faute de concurrents.

1.3.2. Protocole d'acquisition

L'ordre de présentation aléatoire a permis de minimiser l'influence de la réponse précédente sur celle de l'échantillon actuel (effet mémoire), phénomène dû à un retour inachevé à l'état initial des films polymères (désorption non complète). La vérification d'un retour absolu au stade de départ étant difficilement réalisable, la stabilisation de la ligne de base a été utilisée pour juger ce paramètre.

Les échantillons provoquant des signaux particulièrement intenses nécessitaient l'application de plusieurs cycles de purges pour que les capteurs présentent à nouveau une ligne de base stable. Toutefois, les résistances de base ne revenaient pas à leur valeur initiale, indiquant ainsi que l'état des capteurs avait évolué. Aucun motif de réponse au cours d'une série n'a néanmoins été observé.

La sensibilité des capteurs envers les peintures peut se caractériser en trois types : forte, positive faible et négative faible. La gamme d'échantillons présentés est trop réduite pour obtenir une plus grande diversité de comportement des capteurs.

L'influence de la température en ligne ou de la teneur en eau de l'échantillon ne s'est pas fait sentir sur les résultats obtenus. Ces paramètres sont restés stables tout au long de l'acquisition.

1.3.3. Prétraitement des données

L'utilisation du signal transitoire par rapport au signal stationnaire a permis de supprimer l'artefact de déclenchement de la vanne d'échantillonnage. Un filtre passe-bas était toutefois nécessaire pour diminuer le bruit de fond des données. Ce paramètre permet d'obtenir des réponses rapides sans avoir à attendre une stabilisation du signal stationnaire. La présente étude est l'une des rares à avoir utilisé le signal transitoire pour discriminer différents produits. Ulmer et coll. (1997) avaient utilisé ce paramètre dans un système hybride comprenant des capteurs à quartz microbalance et capteurs à oxydes métalliques pour discriminer différents types de produits. Eklöv et coll. (1997) ont montré que les paramètres extraits de la partie transitoire du signal permettaient d'améliorer les niveaux de discrimination et de prédiction d'un capteur MOSFET pour différentes combinaisons d'hydrogène et d'éthanol gazeux.

La translation de la matrice (+4,33%) a très peu affecté les résultats de l'AFC. La translation était nécessaire afin d'éliminer toute valeur négative dans la matrice. Une translation plus importante aurait noyé les différences entre les peintures glycérophthaliques et les peintures mates.

1.3.4. Reproductibilité des capteurs

La reproductibilité des capteurs déterminée par les corrélations interséances des profils de réponses normées reste en général inférieure à 15%. Elles prennent en compte essentiellement les différences dues au échantillons (de l'ordre de 15%), laissant sous-entendre que les variations intrinsèques aux capteurs restent négligeables.

1.3.5. Variations entre les capteurs

Des rapports de sensibilité de 2 à 27 ont été enregistrées selon les peintures. Le minimum est associé au peintures glycérophthaliques, tout comme celui déterminé entre les sujets. Cette association indique que tous les capteurs restent peu sensibles aux peintures glycérophthaliques, alors qu'au niveau des sujets, tous s'accordent à dire qu'elles présentent l'intensité la plus élevée.

Les différences de sensibilité maximales sont dues aux peintures APUS/CAB/CAS et LMAM/L2AM, traduisant la présence de capteurs répondant fortement et d'autres plus modestement. De même, le rapport de sensibilité maximum entre les sujets est lié à la peinture APUS et le seul jugement de P7 fait basculer ce paramètre de 2 à 6.

Les réponses élevées sont à rapprocher de celles obtenues pour des éthers de glycols. Des essais à saturation avec le TXIB (2,2,4-Triméthyl-1,3-Pentanediol diisobutyrate) et un mélange de 1,2-propanediol / butylcarbitol (ou 2-(2-butoxyethoxy)ethanol) en proportion 40/60 ont été réalisés. Les profils des vitesses de réponses ont été normalisés et comparés à ceux obtenus avec les peintures acryliques, vinyl-acrylique (CVAM) et polyuréthane (APUS). Celui du TXIB est plus proche, mais d'autres essais impliquant les différents composés trouvés dans les peintures sont nécessaires pour avancer des conclusions.

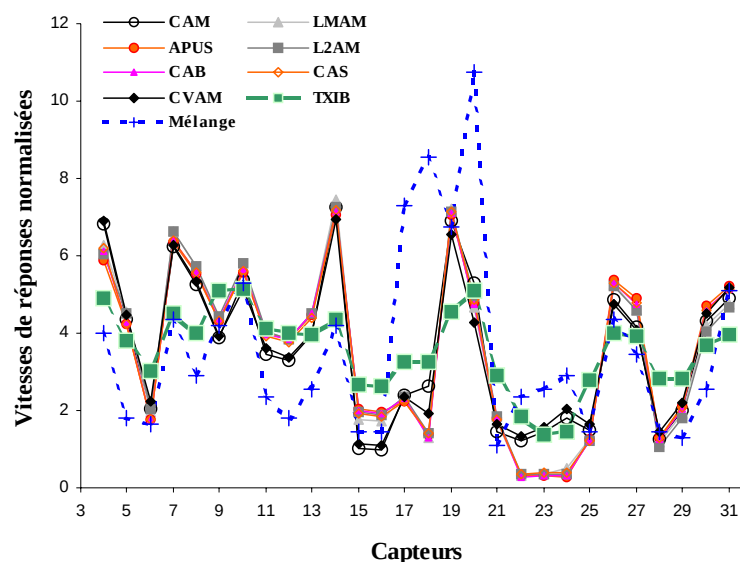


Figure 58 : Profils normalisés de peintures acryliques, vinyl-acrylique et polyuréthane comparés à ceux obtenus pour le TXIB et un mélange 1,2-propanediol/butylcarbitol (40/60) à saturation.

Les vitesses de réponses des capteurs pour les peintures glycérophthaliques sont plutôt liés à la présence d'acides carboxyliques. En effet, la réponse des capteurs polymères conducteurs pour ces composés est négative, comme le montre Persaud et coll. (1996b) pour les acides acétique, propanoïque, butanoïque, pentanoïque et 3-méthylbutanoïque avec un ensemble de 20 capteurs.

1.4. Système analytique

1.4.1. Choix des différents paramètres

L'adsorbant solide utilisé limite le prélèvement à des composés organiques volatils présentant un point d'ébullition supérieur à 60°C, ce qui pratiquement limite le champ d'investigation aux composés en C4 à C18. Son avantage réside dans sa faible affinité pour l'eau et sa stabilité thermique permettant leur réutilisation après plusieurs thermodésorptions. Les composés très volatils organiques et inorganiques ne sont pas quantitativement retenus par l'adsorbant et ne sont donc pas considérés dans la construction de l'espace analytique. Le prélèvement agit comme un filtre sur la composition de départ en sélectionnant les éléments dont l'analyse n'en fera apparaître qu'une partie. Ainsi deux filtres successives sont appliqués, induisant une perte d'information qui se répercute sur la matrice de données. En comparaison avec l'olfactométrie et le système multicapteurs, le système analytique utilise des données initialement plus pauvres. Par conséquent, elle ne peut rendre compte avec efficacité de l'odeur perçue. Elle se borne à caractériser quelques uns de ses composants. Or, la somme des composés odorants est différente de l'odeur globale, par l'absence de caractérisation des interactions. L'information fournie par le système analytique est donc toute autre, et ne peut en aucun cas caractériser la modalité olfactive de la qualité de l'air perçue.

Elargir la gamme de composés prélevés par l'utilisation de différents adsorbants, ciblés sur les petites molécules permettrait d'augmenter considérablement le nombre de composés odorants détectés. L'emploi d'une température très basse influencerait grandement sur le rendement du prélèvement, mais le piégeage de l'eau poserait un problème pour les analyses ultérieures. La prise en compte des molécules inorganiques dans l'échantillon est également nécessaire étant donné que certaines agissent sur le système olfactif et /ou trigéminal (H_2S et NH_3 par exemple). Un volume de prélèvement ni trop faible (pour permettre une concentration efficace), ni trop élevé (pour diminuer le "perçage" des composés) est à choisir, une valeur de 1 litre a été particulièrement adaptée dans cette étude.

L'analyse doit permettre de retrouver intégralement les quantités prélevées, ce qui inclut une efficacité de désorption maximale (en tenant compte des composés thermolabiles), l'utilisation de plusieurs systèmes de séparation en parallèle et en série et une multiplicité des détecteurs. Notons ici, les possibilités offertes par l'extraction supercritique et la chromatographie bi-dimensionnelle pour parvenir à cela.

L'identification des composés séparés procure un nouveau biais dans l'analyse, par la connaissance en général insuffisante de la composition de départ. Elle est effectuée tout d'abord par la comparaison des temps de rétention avec ceux des composés préalablement étalonnés puis par l'analyse du spectre de masse. En interaction avec le degré de séparation des composés, elle peut s'avérer délicate en présence d'une forêt de pics chromatographiques. De même, la distinction entre deux alcanes branchés avec un même nombre de carbones demeure très faible. Ces problèmes d'identifications et de séparations ont conduit à rechercher dans le dernier cas, les ions moléculaires discriminants et à évaluer leur abondance.

Cette méthode très approximative ne permet pas d'obtenir des mesures absolues des concentrations mais conserve leur ordre de grandeur. De même, le regroupement des alcanes non identifiés en une seule variable néglige les différences de composition entre les peintures. Ces choix ont donc contribué également à diminuer l'information découlant de l'analyse.

Les données obtenues caractérisent une partie quantitative de la composition de l'espace de tête des peintures, mais les pertes d'informations résultant du prélèvement, de l'analyse et des choix de l'expérimentateur ont fortement altéré la part qualitative de l'information. En pratique, ces considérations impliquent que seules les différences majoritaires entre les

peintures ont été conservées au dépens des variations minimales. Les données ne peuvent pas correspondre avec les mesures sensorielles de nature globale, mais apportent des éléments d'explication des partitions observées, d'un point de vue chimique.

1.4.2. Prétraitement des données

La transformation de la matrice des concentrations normées en une matrice de somme des rangs n'a pas influé de manière notable sur le poids des deux premiers facteurs de l'AFC. En effet, l'analyse des correspondances réalisée sur la matrice initiale montre des variations de l'inertie des axes de quelques pourcents. Le rapport des poids du premier axe sur le second évolue de 4 à 4,4 pour la matrice de rangs. L'influence essentielle reste dans le positionnement des points dans le plan principal, étant donné que les différences dans les valeurs maximales ou dans les valeurs minimales n'existent plus (le minimum est forcément 10 et le maximum 100). La séparation essentielle entre les peintures glycérophthaliques et les autres peintures prédomine toujours sur le premier axe.

1.4.3. Reproductibilité des profils variables

Le coefficient de corrélation de Spearman détermine des reproductibilités entre les profils rangs en général inférieures à 20% selon les composés. Considérant la variance entre les échantillons autour de 15%, les erreurs cumulées liées au prélèvement et à l'analyse varient de 15% à 25% selon les composés.

Par contre, le calcul des coefficients de corrélation de Pearson entre les 10 séances pour la matrice initiale de concentration en ppb aboutit à des reproductibilités de 1 à 32% et ne rejette que 4 variables non significatives (Nonane, Tridécane, Tetradécane et Undécanal). Les deux coefficients conduisent à des reproductibilités proches, mais très variables selon les composés. Ainsi, l'heptane affiche $r = 0,96$ (Pearson) mais $r_s = 0,56$ (Spearman, non significatif). Le coefficient de Spearman reste en général inférieur au coefficient de Pearson (pour les matrices respectives). Il a tendance ainsi à sous-estimer la reproductibilité entre les profils.

1.4.4. Différences entre les variables

Le rapport de rangs s'étend de 5 à 10 (valeur maximum possible) selon les peintures. Les valeurs minimum sont associées aux peintures mates et plus particulièrement LMAM et CAM. Le rapport traduit les différences de concentration entre les composés pour une même peinture. Chacune présente des variables affichant de très faibles et de très fortes concentrations. L'hétérogénéité des échantillons est encore une fois démontrée.

2. Interprétation des espaces obtenus

2.1. Espace olfactif quantitatif des couples peintures-sujets

2.1.1. Structure et dimensions

Un espace tridimensionnel a été identifié englobant 87% de la variance globale. La signification du premier axe repose sur les différences d'intensité perçue entre les peintures. Il est appelé communément le facteur taille et oppose les échantillons mats (notes faibles) aux autres. Les facteurs suivants sont qualitatifs et discriminent le type de résine des peintures : pour le second axe, glycérophthalique contre polyuréthane et pour le troisième, vinyl-acrylique contre acrylique. Les trois classes individualisées par la classification hiérarchique ascendante intègrent non seulement les données qualitatives mais aussi quantitatives et par conséquent ne reflètent pas le type de résine discriminé par le troisième axe.

Les sujets n'apparaissent pas former de groupes particuliers mis à part l'individu P7. La CHA propose 3 groupes de sujets. Une différence essentielle de comportement du sujet P7 par rapport au reste du panel a été mise en évidence pour la peinture APUS. En effet, son évaluation est au moins trois fois plus faible que celle des autres sujets. L'individu P7 est une femme non-fumeur de 41 ans. Au niveau de la classification hiérarchique pour les trois facteurs de l'AFC retenus, son impact est visualisé à la Figure 59. En l'absence de ce sujet, les peintures se regroupent en deux classes : les peintures mates et les autres échantillons. Cette discrimination est différente de celle présente dans l'espace analytique et l'espace d'interaction avec les capteurs, où ce sont les peintures glycérophthaliques qui se distinguent des autres.

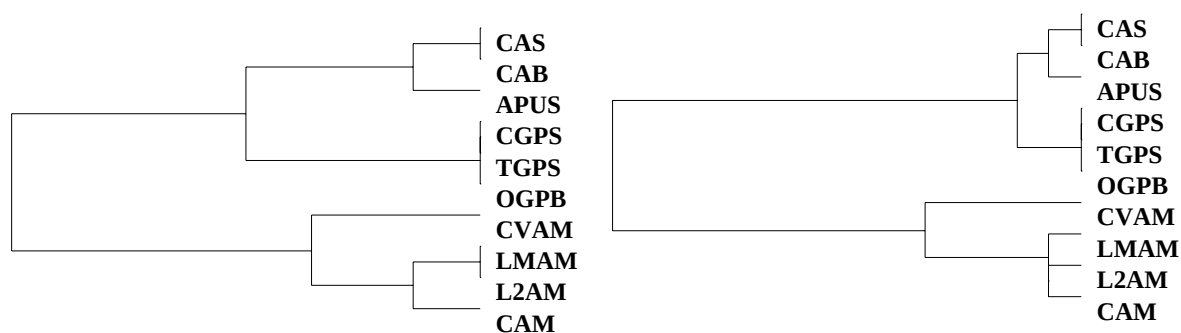


Figure 59 : Classification hiérarchique sur les trois dimensions retenues avec P7 (à gauche) et sans P7 (à droite).

Des essais supplémentaires avec le sujet P7 n'ayant pu avoir lieu, seule l'hypothèse d'une sensibilité très faible ou d'une anosmie à des composés spécifiques présents dans l'échantillon APUS permet d'expliquer un tel comportement. En particulier, le propylène glycol (ou 1,2-propanediol), les deux éthers de glycol propres à cet échantillon (2-(2-methoxypropoxy)-1-propanol et 2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-propanol) et la triéthylamine sont les composés sujet à cette hypothèse, tout comme ceux non identifiés lors de l'analyse.

Un biais hédonique pourrait être également à l'origine de cette différence, par l'apparition d'une préférence pour l'odeur de la peinture APUS qui diminuerait les notes d'intensité attribuées et que le sujet serait le seul à partager.

Que ce soit du fait d'une différence au niveau périphérique du système olfactif ou au niveau des centres supérieurs, le sujet P7 est le seul parmi les 20 sujets à présenter une telle

attitude. Cette dernière ne peut être écartée au profit de l'opinion des autres individus et prouve ainsi la nécessité de la prise en compte des différences interindividuelles.

Nombre d'études font cas d'un caractère multidimensionnel de l'espace olfactif quantitatif sans aucun facteur prépondérant : une décroissance régulière des valeurs propres est observée. En particulier, l'évaluation des 23 gazoles par 23 sujets a conduit à l'élaboration d'un espace olfactif marqué par un continuum multidimensionnel (facteur principal 17%, poids des quatre premiers facteurs : 55%, Kirsche, 1997). En comparant l'espace obtenu à ceux déduits des enregistrements physiologiques au niveau des neurorécepteurs olfactifs de la grenouille (Duchamp et coll., 1974; Revial et coll., 1978) ou au niveau des neurones du bulbe olfactif (Duchamp & Sicard, 1984), Kirsche émet l'hypothèse que le caractère multidimensionnel trouve son origine au niveau périphérique du système olfactif. La similitude du poids des 4 premiers axes, la présence d'un continuum et la quasi-indépendance des coefficients de corrélation intersujets et interstimuli entre les différentes études supportent et confirment cette idée, mettant l'accent sur l'existence de nombreux mécanismes récepteurs impliqués dans la discrimination des stimuli. De même, Berglund et coll. (1973) montrent l'existence d'espaces olfactifs propres à chaque individu, dans une étude de similitudes entre 21 composés odorants présentant une même intensité perçue. Pour les 11 sujets ayant participé à cette étude, une dimension hédonique a pratiquement toujours été distinguée.

La présente étude affichant un espace olfactif avec 87% de variance sur les 3 premiers axes et une covariance marquée des profils sujets et peintures, ne s'intègre pas aux travaux précédents. Le faible nombre d'échantillons et leur manque d'indépendance contribuent au non-respect du continuum multidimensionnel propre aux sens chimiques. Les précédentes études d'enregistrements physiologiques ont utilisé des composés purs comme stimuli, tous discriminés par le système olfactif. La covariance des échantillons peut suffire à expliquer le nombre restreint de dimensions trouvées, mais d'autres facteurs ont également pu intervenir.

2.1.2. Interaction hédonique et trigéminal

En effet, le premier facteur séparant les peintures mates des autres peut être expliqué par une préférence envers les premières qui sont associées à des notes plutôt faibles. Le sujet P7 présente alors un comportement hédonique différent des autres individus, comme l'indique sa position orthogonale à cet axe. L'interaction entre les composantes hédonique et quantitative est réelle, mais elle ne peut être dissociée. L'insuffisance de l'entraînement est susceptible d'avoir contribué à cette interaction, tout comme l'utilisation d'une échelle de référence basée sur un solvant jugé déplaisant par rapport aux échantillons.

Les notes maximales sont attribuées de manière générale aux peintures glycérophthaliques, supposant ainsi un caractère désagréable de ces échantillons pour tous les individus et expliquant le fort consensus observé entre eux dans l'évaluation de ce type de peinture.

Malgré les concentrations des composés identifiés pour chaque peinture inférieures au seuil d'irritation des muqueuses membranaires (déterminé par la relation $0,03 \times RD_{50}$, Bos et coll., 1992), les fortes valeurs observées de propanal ou de pentane pour les peintures glycérophthaliques (respectivement 1-3 ppm et 0,4-1,4 ppm) permettent de supposer une action trigéminal. D'une part, par analogie avec la sommation temporelle de la sensibilité trigéminal, l'addition des différentes réponses infraliminales entraîne une sensation globale plus intense (Green & Lawless, 1991). Et d'autre part, les teneurs en composés très volatils comme l'acétaldéhyde et le formaldéhyde (irritant notoire $0,03 \times RD_{50} = 60-180$ ppb, Bos et coll., 1992) n'ont pu être déterminées avec le protocole analytique utilisé. Etant donné la forte proportion des composés à faible point d'ébullition, déterminée par l'équilibre statique dans les poches Tedlar[®], ces concentrations sont supposées être assez élevées et même largement supérieures aux valeurs seuils d'irritation. Cette sensation trigéminal associée aux peintures

glycérophthaliques interviendrait dans le consensus de réponse observé parmi les sujets autour de ces échantillons. Elle pourrait aussi contribuer à leur jugement hédonique. Cette observation indique non seulement qu'une même population de récepteurs (du système trigéminal) a été mise à contribution, mais également qu'une même expérience des sujets envers ces peintures a été dévoilée.

Au niveau du sujet P7, cette considération induit une sensation trigéminal comparable à celle des autres sujets. En émettant l'hypothèse que le jugement hédonique est principalement dû à cette dernière, le comportement du sujet P7 aux peintures APUS est uniquement expliqué par l'existence d'une anosmie spécifique.

Le faible nombre de dimensions de l'espace olfactif quantitatif des peintures résulte du nombre restreint d'échantillons indépendants et de l'intégration d'une sensation trigéminal à la réponse olfactive, qui a contribué à développer des préférences au sein des peintures. L'espace obtenu représente donc l'espace des sensations chimiques globales. La diminution du nombre de dimensions supposerait un accroissement du consensus lorsque plusieurs modalités sensorielles sont utilisées, ou alors, qu'elle est relative au cas particulier de la sensation trigéminal. La présence du consensus autour des peintures glycérophthaliques marque en fait une même réalité chez tous les sujets, qui est l'existence d'un danger potentiel. Cette notion d'abord inconsciente utiliserait un même cheminement dans les centres supérieurs pour tous les individus et court-circuiterait le traitement de l'information olfactive, effaçant ainsi les différences interindividuelles au niveau cognitif. En d'autres termes, les variations interindividuelles au niveau trigéminal seraient de plusieurs ordres de grandeurs inférieures à celles observées au niveau olfactif. La perception du danger évoquerait une même sensation pour des réalités sensorielles propres à chaque individu.

2.2. Espace d'interaction entre les capteurs et les peintures

2.2.1. Structure et dimensions

Avec une dimension prépondérante, l'espace d'interaction capteurs-peintures ne peut rendre compte de la totalité de l'information contenue dans l'espace des sensations chimiques précédent. Il est intéressant de noter la similitude de la classification des peintures entre l'espace d'interaction et l'espace analytique.

De même, la classification du sujet P7 seul permet de distinguer les mêmes groupes de peintures. Toutefois, leur hétérogénéité ne permet pas d'aboutir à une relation linéaire valable entre les deux, bien qu'un coefficient de corrélation de 0,85 lui soit associée. Les classifications proposées par les autres sujets sont indépendantes de celle effectuée par l'ensemble des capteurs. En effet, contrairement au sujet P7 qui isole les peintures glycérophthaliques des autres, le reste du panel différencie les peintures mates.

Malgré les défauts de la relation, la réponse de l'ensemble des capteurs est susceptible de se rapprocher de celle d'un individu, présentant sans doute une anosmie spécifique. Ce qui prouve une fois encore que les capteurs n'ont pas retenu une information essentielle dans les données de départ, information qui n'apparaît également pas dans l'espace analytique considéré mais qui a permis la construction de l'espace des sensations chimiques.

Elle représente sans nul doute une grande part de la dimension olfactive qui a permis la distinction du groupe APUS/CAB/CAS par rapport aux peintures mates, différenciation qui n'apparaît pas chez le sujet P7.

La relation précédente entre le sujet P7 et les capteurs pourrait donc être liée principalement à la sensation trigéminal des sujets distinguant les peintures

glycérophthaliques, caractérisées par des teneurs élevées en aldéhydes à composante irritante forte, aux autres échantillons ne présentant pas d'irritants notoires. Il faudrait évidemment multiplier les échantillons pour parvenir à établir une véritable relation entre la sensation trigéminal et les capteurs. L'espace des capteurs ne peut qu'être mis en relation avec une modalité sensorielle à dimension très réduite.

2.2.2. *D'autres relations entre l'espace sensoriel et l'espace d'interaction*

Aucune étude ne s'est penchée sur la comparaison des espaces sensoriel, analytique et d'interaction avec les capteurs. Tous les rares travaux se sont attachés à obtenir les meilleurs taux de discrimination possible, généralement par des méthodes supervisées comme l'analyse de fonction discriminante ou régression linéaire par composante principale.

Persaud et coll. (1996a) ont mis en relation la réponse moyenne d'un réseau de 20 capteurs polymères conducteurs avec les unités d'odeurs de déchets d'élevages porcins établies par un panel de 8 sujets. Une corrélation linéaire encourageante de l'ordre de 0,7 a été obtenue. Toutefois, comme précédemment dit au Chapitre I, les unités d'odeurs ne rendent pas compte de l'intensité perçue par les sujets, mais du nombre de dilutions nécessaire pour ne plus détecter l'odeur. Les variations interindividuelles des exposants de fonctions de puissance ne sont donc pas prises en considération.

Une analyse de la qualité de quatre laits différents a tenté de prédire différents attributs olfactifs et gustatifs évalués par un panel entraîné de 12 sujets avec les réponses d'un système hybride comprenant 5 capteurs SnO₂, 5 MOSFET et un capteur IR de dioxyde de carbone (Haugen et coll., 1997). Les meilleurs coefficients de détermination linéaires obtenus par régression par composante principale (PCR) sont de 0,95 pour l'âcreté et de 0,93 pour l'odeur de beurre. Le faible nombre d'échantillons et l'hétérogénéité du nuage de points expliquent ces valeurs élevées. L'attribut "intensité d'odeur globale" a par contre montré une indépendance avec les réponses des capteurs.

Ces deux exemples montrent que le système multicapteurs traite l'information d'une sous dimension de l'espace olfactif ou de manière plus générale de l'espace des sensations chimiques. L'application systématique d'un consensus entre les sujets est la forme la plus répandue et souvent non justifiée de réduction de l'information, laquelle permet alors d'obtenir des corrélations élevées dans les modèles de prédiction.

Les modèles linéaires peuvent permettre d'obtenir des corrélations significatives entre la réponse des capteurs et un attribut sensoriel précis. De manière à intégrer l'ensemble, l'emploi de techniques non linéaires semble plus pertinent. Et à ce titre, l'utilisation d'architectures neuronales et d'algorithmes de logique floue est recommandée. Aucune étude à l'heure actuelle n'a présenté de modèles de représentation de l'espace olfactif d'un ou plusieurs sujets par un système multicapteurs. Les données d'analyse sensorielle sont généralement utilisées pour définir des classes de sortie, en général des catégories hédoniques, et le plus souvent par consensus forcé ou l'emploi d'experts.

2.3. Espace analytique des peintures

L'espace analytique obtenue est un sous-ensemble de l'espace de tous les composés présents dans la phase volatile des peintures. Il est totalement différent de l'espace olfactif chimique déterminé uniquement par les composés odorants, dont la construction nécessite une évaluation olfactive des effluents chromatographiques. Cette étape implique une identification et donc une individualisation des pics chromatographiques. La technique utilisée doit être optimisée non seulement au niveau du prélèvement (et du transfert) pour piéger l'ensemble des composés présents dans la phase volatile, au niveau de l'analyse par l'utilisation de

chromatographie en phase gazeuse bi-dimensionnelle et une multiplication des détecteurs pour permettre une identification précise de chaque constituant.

Le temps d'analyse est évidemment multiplié, mais la construction d'un tel espace est réalisée une fois pour toute. En effet, l'espace issu d'une analyse factorielle des correspondances présente la particularité d'autoriser les relations (quasi-)barycentriques, lesquelles d'ailleurs interviennent dans la superposition de l'espace des variables et celui des observations. Autrement dit, la position d'un échantillon dans l'espace olfactif chimique est au barycentre des composés qui le composent. La connaissance des espèces odorantes d'un échantillon permettrait ainsi de prédire sa position dans l'espace construit et de le rapprocher d'un produit déjà étudié. Des conséquences sur l'impact olfactif des différents composés pour chaque échantillon sont également attendues.

Dans le cas présent, une classification similaire à celle apportée par le système multicapteurs est obtenue, dominée par l'impact des peintures glycérophthaliques. Le caractère monodimensionnel de l'espace analytique est nettement moins marqué que celui de l'espace d'interaction des capteurs, du fait de l'indépendance de la peinture CVAM caractérisée par la présence du 2-éthoxyéthyle acétate, composé absent des autres peintures. La Figure 60 illustre ce fait sur le premier axe et indique la séparation des groupes de peintures.

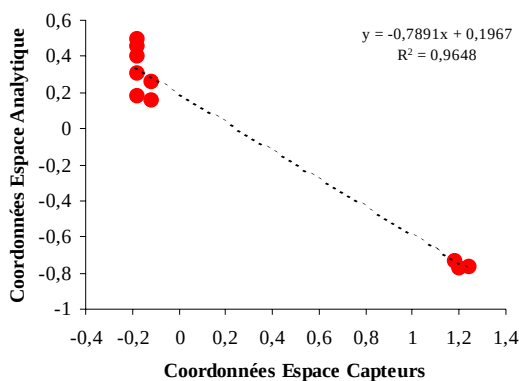


Figure 60 : Comparaison des coordonnées des peintures sur le premier axe de l'espace analytique et de l'espace d'interaction avec les capteurs.

Les résultats montrent l'éloignement de l'espace analytique par rapport à l'espace olfactif et soulignent ainsi l'inadéquation des techniques analytiques séparatives dans la caractérisation olfactive de la qualité de l'air intérieur.

3. Comparaison des espaces

Les trois matrices initiales ont été transformées en rangs et incluses en une seule pour obtenir des données homogènes, afin d'effectuer un traitement simultané par analyse factorielle des correspondances. La matrice ainsi obtenue présente la somme des rangs pour les 10 répétitions des 10 lignes peintures pour 68 variables (13 sujets, 28 capteurs et 27 composés). La première analyse réalisée conduit à un espace fortement monodimensionnel comprenant 71% d'inertie sur le premier axe et distinguant les peintures glycérophthaliques des autres. Au niveau des variables, la majorité des capteurs est associée aux peintures acryliques, vinyl-acryliques et polyuréthane et aux glycols et éthers de glycols. Les COV sont scindés en 2 groupes : glycols/éthers de glycols/alcanes/aromatiques et aldéhydes/acides carboxyliques/alcanes légers, traduisant la composition des différentes peintures. L'ensemble des sujets est regroupé au milieu de l'axe, légèrement plus proches des peintures glycérophthaliques, exprimant ainsi le consensus des sujets vers les peintures dont l'odeur perçue est globalement plus intense.

L'interprétation de cet espace aboutit aux mêmes conclusions que celles déduites des analyses séparées.

3.1. Structure et dimension de l'espace global des données

Les échantillons glycérophthaliques (tout comme les COV qui leur sont strictement associés), sources de sensations trigéminales, ont été retirés de la matrice, afin d'observer les relations entre les variables d'un point de vue purement olfactif. Le plan principal issu de l'AFC d'une matrice de 7 peintures pour 13 sujets, 28 capteurs et 10 COV est présentée Figure 61.

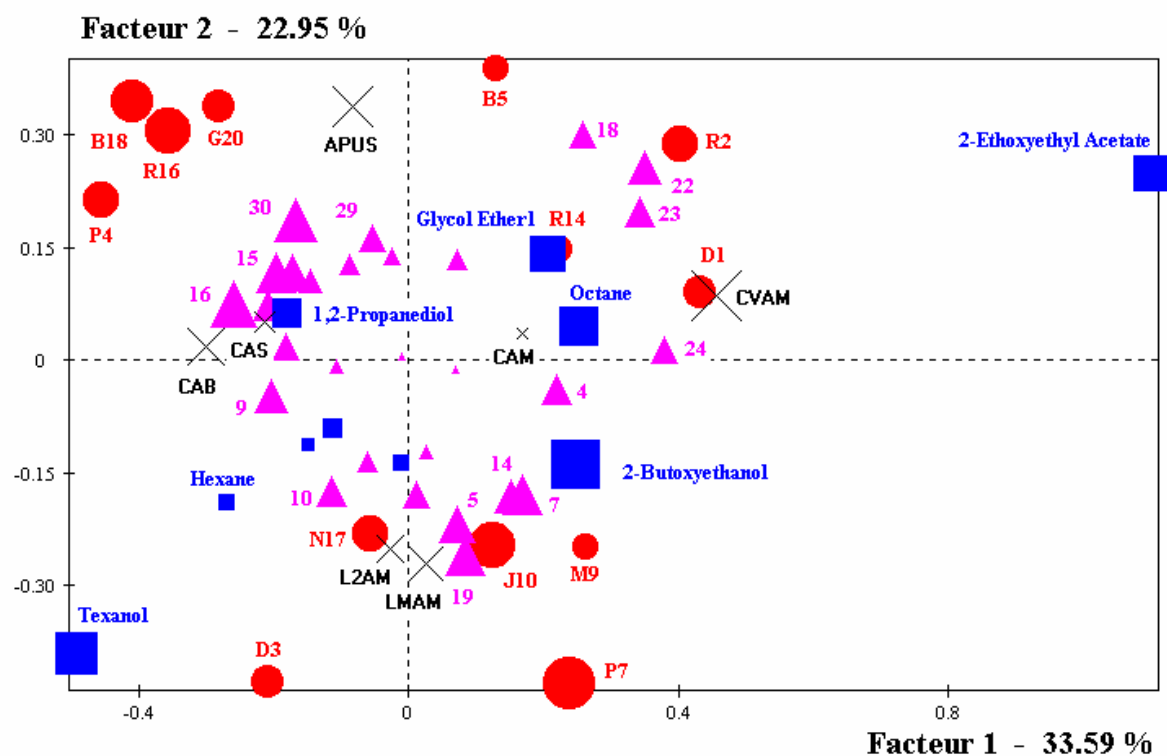


Figure 61 : AFC de la matrice globale de rangs (7 peintures, 17 sujets, 27 capteurs, 33 variables COV).

(●, Sujets / ♦, Capteurs / ■, COV).

Elle conduit à la construction d'un espace à 4 dimensions, impliquant 84% de la variance, dans lequel les proximités entre les profils de rangs des capteurs, des sujets et des composés, sont visualisées (Tableau LIV).

Tableau LIV : Poids des facteurs définis par l'AFC

Facteur	Valeur Propre	Poids (%)	Cumul (%)
1	0,0550	33,59	33,59
2	0,0376	22,95	56,54
3	0,0257	15,70	72,24
4	0,0197	12,06	84,30
5	0,0157	9,58	93,88
6	0,0100	6,12	100

Le premier facteur oppose la peinture mate CVAM au groupe CAB/CAS (91% de contribution). En terme de variables, la distinction entre le texanol (caractéristique de la paire CAB-CAS) et du 2-éthoxyéthyle acétate (propre à CVAM) explique cette opposition pour 24%, un groupe de 4 sujets y contribue également. C'est le facteur taille de la matrice résiduelle, opposant d'un point de vue sensoriel les rangs élevés des rangs faibles. La contribution des différents groupes de variables pour chaque facteur est représentée au Tableau LV. L'explication de ce facteur taille est donc imputé essentiellement aux données olfactives et aux variables analytiques.

Tableau LV : Contribution des différents groupes de variables aux 4 facteurs retenus par l'AFC

	1	2	3	4
Sujets	36	53	17	35
Capteurs	29	33	65	27
COV	35	14	18	38

Le second facteur distingue LMAM et L2AM de la peinture polyuréthane APUS. C'est un axe de distinction du type de résine, d'un point de vue principalement olfactif (deux groupes de sujets se distinguent). C'est un facteur qualitatif, isolant un couple de peintures semblables de même fabricant (LMAM-L2AM).

Le troisième axe oppose les peintures CVAM-CAS au couple APUS-L2AM, par l'influence plus importante des capteurs. Enfin, le dernier axe représente l'opposition entre l'échantillon CAM et la paire CAS-CVAM.

3.2. Associations de variables

Une classification ascendante hiérarchique effectuée sur les 4 facteurs permet de distinguer 5 groupes de variables, comprenant chacun des sujets, des capteurs et des COV en proportions variables (Figure 62).

Le regroupement des sujets avec certains composés suppose une similitude dans la classification des peintures. L'hypothèse est ici émise, que les groupes de sujets mettent en évidence des propriétés ligand-récepteur au niveau de la périphérie du système olfactif. La proximité du sujet R14 avec un éther de glycol ou de N17 avec les alcanes impliquerait que ces individus possèdent des récepteurs communs à ces ligands précis. Ces propriétés olfactives forment, avec la dimension trigéminal apportée par les échantillons glycérophthaliques, l'espace tridimensionnel des sensations chimiques des peintures.

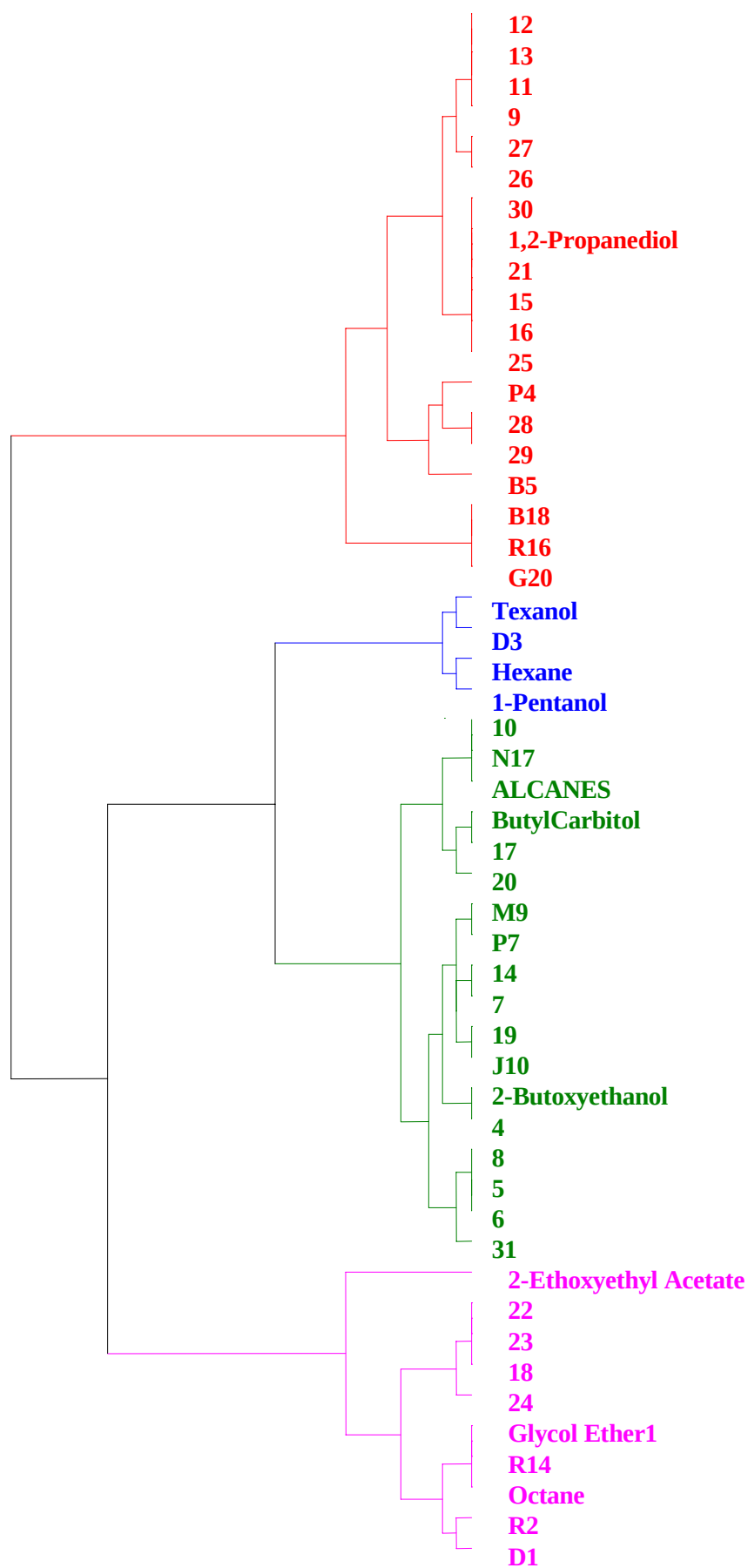


Figure 62 : Classification ascendante hiérarchique des sujets, capteurs et variables COV retenus.

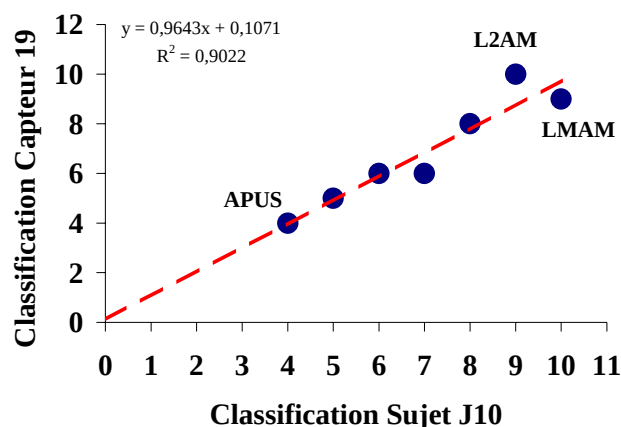


Figure 63 : Similitude de classification des peintures non glycérophtaliques entre le sujet J10 et le capteur 19.

L'intérêt de cette démarche réside dans l'étiquetage des groupes de sujets par rapport à des groupes de molécules, et à terme, de dénombrer les classes de récepteurs membranaires du système olfactif humain. Ce type de démarche a déjà été adopté avec succès pour la modélisation des sites récepteurs du goût (Froloff, 1994; Froloff et coll., 1996).

Les associations observées sont tributaires de l'information analytique recueillie, qui reste sélective dans les molécules détectées et identifiées. Une telle démarche implique donc une amélioration de la sensibilité des systèmes d'analyses.

La présence de capteurs dans des classes olfactives doit alors correspondre à des propriétés ligand-capteur et ligand-récepteur proches. Ainsi, la similitude de classification entre le sujet J10 et le capteur 19 pourrait indiquer des mécanismes de réponses proches (Figure 63). Par ces rapprochements, la structure des récepteurs olfactifs peut être identifiée. La connaissance précise des classes de récepteurs olfactifs pourrait alors servir de base à l'élaboration d'une toute nouvelle génération de systèmes : "les nez artificiels". Dans l'attente de cette perspective, il est nécessaire de discuter des améliorations à apporter aux systèmes multicapteurs actuels.

4. Vers une modélisation du système olfactif humain

Le système multicapteurs utilisé aboutit à un espace de réponses monodimensionnel, proche de l'espace analytique déterminé, mais éloigné de celui des sensations chimiques perçues par les sujets, dans lequel une interaction entre les systèmes trijumeau et olfactif est observée.

La caractère multidimensionnel des données, observé dès la première étape du traitement de l'information olfactive implique que plusieurs mécanismes récepteurs sont mis en jeu dans la discrimination des stimuli (Duchamp et coll., 1974; Revial et coll., 1978; Duchamp & Sicard, 1984; Kirsche, 1997). Cette observation est appuyée par les travaux de clonage de 2 récepteurs olfactifs membranaires, l'un (OR5) présentant des réponses d'amplitude variable pour 13 stimuli et l'autre (OR12) n'affichant aucune variation (Raming et coll., 1993). Le premier type montre une spécificité sélective avec un spectre de réponse néanmoins large.

Les capteurs utilisés affichent également un domaine de réponse large, mais leur spécificité reste faible : tous les capteurs répondent fortement aux alcools, glycols et éthers de glycols. De même, tous les autres types de capteurs présentent des lacunes de réponses pour différentes familles de composés. De manière à obtenir le plus large spectre de réponses possible, il est nécessaire de multiplier les systèmes transducteurs, chacun exploitant un sous-ensemble de l'univers olfactif initial (Pearce, 1997b; Ziegler et coll., 1998). Ulmer et coll. (1997) ont montré que la multiplicité du type de capteur (oxydes métalliques, microbalances à cristal de quartz et MOSFET) améliorerait considérablement la discrimination pour différents types d'échantillons complexes liquides (huiles végétales, whisky) ou solides (grains de café, revêtements textiles, plastiques divers).

En termes de sensibilité et de reproductibilité, le système olfactif reste inégalé, mais l'utilisation du spectromètre de masse comme système multicapteurs pourrait contourner ces deux obstacles (Dittmann & coll., 1998; Kai Meng et coll., 1998). L'échantillon est introduit sans séparation préalable dans le détecteur à impact électronique conduisant à une forêt de fragments d'ions d'abondance variable. Chacun d'eux forme ainsi un capteur "virtuel" d'un réseau dont la taille dépend de la gamme de fragments sélectionnée. L'avantage de ce système réside dans sa modularité, sa reproductibilité, sa sensibilité, l'interprétation possible de chaque "capteur" et un bagage technique incomparable à celui des autres systèmes. Un spectre de masse initialement couplé à un chromatographe en phase gazeuse peut être utilisé à condition d'intégrer la totalité du TIC (chromatogramme de la somme des ions) de manière à obtenir le profil d'abondance des fragments d'ions sur toute la durée de l'analyse. Il est alors clair que les paramètres chromatographiques doivent rester identiques pour les besoins de la comparaison.

Un tel système paraît parfait, mais la non-discrimination des isomères de position présentant le plus souvent des odeurs de nature différente, les faibles sensibilités aux composés soufrés et halogénés et l'influence probable de l'eau dans les mélanges complexes sur l'ionisation, sont autant de désavantages qui argumentent en faveur de l'hybridation des systèmes vers une multiplication des systèmes transducteurs.

L'utilisation de plusieurs capteurs identiques dont les réponses seraient additionnées au niveau d'un processeur (formant ainsi un capteur virtuel), permettrait d'accroître le rapport signal/bruit, de stabiliser la réponse et de remplacer sans incident un capteur défectueux (Pearce, 1997b). Ce type de fonctionnement se rapprocherait de la convergence du signal présente dans de nombreux systèmes biologiques et en particulier olfactif.

Le nombre de paramètres extraits de la réponse de chaque capteur a également une incidence sur la discrimination du système. Plus il est élevé, plus un fort taux de discrimination est attendu.

Le futur des systèmes multicapteurs passe par une complexification du niveau périphérique (transduction) afin de conserver la multidimensionnalité inhérente au couple échantillon-sujet. Ce n'est qu'en l'absence de pertes d'information que pourront être utilisées à leur pleine puissance l'ensemble des techniques de reconnaissance de formes (traitement de l'information) pour caractériser au mieux les différents processus impliqués dans la sensation olfactive et son interprétation.

CONCLUSION

Un espace qualitatif des sensations chimiques perçues par les sujets a été construit affichant trois dimensions distinctes. La principale est liée à une sensation trigéminal sur trois échantillons. Les autres dimensions qualitatives permettent la discrimination du type de résine. Sa construction souffre d'un nombre restreint de sujets et d'échantillons covariants. En particulier, une insuffisance de l'entraînement des sujets et une remise en cause du solvant utilisé comme référence amène à s'orienter sur l'emploi de standards présentant une caractéristique hédonique globalement "semblable" à celle des échantillons. La présence d'un sujet anosmique spécifique bascule le nombre de classes de peintures observées de deux à trois et renforce la nécessité de la prise en compte des différences interindividuelles de sensibilité.

Un espace d'interaction des capteurs polymères conducteurs avec les effluves de peintures a été construit à partir des vitesses de réponses, par analogie avec la fréquence d'émissions de potentiels d'actions des neurorécepteurs olfactifs et par souci d'élimination d'un artefact du signal. Un caractère fortement monodimensionnel a été observé conduisant à une classification des peintures semblable à celle du sujet anosmique. Les capteurs semblent ne pouvoir rendre compte que d'une seule dimension sensorielle, ce qui est dû, autant à l'insuffisance de spécificité des capteurs qu'au nombre restreint d'échantillons indépendants.

Les résultats montrent la nécessité d'une hybridation des systèmes multi-capteurs incluant différents mécanismes transducteurs pour pouvoir rendre compte du caractère multidimensionnel des données olfactives. L'intégration de nouveaux systèmes basés sur la spectrométrie de masse semble inévitable, tout comme l'utilisation de capteurs identiques pour permettre une convergence de l'information et donc un gain de sensibilité.

L'espace analytique des peintures souffre des méthodes utilisées qui ont conduit à une perte d'information notable par rapport aux autres espaces déterminés. Deux dimensions traduisent la dispersion des peintures selon leur composition, conduisant à une classification des peintures proche de celle du système multi-capteurs ou du sujet anosmique. Les fortes concentrations d'aldéhydes émis par les peintures glycérophthaliques supportent l'hypothèse d'une sensation trigéminal.

Des améliorations du prélèvement et des techniques d'analyse utilisées, associées à une évaluation olfactive systématique des effluents chromatographiques, s'avèrent nécessaire pour pouvoir construire un espace chimique olfactif (et/ou trigéminal), indispensable pour espérer corréler l'intensité d'odeur (ou de sensation chimique) globale aux composés odorants présents dans les échantillons.

Un espace à quatre dimensions, réunissant l'ensemble des données, a été construit après retrait des échantillons présentant un caractère trigéminal, par transformations des données en rangs. Les cinq groupes de variables constitués sont supposés définir des propriétés ligand-récepteur olfactif distinctes. Des similitudes de classification des peintures pourraient indiquer des mécanismes de réponses de capteurs proches de celui de certains sujets.

Des développements sont nécessaires aussi bien au niveau sensoriel et analytique ou au niveau des systèmes multi-capteurs pour caractériser au mieux la dimension olfactive de la qualité de l'air perçue. Le système olfactif étant le plus rapide à nous renseigner sur l'environnement chimique qui nous entoure, la caractérisation des odeurs dans les bâtiments devient une nécessité et la seule capable de fournir une réponse aux nombreuses plaintes fréquemment reportées. Elle est la clé pour comprendre la notion de qualité de l'air perçue.

BIBLIOGRAPHIE

Abe H., Yoshimura T., Kanaya S., Takahashi Y., Miyashita Y. & Sasaki S. (1987)
Automated odour sensing system based on plural semiconductor gas sensors and computerised pattern recognition techniques, *Analytica Chimica Acta*, 194, 1-9.

Acree T.E., Butts R.M., Nelson R.R. & Lee C.Y. (1976)
Sniffer to determine the odor of gas chromatographic effluents, *Analytical Chemistry*, 48(12), 1821-1822.

AFNOR (1983)
Analyse Sensorielle - Méthodologie - Méthodes d'établissement du profil de la flaveur, Norme NF V09-016, France, 9p.

AFNOR (1986)
Méthode de mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux, Norme NF X43-101, France, 19p.

Amrani M.E.H., Ibrahim M.S. & Persaud K.C. (1993)
Synthesis, chemical characterisation and multifrequency measurements of poly-N-(2-pyridyl)pyrrole for sensing volatile chemicals, *Materials Science & Engineering*, C1, 17-22.

Amrani M.E.H., Persaud K.C. & Payne P.A. (1995)
High-frequency measurements of conducting polymers : development of a new technique for sensing volatile chemicals, *Measurement Science & Technology*, 6, 1500-1507.

Andersson K. (1998)
Epidemiological approach to indoor air problems, *Indoor Air*, Supplement 4, 32-39.

Antoine H. (1998)
Fibres minérales artificielles dans la construction - Etude de cadrage sur les aspects sanitaires, Rapport du Centre Scientifique & Technique du Bâtiment, EAE SB n° 98031, Marne-La-Vallée, 81p.

ASTM (1975)
Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity, American Society for Testing Materials E544-75 (reapproved 1988), Philadelphia, 21-30.

ASTM (1995)
Standard test method for unipolar magnitude estimation of sensory attributes, American Society for Testing Materials, E1697-95, Philadelphia, 115-122.

Atkinson R. (1990)
Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds : a review, *Atmospheric Environment*, 24A(1), 1-41.

Bailey R.A. & Persaud K.C. (1998)
Application of inverse gas chromatography to characterisation of a polypyrrole surface, *Analytica Chimica Acta*, 363, 147-156.

Balez S. (1996)
Les ambiances olfactives dans l'environnement construit, rapport de Diplôme d'Etudes Approfondies en Ambiances architecturales et urbaines, Ecole d'architecture de Grenoble, CRESSON, 216p.

Ballantine D.S. Jr. & Wohltjen H. (1989)

Surface acoustic wave devices for chemical analysis, Analytical Chemistry, 61(11), 704A-712A.

Bartlett P.N., Archer P.B.M., Ling-Chung S.K. (1989)

Conducting polymer gas sensors. Part I : Fabrication and characterization, Sensors & Actuators, 19, 125-140.

Bartlett P.N. & Gardner J.W. (1992)

Odour sensors for an electronic nose, in "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", Gardner J.W. & Bartlett P.N. Editors, NATO ASI Series E Vol.212, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 31-51.

Bartlett P.N. & Gardner J.W. (1996)

Diffusion and binding of molecules to sites within homogeneous thin films, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, 354, 35-57.

Bartlett P.N. & Ling-Chung S.K. (1989a)

Conducting polymer gas sensors. Part II : Response of polypyrrole to methanol vapour, Sensors & Actuators, 19, 141-150.

Bartlett P.N. & Ling-Chung S.K. (1989b)

Conducting polymer gas sensors. Part III : Results for four different polymers and five different vapours, Sensors & Actuators, 20, 287-292.

Benmakroha F. & Alder J.F. (1995a)

Development of humidity correction algorithm for surface acoustic wave sensors. Part 2. Mathematical model for water and nitrobenzene co-adsorption on aminopropyltriethoxysilane coated surface acoustic wave sensors, Analytica Chimica Acta, 302, 255-262.

Benmakroha F. & Alder J.F. (1995b)

Toward development of a humidity correction algorithm for surface acoustic wave sensors. Part 3. Water, nitrobenzene and 2-nitrotoluene adsorption on platinum/lead coated piezoelectric sensors, Analytica Chimica Acta, 317, 281-286.

Benzecri J.P. (1973)

L'analyse des données. Tome II : L'analyse des correspondances, Dunod Editions, Paris.

Berezkin V.G. & Drugov Y.S. (1991)

Gas chromatography in air pollution analysis, Journal of Chromatography Library, vol. 49, Elsevier Science Ltd., 212p.

Berglund B., Berglund U., Ekman G. & Engen T. (1971)

Individual psychophysical functions for 28 odorants, Perception & psychophysics, 9, 379-384.

Berglund B., Berglund U., Engen T. & Ekman G. (1973)

Multidimensional analysis of twenty-one odors, Scandinavian Journal of Psychology, 14, 131-137.

Berglund B., Berglund U. & Lindvall T. (1978a)

Olfactory self- and cross-adaptation : effects of time of adaptation on perceived odor intensity, Sensory Processes, 2, 191-197.

Berglund B., Berglund U. & Lindvall T. (1978b)

Separate and joint scaling of perceived intensity of n-butanol and hydrogen sulfide, Perception & Psychophysics, 23, 313-320.

Berglund B., Berglund U. & Lindvall T. (1984)

Characterization of indoor air quality and "sick buildings", ASHRAE Transactions, 90, 1045-1055.

Berglund B., Berglund U., Lindvall T. & Nicander-Bredberg H. (1982)

Olfactory and chemical characterisation of indoor air. Towards a psychophysical model for air quality, Environment International, 8, 327-332.

Berglund B., Brunekreef B., Knöppel H., Lindvall T., Maroni M., Mølhave L. & Skov P. (1992)

Effects of indoor air pollution on human health, Indoor Air, 2(1), 2-25.

Berglund B. & Lindvall T. (1979)

Olfactory evaluation of indoor air quality, in "Indoor Climate - Effects of Human Comfort, Performance and Health", Fanger P.O. & Valbjørn O. Eds, Danish Building Research Institute, Copenhagen, p.141-156.

Berglund L.G. (1998)

Comfort and humidity, ASHRAE Journal, 40(8), 35-41.

Berglund L. & Cain W.S. (1989)

Perceived air quality and the thermal environment, in "Proceedings of IAQ '89 : The Human Equation : Health and Comfort", San Diego, 93-99.

Beusterien K.M., Etzel R.A., Agocs M.M., Egeland G.M., Socie E.M., Rouse M.A. & Mortensen B.K. (1991)

Indoor air mercury concentrations following application of interior latex paint, Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 21(1), 62-64.

Bieber S.L. & Smith D.V. (1986)

Multivariate analysis of sensory data : a comparison of methods, Chemical Senses, 11(1), 19-47.

Blackwood D. & Josowicz M. (1991)

Work function and spectroscopic studies of interactions between conducting polymers and organic vapors, Journal of Physical Chemistry, 95, 493-502.

Blanchet A., Dard P. & Palmade G. (1981)

Odeurs et Habiter - Etude exploratoire - Fonctions et Significations des Odeurs et des Sensations de Gêne dans les Pratiques de l'Habiter, Rapport du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, Service Sciences Humaines, Paris, 196p.

Bluyssen P.M. (1990)

Air quality evaluated by a trained panel, Ph.D. Thesis, Laboratory of Heating and Air Conditioning, Technical University of Denmark, Lyngby, 105p. + annexes.

Bluyssen P., Cochet C., Fischer M., Knöppel H., Levy L., Lundgren B., Maroni M., Mølhave L., Rothweiler H., Saarela K. & Seifert B. (1997)

Evaluation of VOC emissions from building products, ECA-IAQ (European Collaborative Action on Indoor Air Quality and its Impact on Man) Report No. 18, EUR 17334 EN, Office for official publications of the European communities, Luxembourg, 108p.

Bluyssen P.M., De Oliveira Fernandes E., Groes L.G., Fanger P.O., Valbjørn O., Bernhard C.A. & Roulet C.A. (1996)

European audit project to optimise indoor air quality and energy consumption in office buildings, Indoor Air, 6(4), 221-238.

Bochicchio F., McLaughling J.P. & Piermattei S. (1995)

Radon in indoor air, ECA-IAQ (European Collaborative Action on Indoor Air Quality and its Impact on Man) Report No. 15, EUR 16123 EN, Office for official publications of the European communities, Luxembourg, 60p.

Börjesson T., Eklöv T., Jonsson A., Sundgren H. & Schnürer J. (1996)

Electronic nose for odor classification of grains, Analytical Techniques and Instrumentation, 73(4), 457-461.

Bos P.M.J., Zwart A., Reuzel P.G.J. & Bragt P.C. (1992)

Evaluation of the sensory irritation test for the assessment of occupational health risk, Critical Reviews in Toxicology, 21(6), 423-450.

Bothorel B., Herrmann C., Sari H. & Candas V. (1996)

Environnement thermique, flux de chaleur, températures corporelles et risque d'inconfort, Rapport de recherche expérimentale sur la perception du confort thermique en ambiances hétérogènes, Laboratoire de Physiologie et Psychologie Expérimentale, Strasbourg, 87p.

Bouvet J.-F., Delaleu J.-C. & Holley A. (1987)

Olfactory receptor cell function is affected by trigeminal nerve activity, Neuroscience Letters, 77, 181-186.

Breer H., Raming K. & Krieger J. (1994)

Signal recognition and transduction in olfactory neurons, Biochimica & Biophysica Acta, 1224, 277-287.

Brezmes J., Ferreras B., Llobet E., Vilanova X. & Correig X. (1997)

Neural network based electronic nose for the classification of aromatic species, Analytica Chimica Acta, 348, 503-509.

Brown S.K., Sim M.R., Abramson M.J. & Gray C.N. (1994)

Concentrations of volatile organic compounds in indoor air - a review, Indoor Air, 4(2), 123-134.

Buck L.B. & Axel R. (1991)

A novel multigene family may encode odorant receptors : a molecular basis for odor recognition, Cell, 65, 175-187.

Buhlmann K., Schlatt B., Cammann K. & Schluga A. (1998)

Plasticised polymeric electrolytes : new extremely versatile receptor materials for gas sensors (VOC monitoring) and electronic noses (odour identification/discrimination), Sensors & Actuators B, 49, 156-165.

Cain W.S. (1974)

Contribution of the trigeminal nerve to perceived odor magnitude, Annals of the New York Academy of Science, 237, 28-34.

Cain W.S. (1976)

Olfaction and the common chemical sense : some psychophysical contrasts, Sensory Processes, 1, 57-67.

Cain W.S. (1977)

Differential sensitivity for smell : "Noise" at the nose, Science, 195, 796-798.

Cain W.S. & Cometto-Muñiz J.E. (1995)

Irritation and odor as indicators of indoor air pollution, Occupational Medicine : State of the Art Reviews, 10(1), 133-145.

Cain W.S. & Drexler M. (1974)

Scope and evaluation of odor counteraction and masking, Annals of the New York Academy of Science, 237, 427-439.

Cain W.S., Leaderer B.P., Isseroff R., Berglund L.G., Huey R.J., Lipsitt E.D. & Perlman D. (1983)

Ventilation requirements in buildings - I. Control of occupancy odour and tobacco smoke odour, Atmospheric Environment, 17, 1183-1197.

Cain W.S. & Murphy C.L. (1980)

Interaction between chemoreceptive modalities of odour and irritation, Nature, 284, 255-257.

Cain W.S. & Polak E.H. (1992)

Olfactory adaptation as an aspect of odor similarity, Chemical Senses, 17(5), 481-491.

Cain W.S., Schiet F.T., Olsson M.J. & de Wijk R.A. (1995)

Comparison of models of odor interaction, Chemical Senses, 20(6), 625-637.

Carlier P. & Mouvier G. (1988)

Initiation à la physico-chimie de la basse troposphère, Pollution Atmosphérique, 117, 12-24.

Chang S.M., Iwasaki Y., Suzuki M., Tamiya E., Karube I. & Muramatsu H. (1991)

Detection of odorants using an array of piezoelectric crystals and neural-networks pattern recognition, Analytica Chimica Acta, 249, 323-329.

Charlesworth J.M., Partridge A.C. & Garrard N. (1993)

Mechanistic studies on the interactions between poly(pyrrole) and organic vapors, Journal of Physical Chemistry, 97, 5418-5423.

Chastrette M. (1981)

An approach to a classification of odours using physicochemical parameters, Chemical Senses, 6(3), 157-163.

Chelkoff G. (1991)

Bien-être sonore à domicile - Architectures du logement et potentiel de confort sonore, Rapport de recherche Plan Construction, Ministère de l'équipement, du logement, des transports et de l'espace, Marché n° 89 61085, Centre de Recherche sur l'Espace Sonore et l'Environnement Urbain, 213p.

Clausen A., Wolkoff P., Holst E. & Nielsen P.A. (1991)

Long-term emission of volatile organic compounds from waterborne paints – Methods of comparison, Indoor Air, 4(1), 562-576.

Clausen G., Carrick L., Fanger P.O., Kim S.W., Poulsen T. & Rindel J.H. (1993)

A comparative study of discomfort caused by indoor air pollution, thermal load and noise, Indoor Air, 3(4), 255-262.

Clausen G. & De Oliveira Fernandes E. (1997)

European database on indoor air pollution sources in buildings, Final Report, Contract JOU2-CT93-0343, JOULE II, Energy Conservation and Utilization, Vol. 1, 133p.

Clements J., Boden N., Gibson T.D., Chandler R.C., Hulbert J.N. & Ruck-Keene E.A. (1998)

Novel, self-organising materials for use in gas sensor arrays : beating the humidity problem, Sensors & Actuators B, 47, 37-42.

Collins B.L. (1993)

Evaluation of subjective response to lighting distributions : a literature review, Report NISTIR 5119, Building and Fire Research Laboratory, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 66p.

Colombo A. & De Bortoli M. (1992)

Comparison of models used to estimate parameters of organic emissions from materials tested in small environmental chambers, Indoor Air, 2(1), 49-57.

Cometto-Muñiz J.E. & Cain W.S. (1991)

Influence of airborne contaminants on olfaction and the common chemical sense, in "Smell and Taste in Health and Disease", Getchell T.V., Doty R.L., Bartoshuk L.M. & Snow J.B. Jr. Eds., Raven Press, New York, 765-785.

Cometto-Muñiz J.E. & Cain W.S. (1994)

Perception of odor and nasal pungency from homologous series of volatile organic compounds, Indoor Air, 4(3), 140-145.

Cometto-Muñiz J.E. & Cain W.S. (1995)

Olfactory Adaptation, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 257-281.

Cometto-Muñiz, J.E., Cain W.S. & Abraham M.H. (1998)

Nasal pungency and odor of homologous aldehydes and carboxylic acids, Experimental Brain Research, 118(2), 180-188.

Cometto-Muñiz, J.E., Cain W.S. & Hudnell H.M. (1997)

Agonistic sensory effects of airborne chemicals in mixtures : Odor, nasal pungency and eye irritation, Perception & Psychophysics, 59(5), 665-674.

Cone J.E. & Shusterman D. (1991)

Health effects of indoor odorants, Environmental Health Perspectives, 95, 53-59.

Corbit T.E. & Engen T. (1971)

Facilitation of olfactory detection, Perception & Psychophysics, 10, 433-436.

Corcoran P., Shurmer H.V. & Gardner J.W. (1993)

Integrated tin oxide sensors of low power consumption for use in gas and odour sensing, Sensors & Actuators B, 15-16, 32-37.

Cox R.A. (1991)

Chemical reactivity in the troposphere as applied to organic molecules, Pollution Atmosphérique, Numéro Spécial, Colloque, Réactivité chimique de l'atmosphère et mesure des polluants atmosphériques, 9-18.

Cranny A.W.J. & Atkinson J.K. (1992)

The use of pattern recognition techniques applied to signals generated by a multi-element gas sensor array as a means of compensating for poor individual element response, in "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", Gardner J.W. & Bartlett P.N. Editors, NATO ASI Series E Vol.212, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 197-215.

Cunningham D.G., Acree T.E., Barnard J., Butts R.M. & Braell P.A. (1986)

Charm analysis of apples volatiles, Food Chemistry, 19, 137-147.

D'Amico A, Di Natale C. & Verona E. (1997)

Acoustic devices, in "Handbook of Biosensors and Electronic Noses", Kress-Rogers E. Editor, CRC Press, Boca Raton, 197-223.

Da Silva M.A.A.P., Lundahl D.S. and Mac Daniel M.R. (1994)

The capacity and psychophysics of OSME : a new GC-olfactometry technique, in "Trends in Flavor Research", Moorse H. and Van der Bul D.G. Eds, Elsevier, New York, 191-209.

Davide F.A.M., Di Natale C. & D'Amico A. (1994)

Self-organizing multisensor systems for odour classification : internal categorization, adaptation and drift rejection, Sensors & Actuators B, 18-19, 244-258.

De Bortoli M., Kephalopoulos S. & Knöppel H., (1995)

Determination of VOCs emitted from indoor materials and products : second interlaboratory comparison of small chamber measurements, ECA-IAQ (European Collaborative Action on Indoor Air Quality and its Impact on Man) Report No. 16, EUR 16284 EN, Office for official publications of the European communities, Luxembourg, 76p.

De Bortoli M., Knöppel H., Pecchio E., Schauenburg H. & Vissers H. (1992)

Comparison of Tenax and Carbotrap for VOC sampling in indoor air, Indoor Air, 2(4), 219-224.

Delaunay F., Ignace M., Verrimst F., Bignon J. & Grimault E. (1997)

L'amiante, Collection Gestion du Risque, Edition Médiamonde, Paris, 524p.

Deng Z., Stone D.C. & Thompson M. (1996)

Selective detection of aroma components by acoustic wave sensors coated with conducting polymer films, Analyst, 121, 671-679.

Deng Z., Stone D.C. & Thompson M. (1997)

Characterization of polymer films of pyrrole derivatives for chemical sensing by cyclic voltammetry, X-ray photoelectron spectroscopy and vapour sorption studies, Analyst, 122, 1129-1138.

Devos M., Patte F., Rouault J., Laffort P. & Van Gemert L.J. (1990)

Standardized human olfactory thresholds, IRL Press, New York, 165p.

Dickinson T.A., White J., Kauer J.S. & Walt D.R. (1996)

A chemical-detecting system based on a cross-reactive optical sensor array, Nature, 382, 697-700.

Dittmann B., Nitz S., Parlar H., Horner G., Reichl M. & Kreß U. (1998)

Performance of a new mass spectrometry based chemical sensor in quality control and authenticity profiling, 5th Symposium on Olfaction and Electronic Nose, September 27-30, 1998, Hunt Valley MD.

Doty R.L. (1991)

Olfactory System, in "Smell and Taste in Health and Disease", Getchell T.V., Doty R.L., Bartoshuk L.M. & Snow J.B. Jr. Eds., Raven Press, New York, 175-203.

Doty R.L. (1995)

Intranasal Trigeminal Chemoreception. Anatomy, Physiology and Psychophysics, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 821-833.

Doty R.L. & Kobal G. (1995)

Current trends in the measurement of olfactory function, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 191-225.

Duchamp A., Revial M.F., Holley A. & MacLeod P. (1974)

Olfactory discrimination by frog olfactory receptors, Chemical Senses & Flavor, 1, 213-233.

Duchamp A. & Sicard G. (1984)

Odour discrimination by olfactory bulb neurons : statistical analysis of electrophysiological responses and comparison with odour discrimination by receptor cells, Chemical Senses, 9(1), 1-14.

Dunn J.E. & Chen T. (1993)

Critical evaluation of the diffusion hypothesis in the theory of porous media volatile organic compounds (VOC) sources and sinks, in "Modeling of Indoor Air Quality and Exposure", Nagda N.L. Editor, ASTM STP 1205, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 64-80.

Dunn J.E. & Tichenor B.A. (1988)

Compensating for sink effects in emissions test chambers by mathematical modeling, Atmospheric Environment, 22(5), 885-894.

Edwards P.A. & Jurs P.C. (1989)

Correlation of odors intensities with structural properties of odorants, Chemical Senses, 14(2), 281-291.

Eklöv T., Mårtensson P. & Lundström I. (1997)

Enhanced selectivity of MOSFET gas sensors by systematical analysis of transient parameters, Analytica Chimica Acta, 353, 291-300.

Ekman G., Berglund B., Berglund U. & Lindvall T. (1967)

Perceived intensity of odor as a function of time of adaptation, Scandinavian Journal of Psychology, 8, 177-186.

Etkin D.S. (1994)

Biocontaminants in indoor environments, Indoor Air Quality Update® publication, Cutter Information Corp., Arlington, Massachusetts, 155p.

Fang L., Clausen G. & Fanger P.O. (1998)

Impact of temperature and humidity on the perception of indoor air quality, Indoor Air, 8(2), 80-90.

Fanger P.O. (1973)

Thermal Comfort, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 224p.

Fanger P.O. (1988)

Introduction of the olf and the decipol units to quantify air pollution perceived by humans indoors and outdoors, Energy & Buildings, 12, 1-6.

Fanger P.O., Lauridsen J., Bluyssen P. & Clausen G. (1988)

Air pollution sources in offices and assembly halls, quantified by the olf unit, Energy & Buildings, 12, 7-19.

Fazzalari F.A. (1978)

Compilation of odor and taste threshold values data, ASTM Data Series DS 48A, Baltimore, USA, 497p.

Fechner G.T. (1860)

Element der Psychophysik, Leipzig, Breikopf und Härtel Ed., 907p.

Finlayson-Pitts B.J. & Pitts Jr. J.N. (1993)

Atmospheric chemistry of tropospheric ozone formation : scientific and regulatory implications, Journal of the Air & Waste Management Association, 43(8), 1091-1100.

Fox C.G. & Alder J.F. (1991)

Development of humidity correction algorithm for surface acoustic wave sensors. Part 1. Water adsorption isotherms on coated surface acoustic wave sensors, Analytica Chimica Acta, 248, 337-344.

Froloff N. (1994)

Modélisation moléculaire des sites récepteurs du goût, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, Paris, 165p.

Froloff N., Faurion A. & Mac Leod P. (1996)

Multiple human taste receptor sites : a molecular modeling approach, Chemical Senses, 21(4), 425-445.

Frye R.E. (1995)

Nasal airway dynamics and olfactory function, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 471-491.

Fuller G.H., Steltenkamp R. & Tisserand G.A. (1964)

The gas chromatograph with human sensor : perfumer model, Annals of the New York Academy of Science, 116, 711-724.

G2SAT (Groupe Scientifique pour la Surveillance des Atmosphères de Travail) (1996)

Fibres minérales artificielles et amiante, Rapport Scientifique, contributions multiples, France, 38p.

Gardner J.W. (1989)

A diffusion-reaction model of electrical conduction in tin oxide gas sensors, Semiconductor Science & Technology, 4, 345-350.

Gardner J.W. & Bartlett P.N. (1992)

Pattern recognition in odour sensing, in "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", Gardner J.W. & Bartlett P.N. Editors, NATO ASI Series E Vol.212, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 161-179.

Gardner J.W. & Bartlett P.N. (1994)

A brief history of electronic noses, Sensors & Actuators B, 18-19, 211-220.

Gardner J.W., Bartlett P.N., Dodd G.H. & Shurmer H.V. (1990)

The design of an artificial olfactory system, in "Chemosensory Information Processing", Schild D. Editor, NATO ASI Series H, Vol. 39, Springer-Verlag, Berlin, 131-173.

Gardner J.W., Bartlett P.N. & Pratt K.F.E. (1995)

Modelling of gas-sensitive conducting polymer devices, IEE Proceedings–Circuits Devices Systems, 142(5), 321-333.

Gardner J.W., Craven M., Dow C. & Hines E.L. (1998)

The prediction of bacteria type and culture growth phase by an electronic nose with a multi-layer perceptron network, Measurement Science & Technology, 9, 120-127.

Gardner J.W., Hines E.L. (1997)

Pattern analysis techniques, in "Handbook of Biosensors and Electronic Noses", Kress-Rogers E. Editor, CRC Press, Boca Raton, 633-652.

Gardner J.W., Hines E.L. & Tang H.C. (1992)

Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition techniques. Part 2. Artificial neural networks, Sensors & Actuators B, 9, 9-15.

Gardner J.W., Pearce T.C., Friel S., Bartlett P.N. & Blair N. (1994)

A multisensor system for beer flavour monitoring using an array of conducting polymers and predictive classifiers, Sensors & Actuators B, 18-19, 240-243.

Gardner M.W. & Dorling S.R. (1998)

Artificial neural networks (the multilayer perceptron) – A review of applications in the atmospheric sciences, Atmospheric Environment, 32(14-15), 2627-2636.

Getchell M.L., Zielinski B. & Getchell T.V. (1988)

Odorant and autonomic regulation of secretion in the olfactory mucosa, in "Molecular Neurobiology of the Olfactory System : Molecular, Membranous and Cytological Studies", Margolis F.L. & Getchell T.V. Editors, Plenum Press, New York, 71-98.

Göpel W. & Schierbaum K.D. (1991)

Electronic conductance and capacitance sensors, in "Sensors – A Comprehensive Survey", Göpel W., Hesse J. & Zemel J.N. Editors, Volume 2, Chemical and Biochemical Sensors Part I, 429-466.

Göpel W., Schierbaum K.D., Vaihinger S. & Weimar U. (1992)

Fine-tuning of electron- and ion-conducting materials for sensor arrays, in "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", Gardner J.W. & Bartlett P.N. Editors, NATO ASI Series E Vol.212, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 77-102.

Göpel W., Ziegler C., Breer H., Schild D., Apfelbach R., Joerges J. & Malaka R. (1998)

Bioelectronic noses : a status report. Part I, Biosensors & Bioelectronics, 13(3-4), 479-493.

Grate J.W., Abraham M.H. & McGill R.A. (1997)

Sorbent polymer materials for chemical sensors and arrays, in "Handbook of Biosensors and Electronic Noses", Kress-Rogers E. Editor, CRC Press, Boca Raton, 593-612.

Green B.G. & Lawless H.T. (1991)

The psychophysics of somatosensory chemoreception in the nose and mouth, in "Smell and Taste in Health and Disease", Getchell T.V., Doty R.L., Bartoshuk L.M. & Snow J.B. Jr. Eds., Raven Press, New York, 235-253.

Grimaldi F., Botti P., Bouthiba M., Gouezo F. & Viala A. (1996)

Etude de la pollution de l'air par les composés carbonylés à l'intérieur de différents locaux, Pollution Atmosphérique, 38(149), 57-67.

Guillet P., Gomes A. & Mac Leod P. (1981)

Mesure des odeurs - Le stimulateur olfactif différentiel (STOD), Parfums, Cosmétiques & Arômes, 38, 29-32.

Gunnarsen L., Nielsen P.A. & Wolkoff P. (1994)

Design and characterization of the CLIMPAQ chamber for laboratory investigations of materials, pollution and air quality, Indoor Air, 4(1), 56-62.

Hatfield J.V., Neaves P., Hicks P.J., Persaud K.C. & Travers P. (1994)

Towards an integrated electronic nose using polymer sensors, Sensors & Actuators B, 18-19, 221-228.

Haugen J.E., Kvaal K. & Rødbotten M. (1997)

Milk quality analyzed by electronic nose and sensor profiling, Seminars in Food Analysis, 2(4), 207-214.

Heeger A.J. (1989)

Charge transfer in conducting polymers. Striving toward intrinsic properties, Faraday Discussions of the Chemical Society, 88, 203-211.

Heinze J. (1990)

Electronically conducting polymers, Topics in Current Chemistry, Vol. 152, Springer-Verlag, Berlin, 1-47.

Hermle T., Weimar U., Rosenstiel W. & Göpel W. (1998)

Feature extraction for a hybrid gas sensing system, poster presented at the 5th Symposium on Olfaction & Electronic Nose, Hunt Valley, Maryland, September 27-30, 1998.

Hill D.T. & Barth C.L. (1976)

Quantitative prediction of odor intensity, Transactions of the ASAE, 19, 939-944.

Hines E.L., Gardner J.W. & Potter C.E.R. (1997)

Olfactory feature maps from an electronic nose, Measurement & Control, 30, 262-268.

Hoffheins B.S. & Lauf R.J. (1992)

Performance of simplified chemical sensor arrays in a neural network-based analytical instrument, Analusis, 20, 201-207.

Holley A. & Mac Leod P. (1977)

Transduction et codage des informations olfactives chez les vertébrés, Journal de Physiologie, 73, 725-828.

Holmberg M., Winqvist F., Lundström I., Davide F., DiNatale C. & D'Amico A. (1996)

Drift counteraction for an electronic nose, Sensors & Actuators B, 35-36, 528-535.

Holmberg M., Davide F., DiNatale C., D'Amico A., Winqvist F. & Lundström I. (1997)

Drift counteraction in odour recognition applications: lifelong calibration method, Sensors & Actuators B, 42, 185-194.

Hyvärinen A., Reponen T., Husman T., Ruuskanen J. & Nevalainen A. (1993)

Characterizing mold problem buildings - Concentrations and flora of viable fungi, Indoor Air, 3(4), 337-343.

Ishida H., Nakamoto T. & Moriizumi T. (1998)

Remote sensing of gas/odor source location and concentration distribution using mobile system, Sensors & Actuators B, 49, 52-57.

Jaakkola J.J.K. (1998)

The office environment model : a conceptual analysis of the sick building syndrome, Indoor Air, Supplement 4, 7-16.

Johnson B.G., Kronvall J., Lindvall T., Wallin A. & Weiss Lindencrona H. (1991)

Buildings and health - Indoor climate and effective energy use, Bygghälsöversikt, Swedish Council for Building Research, Stockholm, 176p.

Johnson S.R., Sutter J.M., Engelhardt H.L., Jurs P.C., White J., Kauer J.S., Dickinson T.A. & Walt D.R. (1997)

Identification of multiple analytes using an optical sensor array and pattern recognition neural networks, Analytical Chemistry, 69(22), 4641-4648.

Kai Meng C., Wylie P.L., Firor R.L. & Sharrar C.E. (1998)

Using a mass selective sensor to help identify unknowns, 5th Symposium on Olfaction and Electronic Nose, September 27-30, 1998, Hunt Valley MD.

Karpe P. (1995)

Analyses physico-chimiques des phases volatiles émises par les revêtements de sol et de mur. Caractérisation des composés odorants et des odeurs des matériaux, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 249p.

Karpe P., Kirchner S. & Rouxel P. (1995a)

Sensory evaluation of wall and floor coverings using an odour intensity method, in "Proceedings of the 4th International Conference on Healthy Buildings", 935-950.

Karpe P., Kirchner S. & Rouxel P. (1995b)

Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry-flame ionization detection-sniffer multi-coupling : a device for the determination of odorous volatile organic compounds in air, Journal of Chromatography A, 708, 105-114.

Karube I., Chang S.M., Sasaki S. & Yokoyama K. (1997)

Lipid-coated acoustic devices for odour sensing, in "Handbook of Biosensors and Electronic Noses", Kress-Rogers E. Editor, CRC Press, Boca Raton, 613-631.

Kirchner S., Karpe P. & Cochet C. (1993)

Characterization of volatile organic compounds emission from floor coverings, Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, July 4-8, 1993, Helsinki, Finland, Vol. 2, 455-460.

Kirchner S., Badey J.R. & Rouxel P. (1997b)

Caractérisation des émissions en composés organiques volatils des peintures, Rapport du Centre Scientifique & Technique du Bâtiment, EAE/SB N° 97049a, 60p.

Kirchner S., Dérangère D., Riberon J., Skoda-Schmoll C. & Aubree D. (1997a)

Méthodologie multidisciplinaire d'enquête de qualité d'air dans les immeubles de bureaux, Rapport du Centre Scientifique & Technique du Bâtiment, EAE/SB N° 97038, 73p.

Kirsche L. (1997)

Etude de l'espace olfactif des gazoles. Vers une modélisation de l'intensité des mélanges odorants. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 202p.

Kjærgaard S.K., Mølhave L. & Pedersen O.F. (1991)

Human reactions to a mixture of indoor air volatile organic compounds, Atmospheric Environment, 25A(8), 1417-1426.

Kleene S.J. & Gesteland R.C. (1991)

Calcium-activated chloride conductance in frog olfactory cilia, Journal of Neuroscience, 11, 3624-3629.

Knasko S.C. (1992)

Ambient odor's effect on creativity, mood, and perceived health, Chemical Senses, 17(1), 27-35.

Knudsen H.N., Clausen G. & Fanger P.O. (1997)

Sensory characterization of emissions from materials, Indoor Air, 7(2), 107-115.

Knudsen H.N., Kjaer U.D., Nielsen P.A. & Wolkoff P. (accepté)

Sensory and chemical characterization of VOC emissions from building products : impact of concentration and air velocity, Atmospheric Environment.

Kohl D. (1992)

Fundamentals and recent developments of homogeneous semiconducting sensors, in "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", Gardner J.W. & Bartlett P.N. Editors, NATO ASI Series E Vol.212, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 53-76.

Kohl D. (1997)

Semiconductor and calorimetric sensor devices and arrays, in "Handbook of Biosensors and Electronic Noses", Kress-Rogers E. Editor, CRC Press, Boca Raton, 533-561.

Köster E.P. (1991)

Méthodes d'évaluation psychophysique dans l'étude de l'environnement, dans "Odeurs et Désodorisation dans l'environnement", Martin G. & Laffort P., Tec & Doc Lavoisier, Paris, 25-60.

Köster E.P. & de Wijk R.A. (1991)

Olfactory Adaptation, in "The Human Sense of Smell", Laing D.G., Doty R.L. & Breipohl W. Eds., Springer-Verlag, Berlin, 199-215.

Kratskin I.L. (1995)

Functional anatomy, central connections, and neurochemistry of the mammalian olfactory bulb, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 103-126.

Kukla A.L., Shirshov Y.M. & Piletsky S.A. (1996)

Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films, Sensors & Actuators B, 37, 135-140.

Kumar D. & Sharma R.C. (1998)

Advances in conductive polymers, European Polymer Journal, 34(8), 1053-1060.

Laffort P. (1991a)

Relations structure moléculaire - activité olfactive, dans "Odeurs et Désodorisation dans l'environnement", Martin G. & Laffort P., Tec & Doc Lavoisier, Paris, 131-168.

Laffort P. (1991b)

Synergie et inhibition en olfaction, dans "Odeurs et Désodorisation dans l'environnement", Martin G. & Laffort P., Tec & Doc Lavoisier, Paris, 169-194.

Laffort P. & Gortan C. (1987)

Olfactory properties of some gases in hyperbaric atmosphere, Chemical Senses, 12, 139-142.

Lahtinen M., Huuhtanen P. & Reijula K. (1998)

Sick Building Syndrome and psychosocial factors – a literature review, Indoor Air, Supplement 4, 71-80.

Laing D.G. (1983)

Natural sniffing gives optimum odour perception for humans, Perception, 12, 99-117.

Laing D.G. (1984)

The effect of environmental odours on the sense of smell, in "Animals Models in Psychopathology", Academic Press Australia, Chapter 3, 59-98.

Laing D.G. (1985)

Optimum perception of odor intensity by humans, Physiology & Behavior, 34, 569-574.

Laing D.G. (1995)

Perception of Odor Mixtures, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 283-297.

Laing D.G. & MacLeod P. (1992)

Reaction time for the recognition of odor quality, Chemical Senses, 17(3), 337-346.

Lancet D. (1986)

Vertebrate olfactory reception, Annual Review of Neuroscience, 9, 329-355.

Lanza D.C. & Clerico D.M. (1995)

Anatomy of the human nasal passages, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 53-73.

Lauf R.J. & Hoffheins B.S. (1991)

Analysis of liquid fuels using a gas sensor array, Fuel, 70, 935-940.

Lebart L., Morineau A. & Piron M. (1997)

Statistique Exploratoire Multidimensionnelle, 2^{ème} Edition, Dunod, Paris, 439p.

Lee D.H., Payne J.S., Byun H.G. & Persaud K.C. (1996)

Application of radial basis function neural networks to odour sensing using a broad specificity array of conducting polymers, in "Lecture Notes in Computer Science", Von der Malsburg C., Von Seelen W., Vorbroggen J.C. & Sendhoff B. Editors, Springer Verlag, vol. 1112, 299-304.

Leveteau J. & MacLeod P. (1969)

Reciprocal inhibition at glomerular level during bilateral olfactory stimulation, in "Olfaction & Taste III", Pfaffmann C. Editor, Rockefeller University Press, 212-215.

Levy J.I. (1998)

Impact of residential nitrogen dioxide exposure on personal exposure : an international study, Journal of the Air & Waste Management Association, 48(6), 553-560.

Lewis & Dahl (1995)

Olfactory Mucosa, composition, enzymatic localization and metabolism, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 33-52.

Li C.-S. & Hopke P.K. (1991)

Characterization of radon decay products in a domestic environment, Indoor Air 1(4), 539-561.

Li C.-S., Lin W.-H. & Jenq F.-T. (1993)

Characterization of outdoor submicron particles and selected combustion sources of indoor particles, Atmospheric Environment, 27B(4), 413-424.

Lide D.R. (1991)

Handbook of Chemistry and Physics 72nd Edition, CRC Press.

Lonegran M.C., Severin E.J., Doleman B.J., Beaber S.A., Grubbs R.H. & Lewis N.S. (1996)

Array-based vapor sensing using chemically sensitive, carbon black-polymer resistors, Chemical Materials, 8(9), 2298-2312.

Lundström I., Erlandsson R., Frykman U., Hedborg E., Spetz A., Sundgren H., Welin S. & Winqvist F. (1991)

Artificial 'olfactory' images from a chemical sensor using a light-pulse technique, Nature, 352, 47-50.

Lundström I., Hedborg E., Spetz A., Sundgren H. & Winqvist F. (1992)

Electronic noses based on field effect structures, in "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", Gardner J.W. & Bartlett P.N. Editors, NATO ASI Series E Vol.212, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 303-319.

Lundström I., Sundgren H. & Winqvist F. (1993b)

Generation of response maps of gas mixtures, Journal of Applied Physics, 74(11), 6953-6961.

Lundström I., Svensson C., Spetz A., Sundgren H. & Winqvist F. (1993a)

From hydrogen sensors to olfactory images – twenty years with catalytic field-effect devices, Sensors & Actuators B, 13-14, 16-23.

Margolis F.L., Sydor W., Teitelbaum Z., Blacher R., Grillo M., Rogers K., Sun R. & Gubler U. (1985)

Molecular biological approaches to the olfactory system : olfactory marker protein as a model, Chemical Senses, 10(2), 163-174.

McAlernon P., Slater J.M., Lowthian P. & Appleton M. (1996)

Interpreting signals from an array of non-specific piezoelectric chemical sensors, Analyst, 121, 743-748.

McCarrick C.W., Ohmer D.T., Gilliland L.A. & Edwards P.A. (1996)

Fuel identification by neural network analysis of the response of vapor-sensitive sensor arrays, Analytical Chemistry, 68(23), 4264-4269.

Mecea V.M., Carlsson J.O. & Bucur R.V. (1996)

Extensions of the quartz-crystal-microbalance technique, Sensors & Actuators A, 53, 371-378.

Meilgaard M. (1982)

Prediction of flavor differences between beers from their chemical composition, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 30, 1009-1017.

Meilgaard M., Civille G.V. & Carr B.T. (1991a)

Sensory attributes and the way we perceive them, in "Sensory Evaluation Techniques", 2nd Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 7-22.

Meilgaard M., Civile G.V. & Carr B.T. (1991b)

Determining thresholds, in "Sensory Evaluation Techniques", 2nd Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 123-133.

Meilgaard M., Civile G.V. & Carr B.T. (1991c)

Factors influencing sensory verdicts, in "Sensory Evaluation Techniques", 2nd Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 37-42.

Meilgaard M., Civile G.V. & Carr B.T. (1991d)

Descriptive analysis techniques, in "Sensory Evaluation Techniques", 2nd Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 187-200.

Menini A., Picco C. & Firestein S. (1995)

Quantal-like current fluctuations induced by odorants in olfactory receptor cells, Nature, 373, 435-437.

Miasik J.J., Hooper A. & Tofield B.C. (1986)

Conducting polymer gas sensors, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, 82, 1117-1126.

Mølhave L., Jensen J.G. & Larsen S. (1991)

Subjective reactions to volatile organic compounds as air pollutants, Atmospheric Environment, 25(7), 1283-1293.

Mombaerts P., Wang F., Dulac C., Chao S.K., Nemes A., Mendelsohn M., Edmonson J. & Axel R. (1996)

Visualizing an olfactory sensory map, Cell, 87(4), 675-686.

Monod A., Doussin J.F., Chebbi A. & Carlier P. (1997)

Transformations chimiques des composés organiques volatils dans la troposphère. Impact sur la qualité de l'air, dans "Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement atmosphérique", Le Cloirec P. coordinateur, Editions Technique & Documentation Lavoisier, Paris, 119-162.

Morales B., Labarca P. & Bacigalupo J. (1995)

A ciliary K⁺ conductance sensitive to charibdotoxin underlies inhibitory responses in toad olfactory receptor neurons, FEBS Letters, 359, 41-44.

Moran D.T., Monti-Bloch L., Stensaas L.J. & Berliner D.L. (1995)

Structure and function of the human vomeronasal organ, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 793-820.

Moriizumi T., Nakamoto T. & Sakuraba Y. (1992)

Pattern recognition in electronic noses by artificial neural network models, in "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", Gardner J.W. & Bartlett P.N. Editors, NATO ASI Series E Vol.212, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 217-236.

Morrison E.E. & Moran D.T. (1995)

Anatomy and ultrastructure of the human olfactory neuroepithelium, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 75-101.

Moschandreas D.J. & Gordon S.M. (1991)

Volatile organic compounds in the indoor environment : review of characterization methods and indoor air quality studies, in "Organic Chemistry of the Atmosphere", edited by Hansen L.D. & Eatough D.J., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 121-153.

Moschandreas D.J. & Relwani S.M. (1992)

Perception of environmental tobacco smoke odors : an olfactory and visual response, Atmospheric Environment, 26B(3), 263-269.

Moskowitz H.R., Dravnieks A. & Klarman L.A. (1976)

Odor intensity and pleasantness for a diverse set of odorants, Perception & Psychophysics, 19(2), 122-128.

Nakamoto T., Fukuda A., Moriizumi T. & Asakura Y. (1991)

Improvement of identification capability in an odor-sensing system, Sensors & Actuators B, 3, 221-226.

Nakamoto T., Ishida H. & Moriizumi T. (1996)

An odor compass for localizing an odor source, Sensors & Actuators B, 35-36, 32-36.

Nakamoto T., Takagi H. & Moriizumi T. (1992)

Gas/odor identification by semiconductor gas-sensor array and an analog artificial neural-network circuit, Sensors & Actuators B, 8, 181-186.

Nakata S., Akakabe S., Nakasuji M. & Yoshikawa K. (1996)

Gas sensing based on a nonlinear response : discrimination between hydrocarbons and quantification of individual components in a gas mixture, Analytical Chemistry, 68(13), 2067-2072.

Namdev P.K., Alroy Y. & Singh V. (1998)

Sniffing out trouble : use of an electronic nose in bioprocesses, Biotechnology Progress, 14(1), 75-78.

Neaves P.I. & Hatfield J.V. (1995)

A new generation of integrated electronic noses, Sensors & Actuators B, 26-27, 223-231.

Nielsen P.A., Kirkeskov Jensen L., Eng K., Bastholm P., Hugod C., Husemoen T., Mølhave L. & Wolkoff P. (1994)

Health-related evaluation of building products based on climate chamber tests, Indoor Air, 4(3), 146-153.

Nieuwenhuizen M.S. & Nederlof A.J. (1992)

Silicon based surface acoustic wave gas sensors, in "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", Gardner J.W. & Bartlett P.N. Editors, NATO ASI Series E Vol.212, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 131-145.

Noma E., Berglund B., Berglund U., Johansson I. & Baird J.C. (1988)

Joint representation of physical locations and volatile organic compounds in indoor air from a healthy and a sick building, Atmospheric Environment, 22(3), 451-460.

Nörback D., Wieslander G. & Edling C. (1995)

Occupational exposure to volatile organic compounds (VOCs) and other pollutants from the indoor application of water-based paints, Annals of Occupational Hygiene, 39(6), 783-794.

Offermann F.J., Loiselle S.A., Hodgson A.T., Gundel L.A. & Daisey J.M. (1991)

A pilot study to measure indoor concentrations and emission rates of polycyclic aromatic hydrocarbons, Indoor Air, 1(4), 497-512.

Ohman P.A. & Eberly L.E. (1998)

Relating sick building symptoms to environmental conditions and worker characteristics, Indoor Air, 8(3), 172-179.

Overbosch P. (1986)

A theoretical model for perceived intensity in human taste and smell as a function of time, Chemical Senses, 11, 315-329.

Owen M.K. & Ensor D.S. (1992)

Airborne particle sizes and sources found in indoor air, Atmospheric Environment, 26A(12), 2149-2162.

Oyabu T., Matsuura Y. & Kimura H. (1996)

Identification for gaseous indoor air-pollutants using NDV, Sensors & Actuators B, 35-36, 308-311.

Palonen J., Seppänen O. & Jaakkola J.J.K. (1993)

The effects of air temperature and relative humidity on thermal comfort in the office environment, Indoor Air, 3(4), 391-397.

Pearce T.C. (1997a)

Computational parallels between the biological olfactory pathway and its analogue 'the electronic nose' : Part I. Biological olfaction, Biosystems, 41, 43-67.

Pearce T.C. (1997b)

Computational parallels between the biological olfactory pathway and its analogue 'the electronic nose' : Part II. Sensor-based machine olfaction, Biosystems, 41, 69-90.

Pearce T.C., Gardner J.W., Friel S., Bartlett P.N. & Blair N. (1993)

Electronic nose for monitoring the flavour of beers, Analyst, 118, 371-377.

Perrin M.L., Thal M.F. & Zettwoog P. (1991)

Olfactométrie dans l'industrie. Mesure des odeurs à l'émission et dans l'environnement, Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse chimique et Caractérisation, P445, 8p.

Persaud K.C. (1992)

Electronic gas and odour detectors that mimic chemoreception in animals, Trends in Analytical Chemistry, 11(2), 61-67.

Persaud K.C., Bartlett J. & Pelosi P. (1989)

Design strategies for gas and odour sensors which mimic the olfactory system, in "Robots and Biological Systems : Towards a New Bionics ?", Dario P., Sandini G. & Aebischer P. Editors, NATO ASI Series F102, Springer Verlag, Berlin, 579-602.

Persaud K.C. & Dodd G. (1982)

Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose, Nature, 299, 352-355.

Persaud K.C. Khaffaf S.M., Hobbs P.J. & Sneath R.W. (1996b)

Assessment of conducting polymer odour sensors for agricultural malodour measurements, Chemical Senses, 21(5), 495-505.

Persaud K.C. Khaffaf S.M., Payne J.S., Pisanelli A.M., Lee D.H. & Byun H.G. (1996a)

Sensor array for mimicking the mammalian olfactory system, Sensors & Actuators B, 35-36, 267-273.

Persaud K.C. & Pelosi P. (1992)

Sensor arrays using conducting polymers for an artificial nose, in "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", Gardner J.W. & Bartlett P.N. Editors, NATO ASI Series E Vol.212, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 237-256.

Persaud K.C. & Travers P.J. (1992)

Arrays of broad specificity films for sensing volatile chemicals, in "Handbook of Biosensors and Electronic Noses", Kress-Rogers E. Editor, CRC Press, Boca Raton, 563-592.

Petersen R. & Sabroe S. (1991)

Irritative symptoms and exposure to mineral wool, American Journal of Industrial Medicine, 20(1), 113-122.

Pijolat C. (1986)

Etude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 233p.

Ping W. & Jun X. (1996)

A novel recognition method for electronic nose using artificial neural network and fuzzy recognition, Sensors & Actuators B, 37, 169-174.

Prah J.D., Sears S.B. & Walker J.C. (1995)

Modern approaches to air dilution olfactometry, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 227-255.

Punter P.H. (1983)

Measurement of human olfactory thresholds for several groups of structurally related compounds, Chemical Senses, 7(3-4), 215-235.

Raming K., Krieger J., Strotmann J., Boekhoff I., Kubick S., Baumstark C. & Breer H. (1993)

Cloning and expression of odorant receptors, Nature, 361, 353-356.

Rebiere D. (1992)

Capteurs à ondes acoustiques de surface – Application à la détection des gaz, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 215p.

Reed R.R. (1992)

Signaling Pathways in odorant detection, Neuron, 8, 205-209.

Regoui C. (1996)

Modélisation et techniques de reconnaissance de formes pour l'évaluation de capteurs d'odeurs, Rapport du Centre Scientifique & Technique du Bâtiment, EAE SB n° 96073, Marne-La-Vallée, 64p.

Regoui C., Ramalho O. & Kirchner S. (1997)

Discrimination of volatile organic compounds emitted by building materials using an electronic nose, Proceedings of the 4th International Conference on Healthy Buildings'97, Washington D.C., Septembre 1997, Volume 3, 485-490.

Rehn T. (1978)

Perceived odor intensity as a function of air flow through the nose, Sensory Processes, 2, 198-205.

Rehwald W. & Kiess H.G. (1992)

Charge transport in polymers, in "Conjugated Conducting Polymers", Kiess H.G. Editor, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 102, Springer-Verlag, Berlin, 135-173.

Reviel M.F., Duchamp A., Holley A. & MacLeod P. (1978)

Frog olfaction : odour groups, acceptor distribution and receptor categories, Chemical Senses & Flavor, 3(1), 23-33.

Ronnett G.V. (1995)

The molecular mechanisms of olfactory signal transduction, in "Handbook of Olfaction and Gustation", Doty R.L. Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 127-145.

Rossiter K.J. (1996)

Structure - Odor relationships, Chemical Reviews, 96, 3201-3240.

Roth S., Bleier H. & Pukacki W. (1989)

Charge transport in conducting polymers, Faraday Discussions of the Chemical Society, 88, 223-233.

Ruth J.H. (1986)

Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances : a review, American Industrial Hygiene Association Journal, 47, A142-A151.

Sammon J.W. Jr. (1969)

A nonlinear mapping for data structure analysis, IEEE Transactions on Computers, C-18(5), 401-409.

Saunders B.W., Thiel D.V. & Mackay-Sim A. (1995)

Response kinetics of chemically-modified quartz piezoelectric crystals during odorant stimulation, Analyst, 120, 1013-1018.

Schiffman S.S., Kermani B.G. & Nagle H.T. (1997)

Analysis of medication off-odors using an electronic nose, Chemical Senses, 22(2), 119-128.

Schuetzle D., Prater T.J. & Ruddell S.R. (1975)

Sampling and analysis of emissions from stationary sources. I. Odor and total hydrocarbons, Journal of the Air Pollution Control Association, 25(9), 925-932.

Schütze A., Weber U., Zacheja J., Kohl D., Mokwa W., Rospert M. & Werno J. (1993)

A new microstructured silicon substrate for ultrathin gas-sensitive films, Sensors & Actuators A, 37-38, 751-755.

Seifert B. & Ullrich D. (1987)

Methodologies for evaluating sources of volatile organic chemicals (VOC) in homes, Atmospheric Environment, 21(2), 395-404.

Shukla K.K., Das R.R. & Dwivedi R. (1998)

Adaptive resonance neural classifier for identification of gases/odours using an integrated sensor array, Sensors & Actuators B, 50, 194-203.

Shusterman D. (1992)

Critical review : the health significance of environmental odor pollution., Archives of Environmental Health, 47(1), 76-87.

Sicard G., Chastrette M. & Godinot N. (1997)

Des représentations de l'espace olfactif : des récepteurs à la perception., Intellectica, 24, 85-107.

Silver W.L. & Finger T.E. (1991)

The Trigeminal System, in "Smell and Taste in Health and Disease", Getchell T.V., Doty R.L., Bartoshuk L.M. & Snow J.B. Jr. Eds., Raven Press, New York, 97-108.

- Singh S., Hines E.L. & Gardner J.W. (1996)**
Fuzzy neural computing of coffee and tainted-water data from an electronic nose, Sensors & Actuators B, 30, 185-190.
- Sixou B., Mermilliod N. & Travers J.P. (1996)**
Aging effects on the transport properties in conducting polymer polypyrrole, Physical Review B, 53(8), 4509-4521.
- Slater J.M., Watt E.J., Freeman N.J., May I.P. & Weir D.J. (1992)**
Gas and vapour detection with poly(pyrrole) gas sensors, Analyst, 117, 1265-1270.
- Slater J.M., Paynter J. & Watt E.J. (1993)**
Multi-layer conducting polymer gas sensor arrays for olfactory sensing, Analyst, 118, 379-384.
- Slater J.M. & Paynter J. (1994)**
Prediction of gas sensor response using basic molecular parameters, Analyst, 119, 191-195.
- Smith R.M. and Hawthorne S.B. (1997)**
Supercritical Fluids in Chromatography and Extraction, Journal of Chromatography A (special issue), vol. 785, 404p.
- Sparks L.E., Tichenor B.A., Chang J. & Guo Z. (1996)**
Gas-phase mass transfer model for predicting volatile organic compound (VOC) emission rates from indoor pollutant sources, Indoor Air, 6(1), 31-40.
- Spengler J.D. & Sexton K. (1983)**
Indoor air pollution : a public health perspective, Science, 221, 9-17.
- Spicer C.J., Kenny D.V., Ward G.F. & Billick I.H. (1993)**
Transformations, lifetimes, and sources of NO₂, HONO, and HNO₃ in indoor environments, Journal of the Air & Waste Management, 43(11), 1479-1485.
- SSHA (Société Scientifique d'Hygiène Alimentaire) & ISHA (Institut Scientifique d'Hygiène Alimentaire) (1990)**
Evaluation Sensorielle - Manuel Méthodologique, Collection Sciences & Techniques Agro-Alimentaires, Technique & Documentation Lavoisier, 328p.
- Stevens J.C., Cain W.S. & Burke R.J. (1988)**
Variability of olfactory thresholds, Chemical Senses, 13(4), 643-653.
- Stussi E., Stella R. & De Rossi D. (1997)**
Chemoresistive conducting polymer-based odour sensors : influence of thickness changes on their sensing properties, Sensors & Actuators B, 43, 180-185.
- Sundell J. (1994)**
On the association between building ventilation characteristics, some indoor environment exposures, some allergic manifestations and subjective symptom reports, Indoor Air, Supplement 2, 1-49.
- Sundell J., Andersson B., Andersson K. & Lindvall T. (1993)**
Volatile organic compounds in ventilating air in buildings at different sampling points in the buildings and their relationship with the prevalence of occupant symptoms, Indoor Air, 3(2), 82-93.

Sundell J. & Lindvall T. (1993)

Indoor air humidity and sensation of dryness as risk indicators of SBS, Indoor Air, 3(5), 382-390.

Sundgren H., Lundström I. & Vollmer H. (1992)

Chemical sensor arrays and abductive networks, Sensors & Actuators B, 9, 127-131.

Sundgren H., Winquist F., Lukkari I. & Lundström I. (1991)

Artificial neural networks and gas sensor arrays : quantification of individual components in a gas mixture, Measurement Science & Technology, 2, 464-469.

Sutter J.M. & Jurs P.C. (1997)

Neural network classification and quantification of organic vapors based on fluorescence data from a fiber-optic sensor array, Analytical Chemistry, 69(5), 856-862.

Svensson L.T. & Lindvall T. (1974)

On the consistency of intramodal matching in olfaction, Perception & Psychophysics, 16, 264-270.

Szymczyk A., Loewenstein J.C., Millancourt B. & Saude I. (1993)

Tests comparatifs de trois capteurs multi-gaz en présence de polluants de l'air intérieur, Rapport EDF-DER HE/35-93.23, Chatou, 51p.

Teasdale P.R. & Wallace G.G. (1993)

Molecular recognition using conducting polymers : basis of an electrochemical sensing technology, Analyst, 118, 329-334.

Tiberghien G. (1984)

Initiation à la psychophysique, Collection Le Psychologue, Edition PUF, Paris, 160p.

Tirkkonen T., Mroueh U.M. & Orko I. (1995)

Tenax as a collection medium for volatile organic compounds, NKB Committee and Work Report 1995:06E, Nordic Committee on Building Regulations, Indoor Climate Committee, 53p.

Topart P. & Josowicz M. (1992)

Transient effects in the interaction between polypyrrole and methanol vapour, Journal of Physical Chemistry, 96, 8662-8666.

Tucker D. (1963)

Physical variables in the olfactory stimulation process, Journal of General Physiology, 46, 453-489.

Tymen G. (1992)

Caractérisation des descendants du Radon, Pollution Atmosphérique, 34(134), 36-47.

Ullrich F. & Grosch W. (1987)

Identification of the most intense flavour compounds formed during autooxydation of linoleic acid, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 184, 277-282.

Ulmer H., Mitrovics J., Noetzel G., Weimar U. & Göpel W. (1997)

Odours and flavours identified with hybrid modular sensor systems, Sensors & Actuators B, 43, 24-33.

Untz G. (1982)

Détection, in "Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse", 3^{ème} Edition, dirigé par Tranchant J., Editions Masson, Paris, 43-90.

Valicenti J.A. & Wenger J. (1997)

Air quality monitoring during construction and initial occupation of a new building, Journal of the Air & Waste Management Association, 47(8), 890-897.

Vassar R., Chao S.K., Sitcheran R., Nunez J.M., Vosshall L.B. & Axel R. (1994)

Topographic organization of sensory projection to the olfactory bulb, Cell, 79, 961-991.

Vassar R., Ngai J. & Axel R. (1993)

Spatial segregation of odorant receptor expression in the mammalian olfactory epithelium, Cell, 74, 309-318.

Walmsley A.D., Haswell S.J. & Metcalfe E. (1991a)

Methodology for the selection of suitable sensors for incorporation into a gas sensor array, Analytica Chimica Acta, 242, 31-36.

Walmsley A.D., Haswell S.J. & Metcalfe E. (1991b)

Evaluation of chemometric techniques for the identification and quantification of solvent mixtures using a thin-film metal oxide sensor array, Analytica Chimica Acta, 250, 257-264.

Wang H.W., Wysocki C.J. & Gold G.H. (1993)

Induction of olfactory receptor sensitivity in mice, Science, 260, 998-1000.

Wegner G. & R  he J. (1989)

The structural background of charge-carrier motion in conducting polymers, Faraday Discussions of the Chemical Society, 88, 333-349.

Weschler C.J. & Shields H.C. (1996)

Production of the hydroxyl radical in indoor air, Environmental Science & Technology, 30(11), 3250-3258.

Weschler C.J. & Shields H.C. (1997)

Potential reactions among indoor pollutants, Atmospheric Environment, 31(21), 3487-3495.

White J., Kauer J.S., Dickinson T.A. & Walt D.R. (1996)

Rapid analyte recognition in a device based on optical sensors and the olfactory system, Analytical Chemistry, 68(13), 2191-2202.

Wide P., Winqvist F. & Driankov D. (1997)

An air-quality sensor system with fuzzy classification, Measurement Science & Technology, 8, 138-146.

Winqvist F., H  rnsten E.G., Sundgren H. & Lundström I. (1993)

Performance of an electronic nose for quality estimation of ground meat, Measurement Science & Technology, 4, 1493-1500.

Wohltjen H., Ballantine D.S.Jr. & Jarvis N.L. (1989)

Vapour detection with surface acoustic wave microsensors, in "Microsensors and Microinstrumentation", Murray R.W., Dessy R.E., Heineman W.R., Janata J. & Seitz W.R., ACS Symposium Series 403, American Chemical Society, Washington, 157-175.

Wolkoff P. (1995)

Volatile organic compounds - Sources, measurements, emissions and the impact on indoor air quality, Indoor Air (Supplement 3), 1-73.

Wolkoff P., Clausen P.A., Jensen B., Nielsen G.D. & Wilkins C.K. (1997)

Are we measuring the relevant indoor pollutants, Indoor Air, 7(2), 92-106.

Wolkoff P. & Nielsen P. (1996)

A new approach for indoor climate labeling of building materials - Emission testing, Modeling, and Comfort evaluation, Atmospheric Environment, 30(15), 2679-2689.

Xinxia C., Anna S., Li C. & Xiulan H. (1993)

A novel odour sensor coated with a lipid membrane, Sensors & Actuators B, 12, 15-18.

Yaglou C.P., Riley E.C. & Coggins D.I. (1936)

Ventilation requirements, ASHVE Transactions, 42, 133-162.

Yang X., Johnson S., Shi J., Holesinger T. & Swanson B. (1997)

Polyelectrolyte and molecular host ion self-assembly to multilayer thin films : an approach to thin film chemical sensors, Sensors & Actuators B, 45, 87-92.

Yano K., Bornscheuer U.T., Schmid R.D., Yoshitake H., Ji H.S., Ikebukuro K., Masuda Y. & Karube I. (1998)

Development of an odorant sensor using polymer-coated quartz crystals modified with unusual lipids, Biosensors & Bioelectronics, 13(3-4), 397-405.

Yea B., Konishi R., Osaki T. & Sugahara K. (1994)

The discrimination of many kinds of odor species using fuzzy reasoning and neural networks, Sensors & Actuators A, 45, 159-165.

Yougentob S.L. & Kent P.K. (1995)

Enhancement of odorant-induced mucosal activity patterns in rats trained on odorant identification task, Brain Research, 670, 82-88.

Zellers E.T. & Han M. (1996)

Effects of temperature and humidity on the performance of polymer-coated surface acoustic wave vapor sensor arrays, Analytical Chemistry, 68(14), 2409-2418.

Zhang J. & Liou P.J. (1994)

Ozone in residential air : concentrations, I/O ratios, indoor chemistry, and exposures, Indoor Air, 4(2), 95-105.

Zhang J., Wilson W.E. & Liou P.J. (1994)

Indoor air chemistry : Formation of organic acids and aldehydes, Environmental Science & Technology, 28(11), 1975-1982.

Zhou X.C., Zhong L., Li S.F.Y., Ng S.C. & Chan H.S.O. (1997)

Organic vapour sensors based on quartz crystal microbalance coated with self-assembled monolayers, Sensors & Actuators B, 42, 59-65.

Ziegler C., Göpel W., Hämmerle H., Hatt H., Jung G., Laxhuber L., Schmidt H.L., Schütz S., Vögtle F. & Zell A. (1998)

Bioelectronic noses : a status report. Part II, Biosensors & Bioelectronics, 13, 539-571.

Ziem G.E. & Davidoff L.L. (1992)

Illness from chemical "odors" : Is the health significance understood ?, Archives of Environmental Health, 47(1), 88-91.

Zupan J. & Gasteiger J. (1991)

Neural networks : A new method for solving chemical problems or just a passing phase ?, Analytica Chimica Acta, 248, 1-30.

Zuppiroli L., Paschen S. & Bussac M.N. (1995)

Role of the dopant counterions in the transport and magnetic properties of disordered conducting polymers, Synthetic Metals, 69, 621-624.