

CONVENTION FIRST-EUROPE "MYCONEZ" N°114900

RAPPORT FINAL



Développement d'un instrument d'évaluation des impacts de matériaux sensibles aux moisissures sur la qualité de l'air intérieur

Partenaires du projet :

Fondation Universitaire Luxembourgeoise – FUL
Centre de Ressources Technologiques en Chimie – CERTECH
Université de Barcelone – Département d'électronique
Entreprise TECHNICHEM S.A.

Martyna Kuske – chercheur
Jacques Nicolas – responsable du projet

Table des matières

1.	Contexte de la recherche	3
2.	Informations générales sur les moisissures	5
2.1.	Nomenclature des moisissures	6
2.2.	Développement des moisissures sur les matériaux	7
3.	Effets sur la santé	8
3.1.	Allergies	8
3.2.	Infections	9
3.3.	Irritations	9
3.4.	Effets toxiques	9
4.	Moisissures de l'habitat	12
5.	Composés organiques volatils produits par les moisissures	16
5.1.	Composés organiques volatils émis par les matériaux	18
6.	Chromatographie en phase gazeuse	21
7.	Le principe du nez électronique	22
7.1.	Originalité et limites	22
7.2.	Principe	22
7.3.	Options privilégiées dans le projet	25
8.	Types de capteurs	26
8.1.	Oxydes métalliques	26
8.2.	MOSFET's (Metal oxide-semiconductor field effect transistor)	28
8.3.	Polymères conducteurs	28
8.4.	Carbon black	29
8.5.	Microbalances à cristaux de quartz ("Quartz MicroBalance" ou QCM)	29
8.6.	Senseur à ondes acoustiques de surface (SAW)	30
8.7.	Capteurs catalytiques ou pellistors	30
8.8.	Capteurs électrochimiques	30
8.9.	Utilisation pratique des capteurs à oxydes métalliques	31
9.	Méthodes de traitement de données	33
9.1.	Objectifs et types de méthodes	33
9.2.	Pré-traitement	33
9.3.	Extraction et sélection des attributs	35
9.4.	Réduction des dimensions	36
9.5.	Regroupement	36
9.5.1.	Analyse graphique	37
9.5.2.	Analyse en composantes principales ("Principal Component Analysis" PCA)	38
9.5.3.	Autres techniques non-supervisées	41
9.6.	Classification	42
9.6.1.	Analyse discriminante	42
9.6.2.	k plus proches voisins (" <i>k</i> -Nearest Neighbors" <i>k</i> -NN)	44
9.6.3.	Autres méthodes	47
9.7.	Prédiction quantitative	47
9.8.	Présentation des résultats	48
9.9.	Validation	49
10.	Matériaux de construction	51
11.	Préparation des échantillons	55
11.1.	Préparation du milieu de culture	55
11.2.	Préparation des moisissures	55
11.3.	Préparation des échantillons	55
12.	Analyses physico-chimiques	59
	Protocole d'échantillonnage pour analyses chromatographiques	60
13.	Système expérimental	63
13.1.	Réseau de capteurs	63
13.1.1.	Critères de choix	63
13.1.2.	Capteurs choisis pour l'étude	64
13.2.	Réalisation du système	65
13.2.1.	Choix de la substance pour le calibrage des capteurs	68
13.2.2.	Protocole d'échantillonnage pour le nez électronique	68
14.	Interprétation des données obtenues avec le nez électronique	70

14.1.	Détection de la présence des moisissures	70
14.2	Détection des produits Technisil ECO et Technisil MS	78
14.3	Reconnaissance de la source d'odeur	80
15.	Interprétation des résultats d'analyses chromatographiques	83
16.	Conclusions et perspectives	88
16.1	Acquis de la recherche	88
16.2	Conclusions concernant les résultats de la recherche	89
16.3	Perspectives	90
17.	Note du chercheur	91
18.	Avis du promoteur	92
19.	Avis des partenaires du projet	93
	Annexe 1:	98
	Bibliographie	110

1. Contexte de la recherche

Ces dernières décennies, le nombre de plaintes sur la mauvaise qualité de l'air intérieur ne cesse d'augmenter. Elles sont essentiellement dues aux problèmes d'humidité et de développement consécutif des micro-organismes : moisissures et bactéries. Les composés organiques volatils (COV) émis par les matériaux de construction et les revêtements, par le mobilier et par différents objets et produits utilisés dans le bâtiment peuvent également générer des nuisances olfactives et provoquer des effets néfastes sur la santé. Depuis une vingtaine d'années, les chercheurs se sont intéressés à la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments. Malgré une insuffisance de données, il est aujourd'hui reconnu qu'à concentration élevée, ces COV et micro-organismes peuvent provoquer divers problèmes de santé. Afin de prévenir les effets à long terme, il est devenu essentiel de détecter et d'identifier ces polluants, si possible en temps réel dans l'habitation.

Une contamination du bâtiment par les moisissures est traditionnellement décrite comme des particules viables présentes dans l'air, dans la poussière, sur la surface ou dans des échantillons de matériaux contaminés. La technique d'examen la plus répandue consiste en un échantillonnage de l'air ambiant, une incubation et une analyse des spores. Elle ne permet cependant pas de détecter certaines moisissures qui ne libèrent que très peu de spores dans l'air, et, en tout état de cause, exige un temps d'incubation de plusieurs jours et un personnel qualifié.

Tous ces problèmes de détection de spores de moisissures présentes dans l'air ont suscité des recherches sur d'autres possibilités d'évaluer la contamination fongique. Ces possibilités comprennent les mesures des composants des parois des moisissures tels que l'ergostérol et le 1,3-beta-glucane ou des produits du métabolisme fongique : mycotoxines et composés organiques volatils. Parmi les paramètres étudiés, les COV sont les plus intéressants du point de vue de la détection des moisissures "cachées". En fait, certains revêtements ne permettent pas aux spores de se disperser dans l'air, tandis que les composés organiques volatils peuvent facilement les traverser. Jusqu'à présent, aucun COV ne s'est avéré être l'indicateur universel de la présence de contamination fongique, mais il semble que le diagnostic peut se baser sur une signature globale due à plusieurs composés caractéristiques.

La méthode de détection de COV généralement utilisée est la chromatographie en phase gazeuse. Cette technique très sensible est cependant coûteuse et nécessite un équipement sophistiqué et un personnel qualifié. Néanmoins, elle reste la méthode de choix pour une étude approfondie des substances émises par les matériaux de construction et par les micro-organismes qui s'y développent dans différentes conditions ambiantes.

Le besoin de méthodes simples, rapides et suffisamment fiables pour évaluer la qualité de l'air intérieur se manifeste cependant avec acuité depuis plusieurs années. Les essais entrepris dans ce domaine comprennent différentes technologies, entre autres le nez électronique. Cet appareil, après une phase d'apprentissage, pourrait non seulement détecter la présence d'une contamination par les composés organiques volatils, mais également déterminer la source de pollution la plus probable. Le concept du "nez électronique" est né il y a une bonne dizaine d'années. Utilisé principalement dans le secteur agro-alimentaire, il n'est encore que très peu appliqué à l'environnement et encore moins pour détecter une pollution à l'intérieur des maisons.

L'idée d'un instrument portable pour diagnostiquer les milieux intérieurs commence cependant à voir le jour. De premières expériences ont été menées avec des appareils de type "nez électronique" et les résultats semblent très prometteurs. Plusieurs auteurs (Sunesson et al., 1995; Wessén and Schoeps, 1996) ont montré notamment que certains COV peuvent constituer une signature pour certains microorganismes. D'autres (Gardner et al., 1998; Vernat-Rossi et al., 1996; Keshri et al, 1998) ont utilisé un nez électronique pour identifier la classe de bactéries ou de moisissures et même étudier leur phase de croissance. Les nez électroniques se sont avérés capables de discriminer les moisissures avec un taux de réussite proche à 100 % (Schiffman et al., 2000), ou de distinguer le bois contaminé par le

champignon *Serpula lacrimans* du même bois non contaminé (Hatfield et al., 1999; Persaud et al., 2001).

L'objectif principal de la présente étude est de développer un instrument de détection spécifique de la présence de moisissures sur les matériaux. L'appareil de type "nez électronique", par le principe de son fonctionnement, devrait être capable, comme le montrent les résultats de plusieurs études, non seulement de détecter la présence d'une contamination par certains composés volatils, comme ceux émis par les moisissures, mais également d'en déterminer la source la plus probable.

Le deuxième objectif est de tester les matériaux impliqués dans la construction de bâtiments afin de détecter les composés qui les caractérisent. Les analyses de ces matériaux traités par les produits contre humidité et de matériaux en présence de moisissures, effectuées selon le même protocole, devraient permettre de distinguer les matériaux sains des matériaux traités et des matériaux contaminés.

2. Informations générales sur les moisissures

Les moisissures sont des champignons microscopiques dont les organes de fructification ont une structure filamenteuse. Elles sont cosmopolites¹ et occupent presque tous les habitats disponibles. Le terme de "moisissures" n'a pas réellement de signification systématique ; il désigne tous les champignons microscopiques qui intéressent l'économie et l'environnement humains, de façon bénéfique ou néfaste. Les champignons sont hétérotrophes² – dépourvus de chlorophylle, ils ne peuvent pas, comme les plantes vertes, synthétiser la matière organique à partir du gaz carbonique atmosphérique. Ils doivent donc extraire le carbone de composés plus ou moins complexes. La majorité des moisissures sont saprophytes³ se développant sur et au détriment de matériaux inertes très variés (papier, bois, aliments...). Certains sont cependant parasites⁴ (obligatoires ou facultatifs) vivant sur ou dans les tissus de plantes, d'animaux ou de l'homme.

Bien que les moisissures soient relativement peu exigeantes, un certain nombre de facteurs doivent être réunis pour qu'elles se développent. Les principaux facteurs de développement sont les éléments nutritifs, l'humidité, la température et l'oxygène.

Les éléments nutritifs. Les éléments nutritifs les plus importants sont le carbone et l'azote, utilisés sous forme de composés organiques. Les champignons ont également besoin de sels minéraux (potassium, magnésium, phosphore, etc.) et de traces de certains éléments (fer, zinc, cuivre, manganèse, etc.). Les quantités nécessaires au développement des moisissures sont cependant extrêmement faibles. Les quantités habituelles de poussières et d'autres matières trouvées dans les maisons proprement maintenues sont généralement suffisantes pour le développement de moisissures.

A la différence des substances nutritives qui sont toujours plus abondantes que ne le nécessite le développement des moisissures, les facteurs physiques de l'environnement constituent un élément déterminant pour son initiation.

L'humidité. L'humidité a une influence prépondérante sur la croissance des moisissures. En effet, la quantité d'eau disponible dans le substrat et l'ambiance environnante sont très importantes pour initier leur développement. L'humidité disponible dans le substrat peut être définie comme :

$$a_{w(t)} = \frac{P_{V,M(t)}}{P_{V,O(t)}}$$

où $P_{V,M(t)}$ est la pression de la vapeur d'eau dans le substrat, et $P_{V,O(t)}$ est la pression de la vapeur de l'eau pure à la même température.

Le taux d'humidité nécessaire au développement des moisissures varie selon les espèces, qui peuvent être regroupées en deux catégories :

- les champignons osmophiles (xérophiles) – croissance optimale à moins de 80% de la saturation en eau du substrat ;
- les champignons hygrophiles – croissance optimale à plus de 90% de la saturation en eau du substrat.

¹ Cosmopolite – qui a une répartition géographique très large.

² Hétérotrophe – qui se nourrit de substances organiques, ne peut effectuer lui-même la synthèse de ses éléments constitutifs ; contr : autotrophe.

³ Saprophyte – qui tire les substances qui lui sont nécessaires des matières organiques en décomposition ; qui vit dans l'organisme sans être pathogène.

⁴ Parasite – organisme animal ou végétal qui vit aux dépens d'un autre (appelé hôte), lui portant préjudice, mais sans le détruire (à la différence du prédateur).

Les moisissures sont parfois groupées en trois catégories, qui caractérisent leur apparition sur les matériaux. Cette classification est également basée sur leurs préférences pour un taux spécifique d'humidité :

- colonisateurs primaires qui se développent déjà avec une humidité entre 75 et 80% – *Penicillium*, *Eurotium*, *Aspergillus* ;
- colonisateurs secondaires nécessitant des taux d'humidité plus élevés : de 80 à 90% – *Cladosporium* ;
- colonisateurs tertiaires, qui ont besoin d'une humidité dépassant 90% – *Fusarium*, *Stachybotrys*.

La température. La plupart des moisissures se développent entre 15°C et 30°C. Néanmoins certaines espèces sont capables de croître légèrement à des températures très basses alors que d'autres tolèrent fort bien des températures de l'ordre de 50°C.

- les champignons thermophiles se développent bien jusqu'à 50°C, leur température minimale de croissance n'est pas inférieure à 20°C ;
- les champignons thermotolérants poussent à haute température mais leur température minimale de croissance est bien en deçà de 20°C ;
- les champignons mésophiles croissent de manière optimale vers 25°C ;
- les champignons psychrophiles croissent de manière optimale en deçà de 10°C.

L'oxygène. La plupart des moisissures sont aérobies. La quantité d'oxygène nécessaire à leur croissance est cependant très faible, et l'insuffisance d'oxygène est moins préjudiciable que les mouvements d'air. Certaines espèces consomment relativement beaucoup d'oxygène (*Mucor*) et se développent très rapidement mais superficiellement alors que d'autres s'en contentent de très peu et sont ainsi capables de se développer en profondeur (*Stachybotrys*).

La lumière. La lumière n'est pas nécessaire au développement des moisissures. A la différence de la plupart des végétaux, la quasi totalité des moisissures ne contiennent pas de chlorophylle de sorte que la lumière ne joue aucun rôle dans leur développement. Les colonies prospèrent dans l'obscurité, au point que, pour certaines variétés, une exposition à la lumière ultraviolette est dommageable. La sporulation de certaines espèces, par contre, est favorisée par une exposition aux UV. En routine, les incubations qui se font, le plus souvent, à l'obscurité ne sont pas préjudiciables à l'identification.

2.1. Nomenclature des moisissures

Le règne de Fungi se subdivise en groupes (phylums) puis successivement en rangs hiérarchisés : classes, ordres, familles, genres, espèces, variétés, formes spéciales. La classification repose principalement sur la sporulation sexuée. Le système actuel range les champignons en quatre principaux groupes : Chytridiomycota, Zygomycota, Ascomycota et Basidiomycota, mais une large variété d'espèces sont placées dans un cinquième groupe, les Deuteromycota (souvent appelés Champignons imparfaits). Les Deutéromycota regroupent les champignons pour lesquels, généralement, dans les conditions de l'observation, on ne connaît pas de fructification sexuée, soit que celle-ci est encore inconnue, soit qu'elle est réellement inexistante. Cependant certaines espèces classées originellement dans les formes imparfaites, s'avèrent posséder des formes sexuées, elles sont donc classées également dans un des quatre groupes principaux. Ce système de classification est complexe puisque la nomenclature admet une appellation différente du champignon selon qu'il est sous son stade sexué ou sous son stade asexué (par exemple : *Aspergillus glaucus* est le stade asexué de *Eurotium herbariorum*).

Le nom d'une espèce est la combinaison binaire de deux mots en latin sans se soucier de leur origine : le nom de genre qui est substantif au singulier ou un mot traité comme tel suivi d'un mot qui caractérise l'espèce et qui peut être un adjectif épithète, un nom propre mis au génitif, ou un mot mis en apposition (International code de Botanique art. 23.1, dans Beguin, 2001).

Le nom de genre est toujours écrit avec une première lettre majuscule tandis que le nom caractérisant l'espèce est écrit en minuscule. En répétant le nom d'une espèce, il peut être remplacé par la première lettre du nom de genre suivie par le nom caractéristique ; par exemple *Aspergillus versicolor*, si répété, devient *A. versicolor*.

Le nom de genre suivi par sp. signifie que l'espèce n'a pas été identifiée, par exemple : *Alternaria sp.*

Le nom de genre suivi par spp. signifie que quelques espèces du même genre sont présentes, par exemple : *Penicillium spp.*

2.2. Développement des moisissures sur les matériaux

Les moisissures peuvent se développer sur différents matériaux présents habituellement dans les bâtiments. Les matériaux les plus susceptibles d'être contaminés par les moisissures sont ceux contenant de la cellulose : papier, carton, papier peint, bois, colle cellulosique. Les moisissures sont agressives et dommageables seulement sous leur forme mycélienne⁵, c'est-à-dire lorsqu'elles se développent. Sous la forme de spores⁶, elles peuvent se disperser très largement et contaminer les matériaux, mais elles sont inertes aussi longtemps que l'environnement ne permet pas leur développement. Il y a donc lieu de bien séparer le phénomène de **contamination** par des spores, qui ne cause pas de dégâts immédiats mais constitue un grand danger potentiel, du phénomène de **dégradation**, qui est la phase active due à du mycélium en expansion.

En effet, les moisissures doivent puiser dans le substrat les aliments nécessaires à leur développement. Pour accomplir cette tâche, elles transforment les aliments complexes en éléments plus simples, assimilables et transférables à travers leur paroi. Cette digestion s'effectue par production et émission d'enzymes ou d'acides. Mais ce mécanisme de digestion, bénéfique pour la cellule fongique, est néfaste pour le support. En progressant, le mycélium peut ainsi altérer de grandes quantités de matériaux. Les dégradations qu'il entraîne peuvent aller jusqu'à la destruction de matériaux, comme les revêtements de façades, en provoquant leur décollement. Un tel niveau de dégradation profonde nécessite un long temps de croissance ; le simple développement d'une petite colonie superficielle peut, selon la nature du support, causer une altération.

Le développement des moisissures dans les maisons est souvent lié à des défauts dans la construction, au mode de vie des habitants qui produisent beaucoup d'humidité ou aux accidents tels que ruptures de canalisation. Les habitants des maisons humides se plaignent souvent de nuisances olfactives, d'altérations inesthétiques sur les surfaces humides, d'une dégradation des matériaux, mais le problème le plus important est l'effet néfaste des moisissures sur la santé.

⁵ Mycélium, thalle – appareil végétatif des moisissures constitué d'un réseau de filaments appelés hyphes

⁶ Spores – organe reproducteur des moisissures

3. Effets sur la santé

Certains champignons sont pathogènes pour l'homme. Les sources d'exposition aux moisissures sont multiples car celles-ci peuvent se développer sur de nombreuses sources carbonées : le sol, les végétaux, l'homme, les animaux malades ou porteurs sains, les papiers, le bois, ... Les réserves d'eau des humidificateurs peuvent aussi contenir des spores. Les moisissures peuvent être transmises par contact direct avec la peau ou par inhalation lors d'une mise en suspension de ces moisissures dans l'air. La contamination peut également avoir lieu par voie digestive lors de la consommation des aliments contaminés. Dans différentes études, la présence de moisissures dans des bâtiments a été significativement associée à des troubles respiratoires divers (Brunekreef et al., 1994; Johanning et al., 1996; Klanova, 2000; Koskinen et al., 1997; Norback et al., 2000; Walinder et al., 1998; Wan et al., 1999; Wilson, 1999).

Les problèmes de santé provoqués par les champignons peuvent être classés en quatre catégories : 1) allergies, 2) infections, 3) irritations, 4) effets toxiques. Le lien entre l'exposition aux moisissures et la maladie peut être bien établi dans le cas d'infections fongiques, l'asthme ou l'alvéolite allergique extrinsèque. Par contre, les effets de métabolites secondaires de moisissures restent toujours peu connus.

3.1. Allergies

Les maladies d'hypersensibilité résultent de l'exposition à des antigènes qui stimulent une réponse immunologique spécifique. Le mycélium et les spores de moisissures étant des allergènes, ils peuvent provoquer des allergies chez les personnes sensibles, même s'ils sont présents à des concentrations très faibles. Depuis de nombreuses années, *Alternaria* est considéré comme un allergène fongique dominant (Nolard et Beguin, 1999). En Belgique, l'analyse mycologique de très nombreuses maisons a montré que cette moisissure est présente dans l'air dans plus de 38% des maisons des personnes atopiques (Beguin et Nolard, 1994). Fung et al. (2000) ont trouvé qu'en Californie les moisissures, et *Alternaria* en particulier, sont impliquées dans les réactions allergiques, les rhinites et l'asthme des personnes exposées à ces allergènes dans les environnements intérieurs.

Les champignons peuvent provoquer deux types d'hypersensibilité :

Type 1 : hypersensibilité immédiate qui survient quelques minutes après le contact avec l'antigène. Ce type d'allergie est caractérisé par une forte production d'immunoglobulines E (IgE) dirigées contre des antigènes de l'environnement sans toxicité propre, comme par exemple les pollens, la poussière de maison ou les poils d'animaux. En formant un complexe avec les IgE spécifiques fixées à la membrane des mastocytes ou des basophiles, l'allergène provoque la dégranulation de ces cellules et la libération de médiateurs (histamine, protéases, leucotriènes, prostaglandines...) qui sont responsables des principales manifestations de l'allergie : rhinite, conjonctivite, asthme, urticaire, œdème de Quincke. Le développement d'une allergie dépend de nombreux facteurs (génétiques, environnementaux...), et sa régulation fait intervenir, outre les mécanismes propres au système immunitaire, les systèmes nerveux et endocrinien.

Type 3 : hypersensibilité retardée : alvéolite allergique extrinsèque. Ce type d'allergie est caractérisé par la production élevée d'immunoglobuline G et le dépôt d'anticorps associés à leurs antigènes sur les parois des vaisseaux, où ils créent des lésions.

Le poumon de fermier et la maladie des éleveurs d'oiseaux constituent deux exemples classiques de l'alvéolite allergique extrinsèque. Elles se traduisent par une fièvre, une toux, une dyspnée, des expectorations parfois sanglantes, qui surviennent quelques heures après un contact avec les allergènes (bactéries appartenant au groupe des Actinomycètes et leurs spores, spores de moisissures). La répétition de ces réactions, qui se fait à chaque nouveau contact, entraîne des atteintes chroniques des bronches et la fibrose pulmonaire. La maladie

se développe principalement lors de l'activité professionnelle de l'agriculteur, mais des cas sporadiques d'alvéolites allergiques extrinsèques dues à des moisissures ou à des levures ont été rapportés dans la littérature, dans un contexte d'exposition à l'air intérieur (Solley et al., 1980; Alvarez-Fernandez et al., 1998).

3.2. Infections

Les infections provoquées par les champignons sont appelées mycoses. Il s'agit du développement de ces micro-organismes sur un tissu, qu'ils lèsent par la sécrétion d'enzymes digestives. Les champignons dermatophytes capables d'utiliser de la kératine comme nutriment (par exemple *Trichophyton*, *Microsporum*, *Epidermophyton spp.*) provoquent des infections de la peau. Les champignons qui se développent bien à des températures élevées (champignons thermophiles) peuvent envahir des tissus à l'intérieur du corps humain. Des facteurs liés à la sensibilité de l'hôte (exemple : nouveau-né), à l'existence préalable d'une pathologie (SIDA notamment), à la prise d'un traitement antibactérien ou immunosuppresseur, à un acte chirurgical ou médical favorisent l'apparition de mycoses, dites opportunistes⁷. Le risque de développer une mycose pulmonaire concerne principalement les individus immunodéprimés. *Aspergillus fumigatus* est l'agent le plus souvent impliqué dans l'invasion des poumons, on parle dans ce cas de l'aspergillose broncho-pulmonaire. Certaines études ont prouvé un lien entre la présence des moisissures dans la maison et l'aspergillose.

3.3. Irritations

1,3-beta-glucane est le composant principal des parois de la majorité des moisissures. 1,3-beta-glucane agit comme un agent inflammatoire ; il stimule les macrophages alvéolaires, ce qui rend les poumons hyperactifs au contact avec différentes substances d'autres origines et peut être la cause de problèmes respiratoires chroniques. Il est accusé de provoquer des irritations des muqueuses et de la fatigue excessive en cas d'exposition prolongée (Wan et Li, 1999 ; Rylander, 1999 ; Rylander et Lin, 2000).

Composés organiques volatils. Des études récentes font apparaître que les substances organiques volatiles générées par les moisissures ont des propriétés irritantes reconnues (ACGIH, 1999 ; Walinder et al., 1998 ; Korpi et al., 1999).

Les moisissures produisent un grand nombre de composés qui peuvent ensuite se retrouver dans l'air. Parmi ces composés, on trouve des alcools, des esters, des aldéhydes, des hydrocarbures. Les mélanges de ces substances sont souvent perçus comme des odeurs typiques de moisissures. Ce sont par exemple : 1-octen-3-ol, 2-octen-1-ol, 1,10-diméthyl-9-decalol (géosmin), 3-méthylfurane. L'odeur de moisissures peut gêner ou provoquer des vomissements. Les COV peuvent aussi causer des irritations des muqueuses et peut-être des effets toxiques.

3.4. Effets toxiques

Contrairement au risque de nature allergique ou infectieuse, le risque toxique semble pouvoir concerner toute la population. Les effets toxiques sont provoqués par les toxines produites par certaines espèces de moisissures.

⁷ Opportuniste – se dit d'un germe qui ne manifeste sa virulence que sur un organisme dont les défenses immunitaires sont affaiblies

Mycotoxines. Les mycotoxines sont des métabolites secondaires de moisissures de poids moléculaire plus faible (entre 200 et 10 000 daltons⁸) que les allergènes. Elles appartiennent à différentes groupes chimiques telles que les terpènes, les peptides, les indoles et les polyacétates. Le rôle de mycotoxines n'est pas bien connu, mais il semble qu'elles contribuent à la compétition avec d'autres micro-organismes. La production de mycotoxines dépend de la souche fongique, du substrat et des conditions environnementales.

Les mycotoxines s'accumulent dans les spores, dans le mycélium et dans le support sur lequel les moisissures se développent. L'exposition aux toxines peut avoir lieu par (a) ingestion du substrat (par exemple d'aliments contaminés), (b) contact avec la peau ou (c) inhalation de spores ou de fragments du mycélium qui se trouvent en suspension dans l'air. Les spores sont des agents importants de transport aérien de mycotoxines, et elles peuvent contenir de grandes quantités de toxines.

Il est bien connu que l'ingestion de mycotoxines, par exemple l'aflatoxine, peut entraîner une maladie et la mort chez l'homme et les animaux. Selon des études récentes, des doses identiques de ces mycotoxines peuvent être plus toxiques inhalées que ingérées. Des expérimentations sur les animaux ont démontré que, par exemple, l'inhalation des trichothécènes constitue un risque 20 à 50 fois plus élevé que l'injection intraveineuse de cette toxine.

Les mycotoxines peuvent causer des dérèglements des processus essentiels de la cellule. Les effets dépendent du type de toxine, mais une seule toxine peut provoquer plusieurs symptômes. Les effets les plus pertinents pour les expositions "indoor" sont les suivants :

- *Toxicité pour les macrophages et le système immunitaire.* Plusieurs mycotoxines (p.ex. T-2 toxin, patulin, penicillic acid, aflatoxin, satratoxins) perturbent le fonctionnement des macrophages pulmonaires qui constituent un système important de défense contre des agents étrangers. Gliotoxine, produite par *Aspergillus fumigatus*, provoque la fragmentation de l'ADN, ce qui peut faciliter l'aspergillose broncho-pulmonaire chez les patients immunodéprimés.
- *Inflammation.* Certaines mycotoxines stimulent directement la production des médiateurs d'inflammation.
- *Cancérogenèse.* L'aflatoxine B1 est le plus puissant cancérigène naturel connu. Elle sert de référence pour évaluer la toxicité d'autres substances chimiques. L'aflatoxine B1 est en fait un "pro-cancérigène" qui doit être transformé en forme active dans l'organisme. Cette transformation a lieu généralement dans le foie, et la conséquence est le cancer du foie. L'épithélium des voies respiratoires s'avère aussi efficace dans l'activation de l'aflatoxine B1 et peut déclencher la cancérogenèse lors de l'exposition par inhalation. Un nombre important de mycotoxines ont des propriétés cancérigènes : patuline, stérigmatocystine, ochratoxine A, citrinine, fumonisines. Parmi ces toxines, stérigmatocystine est la plus importante dans les milieux intérieurs. Elle est notamment le précurseur de l'aflatoxine.
- *Effets cardio-vasculaires.* Les effets possibles comprennent la constriction de muscles lisses qui se trouvent dans les vaisseaux sanguins (ergot), tachycardie (T-2 toxine), hypotension (trichothécènes).
- *Effets neurologiques.* Les symptômes sont divers et non spécifiques : céphalées, troubles de la mémoire, convulsions, changement de l'électroencéphalogramme, hallucinations, coma.
- *Endommagement du foie et des reins.* Plusieurs mycotoxines, essentiellement après ingestion, sont toxiques pour le foie et souvent aussi pour les reins (aflatoxine, stérigmatocystine, fumonisines, acide ténuaïque). L'ochratoxine, produite par *Aspergillus ochraceus* et *Penicillium sp.*, est à l'origine de néphropathies qui conduisent à l'insuffisance rénale. Cette toxine est accusée de provoquer la néphropathie des Balkans

⁸ Le dalton est une unité de masse moléculaire correspondant à la masse d'un atome d'hydrogène et préférée au gramme par mole pour exprimer la masse de molécules complexes comme les protéines.

(la néphropathie endémique survenant parmi la population rurale de Croatie, Bosnie, Yougoslavie, Bulgarie et Roumanie) ainsi que les cancers du système urinaire dont la prévalence est plus élevée que dans d'autres régions.

- *Hémorragies pulmonaires.* Récemment, *Stachybotrys chartarum* a été incriminé dans l'endémie d'hémosidérose et l'hémorragie pulmonaire, dans la région de Cleveland aux Etats-Unis, qui a entraîné la mort de 8 enfants. Tous ces enfants étaient âgés d'environ un an et habitaient dans des familles pauvres dont les maisons étaient affectées par des inondations ou des fuites d'eau. Les effets semblent être dus à la toxicose. En fait, les trichothécènes produits par *S. chartarum* freinent la synthèse des protéines, entre autres du collagène qui détermine l'élasticité du tissu pulmonaire. L'insuffisance du collagène chez les petits enfants dont les poumons se développent très rapidement rend les poumons fragiles. Les globules rouges passent la barrière des capillaires pulmonaires assez facilement. Une fois dans les alvéoles, les globules rouges sont captés par les macrophages alvéolaires, et le fer de l'hémoglobine est transformé en fer non hémique (hémosidérine). Une irritation additionnelle, telle que la fumée de tabac, pourrait être nécessaire pour déclencher une hémorragie.
- *Symptômes généraux.* L'exposition aux mycotoxines peut être liée à des divers symptômes tels que céphalées, fatigue chronique, nausées, diarrhées et symptômes rappelant une grippe.

4. Moisissures de l'habitat

Un grand nombre d'espèces de moisissures peuvent être trouvées à l'intérieur des habitations. Parmi environ 100 000 espèces de champignons identifiés, les plus significatives dans les milieux intérieurs appartiennent à la classe des Deuteromycètes (ou Fungi Imperfecti), mais quelques espèces de Basidiomycètes, Ascomycètes et Zygomycètes sont également à mentionner (Maroni et al., 1995). Lors d'une étude concernant 130 habitations, plus de 125 espèces appartenant à 50 genres ont été isolées dans les prélèvements d'air (Beguín et Nolard, 1994). Hoekstra et al. (1994) ont identifié dans les poussières de 60 maisons 108 espèces appartenant à 54 genres.

Cette grande diversité de moisissures impose un choix d'espèces à étudier. Seules les espèces les plus fréquentes dans les habitations seront prises en considération pour l'étude approfondie.

Les études menées dans différents pays (tableau 1) montrent la prépondérance des genres *Cladosporium*, *Penicillium*, *Aspergillus* et *Alternaria* dans les habitations (Abdel-Hafez et al., 1986 ; Andersson et al., 1997 ; Beguín et Nolard, 1994 et 1996 ; Dharmage et al., 1999 ; Flappan, 1999 ; Gravesen et al., 1999 ; Gunesser et al., 1994 ; Khan et al., 1999 ; Kirkland et al., 2000 ; Koch et al., 2000 ; Kozak et al., 1979 ; Lappalainen et al., 2001 ; Reiman et al., 2000 ; Ren et al., 1999 ; Verhoeff et al., 1994 ; Wickman et al., 1992).

Les espèces et les concentrations de spores dépendent de divers facteurs dont les plus importants sont la saison de l'année, l'humidité disponible et le support. Pour ce qui concerne la saison, en été et en automne, les concentrations des spores de moisissures sont généralement plus élevées qu'en hiver. Lors de ces deux saisons, l'air extérieur constitue la source majeure de moisissures dans l'air intérieur. C'est *Cladosporium herbarum* qui est l'espèce prédominante en été (Ren et al., 1999 ; Krawczyk et al., 1999), et sa présence doit toujours faire penser à une origine extérieure. En effet, alors que l'hiver, cette espèce est pratiquement inexistante, la concentration de ses spores est très élevée en été (Beguín, 2001). *C. herbarum* se développe sur des plantes et des débris organiques en décomposition, abondants à l'extérieur lors de périodes chaudes. En été, elle ne peut donc pas témoigner d'une contamination fongique du bâtiment.

Les études menées par l'Institut Scientifique de la Santé Publique Louis Pasteur à Bruxelles constituent un excellent relevé des contaminations des maisons par des moisissures dans les climats tempérés. Ces études serviront de base pour le choix des espèces à étudier.

Concernant le genre *Cladosporium*, *Cladosporium sphaerospermum* a été isolée dans 60% des habitations de personnes atopiques (Beguín et Nolard, 1994). Cette espèce peut être responsable d'importantes contaminations en différents endroits de la maison, principalement dans la salle de bains (Beguín, 2001). *Cladosporium cladosporioides*, qui a été détectée dans 40% des maisons, constitue la troisième espèce de ce genre.

Dans le genre *Penicillium*, détecté essentiellement dans les salons (Beguín, 2001), *P. chrysogenum* (32%), *P. brevicompactum*, *P. aurantiogriseum*, *P. corylophilum* et *P. spinosum* ont été les espèces dominantes.

Aspergillus était le troisième genre prédominant (Beguín, 2001), avec *Aspergillus versicolor* présent dans 76% des habitations étudiées. Une contamination due à l'*Aspergillus glaucus* gr. a été notée dans 32%, et à l'*Aspergillus fumigatus* dans 30% des maisons. *Aspergillus niger* a été présent dans 14% des habitations.

Parmi les autres espèces isolées dans l'air de plus de 30% des habitations, on trouve : *Alternaria alternata*, *Aureobasidium pullulans* et *Botrytis cinerea*.

Etude \ Genre	Cladosporium	Penicillium	Aspergillus	Alternaria	Epicoecum	Aureobasidium	Drechslera	Chaetomium	Ulocladium	Stachybotrys	Bipolaris	Wallenia	Mucor	Paecilomyces	Fusarium	Trichoderma	Phoma	Scopulariopsis	Eurotium	Acremonium
Abdel-Hafez et al. 1986	x	x	x	x											x	x				
Andersson et al. 1997	x	x	x					x		x			x	x						
Beguín et Nolard 1994 et 1996	x	x	x																	
Dharmage et al. 1999	x	x																		
Flappan 1999		x	x																	
Gravesen et al. 1999	x	x	x					x	x	x										
Guneser et al. 1994		x	x	x									x							
Hoekstra et al. 1994	x	x	x	x	x				x				x		x		x	x		
Hunter et Lea 1994	x	x																		
Khan et al. 1999		x	x	x							x									
Kirkland et al. 2000	x	x	x							x										
Koch et al. 2000	x	x	x	x																
Lappalainen et al. 2001	x	x	x	x		x				x						x		x		x
Pasanen et al. 1994	x	x	x							x						x				
Pasanen et al. 1997	x	x	x																	
Ren et al. 1999	x	x	x	x								x	x							
Takatori et al. 1994	x	x	x	x								x							x	
Webb et al. 2000	x		x	x		x								x						
Wickman et al. 1992	x	x		x																

Tableau 1 : Principaux genres de moisissures rencontrés dans les milieux intérieurs.

Les résultats des études citées ci-dessus sont comparables à ceux obtenus dans d'autres pays.

Vingt-trois bâtiments au Danemark examinés par Gravesen et al. (1999) ont été contaminés principalement par *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus versicolor* et *Stachybotrys chartarum*. Cette dernière espèce semble être plus fréquente qu'on ne le pensait dans les maisons (Andersson et al., 1997 ; Kirkland et al., 2000). Sa présence doit toujours éveiller l'attention à cause de sa toxicité. Il n'est détecté que rarement dans l'air, parce que ses spores, produites en masses mucilagineuses, sont difficilement dispersées. Lappalainen et al. (2001) ont trouvé *S. chartarum* dans 29% de matériaux humides dans les maisons en Finlande, mais cette espèce n'a pas été retrouvée dans l'air des mêmes bâtiments. Le mode de production des spores semble donc être l'un des facteurs déterminant la détection de moisissures dans l'air.

La poussière, étant généralement peu humide, contient surtout les espèces xérophiles (les espèces qui se développent bien sur les supports relativement secs), telles que : *Aspergillus versicolor*, *Penicillium chrysogenum*, *Alternaria alternata*, *Cladosporium cladosporioides* (Verhoeff et al., 1994 ; Abdel-Hafez et al., 1986). Beguin et Nolard (1996) ont analysé la poussière de tapis dans les maisons belges, où ils ont détecté le plus souvent *Eurotium repens*, *Penicillium spp.* (essentiellement *P. chrysogenum*), *Alternaria alternata*, *Aureobasidium pullulans*, *Mucor spp.*, *Phoma spp.* et *Aspergillus niger*. *Alternaria alternata*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium brevicompactum* et *Scopulariopsis brevicaulis* ont été les espèces les plus fréquentes dans l'étude de Verhoeff et al. (1994). Les analyses des poussières de vingt maisons en Egypte ont démontré la prévalence des espèces suivantes : *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium funiculosum*, *Alternaria alternata*, *Cladosporium herbarum*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizopus stolonifer* et *Trichoderma viride* (Abdel-Hafez et al., 1986).

En synthèse, plusieurs études ont donc évalué la distribution des espèces fongiques dans les maisons présentant des problèmes d'humidité. Un grand nombre d'espèces ont été identifiées, mais quelques-unes ont été détectées plus fréquemment que les autres. Ces espèces et les études correspondantes sont présentées dans le tableau 2 .

Espèce Etude	Cladosporium herbarum	Cladosporium sphaerospermum	Cladosporium cladosporioides	Penicillium chrysogenum	Penicillium brevicompactum	Penicillium aurantiogriseum	Penicillium funiculosum	Aspergillus versicolor	Aspergillus fumigatus	Aspergillus niger	Aspergillus flavus	Aspergillus ochraceus	Aspergillus terreus	Alternaria alternata	Stachybotrys chartarum
Abdel-Hafez et al. 1986	x			x			x	x		x	x	x	x	x	
Andersson et al. 1997	x	x				x		x							x
Beguín et Nolard, 1994	x	x	x	x	x	x		x	x	x				x	x
Beguín et Nolard, 1996				x						x				x	
Flappan et al. 1999															x
Gravesen et al.				x				x							x
Guneser et al. 1994									x	x				x	
Hoekstra et al. 1994	x		x	x	x			x						x	
Khan et al. 1999									x		x			x	
Lappalainen et al. 2001								x							x
Verhoeff et al. 1994			x		x									x	

Tableau 2 : Espèces de *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria* et *Stachybotrys* fréquemment rencontrées dans les bâtiments

Choix d'espèces de moisissures

Il ressort de cette analyse bibliographique que *Cladosporium*, *Penicillium*, *Aspergillus* et *Alternaria* sont les genres prépondérants dans les habitations. Onze espèces appartenant à ces 4 genres peuvent être considérées comme les plus significatives en ce qui concerne leur fréquence d'apparition dans les maisons et leurs effets sur la santé. Il s'agit de : *Cladosporium herbarum*, *C. sphaerospermum*, *C. cladosporioides*, *Penicillium chrysogenum*, *P. brevicompactum*, *P. aurantiogriseum*, *Aspergillus versicolor*, *A. fumigatus*, *A. niger*, *Alternaria alternata* et *Stachybotrys chartarum*.

Trois espèces de moisissures ont été supprimées de la liste initiale:

- *Cladosporium herbarum*. Cette espèce se développe sur les plantes et sur les débris organiques, abondants à l'extérieur. Ses spores sont ainsi abondantes à l'extérieur et entrent facilement à l'intérieur par des ouvertures et orifices dans les parois du bâtiment. La présence de spores de *C. herbarum* dans l'air intérieur ne peut donc pas témoigner d'une contamination fongique du bâtiment. Ce fait est d'ailleurs confirmé en pratique par Madame Karla Dinne du CSTC, qui n'a jamais trouvé *C. herbarum* se développant sur les matériaux dans les maisons (communication personnelle).

- *Aspergillus fumigatus* et *Stachybotrys chartarum*. Selon la nouvelle législation, ces espèces sont classées dans le groupe de risque 2. Le travail avec les micro-organismes pathogènes du groupe 2 ou supérieur nécessite un laboratoire confiné et des procédures d'autorisation plus lourdes par rapport aux pathogènes du groupe 1. *A. fumigatus* et *S. chartarum* sont importants essentiellement au point de vue de leur influence sur la santé. Il serait donc intéressant de les inclure dans l'étude. Le temps et les moyens disponibles pour la recherche n'ont cependant pas laissé beaucoup d'espoir pour l'obtention du permis d'utiliser ces espèces.

En définitive, huit espèces de cette liste ont été retenues pour l'étude :

<i>Cladosporium</i>	<i>sphaerospermum</i> , <i>cladosporioides</i> ,
<i>Penicillium</i>	<i>chrysogenum</i> , <i>brevicompactum</i> , <i>aurantiigriseum</i> ,
<i>Aspergillus</i>	<i>versicolor</i> , <i>niger</i> ,
<i>Alternaria</i>	<i>alternata</i>

5. Composés organiques volatils produits par les moisissures

Tous les êtres vivants, les plantes et les champignons en particulier, ont un métabolisme primaire qui fournit les molécules de base, essentielles à la croissance et au fonctionnement de l'organisme, ce sont les acides nucléiques (ARN, ADN), les lipides, les protéines, les acides aminés, ...

Il existe également chez les végétaux un métabolisme secondaire qui résulte en la production d'autres molécules. Ces substances ne paraissent pas essentielles à la vie de la plante, c'est pourquoi on les appelle les métabolites secondaires. En effet, contrairement aux animaux qui sont mobiles pour rechercher leur nourriture, pour échapper aux prédateurs ou pour se reproduire, les végétaux, immobiles, ont dû développer un très grand nombre de composés servant à leur protection (comme des odeurs qui repoussent les herbivores), à leur reproduction (odeurs qui attirent les insectes pollinisateurs) ou encore à la compétition avec d'autres plantes (substances inhibant la croissance des espèces en compétition).

Les moisissures, elles aussi, possèdent un métabolisme secondaire. Elles produisent un grand nombre de composés organiques volatils appartenant à différents groupes chimiques dont les dominants sont : alcools, alcanes, cétones, terpènes, esters et composés soufrés (Fischer et al., 2000 ; Kiviranta et al., 1998 ; Sunesson et al., 1996). Le seuil de détection olfactive très faible de ces composés permet souvent de déceler les odeurs de "mois" bien avant l'apparition de signes visibles du développement mycélien sur les matériaux de construction. La production des composés varie selon le genre et l'espèce de moisissure qui les produit. Les odeurs caractéristiques de ces mélanges de composés organiques volatils ont traditionnellement été utilisées pour décrire des champignons tels que *Pénicillium* (Frisvad et al., 1998).

Ces dernières années, plusieurs auteurs ont suggéré l'utilisation des composés organiques volatils dans la taxonomie des champignons. Ils ont également montré la possibilité de classification des moisissures sur base de leurs métabolites secondaires. Schnurer et al. (1999) ont proposé d'utiliser les sesquiterpènes volatils pour classer et identifier les moisissures, ainsi que pour identifier les espèces de genres *Fusarium* et *Aspergillus spp.* produisant des mycotoxines. Dans l'étude de Jelen et al. (1995), les souches non toxiques de *Fusarium sambucinum* produisaient moins de sesquiterpènes que les souches qui synthétisent les toxines trichothécènes. La production de terpènes semble être liée à la production de trichothécènes par *Fusarium sporotrichoides*, tandis que les souches de *Pénicillium verrucosum* capables de synthétiser ochratoxine se caractérisent par une production accélérée de cétones en comparaison avec les souches non toxiques (Pasanen et al., 1996).

La production de composés organiques volatils est un processus complexe et dépend de plusieurs facteurs. L'influence des conditions environnementales et du support sur lequel les moisissures se développent a été rapportée dans plusieurs études (Björman et al., 1992 ; Borjesson et al., 1990 ; Fiedler et al., 2001 ; Kiviranta et al., 1998 ; Rose et al., 2000 ; Sunesson et al., 1996 ; Gao et al., 1999 ; Horner et al. 1999). Certains de ces composés sont produits par une seule espèce, et parfois uniquement sur un seul support (Sunesson et al., 1995). Fiedler et al. (2001) ont détecté plus de 150 composés volatils provenant de cultures de 12 espèces fongiques. Chaque espèce présentait un profil caractéristique, et le changement du support entraînait une modification du nombre et des concentrations des composés produits. Borjesson et al. (1990) ont montré que la production d'alcools par *Pénicillium aurantiogriseum* est plus élevée lors du développement sur les céréales (l'avoine), tandis que la production de terpènes est plus importante sur un milieu de culture à base de l'agar. Cette observation est concordante avec l'étude de Rose et al. (2000) qui ont analysé les composés volatils produits par *Pénicillium viridicatum* et *Mycobacterium mesophilicum* cultivés sur milieux de culture et sur les matériaux d'isolation. Peu de composés ont été détectés sur les matériaux d'isolation par rapport aux milieux de culture. Sur le milieu de culture, *P. viridicatum* produisait essentiellement des terpènes et des alcools, tandis que sur

les matériaux d'isolation, ce sont surtout des alcools et des esters odorants tels que 2-méthyl-1-propanol et 3-penten-2-ol qui étaient présents.

En général, les conditions qui favorisent le développement de moisissures favorisent également la production de leurs métabolites secondaires (Frisvad et al., 1998), mais les facteurs qui favorisent la production d'un composé peuvent être défavorables pour la production d'un autre (Korpi, 2001). La plus grande production de métabolites secondaires, particulièrement terpènes et sesquiterpènes, semble avoir lieu avant et pendant la sporulation et la production de toxines (Zeringue, 1993 dans ACGIH, 1999).

Divers composés organiques volatils sont produits par les moisissures, mais il n'existe aucune seule substance qui pourrait indiquer spécifiquement la présence de champignons dans le bâtiment (Korpi et al. 1998). Cependant, certains composés sont trouvés plus fréquemment que d'autres, et ces composés pourraient servir d'indicateurs de contamination fongique. En fait, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse des composés organiques volatils présents dans un bâtiment contaminé par des moisissures a révélé des concentrations très élevées de quelques composés, tels que 2-méthyl-1-propanol, diméthyl disulfide, diméthyl trisulfide, diméthyl tetrasulfide et 2-éthylhexanol (Wilkins et al., 1997). Les auteurs trouvent que l'utilisation des composés volatils comme indicateurs du développement fongique nécessite la connaissance du "taux normal" de ces substances. Cela peut poser des problèmes parce que peu de composés sont produit uniquement par les moisissures, et certains d'entre eux (par exemple : géosmin et 2-méthylisoborneol) ne sont détectés que rarement.

Parmi les composés volatils détectés dans des maisons humides ou "moisies", Elke et al. (1999) ont trouvé que 3-méthylbutan-1-ol, hexan-2-one, heptan-2-one et octan-3-ol sont les indicateurs les plus fiables des moisissures. Une corrélation a été trouvée entre *Aspergillus spp.* et heptan-2-one, hexan-2-one, octan-3-ol, octan-3-one et alpha-terpineol, tandis que la présence d'*Eurotium sp.* a été corrélée avec des concentrations élevées de 3-méthylbutan-1-ol, 3-méthylbutan-2-ol, heptan-2-one, hexan-2-one, octan-3-ol et thuyopsène.

Strom et al. (1994) ont examiné les composés organiques volatils présents dans les maisons humides, dans des maisons de référence et à l'extérieur. Quinze composés considérés comme étant sélectivement produits par les moisissures ont été analysés : 3-méthylfuran, 2-méthyl-1-propanol, 1-butanol, 3-méthyl-1-butanol, 3-méthyl-2-butanol, 2-pentanol, 2-hexanone, 2-heptanone, 3-octanone, 3-octanol, 1-octen-3-ol, 2-octen-1-ol, géosmin, 2-méthylisoborneol, et 2-isopropyl-3-méthoxy-pyrazine. Les concentrations de ces composés étaient significativement plus élevées dans les maisons présentant des problèmes fongiques par rapport aux maisons sans problèmes et à l'air extérieur.

Sunesson et al. (1995) ont étudié cinq espèces de moisissures : *Aspergillus versicolor*, *Penicillium commune*, *Cladosporium cladosporioides*, *Paecilomyces variotii* et *Phialophora fastigiata* cultivées sur deux milieux de culture (malt extract agar et dichloran glycérol agar). Un grand nombre de métabolites volatils a été identifié par chromatographie en phase gazeuse. Beaucoup de ces métabolites ont été produits par une seule espèce ou sur un seul milieu de culture. Néanmoins, quelques-uns peuvent être considérés comme communs pour ces moisissures : 2-méthyl-1-propanol, 2-méthyl-1-butanol, 3-méthyl-1-butanol, 3-méthylfuran et diméthyl disulfide. Sunesson et al. ont suggéré que 1-octen-3-ol, 3-octanol, 3-octanone et géosmin devraient être également intéressants comme indicateurs de moisissures dans les bâtiments. Les mêmes chercheurs (Sunesson et al., 1996) ont identifié quelques substances communes : 2-méthyl-1-propanol, 3-méthyl-1-butanol, 1-hexanol, 2-heptanone, 2-pentanone et 2,5-diméthylfuran produites par deux espèces fongiques, *Penicillium commune* et *Paecilomyces variotii*.

Fischer et al. (2000), en étudiant l'exposition de travailleurs de centres de compostage aux composés organiques volatils et aux toxines produites par les moisissures, ont trouvé que pratiquement toutes les espèces produisaient 2-méthyl-1-propanol, 2-méthyl-1-butanol, 3-méthyl-1-butanol et limonène. Quatre des espèces étudiées produisaient également 1-octen-3-ol.

L'acide acétique, 2-méthyl-1-propanol, 3-méthyl-1-butanol, 2-pentanone et 2-heptanone sont des composés produits par les trois espèces de moisissures (*Aspergillus versicolor*, *Penicillium chrysogenum* et *Penicillium commune*) étudiées par Wilkins et Larsen (1995).

Quelques études récentes ont montré que les substances considérées comme produites par les moisissures indiquent plutôt l'humidité excessive que le développement fongique (Korpi et al., 1998). Etant donné que les matériaux humides deviennent facilement colonisés par les micro-organismes, ces substances peuvent être utilisées pour la détection aussi bien de contamination fongique que d'humidité qui constitue souvent point de départ de développement fongique. Keller et al. (1999), par exemple, ont trouvé que 1-octen-3-ol, 2-méthyl-1-propanol, diméthyl sulphide, diméthyl disulphide, diméthyl sulphoxide, 2-heptanone et géosmin sont responsables de l'odeur spécifique des moisissures et que cette odeur peut être détectée avant que les champignons ne deviennent visibles.

Les résultats des études citées ci-dessus révèlent que les moisissures produisent un grand nombre de substances différentes, mais que certaines d'entre elles apparaissent plus fréquemment que d'autres. La présence de moisissures est souvent associée à des alcools, esters, cétones et terpènes. Parmi ces substances, sont trouvés essentiellement : 2-méthyl-1-propanol, 3-méthyl-1-butanol, 2-méthyl-1-butanol, 3-octanol, 1-octen-3-ol, 3-octanone, 2-heptanone, géosmin, pinène, limonène, 3-méthylfuran 1-hexanol, 1-pentanol, 2-méthyl-isoborneol, 2-pentanone et diméthyl disulfide (tableau 3).

Groupe chimique	Composé	Référence
alcools	2-méthyl-1-propanol	1, 2, 3, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 16
	3-méthyl-1-butanol	1, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16
	2-méthyl-1-butanol	1, 3, 12
	3-octanol	3, 7, 11, 12
	1-octen-3-ol	1, 2, 3, 4, 6, 9, 10, 11, 12, 14, 15
	1-hexanol	4, 5, 13
	1-pentanol	4, 6
	2-méthyl-isoborneol	9, 11
	géosmin	2, 5, 10, 11, 12
terpènes et sesquiterpènes	limonène	1, 4, 9
	pinène	1, 5, 9
		12, 16
cétones	3-octanone	4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 14
	2-heptanone	2, 5, 11, 13, 16
	2-pentanone	5, 13, 16
furanes	3-méthylfuran	9, 11, 12
composés soufrés	diméthyl disulfide	2, 12

Tableau 3 : Composés organiques volatils produits par les moisissures.

Références : [1]Fischer et al. 2000 ; [2]Keller et al. 1999 ; [3]Kiviranta et al. 1998 ; [4]Korpi et al. 1998 ; [5]Korpi et al. 1999 ; [6]Larsen et al. 1994 ; [7]Martin et al. 2000 ; [8]Olsson et al. 2000 ; [9]Pasanen et al. 1996 ; [10]Schnurer et al. 1999 ; [11]Strom et al. 1994 ; [12]Sunesson et al. 1995 ; [13]Sunesson et al. 1996 ; [14]Tuma et al. 1989 ; [15]Wilkins et al. 1989 ; [16]Wilkins et al. 1995

5.1. Composés organiques volatils émis par les matériaux

L'air dans les maisons contient habituellement un très grand nombre de composés volatils différents. Ces composés proviennent de nombreuses sources se trouvant à l'intérieur des maisons, tels que les matériaux de construction (béton, plâtre, panneaux OSB), les revêtements des murs et du sol (peintures, vernis, papier peint), le mobilier, les objets de décoration, l'équipement divers, etc.

Les émissions de matériaux de construction ont plusieurs caractéristiques similaires, mais certains matériaux présentent des émissions très spécifiques. En général, chaque type de

matériau peut être caractérisé par l'émission de composés volatils appartenant à des groupes chimiques particuliers. Le bois, par exemple, émet des quantités considérables de terpènes, essentiellement des pinènes et du carène (Saarela et al., 2000). Les matériaux à base de bois, tels que les panneaux agglomérés et l'OSB, émettent également des terpènes, mais aussi des substances utilisées pour coller ensemble les particules de bois (essentiellement le formaldéhyde et d'autres aldéhydes), des hydrocarbures et des alcools (Wiglusz et al., 2002). Le béton se caractérise par l'émission d'hydrocarbures aromatiques, aldéhydes et alcools et l'émission de quantités beaucoup moins élevées d'autres composés (Saarela et al., 2000). Les émissions caractéristiques pour quelques matériaux de construction sont présentées dans la figure 1.

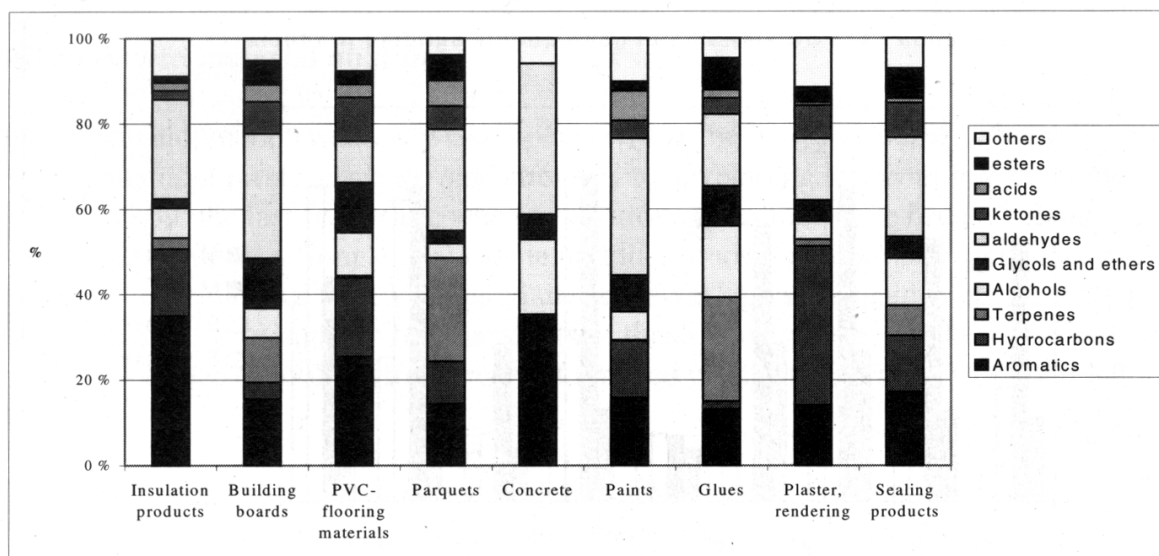


Figure 1 : Emissions de composés organiques volatils, groupés en familles chimiques, de quelques matériaux de construction (Saarela et al, 2000)

Outre les différences entre les types de matériaux, il existe également des différences entre les mêmes types de matériaux produits par différents fabricants. Ces dernières différences semblent être plutôt de l'ordre quantitatif que qualitatif. La figure 2 présente une comparaison des COV émis par des matériaux de bonne qualité (M1-class materials) et des matériaux non qualifiés (non classifying PCV, paints).

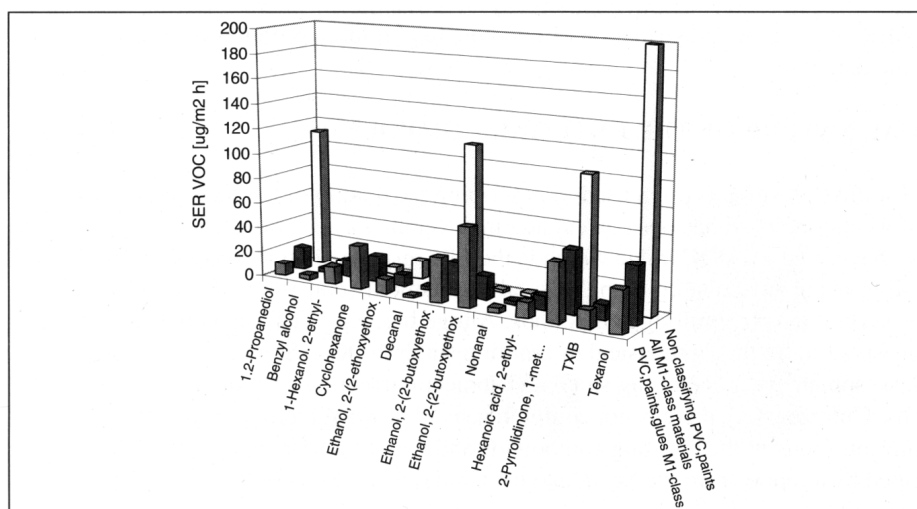


Figure 2 : Comparaison des COV émis par matériaux du même type mais de qualité différente (Saarela et al, 2000)

Un grand nombre et une large diversité de composés organiques volatils qu'on trouve à l'intérieur des maisons rendent très difficile l'identification des sources par une analyse chromatographique. Il serait fastidieux de comparer la présence et la concentration de chaque substance détectée. Cette tâche serait même impossible en cas de présence de moisissures car la production des COV par ces micro-organismes est très instable et dépend de plusieurs facteurs. Pour cette raison, nous avons décidé de prendre en considération plutôt les groupes chimiques de composés que les composés séparément. Les abondances relatives de chaque groupe chimique de composés peuvent constituer des "pattern" identifiant les émissions soit de matériaux, soit des matériaux contaminés par les moisissures.

6. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie est une technique analytique qui permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse. Le principe repose sur l'équilibre des concentrations des composés présents entre deux phases en contact : la phase stationnaire (emprisonnée dans une colonne) et la phase mobile qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne.

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

En maintenant une température minimale convenable, tous les constituants du mélange peuvent être volatilisés. Ils sont ensuite obligés de parcourir la colonne par la poussée d'un gaz inerte, appelé gaz vecteur, mais ils sont retenus par le matériau contenu dans la colonne. Ils traverseront donc celle-ci en un temps plus ou moins long, selon leurs interactions propres avec le substrat : c'est l'élution des composés.

A la sortie de la colonne, les composés présents dans le mélange initial sont donc séparés : chacun d'entre eux ayant parcouru la colonne avec un "temps de rétention" qui lui est propre, et qui peut donc servir à l'identifier. Les effluents sortant à tour de rôle de la colonne doivent être repérés ; ce repère est transformé en signal électrique qui constitue le chromatogramme. Grâce au passage préalable de standards de composition et de concentration connues, le temps de rétention du constituant permet son identification qualitative, tandis que la surface du pic chromatographique informe sur la concentration de ce constituant. L'identification et la quantification de chaque composé sont faites par un détecteur.

Dans le cas de mélange gazeux complexes constitués de centaines de composés différents, il serait fastidieux voire impossible d'identifier tous les composés sur base des temps de rétention. C'est pourquoi on fait appel à une technique d'identification puissante des composés : la spectrométrie de masse. La combinaison d'une technique de séparation, la chromatographie, à une technique d'identification, la spectrométrie, offre de nombreuses possibilités analytiques. On parle de couplage GC/MS. Dans ce cas, plutôt que d'utiliser un détecteur classique (à ionisation de flamme ou autre), on associe le chromatographe à un spectromètre de masse (MS) qui a la fonction de détecteur.

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

Le spectre de masse du composé est un graphe avec l'unité de masse (m/z) sur l'axe x et l'intensité (nombre d'ions de m/z donné) sur l'axe y. Chaque composé génère un spectre qui lui est propre et qui est fonction de sa structure moléculaire ainsi que de sa masse. C'est la carte d'identité de la molécule ! Le couplage GC-MS est donc l'un des systèmes les plus adaptés à la séparation et l'identification exhaustive de substances organiques dans des mélanges complexes tels que la composition de l'air dans les habitations. En outre, sa sensibilité (ng/m^3) permet la détection de concentrations très faibles des composés.

Ces qualités et cette puissance d'analyse ont rendu cet instrument incontournable pour l'évaluation qualitative et quantitative de l'air à l'intérieur des maisons et pour étudier les composés produits par les champignons dans des conditions expérimentales.

7. Le principe du nez électronique

7.1. Originalité et limites

La détection et la reconnaissance d'une ambiance gazeuse par un nez électronique sont basées sur un apprentissage préalable d'une signature caractéristique de cette ambiance. Le nez électronique se distingue de la plupart des autres appareils de mesure en ce sens qu'il ne pourra jamais identifier, et éventuellement suivre en continu, que les mélanges gazeux qu'il connaît. La reconnaissance, et éventuellement le monitoring, sont propres non seulement aux capteurs mis en jeu (type, mise en œuvre, alimentation électrique, âge, état, ...), mais également au système aéraulique d'entrée du gaz, aux conditions opératoires employées et aux méthodes mathématiques utilisées.

Un utilisateur non averti du nez électronique doit être mis en garde : il ne s'agit pas de placer l'appareil devant une ambiance gazeuse quelconque et de tenter de la reconnaître sans un apprentissage préalable. En outre, la moindre modification au système entraîne la nécessité de recommencer l'apprentissage pratiquement à zéro. Hormis ces limites, le principe du nez électronique est très séduisant et s'applique parfaitement à la détection des COV émis par les moisissures.

7.2. Principe

L'objectif du nez électronique n'est pas de réaliser une analyse du mélange gazeux. Il ne serait alors qu'une pâle imitation des appareils disponibles dans les laboratoires, comme le chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS).

Contrairement à ce type d'appareil analytique, le nez électronique n'est pas basé sur l'analyse d'un spectre, mais bien sur les signaux de capteurs sensibles à certains composés gazeux.

Néanmoins, contrairement aux détecteurs spécifiques, comme un instrument qui mesure la concentration en formaldéhyde dans l'atmosphère grâce à un capteur gaz de type électrochimique, le nez électronique ne vise pas la spécificité de la détection, ni la détermination de la composition gazeuse du mélange et encore moins l'évaluation quantitative des concentrations.

La base de l'instrument est un réseau constitué d'un nombre limité (4...6...12) de capteurs gaz non-spécifiques. Le terme "non-spécifique" est essentiel : si le réseau était composé de 4 capteurs très spécifiques à 4 composés gazeux bien précis, aucun signal ne serait généré si ces 4 composés étaient absents de l'ambiance gazeuse étudiée. Afin de pouvoir élargir l'éventail des mélanges gazeux détectables, il faut donc également étendre la panoplie des composés gazeux identifiables par les capteurs. Une première solution serait de choisir un plus grand nombre de capteurs, chacun étant spécifique à un composé gazeux différent. Cette solution non seulement est impossible car de tels capteurs spécifiques n'existent sur le marché que pour un nombre très limité de composés, mais elle ne conduirait en outre qu'à une imitation imparfaite d'un instrument analytique, ce qui n'est pas l'objectif.

La seconde solution, qui est mise en pratique dans les nez électroniques, est de conserver un petit nombre de capteurs, mais chacun d'eux étant capable de réagir à plusieurs composés gazeux : ce sont des capteurs "non-spécifiques".

Cette seconde solution conduirait évidemment à une impasse également si tous les capteurs du réseau étaient identiques et qu'il répondaient tous de la même façon à tous les composés. Dans un nez électronique, l'originalité réside précisément dans le compromis entre la non-spécificité à un composé en particulier et une certaine sélectivité à certaines grandes familles gazeuses.

Un nez électronique typique pourrait par exemple être constitué de 6 capteurs gaz (voir figure 3) : le premier (C1) réagit à tous les composés, mais sa réponse est plus importante pour les composés soufrés en général et pour l'H₂S en particulier, le deuxième (C2) réagit davantage aux solvants organiques, aux alcools, le troisième (C3) aux contaminants de l'air, comme le

CO, à l'hydrogène et aux composés généralement présents dans la fumée de cigarette, le quatrième (C4) est plus sensible à la vapeur d'eau, le cinquième (C5) réagit surtout aux gaz combustibles, comme le propane, le butane, ... et le sixième (C6) réagit davantage aux composés aminés et particulièrement à l'ammoniac.

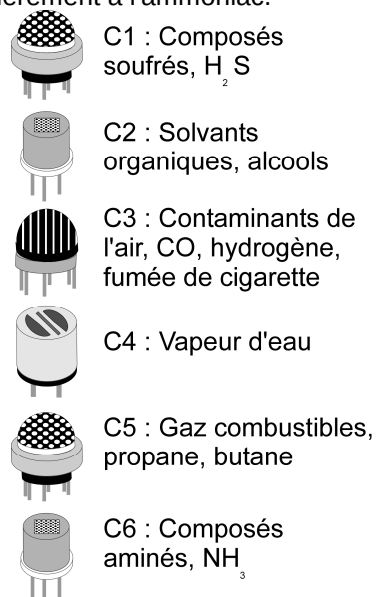


Figure 3 : Réseau de 6 capteurs non spécifiques

Mettons d'abord le réseau en présence d'un matériau brut, comme un échantillon de bois aggloméré (figure 4).

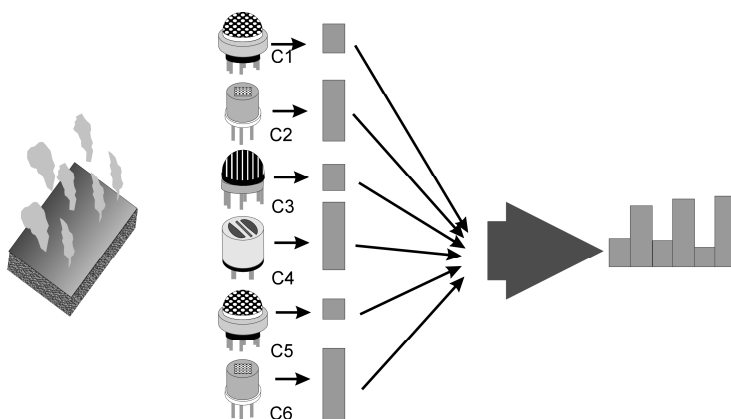


Figure 4 : Réponse des 6 capteurs aux émissions d'un matériau

Chacun des 6 capteurs va réagir, mais certains, comme C2, C4 ou C6 vont présenter une réponse plus importante que les autres. En plaçant côte à côte les 6 signaux des capteurs, nous obtenons un motif ("*pattern*") caractéristique. Chaque fois que nous présenterons un morceau de bios aggloméré au réseau des 6 capteurs, le motif sera à peu près similaire et constituera donc une signature caractéristique des émissions de ce matériau.

Présentons maintenant au même réseau de capteurs les COV émis par des moisissures "*Aspergillus Versicolor*" cultivées en boîte de Petri (figure 5).

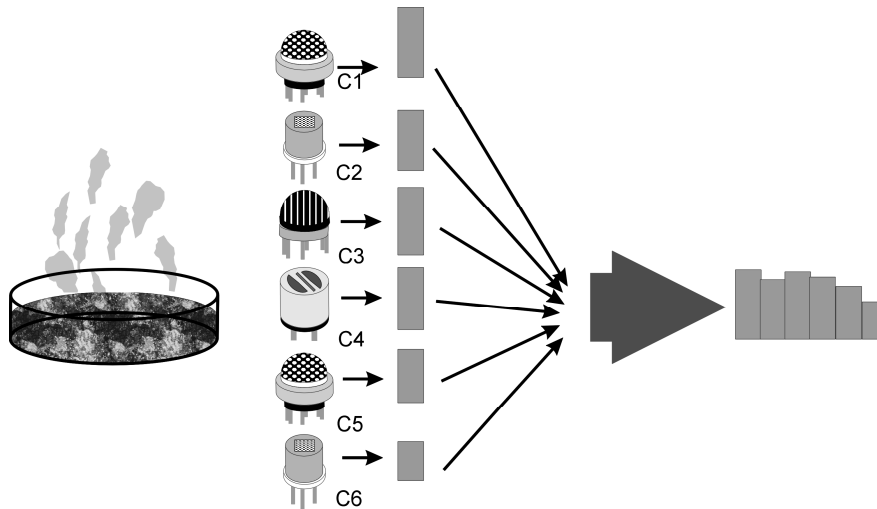


Figure 5 : Réponse des 6 capteurs aux émission de moisissures

A présent, ce sont d'autres capteurs qui vont manifester une réponse plus importante (C1, C3, C4 dans l'exemple de la figure) et l'ensemble des 6 signaux présentera un autre "pattern", qui sera cette fois la signature caractéristique de ce type de moisissure.

Néanmoins ce pattern n'est pas vraiment unique pour ce type de moisissure, il dépendra lui-même de plusieurs facteurs liés à la source, à l'environnement ou aux conditions opératoires : évolution de la moisissure au cours du temps, température, humidité, vieillissement des capteurs, ... Chaque fois que ce type de moisissure sera présenté au réseau, le pattern obtenu "ressemblera" au premier, sans être rigoureusement le même.

Pour généraliser au delà d'une seule observation, il faudra donc multiplier le nombre de présentations du même type de source.

En présentant au nez électronique un grand nombre de fois les mêmes types d'émissions, l'instrument va apprendre à mettre un "pattern" caractéristique en relation avec un type particulier d'émission (figure 6).

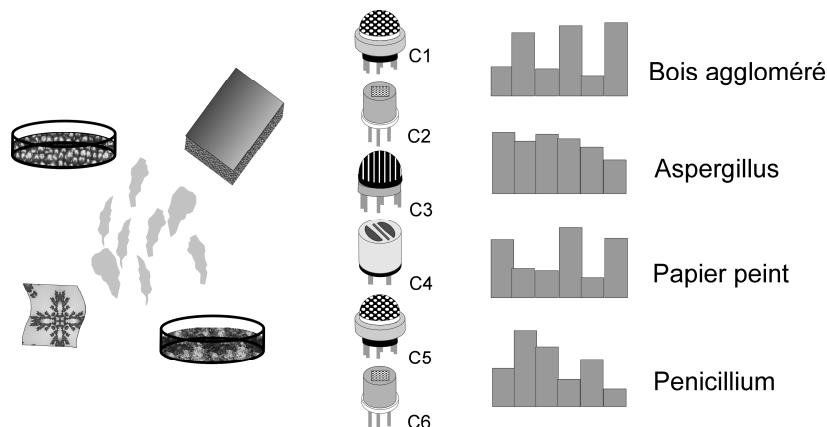


Figure 6 : Apprentissage de 4 types différents d'émissions

Cette relation prend la forme d'un modèle dont la configuration la plus usuelle est un ensemble de combinaisons (souvent linéaires) des 6 signaux des capteurs. Il est aisé de comprendre que la combinaison qui donne davantage de poids aux signaux des capteurs C2, C4 et C6 au détriment des 3 autres prendra une valeur maximum en présence du bois aggloméré. Grâce à la phase d'apprentissage, les coefficients de pondération seront donc calibrés de manière à générer un modèle de reconnaissance des sources d'émission.

Les procédures mathématiques et statistiques qui permettent la calibration d'un tel modèle sont de deux types.

Une première approche est **non-supervisée**.

Sans révéler à la procédure de calibration le nom de la source qui a généré l'ensemble des 6 signaux pour chaque observation, on la laisse regrouper librement les observations qui présentent des patterns similaires. Un tel type de procédure vise donc au regroupement ("*clustering*") d'observations similaires, la variabilité pouvant être attribuée à d'autres causes que le type d'émission, comme l'époque de l'analyse ou la température du laboratoire.

Les procédures non-supervisées sont plus souvent utilisées durant la phase de développement de l'instrument, afin d'évaluer ses performances et la pertinence des choix effectués. En effet, si une telle procédure regroupe précisément les observations selon les sources, alors qu'elle ne possédait aucune information sur celles-ci, c'est que la variabilité des différents signaux est principalement due aux différences entre sources et donc, que le système développé répond bien aux attentes de l'utilisateur.

Une seconde approche est **supervisée**.

A présent, on indique à la procédure le nom de la source correspondant à chaque observation. Elle va alors ajuster les paramètres d'un certain type de modèle prédéfini, afin de mettre le mieux possible en relation une source donnée avec le pattern de signaux correspondant. L'objectif est maintenant la classification des observations. A l'issue de la phase de calibration du modèle, celui-ci sera capable de considérer un groupe inconnu de 6 signaux et de prédire la source qui l'a généré, sans que l'utilisateur lui précise. Bien entendu, cette prédiction ne pourra porter que sur l'une des sources apprises durant la phase de calibration. Si donc les 6 signaux proposés sont générés par une source tout à fait différente, la procédure va quand même suggérer une des sources apprises, en considérant celle dont le type de pattern est le plus proche de celui qui lui est proposé. Les procédures supervisées sont préférées en phase finale d'utilisation de l'instrument, lorsque le développement du système est terminé et qu'il s'agit de définir un modèle de reconnaissance qui sera implémenté dans l'appareil pour fonctionner en temps réel.

7.3. Options privilégiées dans le projet

Les nez électroniques existent depuis une douzaine d'années et on trouve actuellement sur le marché un assez grand nombre d'appareils divers, dont un certain nombre d'instruments portables.

Néanmoins, l'usage de ces appareils commerciaux est loin d'être universel. Notre expérience en la matière montre qu'un nez électronique, dès sa conception, doit être adapté à l'application particulière envisagée. En d'autres termes, il est illusoire d'espérer faire calibrer un modèle de reconnaissance universel, qui pourrait sélectionner une émission particulière parmi plusieurs centaines par exemple. En outre, le type d'application conditionne le choix judicieux des capteurs, des débits d'air, des matériaux employés et, en bref, de toutes les conditions opératoires du nez électronique.

Pour toutes ces raisons, nous avons préféré développer nous mêmes nos propres instruments, en sélectionnant des capteurs pertinents et un système d'introduction des gaz tout à fait spécifique pour l'application "moisissures".

Le développement prévu sera réalisé en deux temps : d'abord un banc d'essai de laboratoire, adaptable en fonction des premiers résultats obtenus, puis un instrument plus définitif pour un usage de routine. Le présent rapport concerne le banc d'essai de laboratoire.

8. Types de capteurs

La base du nez électronique est un réseau de capteurs sensibles aux gaz. On trouve sur le marché différents types de capteurs-gaz. Ils partent tous du même principe de base : sur un substrat est déposée une couche de matériau actif qui interagit avec le composé gazeux, ce qui entraîne la modification d'une propriété physique de cet ensemble substrat-couche active. La propriété ainsi modifiée peut être électrique (résistivité, constante diélectrique), thermique (température) ou massique (mise en évidence par l'effet piézoélectrique dans un quartz). Parfois, cet ensemble est intégré à un composant actif (transistor), ce qui permet de fournir directement un signal électrique exploitable. Nous détaillerons ici surtout les capteurs à oxydes métalliques qui ont été choisis dans le cadre de la présente étude.

8.1. Oxydes métalliques

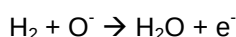
Un oxyde semi-conducteur, le plus souvent du SnO_2 , est déposé en couche épaisse et en structure granulaire sur un support en céramique. Le SnO_2 est un semi-conducteur de type n : à l'état naturel il est peu conducteur, mais présente un excès d'électrons disponibles.

Lorsqu'il est exposé à l'air, les atomes d'oxygène adsorbés se placent dans les vacances du réseau de l'oxyde d'étain. Comme l'oxygène est un accepteur d'électrons, les atomes profitent des électrons disponibles pour créer des ions O^- selon l'équation :



Dès lors, ces électrons qui auraient pu participer à la conduction sont "capturés" par l'oxygène. Dans le matériau, les atomes d'oxygène forment alors une barrière de potentiel à la limite des grains, qui empêche le reste des électrons de se mouvoir librement. Globalement, cette adsorption d'oxygène entraîne donc une diminution de la conductivité. Ce phénomène se produit grâce à la propriété oxydante de l'oxygène, et on peut s'attendre à ce que d'autres gaz oxydants, par exemple le NO_2 , exercent sur les propriétés de surface du SnO_2 le même type d'effet.

Si, ensuite, le SnO_2 est placé en présence d'un gaz combustible ou réducteur (c'est-à-dire un gaz qui peut se combiner à l'oxygène pour produire de la chaleur et de l'eau), l'oxygène présent dans le SnO_2 est consommé en rendant à nouveau disponibles les électrons. Par exemple, pour l'hydrogène :



Le gaz réducteur va jouer le rôle d'un donneur d'électrons, en conséquence il va en outre réduire la barrière de potentiel en limite des grains qui empêchait le libre mouvement des électrons.

Ainsi, globalement, la conductivité va se rétablir à des valeurs plus élevées.

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

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

La relation entre la quantité de molécules adsorbées et la température est importante. En effet, deux processus se combinent lorsqu'on met une telle couche semi-conductrice en présence d'un gaz : à la fois un processus d'adsorption physique et un processus d'adsorption chimique.

Avec l'augmentation de la température, la probabilité pour qu'une molécule se détache de la surface augmente, c'est à dire que la capacité d'adsorption à pression constante décroît. La figure 7 ci-dessous représente cette dépendance de la capacité d'adsorption avec la température.

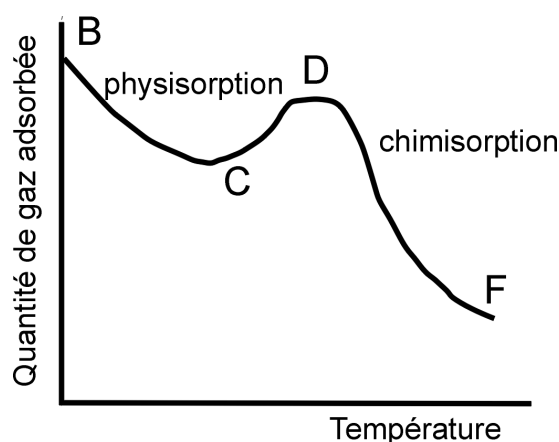


Figure 7 : Dépendance de la quantité de gaz adsorbé en surface du capteur SnO_2 avec la température.

Sur ce graphique la section BC correspond à l'adsorption physique, DF à l'adsorption chimique, tandis que CD représente la transition entre adsorption physique et chimisorption. L'énergie d'activation de la chimisorption est supérieure et en conséquence celle-ci se produit à plus haute température. Notons sur ce graphique un maximum local dans la zone de transition entre physisorption et chimisorption, il est clair que la température de fonctionnement du capteur devra être choisie le plus près possible de ce maximum local. Cette température est en général imposée par la valeur de la tension placée aux bornes d'une résistance chauffante intégrée au capteur. Remarquons néanmoins qu'un petit écart de température de part et d'autre du point D peut entraîner une variation importante de la quantité de gaz adsorbée et donc de la sensibilité du capteur.

La résistance de l'oxyde d'étain est mesurée entre deux électrodes (figure 8). L'air de référence crée la "ligne de base", puis la résistance diminue lorsque le senseur est soumis au gaz combustible (réducteur) étudié. Le risque d'empoisonnement par des composés de poids moléculaire élevé, comme les solvants, constitue l'une des limitations de ce type de capteurs.

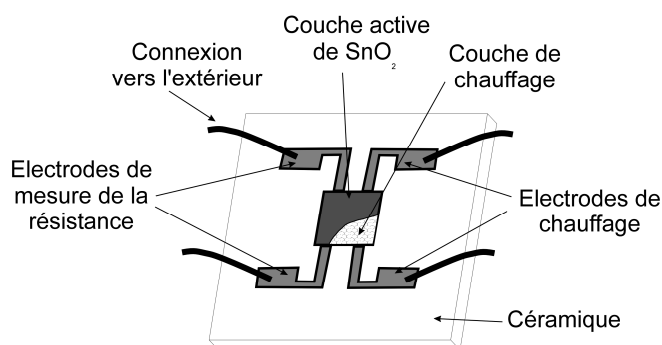


Figure 8 : Capteur gaz de type SnO_2 .

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

produit également actuellement une dizaine de capteurs sensibles à différents composés gazeux.

Le seuil de détection peut atteindre le ppm pour certains gaz, mais ses principaux inconvénients sont : une faible reproductibilité de fabrication et la consommation électrique requise pour son chauffage. Ces capteurs sont en général assez peu sélectifs, ce qui limite leur emploi pour des applications de détection spécifique de gaz, mais qui n'est pas un inconvénient majeur pour un nez électronique, basé sur un réseau de capteurs non spécifiques.

Précisons que l'oxyde d'étain a paru dans une première époque (années 80) le matériau le plus approprié, mais que depuis d'autres oxydes métalliques ont été envisagés. De nombreux travaux sont en cours pour optimiser le choix en fonction de l'application, de la sensibilité et de la durée de vie souhaitée pour le capteur (oxyde de tungstène, de niobium, de titane, ...). Depuis quelques années, les fabricants proposent comme matériau réactif des capteurs des mélanges d'oxydes semi-conducteurs. La résistance du matériau réactif (par exemple l'oxyde chromique de titane) augmente en présence du gaz particulier, sans catalyseur supplémentaire. Au contraire des capteurs à l'oxyde d'étain, il n'est donc pas exposé au vieillissement lié à la présence du catalyseur. Les capteurs de ce type sont suffisamment stables, leur durée de vie est estimée à plus de cinq ans et ils sont moins sensibles à l'humidité relative que les oxydes d'étain.

Les recherches actuelles dans le domaine des capteurs à oxydes métalliques portent notamment sur l'optimisation et la reproductibilité de la structure et de l'épaisseur de la couche d'oxyde. En contrôlant la taille des grains, on pourrait arriver à déposer une couche de grains de taille plus uniforme et ainsi à augmenter la reproductibilité de la fabrication et des caractéristiques des capteurs.

La technique du dépôt en couche mince, par des procédés issus de la micro-mécanique et de la micro-électronique (évaporation, pulvérisation sous vide, sérigraphie, dépôt électrolytique, ...) permettent également de fabriquer des capteurs de faible volume (tout un réseau de capteurs sur une seule "puce") et ne nécessitant qu'une très faible énergie de chauffage. Bien que prometteurs, ces capteurs ne jouissent pas encore d'une grande popularité, notamment à cause de leur fragilité par rapport à des capteurs à couches épaisses.

8.2. MOSFET's (Metal oxide-semiconductor field effect transistor)

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

Le fonctionnement est basé sur une structure sandwich métal – oxyde - semi-conducteur (MOS) : en pratique, une grille métallique, un oxyde isolant (SiO_2) et un substrat semi-conducteur de silicium dopé.

Dans un transistor FET classique (FET = "field effect transistor"), pour une certaine polarisation de la grille, un canal conducteur est créé sous l'isolant, ce qui permet le passage du courant entre deux électrodes : la source et le drain.

Comme dans le cas de l'oxyde d'étain, une réaction d'oxydo-réduction se produit dans l'oxyde de silicium. Le courant source-drain varie donc en fonction de la concentration gazeuse qui a donné naissance à cette accumulation de charge. La température de travail, catalysé par un métal noble (Pd, Pt, Ir...), se situe entre 50 et 200°C, donc sensiblement plus faible que pour les oxydes métalliques seuls. La fabrication d'oxyde en couche mince, généralement par dépôt d'une phase vapeur requiert cependant un niveau technologique nettement plus complexe que les méthodes lithographiques utilisées pour les films épais.

8.3. Polymères conducteurs

Plusieurs polymères (par exemple le polypyrrole) sont conducteurs électriques. S'ils sont déposés entre deux électrodes, un courant peut les traverser. L'exposition à une atmosphère

gazeuse particulière peut modifier les propriétés de conductivité du polymère, et donc le courant électrique entre les deux électrodes : on a ainsi réalisé un capteur gaz.

La sélectivité à une famille de composés gazeux peut être contrôlée par l'utilisation de groupes chimiques fonctionnels particuliers sur la couche de surface du polymère. Ces capteurs sont très sensibles à l'humidité et ne présentent que rarement un seuil de détection inférieur à 20 ppm. Leur principaux avantages, par rapport aux oxydes métalliques, sont la plus large gamme de composés auxquels ils sont sensibles et leur meilleure cinétique de réaction, qui autorise le travail à température ambiante.

En pratique, à l'heure actuelle, chaque fabricant ou chaque laboratoire développe ses propres senseurs et aucun composant commercial n'est encore disponible.

8.4. Carbon black

Des mélanges d'un polymère avec du noir de carbone ("carbon black") s'avèrent être de bons matériaux pour construire des capteurs. Pour rappel, le noir de carbone est du carbone élémentaire sous forme de poudres très fortement dispersées qui sont produites par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur. L'élément réactif du capteur est formé par une couche de particules de noir de carbone dispersées dans le polymère, et placée entre deux électrodes. Ce genre de composite agit réellement comme une éponge, en augmentant son volume de manière réversible en présence du gaz particulier, ce qui, en conséquence, augmente sa résistance électrique. Dans une atmosphère "pure", le composite revient à son état initial. Le temps de réponse dépend du type de polymère et de l'épaisseur de la couche du composite ; il varie généralement entre quelques secondes et quelques minutes.

Le changement de résistance est caractéristique de chaque type de composite utilisé, ce qui rend ces capteurs particulièrement intéressants lorsqu'ils sont intégrés au réseau d'un nez électronique. Leur sensibilité dépend du type de polymère et de la tension de vapeur du gaz analysé. En effet, le polymère "gonfle" parce que la vapeur de l'analyte est adsorbée dans le film jusqu'à une certaine quantité, qui dépend du coefficient de partition de l'analyte. Le coefficient de partition définit la distribution d'équilibre entre la phase vapeur et la phase condensée pour une température donnée. La réponse du capteur est proportionnelle à la concentration de la phase condensée, et donc également de la concentration de la phase vapeur, en fonction du coefficient de partition, différent pour chaque analyte.

On peut donc comprendre qu'elle soit inversement liée à la tension de vapeur du gaz analysé : les composés à faible tension de vapeur (poids moléculaire élevé) sont généralement détectables à de faibles concentrations (ppb), tandis que les composés à pression élevée (comme le méthane par exemple) ne sont détectables qu'à des concentrations de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

Les capteurs contenant du noir de carbone sont peu sensibles aux changements d'humidité relative. Leurs performances de discrimination sont peu influencées même par une humidité élevée. Ces capteurs sont notamment utilisés par la firme Cyrano Sciences, qui a développé un prototype de nez électronique portable composé de 32 capteurs.

8.5. Microbalances à cristaux de quartz ("Quartz MicroBalance" ou QCM)

Les oscillateurs à quartz sont des dispositifs basés sur l'effet piézo-électrique : une tension électrique appliquée entre les deux faces d'un cristal de quartz génère une compression ou une dilatation de celui-ci, selon la polarisation de la tension; inversement une compression ou une dilatation du cristal entraîne l'apparition d'un potentiel électrique. Cet effet dual et réversible peut être exploité pour faire entrer le cristal de quartz dans une oscillation en résonance, dont la fréquence dépend de sa masse.

Un dépôt sélectif au gaz étudié sur la surface du cristal devrait permettre de "peser" uniquement les molécules d'intérêt qui viennent s'adsorber sur la surface. L'inconvénient principal de ce type de senseur est la difficulté de déposer des couches sélectives de manière reproductible, à la fois en composition et en épaisseur. C'est la raison pour laquelle aucun composant n'est encore commercialisé à grande échelle.

8.6. Senseur à ondes acoustiques de surface (SAW)

Les senseurs à ondes acoustiques de surface sont similaires aux microbalances à quartz. Dans ces derniers cependant, c'est l'entièreté du volume qui entre en vibration, alors que dans les SAWs, l'onde se déplace sur la surface du substrat en quartz ou en silicium sur lequel le film mince de polymère est appliqué. Comme dans les QCMs, une modification de la masse adsorbée par cette couche génère un changement correspondant de la fréquence d'oscillation.

Ce type de senseur devrait permettre d'atteindre un seuil de détection plus faible que la majorité des capteurs disponibles dans le commerce (on a espoir d'atteindre le ppb), mais l'électronique d'excitation et de détection reste assez complexe par rapport aux techniques simples mises en œuvre avec les senseurs à oxydes métalliques. En outre, à l'instar des capteurs basés sur les polymères conducteurs, la reproductibilité de fabrication n'est pas encore maîtrisée.

8.7. Capteurs catalytiques ou pellistors

Comme dans le cas des oxydes métalliques, ce type de senseur exploite le phénomène de combustion du gaz en surface d'une couche sensible, ici un catalyseur de combustion chauffé.

A nouveau, une (relative) sélectivité peut être assurée par un choix adéquat du matériau catalyseur, en général à base de platine ou de palladium, qui accélère la réaction pour certains composés particuliers. Néanmoins, cette fois, ce n'est plus la conductivité électrique d'un oxyde qui constitue le signal de mesure, mais bien sa température : la réaction de combustion engendre en effet une augmentation de la température de l'élément sensible, proportionnelle à la concentration du gaz réducteur qui l'a générée.

En pratique, ce type de capteur est formé d'un fil de platine noyé dans une pastille d'oxyde fritté, en général de l'alumine (Al_2O_3), recouverte du catalyseur poreux de combustion. Le fil de platine sert à la fois de résistance de chauffage et de sonde de température, par la variation de sa résistance électrique lors de l'échauffement.

Le capteur est simple dans sa conception, de petite taille (1 mm), de faible coût et facile à mettre en œuvre dans un circuit électronique (en général un pont de Wheatstone).

Pourtant, les pellistors sont peu utilisés actuellement dans les nez artificiels : leur faible sélectivité, leur sensibilité trop faible (quelques %) et leur température de fonctionnement élevée (500°C ... 600°C) ne rencontrent pas les exigences requises.

D'autres limitations peuvent également être citées, comme le risque d'empoisonnement du catalyseur, notamment par les composés chlorés et sulfonates, ainsi que la consommation électrique importante.

Néanmoins, l'apparition récente de micropellistors fait naître un intérêt nouveau pour ce type de senseur.

8.8. Capteurs électrochimiques

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

Un capteur électrochimique potentiométrique génère un potentiel dans un électrolyte solide, le plus connu étant le zircon (ZrO₂) pour la mesure de la concentration en oxygène dans l'atmosphère.

La nécessité d'une électrode de référence et d'un système de compensation en température sont néanmoins des contraintes qui rendent ce type de capteur peu pratique.

Dans les capteurs électrochimiques ampérométriques, un électrolyte, liquide cette fois, constitue le siège d'un mouvement d'ions entre une cathode et une anode. Dans ce cas, c'est le courant ionique généré à travers la cellule qui est mesuré.

Les applications de ce type de capteur sont très variées : protection des travailleurs, contrôle de combustion, monitoring de l' H_2S dans l'industrie pétrolière, contrôle de pollution, ...

La fabrication est reproductible, le capteur est robuste et de coût raisonnable. Il permet de travailler à température ambiante, qui évite la consommation de puissance électrique pour le chauffage, il est peu perturbé par l'humidité et possède une sensibilité relativement bonne.

Ces avantages ne suffisent cependant pas pour l'imposer dans les nez artificiels : leur principe et leur taille ne permettent pas de les intégrer à des réseaux de capteurs et l'électrolyte s'empoisonne relativement rapidement, limitant leur temps de vie.

8.9. Utilisation pratique des capteurs à oxydes métalliques

Dans le cadre de ce travail, le choix s'est porté sur un réseau de capteurs à oxydes métalliques, de marques Figaro et Capteur Sensors.

Ces capteurs se présentent en général sous la forme de modules à 4 connexions vers l'extérieur (voir figure 8), deux permettant d'alimenter la résistance de chauffage et deux permettant la mesure de la résistance constituant le signal.

Cette dernière mesure est réalisée par une méthode potentiométrique, en plaçant une résistance $R1$ de valeur connue en série de la résistance à mesurer (R_{capteur}), le tout étant alimenté par une tension de référence constante V_{in} , et en enregistrant la tension V_{mes} aux bornes de $R1$ (figure 9).

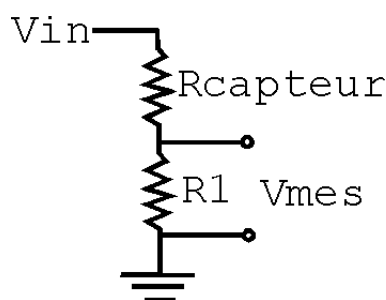


Figure 9 : Connexion électrique d'un capteur à oxyde métallique.

En laboratoire, le protocole de mesure consiste à opérer un cycle entre l'air de référence le plus pur possible et le gaz à analyser (figure 10).

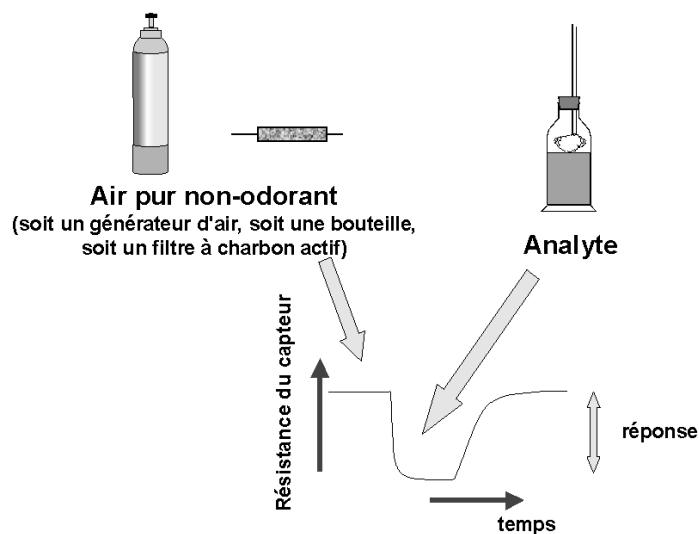


Figure 10 : Fonctionnement en cycle de la mesure par capteur à oxyde métallique.

Le passage de l'air de référence sert à la fois à régénérer le capteur, par une réaction d'oxydation (voir fonctionnement ci-dessus) et à créer une ligne de base de référence. Le passage ultérieur du gaz réducteur fait alors chuter la résistance, jusqu'à stabilisation. Bien qu'au cours du présent travail, nous ayons utilisé plusieurs formes de signal, la manière la plus classique de procéder consiste à considérer comme réponse utile du capteur la différence entre la résistance de la ligne de base (R_0) et la résistance stabilisée (R) lors du passage du gaz à analyser. Cette façon de faire permet de réduire l'influence de la dérive à long terme du capteur et celle des paramètres extérieurs (température notamment), en faisant l'hypothèse que ces influences sont identiques pour l'air de référence et pour l'ambiance à analyser.

En outre, en considérant ce signal $x_i = R_0 - R$ pour le capteur i , les praticiens des nez électroniques ont coutume de le normaliser en le divisant par la moyenne quadratique des signaux de tous les autres capteurs du réseau, selon la formule :

$$x'_i = \frac{x_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2}} \text{ pour } n \text{ capteurs.}$$

Cette manière de procéder relativise encore l'importance de l'éventuelle dérive et de l'influence des paramètres d'ambiance, puisque ces influences apparaissent à la fois au numérateur et au dénominateur du rapport. De plus, un tel signal normalisé fournit, pour tous les capteurs, une valeur située entre 0 et 1, quel que soit l'ordre de grandeur des résistances. Une telle forme de signal est mieux exploitable par les logiciels de traitement des données. Enfin, puisque la résistance diminue avec le signal, une grande résistance signifiant une petite réponse, l'interprétation des résultats est facilitée en considérant $(1-x_i)$ et non x_i comme signal utile.

Dans le cadre de cette étude, nous avons exploité plusieurs formes de signaux (voir le chapitre relatif à l'interprétation des résultats), chacune d'elles pouvant apporter des informations spécifiques. Ainsi, une forme normalisée comme celle décrite ci-dessus filtrera l'influence de la dérive, mais effacera complètement celle de la concentration de l'analyte, qui, dans certains cas, est importante à conserver.

9. Méthodes de traitement de données

9.1. Objectifs et types de méthodes

Le traitement des données du nez électronique vise trois objectifs essentiels.

- Soit le simple **regroupement** des observations, sur base des signaux des capteurs : la manière dont les observations sont rassemblées en groupes ("*clusters*") dépend de la variabilité contenue intrinsèquement dans le fichier de données. L'examen des groupes formés indique les points de convergence de certaines observations en fonction des valeurs des signaux. Cet examen est particulièrement utile en phase de développement d'un appareil, afin d'apprécier les éventuelles influences extérieures, comme le temps (dérive des capteurs, évolution de l'état des moisissures, saison, ...), la température ou l'humidité ambiante, ... ou, au contraire, de montrer que le système correspond bien aux attentes en termes de groupes formés (types d'émissions).
- Soit la **classification** des observations, également sur base des signaux des capteurs : le but est à présent de fabriquer un modèle capable de reconnaître les groupes constitués *a priori*. Il s'agit donc, après la phase d'apprentissage, d'établir les liens entre la signature ("pattern" de signaux) et le type d'émission. Ce modèle de classification, une fois calibré, peut alors servir à reconnaître toute émission présentée au nez électronique par la suite.
- Soit la **prédiction quantitative** d'une caractéristique du mélange gazeux, comme l'intensité de l'odeur émise. Il s'agit dès lors de construire, par régression, un modèle reliant cette variable caractéristique, considérée comme variable dépendante, aux réponses des capteurs, considérées comme régresseurs.

Classiquement, le traitement des données est divisé en plusieurs phases, très souvent itératives :

- l'acquisition des signaux
- le pré-traitement des signaux (*preprocessing*)
- l'extraction et la sélection des attributs (*feature extraction/selection*)
- la réduction des dimensions (*dimensionality reduction*)
- le regroupement, la classification ou la régression
- la fourniture des résultats à l'utilisateur
- la validation du modèle.

9.2. Pré-traitement

L'étape de pré-traitement des signaux vise à générer un signal propre et stable et éventuellement normalisé, de manière à satisfaire les exigences des procédures de traitement des données. Cette étape optimise également les signaux en fonction des objectifs visés. Ainsi, la normalisation des signaux minimise l'influence de la dérive et est toujours préférable pour classer différents types d'émissions, mais elle efface également l'effet de la concentration du mélange gazeux, ce qui n'est pas toujours souhaitable.

Bien que le pré-traitement dépende de la technologie employée pour les capteurs et des objectifs poursuivis, il comprend en général au moins l'une des étapes suivantes.

- Ajustement dimensionnel : les signaux, exprimés en Volts ou en valeurs binaires, sont d'abord convertis en unités correspondant à la physique du capteur, dans notre cas, il s'agira d'une résistance électrique, exprimée en Ohms.
- Linéarisation des capteurs : les capteurs à semi-conducteurs génèrent une réponse fortement non-linéaire. Ces non-linéarités peuvent être partiellement compensées en appliquant une transformation non-linéaire à la conductance ou à la résistance, par exemple $\log(R)$. Dans notre cas, nous n'avons pas utilisé de linéarisation.
- Calcul d'une réponse différentielle : une pratique courante pour les capteurs à oxydes métalliques est de calculer le signal différentiel $y=(x_{\text{air}}-x)$, où x_{air} est le signal (par exemple la résistance ou la conductance) mesuré à l'air pur et x est le signal mesuré

en présence de l'analyte. Il en résulte que tout bruit additif surimposé au signal, s'il est présent à la fois sur x_{air} et sur x , est annulé dans l'évaluation de y .

- Normalisation : l'effet du bruit surimposé aux signaux et celui des différences de concentration des analytes peut être réduit par une normalisation. La normalisation vise en outre à fournir aux outils de traitement des données des valeurs homogènes, en ramenant les réponses de tous les capteurs dans un intervalle restreint. Plusieurs procédures de normalisation peuvent être utilisées. Elles sont pratiquées soit sur le signal brut x , soit sur le signal différentiel $x_{\text{air}}-x$. En considérant, de manière générale, un signal y (valant x ou $x_{\text{air}}-x$), on distingue
 - o la normalisation relative : le rapport $z=y/x_{\text{air}}$ poursuit un objectif similaire à celui du simple signal différentiel, en compensant cette fois tout bruit multiplicatif qui pourrait intervenir sur y et sur x_{air} . Cette méthode fournit un signal stable, plus linéaire que le signal d'origine et surtout sans dimensions, le signal résultant étant exprimé comme une variation "par unité" de signal brut à l'air pur. Cette méthode compense l'effet de capteurs possédant une réponse brute très grande par rapport aux autres, en ramenant tous les signaux résultants à des valeurs semblables.
 - o la normalisation au vecteur unitaire : si y_i est le signal du capteur i dans un réseau de m capteurs, cette normalisation consiste à calculer

$$z_i = \frac{y_i}{\sqrt{\sum_{j=1}^m y_j^2}}.$$

Il est facile alors de montrer que, pour chaque observation, les valeurs des nouvelles variables-réponses z_i sont telles que

$$\sum_{j=1}^m z_j^2 = 1, \text{ qui n'est autre que l'équation de l'hyper-sphère de rayon unitaire}$$

dans l'espace des z_i . Autrement-dit, cette normalisation, très courante lorsqu'on traite des signaux de nez électronique, consiste à ramener tous les points d'observation sur l'hyper-sphère de rayon unitaire dans l'espace des "réponses". Comme tous les vecteurs-observations ont alors une norme unitaire, les méthodes de traitement de données ne seront plus du tout influencées par les différences entre les ordres de grandeurs de signaux. En outre, en supposant que tous les capteurs x_j du réseau dérivent de la même façon en fonction du temps, on peut espérer que le rapport z_i ainsi formé minimise l'effet de la dérive.

- Mise à l'échelle : les normalisations précédentes avaient pour but de ramener les réponses de tous les capteurs à un même ordre de grandeur. La mise à l'échelle poursuit le même but, mais dans le sens "vertical" des observations. Elle consiste généralement, pour un capteur donné, à centrer et réduire, c'est-à-dire à calculer

$$s_i = \frac{z_i - \bar{z}}{\sigma_z}$$

où z_i est la réponse de ce capteur pour l'observation i (i allant de 1 à n observations)

$\bar{z}$ est la moyenne des réponses sur les n observations pour ce capteur

σ_z est l'écart-type des réponses sur les n observations pour ce capteur.

Une telle mise à l'échelle est généralement pratiquée automatiquement par les méthodes d'analyse multivariée ("*autoscaling*"). Elle atténue les fortes variations de signal pour un même capteur au cours du temps ou pour plusieurs échantillons différents.

9.3. Extraction et sélection des attributs

En amont ou en aval de la normalisation, il s'agit d'extraire du signal de base un ou plusieurs attributs pertinents qui seront introduits comme variables dans les procédures de traitement. Jusqu'à présent, nous avons supposé que le "signal" x d'un capteur était sa résistance électrique (ou sa conductance) après stabilisation. Or, il est possible d'extraire de la réponse dynamique initiale d'autres descripteurs caractéristiques, selon l'objectif poursuivi :

- augmenter la sélectivité : la réponse dynamique d'un capteur à un mélange gazeux, après passage de l'air pur de référence, véhicule un grand nombre d'informations pouvant être utiles à la classification future, et qui ne peuvent pas être capturées par un seul paramètre. Certains attributs dynamiques sont également plus reproductibles que des descripteurs statiques;
- réduire le temps d'acquisition : la durée typique d'un cycle d'acquisition complet avec l'instrument de laboratoire développé dans ce projet est de 2 à 3 minutes pour atteindre la stabilisation lors du passage de l'analyte, auxquelles il faut ajouter une quarantaine de minutes pour revenir à la ligne de base lors d'une nouvelle exposition à l'air pur de référence. Cette durée peut être considérablement réduite si la phase transitoire initiale du signal, juste après avoir quitté la ligne de base, contient suffisamment d'information discriminante. On évite ainsi les longs temps d'acquisition nécessaires pour atteindre l'état stationnaire. Si la réponse utile peut être extraite très rapidement, le réseau de capteurs peut être commuté plus tôt sur l'air de référence et le retour à la ligne de base est accéléré.
- augmenter le temps de vie des capteurs : en réduisant la durée des impulsions durant lesquelles les capteurs sont soumis aux composés volatils, on réduit également le risque de liaisons irréversibles, conduisant à l'empoisonnement des capteurs. Leur temps de vie peut donc être accru.

Pour toutes ces raisons, l'analyse dynamique des signaux des capteurs gaz a fait l'objet de nombreux développements ces dernières années. Comme, dans le cadre du présent travail, nous n'avons exploité que la composante stationnaire, après stabilisation du signal, nous ne ferons ici que citer les diverses possibilités d'extraction d'attributs (Perera, 2001). Néanmoins, ces possibilités ne sont pas à exclure dans le cadre d'un développement futur vers un appareil de terrain.

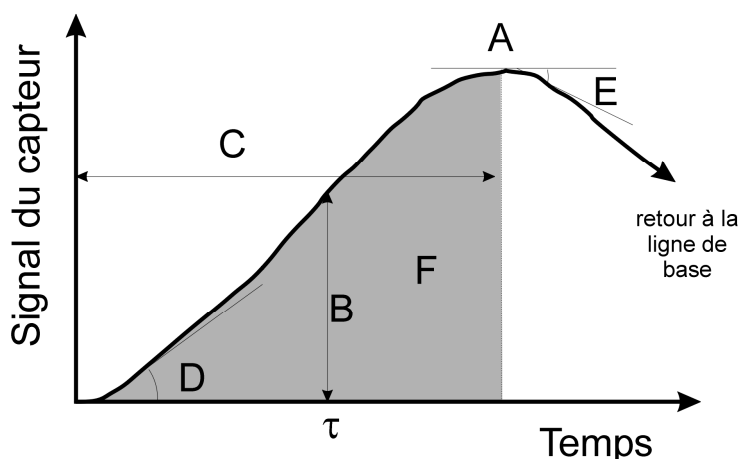


Figure 11 : Extraction d'attributs à partir de la réponse dynamique d'un capteur

Parmi de multiples possibilités, citons notamment (voir figure 11) :

- A : la réponse stabilisée (par rapport à la ligne de base)
- B : la réponse après un temps τ fixé
- C : le temps nécessaire pour atteindre la réponse stabilisée
- D : la pente de la réponse au démarrage
- E : la pente du départ du retour à la ligne de base
- F : l'intégrale de la réponse jusqu'à la stabilisation

Certains auteurs préconisent également des différences de ces attributs entre deux capteurs, ce qui élargit considérablement l'éventail des possibilités, le nombre de combinaisons pouvant être varié à l'infini.

Outre ces attributs extraits simplement de l'évolution du signal brut, il est alors envisageable d'utiliser des méthodes plus évoluées de traitement des signaux. Ainsi, tout signal temporel peut faire l'objet d'une analyse spectrale par une technique de décomposition en série de Fourier ou en ondelettes ("wavelets").

L'analyse de Fourier nous enseigne qu'un signal quelconque peut s'écrire comme une somme de sinusoides pures, de fréquences et d'amplitudes variables. Un signal est entièrement caractérisé par l'ensemble des amplitudes des sinusoides, qui forme ce que l'on appelle sa transformée de Fourier. La transformée de Fourier est porteuse de précieuses informations sur le signal analysé (elle contient en fait toutes les informations disponibles). On sait par exemple que si elle n'a que de faibles valeurs pour des valeurs élevées de la fréquence, ceci signifie que le signal varie lentement. Inversement, si elle prend des valeurs importantes pour les hautes fréquences, le signal contient une quantité non-négligeables de hautes fréquences, et donc varie rapidement, au moins dans certaines zones. Mais c'est précisément là que se situe l'une des limitations importantes de l'analyse de Fourier usuelle. La transformée de Fourier du signal est incapable de localiser les portions du signal dans lesquelles les variations sont rapides, ni celles où elles sont lentes. Chaque sinusoides de Fourier remplit l'entièreté du domaine temporel, depuis $t=-\infty$ jusqu'à $t=+\infty$.

L'analyse du signal par ondelettes apporte une solution à ce problème en s'adaptant aux différentes échelles du signal. Elle est particulièrement bien adaptée aux signaux présentant de fortes discontinuités, comme des signaux transitoires. On peut imaginer l'ondelette comme une fonction oscillante locale, c'est-à-dire valable sur un intervalle de temps assez court. Le signal temporel originel est alors considéré comme une association de plusieurs ondelettes, toutes copies de la première, mais translatées dans le temps et dilatées ou compressées. Le principe est donc que l'ondelette s'adapte localement à la variation du signal.

Ces ondelettes, comme les différentes composantes de la décomposition de Fourier, sont riches en informations sur la dynamique du signal et peuvent être considérées comme descripteurs intéressants.

9.4. Réduction des dimensions

Les attributs abordés jusqu'à présent sont des transformations individuelles des signaux de chaque capteur. Mais il existe également des techniques d'extraction d'attributs qui créent des combinaisons des réponses des capteurs, par exemple des combinaisons linéaires du type :

$$y_j = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_m x_m$$

où les x_i sont les réponses des m capteurs et les a_i sont des coefficients.

L'analyse en composantes principales, voire l'analyse discriminante, qui seront abordées plus loin comme des méthodes de regroupement ou de classification, peuvent servir à extraire de tels attributs globaux. L'objectif visé est alors de condenser l'information contenue dans les réponses de plusieurs capteurs en un nombre plus limité de descripteurs globaux, qui sont alors utilisés comme variables de travail pour les techniques de regroupement ou de classification.

9.5. Regroupement

Les techniques de regroupement sont des méthodes non-supervisées, dans le sens où il n'existe aucun "professeur" guidant la formation des groupes. Les observations sont présentées selon des critères de similitudes ou selon des critères de variance maximale.

9.5.1. Analyse graphique

La plus élémentaire de ces techniques est l'examen visuel de graphiques présentés de manière à mettre en évidence les similitudes entre les "patterns" de signaux. Ces derniers peuvent être présentés sous la forme de profils (figure 14), de diagrammes en bâtonnets ("bar charts", figure 15) ou de diagrammes polaires ("radar plot") où chaque rayon représente le signal d'un capteur (figure 16).

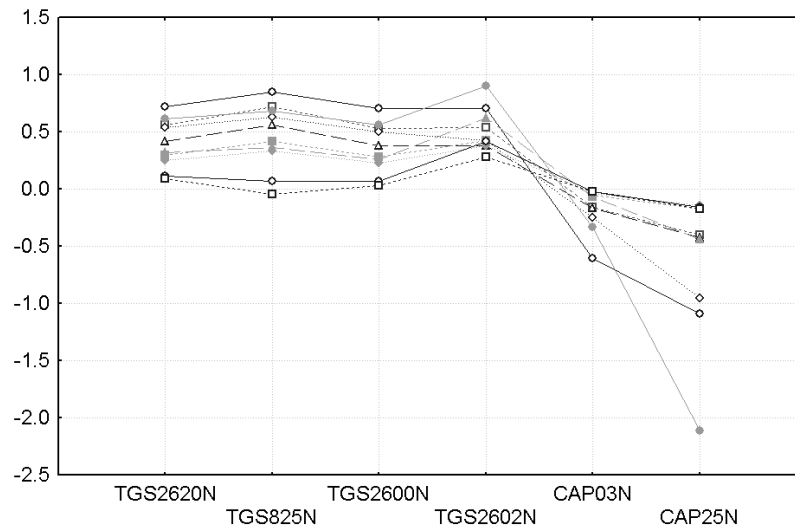


Figure 14 : Profils correspondant à 6 capteurs pour 8 observations (traits noirs, symboles vides = matériaux sains ; traits gris, symboles pleins = matériaux contaminés).

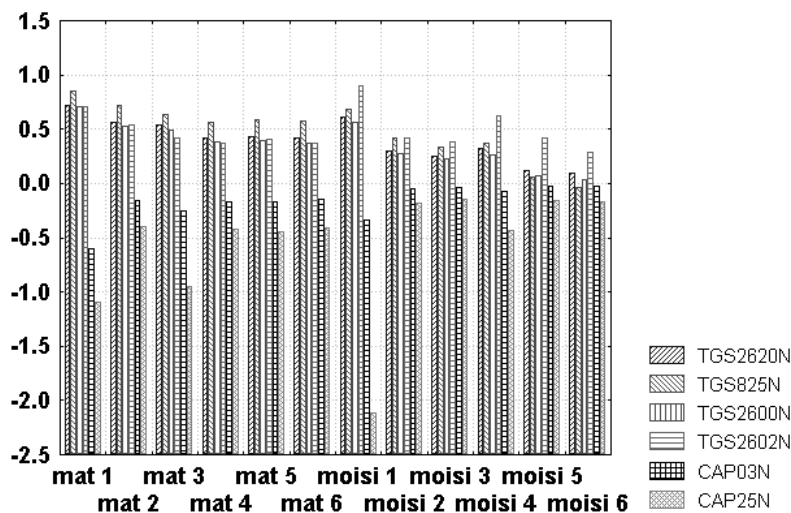


Figure 15 : Diagrammes en bâtonnets correspondant à 6 capteurs pour 12 observations (6 à gauche = matériaux sains ; 6 à droite = matériaux contaminés).

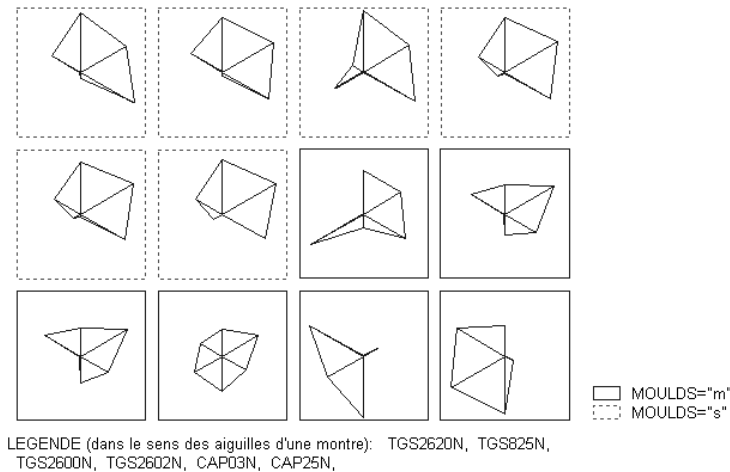


Figure 16 : Diagrammes polaires correspondant à 6 capteurs pour 12 observations (encadrement en trait discontinu = matériaux sains ; encadrement en trait plein = matériaux contaminés).

De tels diagrammes sont difficiles à interpréter et sont tout à fait illisibles lorsque le nombre de capteurs et le nombre d'observations augmentent. Ils peuvent néanmoins indiquer quelques tendances intéressantes. Dans le cas présent, alors que le diagramme en profils n'apporte pratiquement aucun renseignement, le diagramme en bâtonnets semble indiquer une meilleure réponse du capteur TGS2602 pour les matériaux moisissés et les diagrammes polaires constituent davantage une signature, au sens propre du terme, de chaque groupe d'échantillons (sortes de trapèzes pour les matériaux sains et formes moins régulières pour les matériaux contaminés).

9.5.2. Analyse en composantes principales ("Principal Component Analysis" PCA)

Comparer quelques diagrammes, comme ceux des 3 figures précédentes, reste relativement simple. Si des différences entre les diagrammes sont observées, il est laissé à l'utilisateur le soin d'apprécier quelles sont celles qui sont importantes pour atteindre le but qu'il poursuit. Cependant, dès que le nombre de variables et le nombre d'observations augmentent, la tâche devient plus complexe, voire impossible. Il est alors nécessaire de s'orienter vers des méthodes d'analyse multivariée.

Ces méthodes impliquent la réduction des dimensions du problème, c'est-à-dire la création d'un plus petit nombre de variables pertinentes, qui sont elles-mêmes des combinaisons des variables d'origine.

Soit x_1 , x_2 , x_3 et x_4 , les variables-réponses (éventuellement prétraitées) de 4 capteurs. Afin d'apprécier la similitude entre différentes observations, l'utilisateur voudra visualiser les points-observations dans l'espace. Or, un espace à 4 dimensions n'est pas visualisable : il sera donc nécessaire de réduire les dimensions du problème à 2 ou 3 variables, afin de pouvoir dessiner un graphique dans un plan ou dans un espace à 3 dimensions.

Choisir simplement 2 variables parmi les 4 n'est pas une bonne solution, car on perd alors une grande partie de la variabilité d'origine. Par exemple, choisir de représenter les points dans le plan x_1 - x_2 entraîne la perte de l'information contenue dans les deux autres variables x_3 et x_4 .

Une procédure d'analyse multivariée va donc créer de nouvelles variables, combinaisons linéaires des 4 variables d'origine, par exemple, :

$$y_1 = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4$$

$$y_2 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4$$

Connaissant les valeurs des coefficients a_i et b_i , en injectant dans ces expressions les valeurs des 4 réponses x_i pour une observation donnée, on calcule les valeurs y_1 et y_2 et le point-observation correspondant peut être représenté dans le plan y_1 - y_2 .

L'intérêt de l'analyse en composantes principales est qu'elle calcule les coefficients a_i et b_i de telle manière que les 2 nouvelles variables y_1 et y_2 ainsi créées contiennent la plus grande partie de la variabilité du problème.

En réalité, la PCA va extraire du fichier de données un nombre de "composantes principales" égal à celui des variables initiales, c'est-à-dire dans le cas illustré, 4 nouvelles variables y_i , qui non seulement sont non corrélées entre elles, mais qui possèdent une hiérarchie : la première comprend le maximum de la variabilité intrinsèque contenue dans les observations, la seconde le maximum de la variabilité restante, et ainsi de suite. Donc, choisir uniquement les 2 ou 3 premières composantes principales n'entraîne la perte que d'une partie limitée de l'information initiale.

Mathématiquement, la PCA calcule les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice des variances-covariances. Les vecteurs propres sont les nouvelles variables y_i et les valeurs-propres mesurent leur importance relative dans le problème étudié.

En traçant le graphique des valeurs propres en fonction de l'indice de la variable y_i , il est possible d'apprécier le nombre de composantes y_i à retenir. La figure 17 représente un tel graphique résultant de l'extraction de 11 vecteurs-propres et 11 valeurs propres à partir d'un fichier d'observations relatives à 11 capteurs. Avec des valeurs de 7.9 et 2.7, on voit que les deux premières composantes représentent la plus grande partie de la variabilité, soit plus de 96% à elles deux dans le cas présent. Négliger les 9 autres composantes n'entraîne donc une perte que de 4% de l'information.

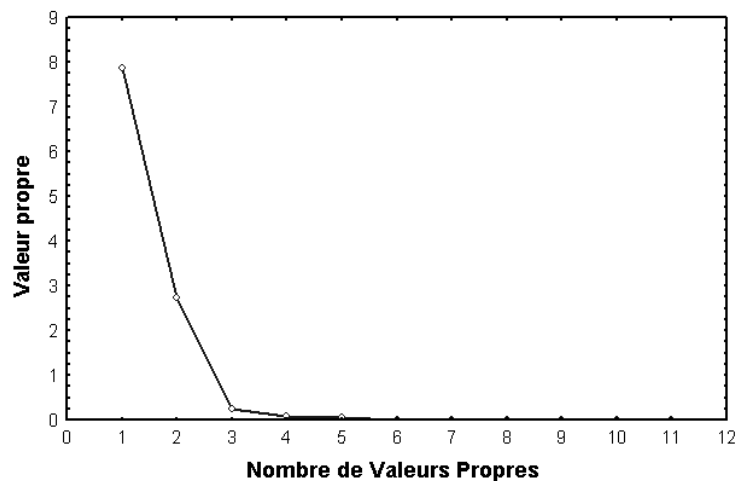


Figure 17 : Evolution des valeurs propres en fonction de leur nombre.

On peut alors tracer les points-observations dans le plan de ces deux premiers facteurs retenus (les composantes sont appelées "facteurs" dans une PCA) : c'est le diagramme des "résultats factoriels" ("*score plot*"), dessiné pour 12 observations sur la figure 18.

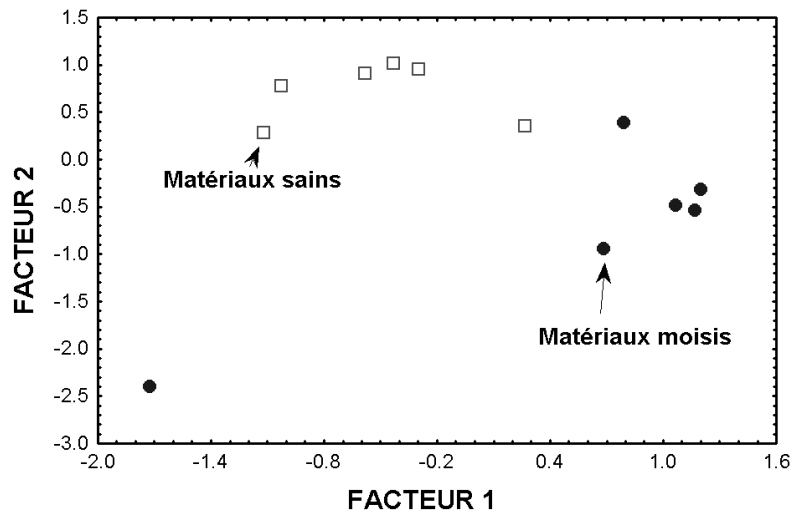


Figure 18 : Résultats factoriels dans le plan des deux premiers facteurs de la PCA. Les carrés vides sont les matériaux sains et les points ronds pleins sont les matériaux contaminés.

Dans le cas des données en provenance d'un nez électronique, certains capteurs fournissent des réponses corrélées avec les caractéristiques de la source (par exemple : matériaux sains ou matériaux contaminés), d'autres sont davantage influencés par des paramètres extérieurs, comme la température, l'humidité, le temps ou les conditions opératoires. Ils contribuent dès lors à générer du bruit sur les diagrammes. La PCA traite initialement toutes les variables selon une importance égale, qu'elles soient ou non corrélées avec la nature de la source. Sur la figure 18, le facteur 1 et le facteur 2 permettent plus ou moins de séparer les matériaux sains des matériaux contaminés, mais ni l'un ni l'autre n'expliquent à eux seuls cette séparation. Par exemple, on retrouve un point noir correspondant à un matériau "moisi" à gauche du diagramme (faible valeur du facteur 1), alors qu'on en observe également à droite du diagramme (grande valeur du facteur 1).

Une méthode comme l'analyse en composantes principales est appelée "non-supervisée" dans le sens où aucune information n'a été fournie concernant les groupes à créer. L'objectif des analyses non-supervisées est de trouver des relations cachées entre les observations ou entre les variables. Elles sont donc particulièrement intéressantes comme outils d'évaluation des méthodes instrumentales. En plaçant à côté des points-observations des étiquettes identifiant les valeurs de différents descripteurs, il est possible de mettre en évidence la cause de la variabilité principale. Dans le cas présent, par exemple, le point noir à gauche est le seul des 12 qui est relatif au matériau "OSB", alors que la majorité des autres points concerne du plâtre, du bois aggloméré ou du papier peint, ce qui pourrait signifier, dans l'exemple choisi, que la variabilité des observations soit essentiellement due au type de matériau.

Une autre manière d'évaluer la qualité de la méthode instrumentale est d'exploiter le tracé des poids factoriels de la PCA. En effet, comme les combinaisons y_i peuvent être considérées comme des variables, au même titre que les x_i d'origine, il est possible de calculer les coefficients de corrélation entre les y_i et les x_i . Par exemple, le coefficient de corrélation du facteur y_1 avec la variable x_1 , représentant la réponse (normalisée) du capteur TGS2620, est de 0.89, alors que le coefficient de corrélation entre y_2 et x_1 est de -0.44. Ceci montre que ce capteur TGS2620 contribue positivement au premier facteur et négativement au second. Le tracé des poids factoriels consiste simplement à repérer, dans l'espace des facteurs choisis, dans le cas présent dans le plan des deux premiers facteurs y_1 et y_2 , chaque variable x_i par des coordonnées valant les coefficients de corrélation avec ces facteurs. Dans notre exemple, x_1 possède les coordonnées (0.89, -0.44). La figure 19 montre le tracé des poids factoriels pour l'exemple choisi.

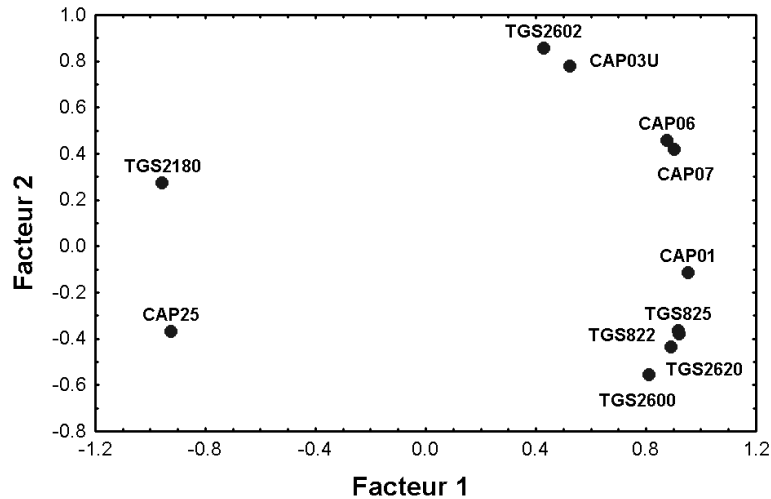


Figure 19 : Tracé des poids factoriels dans le plan des deux premiers facteurs de la PCA.

Ce tracé peut s'avérer particulièrement utile pour apprécier la pertinence des capteurs choisis. Dans le cas présent, les capteurs TGS2180 et CAP25 semblent par exemple s'opposer aux autres selon le facteur 1, ce qui pourrait signifier que la variabilité représentée par ce premier facteur, en l'occurrence le type de matériau, serait surtout mesurée par ces deux capteurs.

9.5.3. Autres techniques non-supervisées

D'autres techniques, non utilisées dans le cadre de ce travail, peuvent être appliquées aux données d'un nez électronique dans le cadre d'une analyse exploratoire, avec comme seul but de rassembler les observations et d'interpréter les groupes formés. Nous évoquerons seulement l'une d'entre elles, l'analyse des "clusters".

L'analyse des "clusters" ne fait aucune hypothèse statistique sur les données, elle vise à identifier des groupes ou "clusters" au sein des observations, sur la simple base de similitudes ou de disparités entre elles.

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

En général, c'est la distance euclidienne classique :

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

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

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

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

Il en résulte donc une structure arborescente (dendrogramme), du type de celle présentée sur la figure 20, que l'utilisateur peut tronquer au niveau qu'il souhaite pour identifier des groupes.

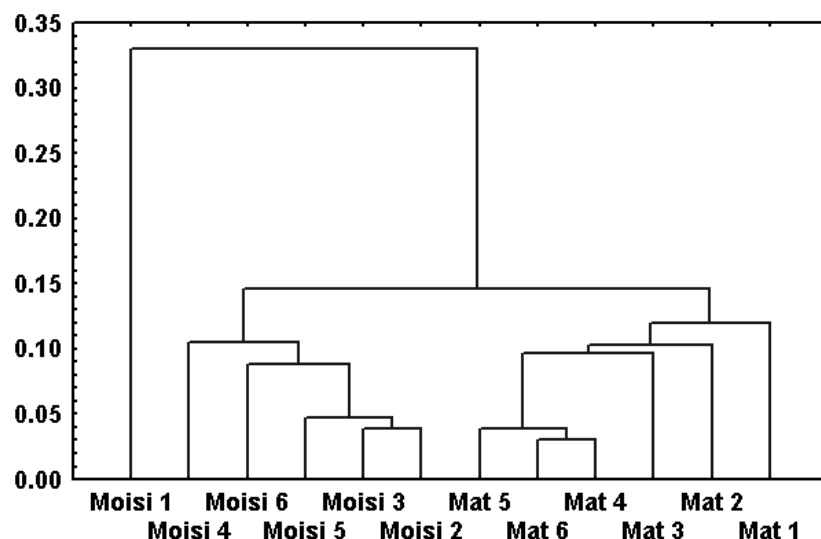


Figure 20 : Dendrogramme résultant d'une analyse des clusters. Les matériaux sains sont repérés de Mat1 à Mat 6 et les matériaux contaminés de Moisi 1 à Moisi 6.

Dans l'exemple illustré, le dendrogramme sépare bien les matériaux sains des matériaux contaminés, sauf "Moisi 1", qui, jusqu'au dernier niveau, reste considérée comme une observation marginale. Il s'agit en l'occurrence de l'observation "OSB".

La figure 20 représente le dendrogramme correspondant aux observations. La même technique peut fournir le dendrogramme correspondant aux variables, qui permettrait, dans l'exemple choisi, d'identifier les capteurs possédant des réponses similaires pour les échantillons étudiés.

Cette méthode est simple et ne fait aucune hypothèse de commodité sur les données d'origine. Le dendrogramme peut néanmoins s'avérer très difficile à interpréter lorsque le nombre d'observations augmente. Une autre inconvénient bien connu est que les points-observations sont comparés deux à deux. La première étape de l'analyse consiste à comparer le premier point à l'ensemble de tous les autres, puis de trouver celui qui est le plus proche. Puis ainsi, de proche en proche, d'agglomérer les points rencontrés séquentiellement dans le fichier. La première "grappe" réalisée, la procédure passera à un point plus éloigné de l'ensemble et mesurera les distances des points suivants par rapport à ce point pris comme référence, et ainsi de suite. La procédure est biaisée dans la mesure où il est possible de considérer comme très éloigné du premier point un point assez proche, mais placé en fin de fichier, et qui sera plutôt aggloméré avec d'autres observations.

9.6. Classification

Les méthodes de classification sont en général des méthodes supervisées, en ce sens qu'on leur fournit un fichier de calibration contenant les réponses cibles des groupes, par exemple, l'identification "matériau sain" ou "matériau contaminé". Un modèle mathématique est alors développé qui tente de séparer au mieux les observations appartenant à chaque groupe. En phase d'utilisation ultérieure, ce modèle pourra servir à classer une nouvelle observation dans l'un des groupes. C'est en général un tel modèle qui sera appliqué dans la phase finale d'utilisation "on-line" du nez électronique.

9.6.1. Analyse discriminante

L'analyse discriminante part d'un échantillon d'observations dans lequel sont présentes à la fois des informations sur un certain nombre de grandeurs mesurées (variables

indépendantes) et sur le résultat escompté, c'est-à-dire la classe ou la décision à prendre (variable de classement). Dans notre cas, les variables indépendantes sont les réponses des capteurs et la variable de classement identifie le groupe.

L'analyse cherche alors des relations permettant, à partir des valeurs mesurées pour les différentes variables indépendantes, de trouver la classe dans laquelle ranger une observation donnée. Pour ce faire, à l'instar de l'analyse en composantes principales classique, la méthode va composer un modèle en cherchant de nouveaux "facteurs", appelés ici "racines", qui sont des combinaisons linéaires des variables initiales. Mais cette fois, au lieu de choisir, parmi toutes les combinaisons possibles, celles qui expliquent le mieux la variabilité des observations, la procédure choisira celles dans l'espace desquelles les classes proposées sont rendues bien distinctes les unes des autres. Ces nouvelles variables y_i seront donc créées de manière à éloigner le plus possible les centres de gravité des nuages de points-observations correspondant à des groupes distincts et par contre à rassembler le plus possible les observations d'un même groupe autour de leur centre de gravité.

Mathématiquement, l'analyse discriminante est très proche de l'analyse de la variance (ANOVA). En réalité, la procédure teste la significativité statistique de différences entre les moyennes dans les différents groupes, au moyen du test en F multivarié, comme dans l'analyse de la variance à plusieurs critères de classification. En évaluant ainsi l'influence de chaque variable sur la classification, elle pourra créer des combinaisons linéaires qui les pondèrent efficacement.

La figure 21 montre les points observations dans le plan des deux (premières) racines d'une analyse discriminante sur un fichier comportant 3 groupes : les matériaux sains, les matériaux contaminés et les matériaux traités contre l'humidité.

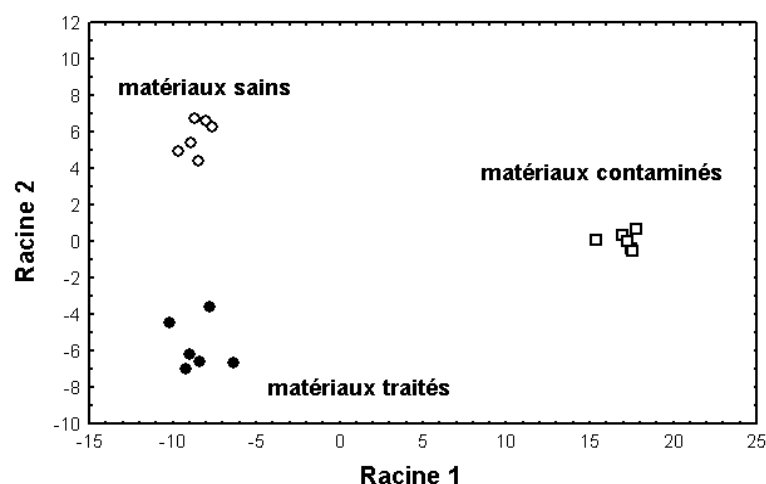


Figure 21 : Nuage des observations dans le plan des deux racines d'une analyse discriminante pour 3 groupes, les matériaux sains (cercles vides), les matériaux contaminés (carrés vides) et les matériaux traités contre l'humidité (cercles pleins).

L'analyse discriminante génère toujours une racine en moins que le nombre de groupes identifiés. Dans le cas illustré ci-dessus, il y a donc $3-1=2$ racines au total. La reconnaissance de deux groupes n'aurait conduit à la création que d'une seule racine, qui ne pourrait être représentée que sous forme linéaire. Lorsqu'il y a plus de trois groupes, l'utilisateur peut choisir de représenter les observations dans le plan qui montre davantage la discrimination. Comme les racines sont hiérarchisées en fonction de leur pouvoir discriminant, c'est en général dans le plan Racine1/Racine2 que la séparation entre les groupes est la plus visible.

Néanmoins, le nuage des observations n'est qu'une représentation d'une partie des résultats de la discrimination, mais ne constitue pas le résultat proprement dit de la procédure. La qualité de l'analyse discriminante est jugée sur base du pourcentage d'observations

correctement identifiées. Ce pourcentage est toujours calculé sur base de toutes les racines créées. En réalité, le vrai résultat de la procédure est un ensemble de fonctions de classification qui constituent à proprement parler le modèle de reconnaissance. Il y a toujours autant de fonctions de classification créées qu'il y a de groupes identifiés, par exemple 3 dans le cas de l'exemple de la figure 21.

Ces fonctions sont des combinaisons linéaires des variables d'origine x_i (en l'occurrence les réponses des capteurs, en général centrées et réduites), par exemple, pour chacun des trois groupes "matériaux sains", "matériaux moisissés" et "matériaux traités" :

$$f_{\text{mat}} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + \dots$$

$$f_{\text{moisi}} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + \dots$$

$$f_{\text{traité}} = c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_4x_4 + \dots$$

L'utilisation est alors très simple : il suffit pour une observation particulière d'injecter dans les trois expressions ci-dessus les réponses des capteurs (mises à l'échelle de la même façon que dans la procédure d'analyse discriminante). La fonction qui prendra la plus grande valeur identifiera le groupe d'appartenance probable de l'observation. De telles fonctions de classification ne comprenant qu'un nombre limité de coefficients sont très faciles à implémenter dans un appareil portable.

Attention cependant à l'interprétation des résultats.

Comme il s'agit d'une analyse supervisée, la procédure tentera au mieux de satisfaire l'objectif de discrimination des groupes identifiés sur base du fichier d'observations fourni. Le résultat est donc souvent satisfaisant pour cet échantillon de calibration du modèle. Néanmoins, la qualité de la discrimination ne peut réellement être mesurée que sur un échantillon de validation pour lequel il n'y a plus aucun "guide" qui fournit le nom du groupe à identifier. Si, malgré tout, les fonctions de classifications calibrées précédemment prédisent le groupe correct, c'est que le modèle est performant. Les techniques de validation seront abordées dans un chapitre ultérieur.

Enfin, un inconvénient de la méthode d'analyse discriminante est qu'il s'agit d'une technique linéaire. En effet, si l'on représente chacune des fonctions discriminantes (racines) dans l'espace des variables initiales, on s'aperçoit qu'il s'agit d'une droite, d'un plan ou d'un hyper-plan (selon la dimension de l'espace d'origine) qui sépare l'espace en deux parties. Les différentes racines vont donc être représentées par un réseau de droites (ou de plans ou d'hyper-plans) qui, en se croisant, vont créer des zones identifiant les groupes. Ainsi, il ne sera jamais possible d'isoler un groupe d'observations formant un "îlot" au milieu d'un autre groupe. En d'autres termes, le modèle de classification de l'analyse discriminante ne permet pas de classer correctement des observations appartenant à des groupes non séparables par une droite (un plan, un hyper-plan) dans l'espace des variables initiales. Cela arrive chaque fois que les zones entourant l'ensemble des points d'une même classe (ce que l'on appelle les "enveloppes convexes") se chevauchent.

9.6.2. k plus proches voisins ("*k-Nearest Neighbors*" *k-NN*)

La méthode des k plus proches voisins est basée sur l'idée très simple de proximité. Il s'agit d'une méthode de classification non-paramétrique (non basée sur les hypothèses habituelles des statistiques), générant un modèle à partir du fichier d'apprentissage lui-même. De manière à classer une observation particulière, la méthode k-NN recherche les k observations les plus proches dans l'espace des variables d'origine x_i et assigne l'observation particulière à la classe la plus peuplée parmi ces k observations voisines.

La méthode k-NN s'apparente à l'analyse des clusters dans la mesure où elle est également basée sur la distance entre les observations et ne fait appel à aucune hypothèse sur la distribution des observations. Néanmoins, dans l'analyse classique des clusters, le principe d'agglomération des observations est hiérarchique, les observations les plus similaires étant regroupées dans des clusters au plus bas niveaux, et les observations plus marginales étant regroupées dans des clusters aux plus hauts niveaux. Avec les k-NN, la classification n'est pas hiérarchique, tous les clusters sont au même niveau. La méthode ne génère donc pas un dendrogramme à plusieurs niveaux.

L'analyse des clusters, telle que présentée plus haut, appartient donc à la classe des méthodes non-supervisées visant au simple regroupement des observations ou des variables. L'utilisateur peut en effet choisir le niveau du dendrogramme auquel il veut s'arrêter pour interpréter les groupes formés.

La méthode k-NN pourrait également être appliquée avec l'objectif de regroupement non-supervisé, au départ de la procédure, chaque observation étant seule dans son groupe, puis les groupes les plus proches étant fusionnés et ainsi de suite jusqu'au moment où on atteint des groupes homogènes.

Mais c'est bien comme une technique supervisée qu'elle est appliquée dans le présent travail. Elle vise à la classification d'observations "inconnues", le modèle étant le fichier d'apprentissage lui-même.

Le principe des k-NN repose d'abord sur la notion de distance entre les points, en général la simple distance euclidienne classique peut être considérée. Ensuite, il convient de choisir de manière optimale le nombre k de voisins les plus proches.

L'utilisateur dispose simplement des points-observations dans l'espace des réponses des capteurs, chacun d'eux étant étiqueté par l'identification de sa classe (par exemple, "matériau sain", "matériau contaminé" ou "matériau traité"). La phase d'apprentissage se limite là, le fichier d'apprentissage constituant le "prototype-modèle", aucun autre modèle n'est calibré.

En phase d'utilisation, lorsqu'une nouvelle observation est proposée, sans en connaître *a priori* la classe d'appartenance, elle sera placée comme un point particulier dans l'espace des réponses des capteurs.

On va alors chercher ses k voisins les plus proches dans cet espace et on va affecter à l'observation examinée la classe la plus représentée dans ces k observations. Lorsque, dans les k voisins les plus proches, 2 ou plusieurs classes se présentent avec les mêmes occurrences, on teste le voisinage avec k-1, puis avec k-2 et ainsi de suite tant qu'un seul groupe n'aura pas émergé. Une autre manière de procéder lorsqu'il y a conflit est d'affecter à la nouvelle observation la classe pour laquelle la somme des distances par rapport à elle est la plus petite. Cela revient à pondérer la contribution de chaque k plus proche voisin en fonction de sa distance avec le nouveau cas à classer.

N'impliquant aucune hypothèse, ni la calibration d'aucun modèle particulier, cette méthode est simple et rapide et est applicable dans pratiquement toutes les situations.

L'utilisateur doit cependant être informé des limites de la technique k-NN.

D'abord, le choix de k est primordial : différentes valeurs de k peuvent conduire à des résultats de classification fort différents.

Considérons l'exemple simple de deux capteurs, afin de pouvoir représenter les points observations dans un plan (figure 22). Au départ, les 18 points-observations sont placés sur le graphique, chacun d'eux étant identifié selon son groupe d'appartenance. L'objectif est de classer une nouvelle observation, repérée par une croix sur le diagramme. Si k=1, on va chercher le plus proche voisin : c'est un point appartenant à la classe des matériaux sains, la nouvelle observation sera donc affectée à cette classe. Si k=3, parmi les trois plus proches voisins figurent deux observations "matériau sain" et une observation "matériau traité", la classe choisie sera à nouveau "matériau sain", puisqu'elle correspond à la classe la plus représentée. Par contre, si k=6, la classe majoritaire parmi les 6 voisins les plus proches devient "matériau traité" (4 observations contre 2) et c'est à cette classe que sera affectée la nouvelle observation.

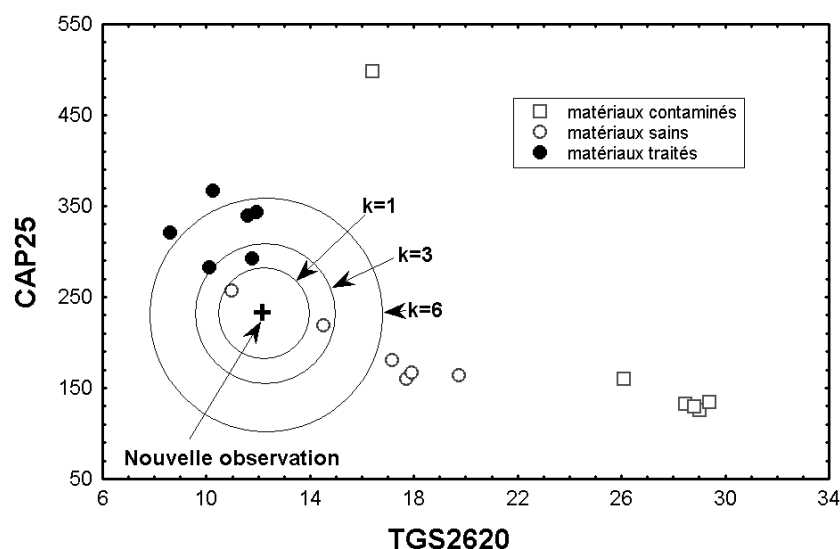


Figure 22 : Classification d'une observation nouvelle (identifiée par la croix) par la méthode k-NN dans le plan des réponses de deux capteurs. L'observation doit être classée dans l'un des trois groupes suivants : "matériaux sains" (cercles vides), "matériaux contaminés" (carrés vides) ou "matériaux traités contre l'humidité" (cercles pleins).

D'ordinaire, l'utilisateur devra donc chercher par tâtonnements la valeur idéale de k au moyen d'un échantillon de validation pour lequel il connaît les classes-cibles.

Plus k est grand, plus les transitions entre les régions sont "douce", c'est-à-dire qu'un léger déplacement du point correspondant à la nouvelle observation ne modifie pas brutalement son affectation. Par contre, l'estimation sera en conséquence moins "localisée" dans l'espace. En outre, considérer une grande valeur de k augmente le temps de calcul.

Le temps de calcul important est un autre inconvénient de la méthode. Il dépend du nombre d'observations dans le fichier prototype. En considérant par exemple 1000 observations, la procédure devra calculer 1000 distances dans l'espace des réponses des capteurs, puis en isoler k et enfin décider quelle classe choisir, soit par majorité, soit en fonction de pondérations selon la distance avec le nouveau cas.

Le concept de distance peut également constituer un inconvénient de la méthode. La distance euclidienne classique est en général peu pertinente lorsque k est petit, car elle peut aboutir à la classification d'une observation sur base de la seule présence d'un ou deux cas similaires proches, mais tout à fait marginaux car noyés au centre d'un autre groupe. La distance de Mahalanobis, définie comme la distance du nouveau point au centroïde d'un groupe donné peut alors apporter une amélioration à la technique.

Un autre problème rencontré avec la technique k-NN de base est qu'elle utilise tous les attributs d'un cas pour calculer la similarité avec le nouveau cas à classer. Dans une application où les attributs sont les signaux de 12 capteurs, la fonction de similarité des k-NN utilise chaque fois tous les 12 attributs. Si deux capteurs parmi les 12 sont plus discriminants, ils vont être "noyés" dans les 12, entraînant peut-être une mauvaise reconnaissance à cause du "bruit" engendré par les 10 autres.

Une solution à ce dernier problème est de réduire le nombre d'attributs, par une extraction et une sélection convenable d'attributs préalablement à l'analyse. Ainsi, dans ce travail, nous avons testé l'extraction d'attributs par une méthode PCA : 2 ou 3 composantes principales pouvant être considérées comme les "réponses" utiles du réseau de capteurs.

Un autre élément critiquable dans la méthode k-NN est qu'elle ne prend pas en compte la distance absolue entre les points, mais uniquement la distance relative. Elle cherchera les k plus proches voisins, sans se demander si ces "voisins" restent à une distance raisonnable. La présence de points aberrants (outliers) diminue donc considérablement les performances de la méthode ; la vraisemblance des données d'entrée n'est pas prise en compte.

Une amélioration de la méthode, testée dans le cadre du présent travail, est de fournir un niveau de confiance à la classification des données : c'est l'objectif de l'analyse k-NN floue ("*Fuzzy k-NN*").

L'idée est de donner un poids aux k voisins, selon une loi quelconque (soit en terme de variance, soit une loi de Gauss centrée sur la nouvelle observation, ...) de manière à mesurer la vraisemblance de l'appartenance d'un point à un groupe.

Enfin, dans notre cas, un inconvénient majeur de la méthode est la nécessité de stocker, en phase d'utilisation, l'entièreté du fichier d'apprentissage, par exemple 1200 nombres pour un fichier de 100 observations et 12 capteurs. Un modèle mathématique calibré par une méthode de type "analyse discriminante" n'aurait nécessité le stockage que d'une cinquantaine de paramètres. Il conviendra d'être attentif à cet aspect lors du développement d'un appareil de terrain autonome.

Notons cependant que cet inconvénient peut constituer un énorme avantage en fonctionnement de routine. La simplicité de la méthode autorise en effet son adaptation très facile en fonction de nouvelles observations pour lesquelles la classe est connue. Il suffit en effet d'ajouter ces observations aux anciennes et le "modèle" est mis à jour. Avec une autre méthode, il aurait fallu calibrer un nouveau modèle mathématique, puis modifier les paramètres injectés dans l'appareil de terrain.

9.6.3. Autres méthodes

Un grand nombre d'autres méthodes de classification sont proposées dans la littérature. Comme nous ne les avons pas employées ici, nous ne les présenterons pas.

Citons simplement le champ très vaste des méthodes basées sur les réseaux de neurones.

Ces méthodes calibrent un modèle de reconnaissance basé sur des fonctions mathématiques élémentaires (les neurones). La puissance du modèle vient de la manière dont ces neurones élémentaires sont connectés en un réseau complexe. Le modèle mathématique ainsi créé permet alors de s'adapter pratiquement à n'importe quelle situation, y compris lorsque les enveloppes convexes des points-observations se chevauchent (comme mentionné dans le paragraphe consacré à l'analyse discriminante). Ainsi, même si la fonction de transfert des neurones employés est linéaire, le modèle global du réseau de neurones peut parfaitement isoler un îlot de points noyé dans un autre groupe, en l'entourant d'un nombre suffisant de droites (ou de plans ou d'hyper-plans).

9.7. Prédiction quantitative

Bien que non appliquées dans le cadre du présent travail, les techniques visant à la prédiction d'une variable quantitative à partir des signaux des capteurs peuvent s'avérer très pertinentes dans l'esprit d'un développement futur.

Imaginons que pour chaque observation, en plus des signaux des capteurs et d'une indication d'appartenance à un groupe donné, nous possédions une information globale de type quantitative, comme l'intensité de l'odeur générée par le matériau ou par les moisissures. Il serait alors intéressant de fabriquer, par une technique de régression, un modèle reliant cette variable quantitative, considérée comme variable dépendante, aux réponses des capteurs, considérées comme régresseurs. L'utilisation ultérieure d'un tel modèle pourrait servir par exemple à prédire l'intensité de l'odeur émise.

Une première manière d'aborder le problème est d'utiliser une simple régression multilinéaire ("*Multi Linear Regression*" MLR) entre la variable quantitative y et les réponses des capteurs x_i :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_mx_m$$

Le modèle ainsi obtenu peut fournir de bons résultats de prédiction, mais il reste une pure construction mathématique créée à partir de l'ensemble des réponses des capteurs, qu'elles soient ou non pertinentes pour prédire la variable. Dans certains cas, par exemple, les

coefficients a_i obtenus prennent des valeurs alternées, a_1 étant grand et positif, a_2 étant grand et négatif, a_3 un peu plus petit et positif, a_4 un peu plus petit et négatif, et ainsi de suite. Dans de tels cas, la procédure de régression a simplement essayé de compenser l'effet d'un capteur par un autre, sans exploiter l'importance relative des capteurs.

Un tel modèle s'avère en général efficace pour approcher la valeur de la variable quantitative à l'intérieur du fichier de calibration, mais il est moins adapté en phase de validation, lorsqu'il s'agit de réaliser une prédiction pour une nouvelle donnée, qui n'a pas été intégrée dans le processus de régression.

Utiliser d'autres attributs que les réponses des capteurs, comme les facteurs extraits par une Analyse en Composantes Principales (PCA), a de grandes chances de produire un modèle plus "physique".

La régression des composantes principales ("*Principal Component Regression*" PCR) inclut en effet dans le modèle les quelques premières composantes qui expliquent le mieux la variabilité du problème, en mettant de côté l'influence parasite de certaines réponses, constituant un "bruit" inutile.

Bien entendu, le modèle PCR converge vers le modèle MLR lorsqu'il prend en compte tous les facteurs extraits par l'analyse en composantes principales.

Par contre, si les résultats de prédiction obtenus sont meilleurs lorsqu'on se limite à 2 ou 3 facteurs, c'est qu'effectivement certaines réponses initiales étaient peu pertinentes pour la prédiction de la variable quantitative.

Néanmoins, la PCR utilise pour prédire la variable des facteurs qui ont été extraits indépendamment de celle-ci par l'analyse en composantes principales. Or, ces facteurs rendent simplement compte de la variabilité des observations et ne sont probablement pas optimisés pour prédire la variable.

Finalement, la régression par moindres carrés partiels ("*Partial Least Square Regression*" PLS) semble la mieux adaptée à la prévision d'une variable quantitative.

En effet, comme la PCA, elle capture la plus grande partie de la variance, mais elle assure en même temps une bonne corrélation avec la variable quantitative, comme le fait la MLR.

Très succinctement, on pourrait décrire la PLS comme une PCA itérative. A chaque étape de la procédure, les composantes extraites sont "remises à jour" pour mieux expliquer la variable quantitative, au détriment de l'explication de la variance. L'étape suivant corrige ce dernier défaut, et ainsi de suite, jusqu'à convergence.

La méthode PLS fournit donc en même temps 2 types de résultats : à la fois un regroupement des observations, puisqu'il ne s'agit rien d'autre qu'une PCA déguisée, et la prédiction de la variable. Elle pourrait être utilisée comme seul outil pour satisfaire les deux exigences.

9.8. Présentation des résultats

La façon de fournir les résultats à l'utilisateur dépend de l'objectif visé.

En phase de développement, l'utilisateur voudra disposer d'informations lui permettant le diagnostic des performances de son système, que ce soit en termes de probabilité ou de pourcentage de bonne classification ou par l'intermédiaire d'un graphique montrant en un seul coup d'œil les aspects positifs et les points à améliorer.

En phase d'utilisation finale, il voudra un modèle mathématique le plus simple possible, à implémenter dans l'appareil de terrain, lui permettant de classer les observations ou de prédire une variable quantitative en temps réel.

Trop souvent, la littérature scientifique se limite à la première étape : les publications présentent de très beaux diagrammes avec des clusters d'observations bien circonscrits ou des tableaux de pourcentages de classification correcte montrant la pertinence de leurs choix expérimentaux.

Ces résultats sont parfois obtenus grâce à des méthodes très sophistiquées, la priorité de la recherche étant parfois le développement de la méthode de traitement plutôt que l'application.

Or, dans le cadre d'une utilisation en ligne et en temps réel, les priorités doivent être, outre la qualité du modèle, sa simplicité, son adaptabilité et son temps de réponse. Ces derniers critères ne sont malheureusement pas toujours optimisés dans les recherches concernant le nez électronique.

9.9. Validation

La qualité du modèle calibré en phase d'apprentissage peut être mesurée de différentes manières, en fonction des objectifs visés. Ainsi, la qualité d'une régression peut être appréciée par le coefficient de détermination r^2 qui mesure la partie de la variance observée qui peut être expliquée par le modèle. La qualité d'une méthode de classification est mesurée par le pourcentage d'observations correctement classées ou par le lambda de Wilks, qui est une mesure de la séparation des différents groupes, puisqu'il représente la partie de la variabilité totale qui ne peut être expliquée par la classification en groupes (une valeur proche de 0 étant souhaitée).

Il convient cependant d'être particulièrement prudent lors de l'interprétation de ces critères de qualité.

D'abord, il faut les apprécier de manière relative, en comparant une approche par rapport à une autre ou des procédures utilisant différents types et nombres d'attributs. Des chiffres absolus ne signifient pas grand chose. Pour s'en convaincre, le meilleur exemple est celui des pourcentages de classification correcte. Ainsi, s'il s'agit de classer les observations en deux groupes et que le modèle calibré fournit 60% d'observations correctement classées, le résultat peut sembler satisfaisant. Or, si l'on avait réalisé artificiellement un échantillon regroupant les observations tout à fait aléatoirement dans les deux classes, la probabilité de classer correctement aurait été de 0.5, ce qui signifie que le pourcentage de classification correcte dans ce cas extrême aurait été de 50%. Un résultat de 60% est donc à peine meilleur que le pourcentage résultant du cas purement aléatoire.

Ensuite, surtout si la méthode est supervisée, le résultat obtenu durant la phase d'apprentissage avec le fichier de calibration est toujours meilleur que celui obtenu avec de nouvelles observations, n'ayant pas servi à calibrer le modèle. A l'extrême, on pourrait presque dire qu'une classification supervisée fonctionne toujours bien, quel que soit le critère de classification (type de matériau, époque de la mesure, humidité du laboratoire, ...), pourvu que le modèle soit suffisamment complexe.

C'est donc surtout par la validation ultérieure du modèle que l'on pourra apprécier sa qualité.

Si l'instrument fonctionne souvent, le modèle calibré avec les observations réalisées jusqu'à un moment donné pourra être validé avec les observations futures.

Si la récolte des données est terminée, il conviendra, avant de calibrer le modèle, d'extraire du fichier un ensemble d'observations qui serviront à la validation ultérieure.

Malheureusement, le nombre de données disponibles est parfois très faible et à peine suffisant pour créer un modèle valable. Retirer encore de ce petit fichier un certain nombre d'observations pour la validation enlèverait toute crédibilité au modèle calibré avec le reste des observations.

Dans ce cas, il vaut mieux considérer séparément le calcul de critères de validation et la calibration "définitive" du modèle, en utilisant les mêmes données pour les deux étapes.

Une première approche est la méthode "*leaving one out*", qui consiste d'abord à conserver la première observation du fichier de mesure comme donnée de validation et de calibrer le modèle avec les autres. Le test du modèle ainsi calibré avec la première donnée fournira un premier résultat de validation, par exemple "classification correcte" ou "classification incorrecte". Ensuite, ce sera la deuxième observation qui servira à la validation, le modèle étant cette fois calibré avec les autres observations, dont la première qui a réintégré le fichier, et ainsi de suite en faisant "glisser" le long du fichier l'observation de validation. Au terme de la procédure, quand tout le fichier a ainsi été balayé, on obtient un résultat moyen, par

exemple un pourcentage de bonnes classifications. Si ce résultat est satisfaisant, le modèle définitif peut alors être calibré avec le fichier complet.

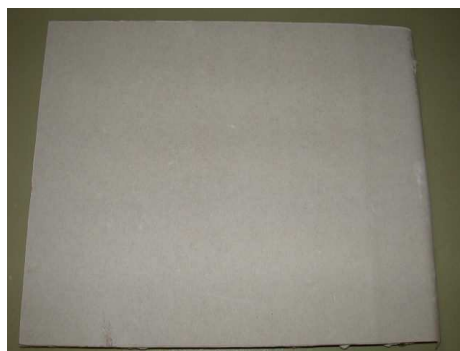
Il existe des variantes à ce type "d'auto-validation". Par exemple, la méthode "*Venitian Blinds*" (stores vénitiens) qui consiste à valider non pas avec une seule observation, mais avec des groupes d'observations extraits en séquences régulières dans le fichier de données, par exemple 1 toutes les 5 observations ou 3 toutes les 10 observations, ... A nouveau, en variant les groupes le long du fichier de données, on pourra calculer un critère global de qualité.

10. Matériaux de construction

Les moisissures peuvent se développer sur quasiment chaque support. En général, les matériaux de construction contiennent des nutriments nécessaires pour les moisissures (voir chapitre "informations générales sur les moisissures"). Des quantités suffisantes de nutriments se trouvent même dans la poussière de maison et dans l'eau. Certains matériaux sont cependant plus susceptibles d'être contaminés par les champignons. Les matériaux à porosité élevée (bois, papier, plâtre) absorbent facilement l'humidité, qui est le facteur essentiel de croissance fongique, tandis que les matériaux contenant de la cellulose (bois, papier, colles) constituent un bon substrat pour les moisissures.

En principe, chaque matériau de construction, de finition ou de décoration, s'il est humide pendant un temps suffisamment élevé, peut être contaminé par les champignons. Etant donné qu'il existe une multitude de types différents de matériaux et plusieurs marques pour chacun des types, un choix de matériau s'est avéré indispensable ; le critère essentiel étant la représentativité par rapport au stock immobilier belge. Il en est résulté le choix de quatre matériaux pour l'étude approfondie. Les échantillons ont été sélectionnés auprès des producteurs connus sur le marché belge :

- **Plaque de plâtre cartonnée standard KS de la marque KNAUF** (épaisseur 12,5 mm).



Le plâtre est utilisé dans les constructions depuis l'antiquité ; les plaques de plâtre sont des produits connus et souvent utilisés dans de nouvelles constructions et lors de rénovation de bâtiments existants.

La plaque de plâtre est une mince couche de plâtre entre deux feuilles de papier-carton. Les plaques de plâtre sont fabriquées à partir de plâtre obtenu par broyage et calcination de gypse naturel extrait de carrières, ou de gypse chimique (désulfogypse). Le plâtre est mélangé à différents adjuvants solides et liquides et à l'eau jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Deux bobines de carton sont déroulées en continu, l'une sous le mélangeur (carton de parement) et l'autre au-dessus. La feuille de carton supérieure vient refermer le moule ainsi constitué, ses bords sont collés sur les bords repliés de la feuille inférieure. L'ensemble est "laminé" par un cylindre ou une plaque de formage et transporté sur un tapis, puis des rouleaux jusqu'au "couteau" ou "cisaille". La prise ayant eu lieu entre-temps, les plaques sont coupées et distribuées sur les étages d'introduction dans le séchoir. Les plaques, humides à ce stade, sont séchées pendant trois quart d'heure environ, puis défournées. Elles sont ensuite recoupées et prêtes à être utilisées sur chantier.

Les plaques de plâtre sont employées pour des revêtements de murs ou de plafonds sur sous-constructions, des cloisons de doublage ou de séparation.

- **Panneaux de bois aggloméré de la marque AGGLO** (épaisseur 15 mm).



La norme française NF B 54-100 les définit ainsi : "Matériau en plaque fabriqué sous pression, essentiellement à partir de particules de bois ou d'autres matières fibreuses ligno-cellulosiques (amas de lin, bagasse, chanvre ...) avec ou sans apport de liant". Les matières premières utilisées sont des bois résineux, feuillus, tendres ou durs sous la forme de copeaux, plaquettes, déchets, délignures, rondins. Les particules n'ont pas de forme type, mais leurs trois dimensions sont comparables. Ces particules (petits morceaux de bois obtenus par fragmentation du bois) sont enduites de colle (résine thermodurcissable) et étalées sur une surface plane, puis passées sous une presse. Il s'agit donc d'un panneau à base de particules de bois, parfois improprement appelé "panneau aggloméré" ou "agгло". Les panneaux obtenus sont découpés aux cotes voulues, poncés et conditionnés.

Les principales applications des produits se situent dans les plafonds, les parois, les planchers, les meubles et les panneaux destinés à l'industrie de transformation ainsi qu'à l'industrie du meuble.

- **Panneaux de bois OSB (Oriented Strand Board) de la marque AGGLO** (épaisseur 19 mm).



L'OSB du terme anglais " oriented strandboard ", appelé aussi " panneau de grandes particules orientées ", est constitué de minces lamelles de bois 0,3 à 0,4 mm d'épaisseur) dont la longueur peut atteindre 6 à 8 cm environ. Orientées dans le sens de la longueur pour les couches extérieures et dans le sens de la largeur pour la couche intérieure, elles sont collées puis pressées entre elles. Sa constitution en longues lamelles en fait un matériau aux caractéristiques mécaniques élevées, bien supérieures à celles du panneau de particules.

Le procédé de fabrication est très simple : les troncs d'arbres dont l'écorce a été enlevée sont coupés dans de larges bandes dites "strands" (de 100 mm de long et de 20-30 mm de large). Après le découpage, les "strands" sont triés pour séparer les grands des petits. Les grands seront utilisés dans les couches extérieures, les plus petits dans la couche intérieure. Les lamelles de bois sont ensuite séchées jusqu'à atteindre une teneur en humidité de 4-6%. Elles sont alors collées les unes aux autres au moyen d'un liant de technologie de pointe. Elles forment donc des couches de lamelles de bois. A l'aide de presses (d'une force de pression de 5N/mm^2) elles sont comprimées à une température de 230°C . Chaque panneau OSB consiste donc en trois couches de lamelles de bois compressées, deux couches extérieures dans le sens de la longueur et une couche intérieure dans le sens de la largeur.

Les panneaux OSB ont trouvés de nombreuses applications dans le secteur de la construction : recouvrements de toitures et de parois, planchers, structures de poutres en L, revêtement de parois, aménagements d'expositions, de show room et de magasins, aménagements et arrangements décoratifs, et autres.

- **Papier peint de la marque HEYTENS** (vinyle mousse relief, stucko bleu).



Le papier peint reste le plus important marché des revêtements muraux dans l'habitat individuel ou collectif. Il se décline sous de multiples aspects ; il peut être classé selon ses diverses techniques de fabrication ou encore selon ses destinations. Les papiers peints sont classés en différentes catégories :

- Les gaufrés présentent un dessin en relief ;
- Le papier peint métallisé est constitué d'un film plastique métallisé fixé sur support papier pour lui donner un effet décoratif ;
- Le papier floqué ou papier « velours » est décoré par des fibres textiles coupées très court, fixées à la surface par un effet adhésif et plus ou moins dressé perpendiculairement à la surface
- Le papier ingain est constitué d'un papier dans lequel sont incorporées des particules de bois pour donner un effet de surface
- Les papiers vinyliques (180 à 220 g/m^2) sont constitués d'un support papier et d'une couche de PVC. Ils sont conçus, par rapport aux papiers peints basiques, pour mieux résister à l'humidité, et être faciles d'entretien. Il existe deux catégories majeurs de papiers vinyliques :
 - Les plats (ou compacts), imprimés comme papiers peints avec parfois un léger relief par grainage.
 - Les expansés, qui se divisent encore en deux catégories selon leurs mode de fabrication : les VER (vinyles expansés à relief) et les encres gonflantes.

- **Colle pour papier peint de la marque Henkel** (Perfax Métyl pour papiers peints normaux et lourds MK412).



Du point de vue technologique, les colles et adhésifs sont des substances de viscosité variable qui, appliquées sur une surface, produisent un effet liant. Cette propriété résulte de la polymérisation du produit, processus provoquant son passage d'un état liquide à un état solide du fait de l'évaporation ou de la dispersion d'un solvant ou de l'agent de dispersion qu'il contient, de l'application d'une force de compression, d'un processus de refroidissement ou de réactions chimiques plus complexes. La fabrication d'une colle ou d'un adhésif consiste, en général, à mettre dans un mélangeur différentes matières définies dans une formulation et constituant un lot dénommé "batch". Les formulations de base ne sont pas protégées par des droits de propriété industrielle et peuvent être fournies par les producteurs de matières premières, chaque entreprise améliorant la formulation standard selon ses propres besoins.

Les fabricants ou les distributeurs distinguent trois familles de colles en fonction des usages. La première regroupe les colles dites d'assemblage employées pour le bricolage et la réparation de tous matériaux ; la deuxième comprend toutes les colles utilisées en rénovation et décoration qui permettent la pose d'éléments décoratifs et isolants tels que papiers peints, revêtements muraux, carrelage, moquette, etc. ; enfin, les colles dites de papeterie sont utilisées dans le cadre scolaire, domestique ou des " bureaux " essentiellement pour coller du papier.

Ce sont ainsi les colles de la deuxième catégorie qui sont le plus souvent employées dans les bâtiments dont Henkel est le premier opérateur mondial (8,1 % des ventes). La colle Perfax Métyl pour papiers peints normaux et lourds MK412 a été choisie pour l'étude. Cette colle en poudre à base de méthylcellulose et soluble dans de l'eau froide, résiste au calcaire et au ciment. Les colles de ce type conviennent pour le collage de papier, tissu, feutre sur le même matériau ou sur bois, verre, cuir, enduits, panneaux etc.

11. Préparation des échantillons

11.1. Préparation du milieu de culture

Un milieu de culture standard convenable pour différentes espèces de moisissures a été utilisé dans l'étude. Le milieu de culture a été préparé de la manière suivante : 30 mg d'extrait de malt et 15 mg d'agar ont été mélangés avec 1000 ml d'eau déminéralisée. La préparation a été chauffée jusqu'à la dissolution complète des composants dans l'eau (température supérieure à 60°C). La solution a ensuite été versée dans les récipients en verre qui, fermés, ont été placés dans l'autoclave et stérilisés pendant 15 minutes à température de 125°C. Le milieu de culture était gardé dans un réfrigérateur jusqu'à la mise en culture des moisissures. Le jour de la préparation des moisissures, il était chauffé et versé dans les boîtes de Pétri.

11.2. Préparation des moisissures

Quatre espèces de moisissures ont été utilisées pour l'étude. Les souches de moisissures proviennent de la collection BCCM/IHEM maintenue par l'Institut Scientifique de la Santé Publique Louis Pasteur à Bruxelles : *Aspergillus versicolor* 1129 (poussière de tapis, Huy, 1982), *Cladosporium cladosporioides* 5521 (air intérieur, Gembloux, 1991), *Penicillium chrysogenum* 3143 (mur intérieur, Bruxelles, 1986), *Penicillium aurantiogriseum* 6010 (poussière de matelas, Bruxelles, 1991).

Les souches de moisissures ont été livrées sous forme lyophilisée ; avant la mise en culture elles ont été mises en suspension dans une solution qui permet aux spores de germer. Pour obtenir une solution à 0,9% (solution "physiologique"), 9 grammes de "peptone salé" (8,9 g de NaCl et 10 mg de peptone) ont été dissous dans 1000 ml d'eau déminéralisée. La solution a été ensuite stérilisée dans les mêmes conditions que le milieu de culture.

Les spores lyophilisées étaient mises en suspension dans 5 ml de la solution etensemencées sur le milieu de culture dans des boîtes de Pétri. Les boîtes étaient incubées pendant 7 à 10 jours à température 22 - 25°C, dans l'obscurité.

11.3. Préparation des échantillons

Les matériaux choisis pour l'étude ont été coupés en échantillons de dimensions 5 x 6 cm, à l'exception du papier peint qui a été coupé en languettes 5 x 25 cm (photo 1).

Initialement, 11 différents combinaisons de matériaux de base ont été utilisés :

- plaque de plâtre
- plaque de plâtre + colle
- plaque de plâtre + papier peint
- panneau aggloméré
- panneau aggloméré + colle
- panneau aggloméré + papier peint
- panneau OSB
- panneau OSB + colle
- panneau OSB + papier peint
- papier peint
- papier peint + colle



Photo 1 : Echantillons utilisés dans l'étude

Ensuite, certains échantillons ont été supprimés et, dans la suite, 7 combinaisons ont fait l'objet des analyses. Cette décision a été dictée par les premiers résultats du traitement statistique des données qui ont montré qu'un grand nombre de types différents d'échantillons peut rendre difficile la distinction entre les matériaux. Elle est également justifiée par le fait qu'en réalité, une colle n'est utilisée que pour fixer le papier peint sur le support (dans les milieux réels, il n'existe pas de supports couverts par de la colle sans papier peint dessus).

Les échantillons retenus pour l'étude complète sont les suivants :

- plaque de plâtre
- plaque de plâtre + colle + papier peint
- bois aggloméré
- bois aggloméré + colle + papier peint
- OSB
- OSB + colle + papier peint
- papier peint + colle

Cette gamme d'échantillons a été complétée par deux échantillons représentant les produits contre humidité fabriqués par la société Technichem. Technichem a été confronté à l'apparition d'une forte odeur dans la cave après le traitement des murs par un produit contre humidité. L'odeur a disparu après l'emploi d'un produit désinfectant. Dans les cas similaires, Technichem souhaiterait savoir si l'odeur provient du produit employé contre humidité, d'un développement fongique ou d'autre source dans la maison. La réponse à ces questions pourrait aider à prendre la décision sur les actions à entreprendre.

La manière de préparer les échantillons a été discutée avec Technichem afin de se rapprocher des conditions réelles. Généralement c'est le support de base, donc les murs, qui sont traités; le plâtrage et autres finitions sont enlevés avant le traitement. Les plaques de plâtre Knauf, étant constituées d'un matériaux similaire à celui des supports de base, ont été "traitées" avec deux produits les plus fréquemment utilisés par la société : Technisil ECO et Technisil MS. Les échantillons de plaque de plâtre ont été préparés de manière à se rapprocher du traitement dans des conditions réelles, c'est-à-dire qu'ils ont été imbibés du produit et ensuite séchés. Lors des premières analyses de ces échantillons, le nez électronique et les cartouches d'adsorption pour l'analyse chromatographique ont été saturés à cause de concentrations trop élevées des composés présents dans le produit.

Afin d'accélérer le séchage et l'évaporation des composés volatils, nous avons décidé de mettre les échantillons traités à l'étuve à 65°C pendant 24 heures. Ce procédé s'est avéré suffisant pour éviter la saturation des capteurs, donc, par la suite, les échantillons traités par les produits Technisil ECO et Technisil MS ont chaque fois subi un "vieillissement" à l'étuve avant l'incubation.

Incubation d'échantillons

Les échantillons ont été conditionnés dans une ambiance à humidité relative élevée, proche de la saturation, pendant au moins 24 heures avant la procédure de contamination.

Les moisissures ont été inoculées sur les échantillons de matériaux de construction à l'aide d'un bâtonnet d'ouate (photo 2). La contamination était réalisée sur deux surfaces de chaque échantillon, mais la quantité des spores inoculées n'était pas mesurée. Il est bien probable que la quantité de spores transférées sur chaque échantillon était similaire, car la contamination était toujours réalisée par la même personne et de la même manière.

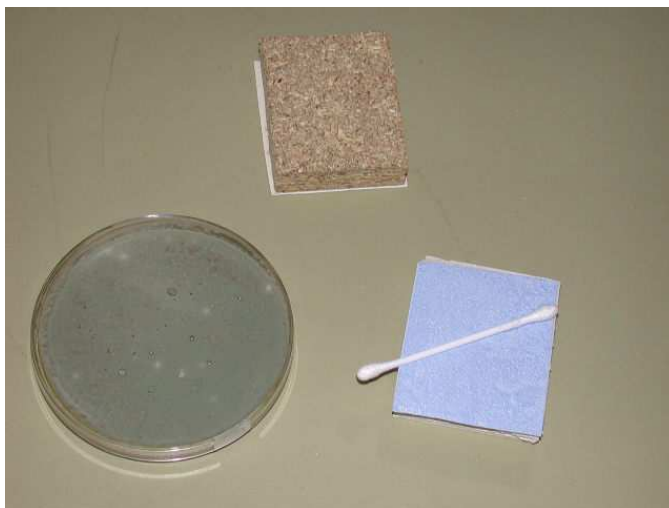


Photo 2 : Inoculation des moisissures sur les échantillons

Les échantillons contaminés étaient immédiatement placés dans les récipients d'incubation.

Les récipients devaient répondre à trois critères essentiels :

- matériaux qui ne dégagent et n'adsorbent pas des composés ; en réalité le choix se limite à trois matériaux : le verre, l'inox et le Téflon ;
- volume restreint pour assurer une concentration suffisamment élevée des composés ;
- ouverture suffisamment large pour pouvoir entrer les échantillons.

Le choix a été porté sur des bocaux en verre d'un volume de 500 ml, dont les cols ont un diamètre de 9 cm et les couvercles sont recouverts à l'intérieur par une couche de Téflon. Quarante millilitres d'eau déminéralisée était placés au fond de chaque récipient pour assurer une humidité propice au développement des micro-organismes. Afin d'éviter le contact direct des échantillons avec l'eau, et un changement consécutif de leurs propriétés physico-chimiques, ils étaient placés sur des supports en verre (photo 3).



Photo 3 : Récipient utilisé pour incuber les échantillons (stade avancé de développement des moisissures sur les échantillons de panneau OSB)

Les récipients avec les échantillons contaminés, hermétiquement fermés, étaient gardés dans l'obscurité et à température ambiante pendant plusieurs semaines. En ce qui concerne les échantillons non contaminés, une longue incubation a été impossible car, après environ deux semaines d'incubation à humidité élevée, commençait un développement spontané de moisissures.

12. Analyses physico-chimiques

Dans le cadre de cette recherche, la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) est considérée surtout comme une méthode de référence pour détecter différents composés émis par les matériaux de construction et pour identifier les composés produits par les moisissures. Les analyses ont été effectuées essentiellement dans le laboratoire du CERTECH, mais quelques-unes ont été réalisées à la FUL.

L'appareil que la FUL possède est un GC-MS "Hewlett Packard 6890". Vu la complexité des échantillons à analyser, les critères de choix de la colonne chromatographique ont été la non spécificité et un pouvoir de séparation élevé des constituants. C'est pourquoi nous utilisons une colonne de type capillaire⁹ qui a l'avantage par rapport à une colonne remplie¹⁰ de fournir des pics chromatographiques plus étroits donc des séparations plus poussées dans le cas de mélanges compliqués. Sa longueur, son diamètre intérieur, son épaisseur de film résultent d'un compromis entre efficacité et temps d'analyse. Une phase stationnaire moyennement polaire garantit l'analyse adéquate d'une grande variété de composés bien que peu recommandée pour des molécules très polaires telles que des acides gras ou des amines qui nécessiteraient des colonnes plus spécifiques. De plus, la colonne, est fabriquée pour une utilisation avec un spectromètre de masse.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

phase stationnaire :	5 % diphényl 95 % diméthylpolysiloxane
diamètre intérieur :	0,25 mm
épaisseur du film :	0,4 µm
longueur :	50 m.

L'échantillon est introduit dans le chromatographe par intermédiaire du désorbeur thermique UNITY de la firme MARKES. La cartouche placée dans le désorbeur est chauffée rapidement jusqu'à une température de 250°C. Cette température est maintenue pendant 5 minutes afin d'assurer la désorption complète des composés adsorbés sur l'adsorbant de la cartouche. Durant le temps de chauffage, le gaz porteur (de l'hélium pur) passe par la cartouche et ensuite par le piège froid dont la température est de -10°C. Les composés véhiculés par le gaz porteur sont adsorbés par le piège froid qui, à son tour, est chauffé jusqu'à 250°C pendant 5 minutes. Lors de cette phase de désorption, l'hélium, après avoir passé par le piège froid, est dirigé vers la colonne du chromatographe où les composés présents dans l'échantillon sont séparés.

Un processus chromatographique, c'est-à-dire l'élution des solutés dans la colonne, peut s'effectuer soit à température constante (en isotherme), soit par variation de température en paliers (en programmation de température). Dans le cas de mélanges de composés de volatilités différentes, la programmation de température rend possible dans un premier temps l'élution et la séparation des composés légers et en fin d'analyse la sortie des composés lourds et cela par augmentation progressive de la température de la colonne. La programmation de température suivante a été utilisée dans cette étude : 38° C pendant 7 minutes puis montée à 250°C à raison de 5°C par minute. Ainsi que précisé précédemment, un spectromètre de masse (MS) a été utilisé comme détecteur. Une interface permet de coupler le MS au GC. Dans ce cas, l'extrémité de la colonne est directement introduite à

⁹ les colonnes capillaires sont des tubes vides généralement en silice fondue dont la paroi interne est recouverte d'un film de phase stationnaire. Leur diamètre intérieur est compris entre 0,1 et 0,5 mm, leur longueur entre 10 et 100 m et l'épaisseur du film de phase stationnaire de 0,1 à 5 µm.

¹⁰ les colonnes remplies sont des colonnes en métal remplies d'un solide adsorbant présenté sous forme de granules poreux. Leur diamètre intérieur, de 2 à 4 mm, est plus important que celui des capillaires et leur longueur, de 1 à 6 m est réduite. Jusqu'en 1990, ces colonnes étaient encore les plus utilisées.

l'intérieur du spectromètre de masse au niveau de la source dans laquelle les molécules sont ionisées par impact électronique.

Les spectres de masse issus du spectromètre de masse ont été interprétés puis comparés à ceux de la bibliothèque NBS75K.L. Cette bibliothèque est assez exhaustive car elle contient les spectres d'environ 75 000 composés. Les spectres fournissent une signature qui, traitée numériquement, permet une identification automatique si la molécule a déjà été répertoriée dans la bibliothèque.

La méthode d'analyse employée par le CERTECH est assez similaire à celle utilisée par la FUL.

Dans le laboratoire du CERTECH, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de marque Agilent 6890 couplé à un spectromètre de masse Agilent 5973. La colonne capillaire Supelco Petrocol DH installée dans ce chromatographe est apolaire, elle retiendra donc plus facilement les composés apolaires tels que les hydrocarbures.

Les caractéristiques de la colonne sont les suivantes :

phase stationnaire :	100 diméthylpolysiloxane
diamètre intérieur :	0,25 mm
épaisseur du film :	0,5 µm
longueur :	50 m.

La désorption thermique est assurée par le désorbeur de la marque Gerstel TDSA. Le principe de fonctionnement de ce désorbeur est le même que celui de l'appareil à la FUL. Lors des analyses effectuées au CERTECH, la cartouche est chauffée jusqu'à une température de 250°C pendant 10 minutes. Le piège froid, maintenu à une température de -20°C, est ensuite chauffé jusqu'à 250°C pendant 5 minutes.

Le processus chromatographique a été effectuée par variation de température en quelques paliers :

- 40°C pendant 2 minutes,
- montée à 60°C à raison de 2°C par minute,
- montée à 100°C à raison de 8°C par minute,
- montée à 250°C à raison de 10°C par minute.

La bibliothèque NIST 98 a été utilisée pour identifier les composés sortants de la colonne.

Protocole d'échantillonnage pour analyses chromatographiques

La méthode de détection des COV généralement utilisée est la chromatographie en phase gazeuse. Cette technique, bien qu'assez coûteuse et exigeant un personnel qualifié, reste la méthode de choix pour une étude approfondie des substances émises par les matériaux de construction et par les micro-organismes qui s'y développent.

Afin de tester l'émission de composés volatils, des chambres d'émission ont été conçues. Une chambre d'émission est une enceinte hermétique constituée de matériaux qui eux-mêmes n'émettent et n'adsorbent pas de composés. Les paramètres environnementaux (température, humidité relative, taux de renouvellement d'air et vitesse de l'air à la surface de l'échantillon) y sont rigoureusement contrôlés. L'air entrant dans la chambre doit être dépourvu de toute trace de substances pour être sûr que les composés détectés proviennent uniquement du matériau testé. Selon l'application, les chambres d'émission ont différentes dimensions variant de 0,05 m³ jusqu'à 26 m³ (dimension d'une chambre réelle). Les composés émis par le matériau sont véhiculés par l'air circulant dans la chambre et piégés

sur les supports adsorbants spécifiques placés à la sortie. Ils sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse ou par chromatographie en phase liquide.

La préparation de la chambre d'émission étant une procédure longue et laborieuse, une micro-chambre appelée FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) a récemment été conçue. Ce dispositif est construit en inox sous la forme d'un couvercle de diamètre intérieur de 15 cm et de volume de 35 cm³ (figure 23). Pour réaliser une mesure, la FLEC est placée directement sur le matériau. L'air pur introduit dans la FLEC est distribué uniformément sur toute la surface du matériau échantillonné. Les composés volatils émis par ce matériau sont véhiculés par l'air et collectés dans une cartouche attachée à la sortie d'air. Ils sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse.

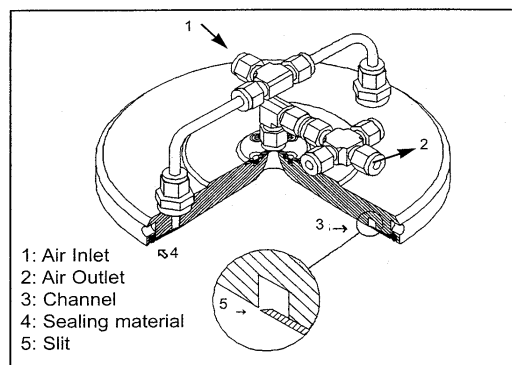


Figure 23 : Schéma du système d'échantillonnage FLEC

Le fonctionnement de la cellule FLEC peut être comparé à celui des chambres d'émission, mais elle est moins coûteuse et peut être utilisée in situ. Appliquée à même la surface à analyser, la FLEC crée avec cette surface une chambre fermée, dans laquelle les COV sont "capturés" par dissolution. Peu encombrant, maniable, et pouvant recevoir de nombreux accessoires, la FLEC est compatible avec la plupart des méthodes d'analyse, en laboratoire ou sur site. Facile à nettoyer, elle est conforme à la norme européenne ENV 13419-2. Plusieurs études ont prouvé les performances de la FLEC par rapport aux chambres d'émission – les résultats obtenus avec la FLEC étaient comparables avec ceux obtenus dans les chambres d'émissions. Etant donné que la FLEC permet d'analyser uniquement les composés émis par le matériau sur lequel elle a été placée, elle constitue une bonne alternative pour étudier les émissions de matériaux de construction.

Présentant de nombreux avantages, la cellule FLEC a été choisie comme méthode principale pour étudier l'émission de composés par les matériaux de construction et par les moisissures. Le protocole de prélèvement est basé sur les conseils du producteur. La FLEC est placée dans une chambre climatisée et séparée d'autres locaux. L'air pur artificiel est utilisé comme gaz vecteur. L'air, avant d'entrer dans le système, est humidifié à 50% par un système de barbotage. Le débit d'air entrant est légèrement supérieur à 100 ml/min. Une pompe placée en amont de la cartouche prélève l'air avec un débit de 100 ml/min pendant 20 minutes. L'excès d'air sort par une vanne spécialement prévue. Les cartouches sont ensuite analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Quelques analyses de matériaux ont été réalisées et ont prouvé l'efficacité du système. Par contre, les analyses des composés produits par les moisissures ont posé trois problèmes majeurs : contamination de l'appareil, contamination du laboratoire et faible production de composés par les moisissures.

La construction de la FLEC rend impossible l'utilisation d'un filtre entre la surface échantillonnée et l'appareil. Etant donné que les spores sont facilement transportées par l'air, le danger de contaminer l'appareil est bien réel. L'air ambiant du laboratoire risque également d'être contaminé lors des manipulations liées avec l'échantillonnage, car les dimensions de

l'appareillage ne permettent pas de l'utiliser sous une hotte. Enfin, la production des composés volatils par les moisissures paraît faible en comparaison avec les émissions des différents matériaux. Cette production n'est pas constante et dépend de plusieurs facteurs, tels que l'espèce, le substrat sur lequel elles se développent, l'humidité, la température, etc. Peu d'études ont essayé de mesurer le taux d'émission de composés par les moisissures. Korpi et al (1998 et 1999) ont mesuré ce taux pendant une à deux semaines. Celui-ci a varié beaucoup d'une espèce à l'autre, entre 1 et 1700 ng/litre par semaine. Pasanen et al. (1996) ont calculé le taux d'émission par *Penicillium verrucosum* et *Fusarium sporotrichoides* de quelques substances caractéristiques pour les moisissures. Ce taux a varié entre 1 et 40 ng par jour pour différents composés.

Vu les difficultés liées à l'utilisation de la FLEC, un échantillonnage similaire à celui utilisé pour le nez électronique a été choisi. Les moisissures étaient cultivées dans les récipients en verre et dans les conditions décrites dans le chapitre 11.

Etant donné que l'air du laboratoire contient généralement divers composés volatils, de l'air purifié ou de l'azote a été utilisé comme gaz porteur. L'entrée du bocal a été connectée à une des sorties du générateur ou de la bonbonne avec de l'azote. Le débit d'air à la sortie du générateur ou de la bonbonne a été fixé à environ 100 ml/min. Une pompe aspirait l'air du bocal à un débit de 100 ml/min pendant 10 minutes (photo 4).



Photo 4 : Prélèvement d'air pour les analyses chromatographiques

L'adsorbant utilisé dans les cartouches était du Tenax TA pour les analyses effectuées au CERTECH ou de Tenax TA et de Sphercarb pour les analyses réalisées à la FUL. Les composés adsorbés sur les cartouches ont été désorbés thermiquement et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'incubation des moisissures et l'échantillonnage ont été réalisés à la FUL, les analyses chromatographiques au CERTECH ou à la FUL.

13. Système expérimental

Le système expérimental du nez électronique a été entièrement réalisé par l'unité "Surveillance de l'Environnement" de la FUL. Depuis 1994, un groupe des chercheurs au sein de cette unité s'intéresse particulièrement à la problématique de la mesure des odeurs dans l'environnement par des procédés non sensitifs (nez électronique). Au cours de ces dernières années, quelques nez électroniques comprenant des réseaux de capteurs gaz ont été développés pour des applications environnementales. Le savoir-faire de l'unité Surveillance de l'Environnement dans le domaine a donc été utilisé afin de préparer l'instrument pour la présente étude.

13.1. Réseau de capteurs

13.1.1. Critères de choix

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

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

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

Outre ces exigences liées à l'objectif de discrimination des sources odorantes, les caractéristiques suivants seront appréciées lors de l'intégration des capteurs dans un instrument :

- la robustesse, car ils doivent survivre à l'exposition d'une grande variété de composés volatils, sans que leur qualité n'en soit affectée et ils sont soumis à des atmosphères dont l'humidité et la température atteignent parfois des valeurs extrêmes;
- le temps de vie, lié à la robustesse, et qui doit être au minimum d'une douzaine de mois pour que l'instrument puisse prétendre à une commercialisation et à une utilisation en routine;
- si un appareil portable est visé, la consommation électrique des capteurs devrait être faible;
- la technique de fabrication devrait être compatible avec la mise en réseau : taille, simplicité, possibilité d'un seul support pour plusieurs capteurs, la possibilité de remplacement d'un senseur défectueux dans le réseau.

13.1.2. Capteurs choisis pour l'étude

Les capteurs pour l'appareil ont été choisis selon leur sensibilité aux substances produites par les moisissures, en fonction des études sur le sujet trouvées dans la littérature et selon les expériences des spécialistes de la FUL dans le domaine de capteurs et du nez électronique.

Le choix a porté sur douze capteurs à oxydes métalliques : six capteurs de la marque Figaro qui sont très peu spécifiques mais assez sensibles, et six capteurs de la marque Capteur qui, par contre sont plus spécifiques mais moins sensibles.

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

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

De plus, leur manque de sélectivité n'est pas un obstacle à une application en réseau et leur sensibilité à l'humidité est propre à tous les capteurs rencontrés dans les nez électroniques. Les effets perturbateurs non négligeables de l'humidité sont toutefois moindres pour les semi-conducteurs inorganiques que pour les films polymériques. La température de fonctionnement élevée de ces capteurs et de ce fait l'importante puissance de consommation est un critère négatif à leur emploi.

En ce qui concerne les capteurs de la marque Capteur, ils sont plus spécifiques que les Figaro et leur durée de vie est assez longue.

Le tableau 4 reprend les capteurs choisis et leurs applications recommandées par le fabricant.

Capteur	Applications recommandées
CAP 07	Monoxyde de carbone
CAP 23L	Hydrogène
CAP 01	Hydrocarbures, méthane, propane, butane
CAP 03L	Propane, butane, LPG
CAP 25	Qualité générale de l'air, toluène, heptane, isopropyl alcool
CAP 06	Ammoniac
TGS 825	Composés soufrés, H ₂ S
TGS 822	Solvants organiques (benzène, toluène), alcools
TGS 2600	Contaminants généraux de l'air
TGS 2620	Solvants, alcools (éthanol)
TGS 2602	Contaminants généraux de l'air
TGS 2180	Vapeurs d'eau d'origine alimentaire

Tableau 4 : Capteurs choisis pour l'étude et applications recommandées par le fabricant

13.2. Réalisation du système

Le dispositif expérimental actuel a été conçu comme un instrument de laboratoire ; quelques modifications seront nécessaires afin de construire un appareil portable, notamment installation d'une pompe et développement d'un pré-concentrateur.

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude est composé de deux unités : l'unité d'échantillonnage et l'enceinte avec les capteurs (photo 5).



Photo 5 : Dispositif expérimental de laboratoire

L'unité d'échantillonnage comprend un contrôleur de débit, un humidificateur d'air, un système de vannes et un récipient avec les échantillons. Le flux gazeux est assuré par l'air vecteur – de l'air sec épuré par un système de filtres. Avant d'entrer dans les enceintes des capteurs, il est humidifié par barbotage dans de l'eau déminéralisée. Le débit d'air est contrôlé par un débitmètre massique/contrôleur de débit (Brooks 5850S). Etant donné que les débitmètres massiques sont sensibles à l'humidité, celui-ci a été placé en amont de l'humidificateur. Un système de vannes (Research Incorporation 225TO52) permet de faire passer l'air soit par les récipients contenant les échantillons soit directement vers les enceintes avec les capteurs (figure 24).

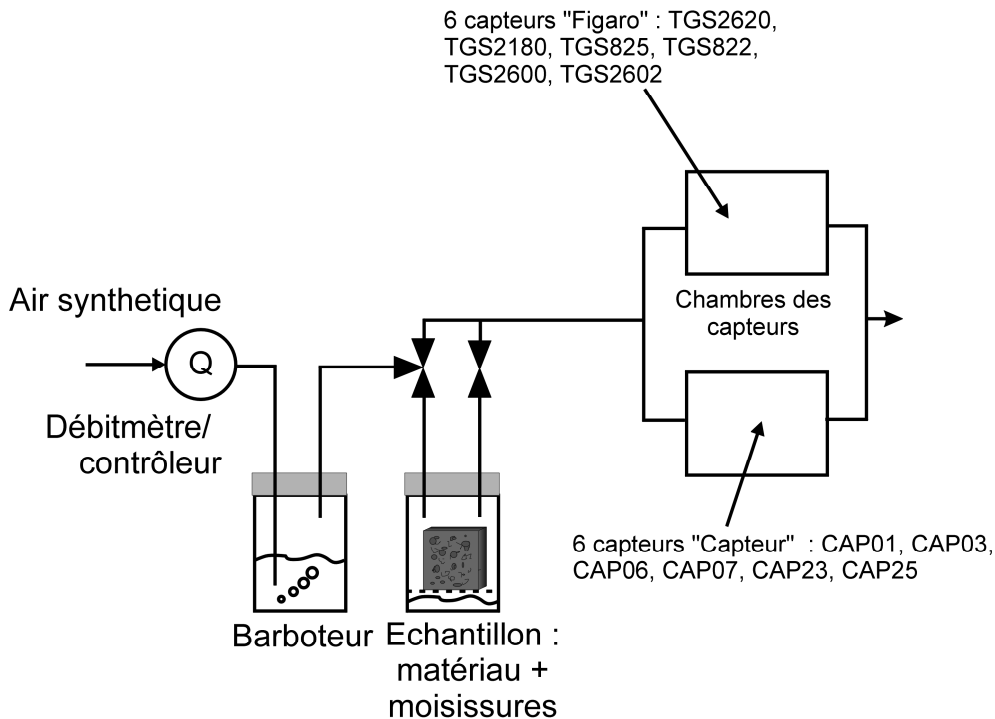


Figure 24 : Schéma du dispositif expérimental

Réseau de capteurs. Douze capteurs ont été choisis pour l'étude : six de la marque Figaro et six de la marque Capteurs. Etant donné que ces deux types des capteurs nécessitent des alimentations différentes, deux cartes électroniques ont été préparées. Un capteur d'humidité (HIH-3605 – Honeywell, MICRO SWITCH Sensing and Control) et une thermistance à coefficient négatif (CTN – 10K3A1, BETATHERM) ont été incorporés dans chaque carte. Photo 6 présente l'emplacement des capteurs sur les cartes.

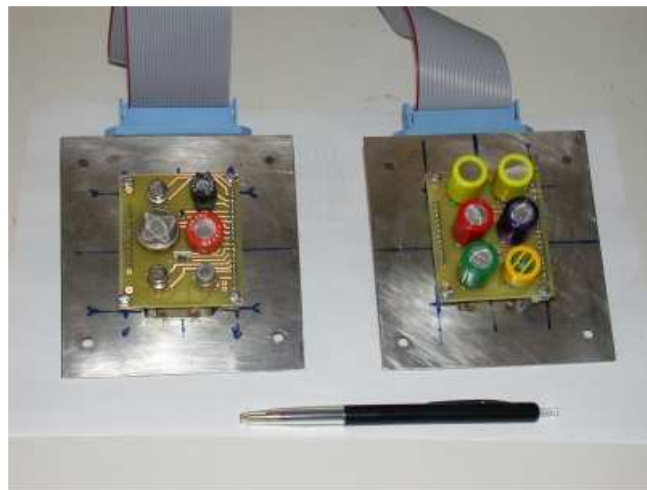


Photo 6 : Emplacement des capteurs sur les cartes

Tension d'alimentation des capteurs. Les capteurs ont été fixés et alimentés selon les conseils des fabricants. Les tensions d'alimentation ont été reconsidérées suite au problème d'augmentation de température dans les enceintes. La firme Figaro recommande strictement d'utiliser une tension d'alimentation de 5 Volts pour tous les capteurs sélectionnés. La tension d'alimentation pour les capteurs Figaro reste donc maintenue à 5 Volts.

Par contre, les capteurs Capteur peuvent être alimentés par une gamme assez large de tensions ; pour certains de ces capteurs, la tension doit être adaptée selon les concentrations

attendues. La tension optimale pour chaque capteur Capteur a été fixée expérimentalement par analyse des réponses des capteurs à l'éthanol et aux substances volatiles libérées par un échantillon de plaque en bois aggloméré sélectionné (AGGLO). Les tensions correspondant au maxima des réponses ont été retenues. En conséquence, la tension d'alimentation des capteurs Capteur a été ramenée à environ 4 Volt : CAP01 - 4.0 Volt ; CAP03 - 3.75 Volt ; CAP06 - 4.1 Volt ; CAP 07 - 4.1 Volt ; CAP23 - 4.6 Volt ; CAP25 - 3.75 Volt

Enceinte des capteurs. Les cartes avec les capteurs ont été fixées sur des plaques en inox qui constituent les couvercles des chambres des capteurs. Celles-ci sont des boîtes en inox de dimensions 5 x 6 x 7 cm. Chaque couvercle muni de la carte-capteurs est placée sur la boîte correspondante de telle manière que les capteurs soient orientés vers le bas et se trouvent à l'intérieur de la boîte. Un joint en Téflon souple placé entre la boîte et le couvercle est serré par plusieurs écrous disposés autour du raccord, afin d'assurer l'étanchéité de la boîte par rapport à l'air du laboratoire. Le joint en Téflon sépare également les capteurs de la carte électronique. Les boîtes sont placées parallèlement et connectées à l'unité d'échantillonnage par un T en inox de telle manière que l'air à échantillonner soit introduit simultanément et avec le même débit dans les deux boîtes (photo 7).



Photo 7 : Les enceintes contenant les capteurs connectées à l'unité d'échantillonnage

Tout le système est contrôlé par ordinateur, le pilotage du système de mesure est assuré par un programme développé en "LabView".

Température dans les enceintes

La présence de six capteurs chauffés en permanence dans une enceinte confinée de taille réduite a généré une surchauffe incompatible avec des mesures performantes. En effet, la température s'élevait à plus de 70°C, ce qui posait deux problèmes :

- d'une part, une diminution de la résistance des capteurs Figaro lorsque la température augmentait ;
- d'autre part, une réduction de la réponse des capteurs aux composés introduits, c'est-à-dire une diminution globale de la sensibilité du système de mesure.

Pour les capteurs de la marque Capteur, le contrôle de la température est même plus crucial. Une température trop élevée peut causer la décomposition de la matière plastique constituant l'enveloppe de ces capteurs. Les substances produites lors de la décomposition pourraient provoquer une réponse parasite voire l'empoisonnement des capteurs.

Pour palier cet inconvénient, les chambres des capteurs ont été placées sur une plaque réfrigérante soumise à un flux constant d'air généré par un petit ventilateur. Ce procédé a permis de stabiliser la température à environ 60°C (baisse de 10°C).

13.2.1. Choix de la substance pour le calibrage des capteurs

Les capteurs utilisés pour les nez électroniques sont connus pour présenter une dérive à long terme. Pour pouvoir compenser cette dérive, il faut les calibrer régulièrement avec un composé particulier. Le choix de ce composé dépend généralement des types de capteurs et des substances d'intérêt. Idéalement, l'étalonnage doit être effectué dans les mêmes conditions de température et d'humidité que les analyses. Dans notre cas, la substance d'étalonnage devrait être analysée selon le même protocole que pour les matériaux et moisissures. Cette méthode serait très simple et ne nécessiterait pas d'adaptation du système. La quantité de substance de calibrage ne doit pas être très précise parce que l'équilibre liquide-gaz est rapidement atteint dans une enceinte fermée. Dès lors à la température de travail sélectionnée, la concentration en substance de référence peut être considérée comme constante.

Le premier essai a été réalisé avec de l'éthanol. Quelques millilitres d'éthanol liquide ont été placés dans le bocal. L'air humidifié, après le passage par le bocal contenant de l'éthanol, a été ensuite introduit dans les boîtes contenant les capteurs. La concentration d'éthanol s'est avérée trop élevée puisque la résistance des capteurs Figaro a chuté jusqu'à quasiment 0 kOhm. La même expérience a été répétée en plaçant le bocal avec de l'éthanol dans de l'eau avec glaçons afin de maintenir la température de l'éthanol à environ 4°C et de diminuer sa concentration à l'intérieur du bocal. Ce procédé n'a cependant pas amélioré le résultat.

Deux autres substances connues pour être produites par les moisissures ont également été testées: 1-octanol et l'acétate d'éthyle. Ces substances étant moins volatiles, leurs concentrations dans le bocal devraient être moins élevées. Néanmoins, tous les essais se sont révélés infructueux, la variation de résistance des capteurs étant beaucoup trop importante. Une solution palliative a été dégagée par l'utilisation d'air sec contenant 50 ppmv d'éthanol. Le calibrage du système a été effectué une fois par mois.

13.2.2. Protocole d'échantillonnage pour le nez électronique

Avant la mesure, les capteurs du nez électronique doivent être préchauffés pendant minimum une heure, et il est même conseillé de les chauffer pendant 7 jours. Dès lors, nous avons décidé de chauffer les capteurs en permanence. Ils sont également soumis à un flux d'air pur entrant dans chaque enceinte avec les capteurs à un débit de 100 ml/min. Les réponses des capteurs dans ces conditions stables sont considérées comme lignes de base.

Lors d'une analyse, l'air pur, avant d'entrer dans les enceintes contenant les capteurs, est dévié vers le récipient contenant les échantillons. C'est la seule modification du circuit d'entrée des gaz par rapport à la mesure de la ligne de base, les autres paramètres sont identiques. Le temps d'échantillonnage s'élève à environ 2,5 minutes; le temps de retour à la ligne de base est compris entre 40 et 90 minutes. En fait, c'est la stabilisation des signaux des capteurs qui est décisive pour la durée d'échantillonnage et de "nettoyage" par l'air pur.

Les matériaux contaminés et les matériaux non contaminés ont été analysés suivant le même protocole. Les échantillons étaient "randomisés" lors de chaque session d'analyses. Au début de l'étude, un jour complet était consacré à des analyses d'un même type : soit des échantillons contaminés, soit des échantillons non contaminés. Par la suite, nous avons opté pour une stratégie consistant à analyser les deux catégories d'échantillons durant la même journée. Ce procédé a permis de randomiser davantage les analyses et de réduire l'influence des paramètres extérieurs tels que la température ambiante.

Quatre espèces de moisissures ont été testées : *Aspergillus versicolor*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Penicillium aurantiogriseum* et *Penicillium chrysogenum*. Pour chaque espèce, deux séries d'échantillons ont été préparées, ce qui constitue huit séries d'analyses. Au total, environ 900 mesures ont été réalisées.

14. Interprétation des données obtenues avec le nez électronique

Le nez électronique de laboratoire conçu pour la présente étude répond significativement aux échantillons des matériaux contaminés et des matériaux non contaminés par les moisissures. Les réponses semblent dépendre particulièrement du type de matériau ; ainsi les panneaux d'OSB et de bois aggloméré provoquent les plus importants changements du signal. Les variations de température et d'humidité influencent également le signal des capteurs. Contrairement aux instruments commerciaux où les échantillons sont en général ramenés à des conditions fixes de température et d'humidité, nous avons décidé de ne pas contrôler ces paramètres pour se rapprocher à des conditions réelles de différentes ambiances intérieures. Seule l'humidité est partiellement contrôlée par barbotage de l'air entrant dans un récipient contenant de l'eau. La valeur d'humidité relative change cependant suivant les changements de température.

Le signal brut enregistré aux bornes des capteurs est une variation de résistance. La valeur de résistance correspondante à l'air pur sera appelée R_0 et la valeur de résistance observée après stabilisation du signal suite au passage de l'échantillon sera appelée R . Pour les capteurs Figaro, nous observons toujours une valeur R inférieure à R_0 et une diminution de résistance lorsque la concentration du gaz étudié augmente : un signal brut faible est donc caractéristique d'une bonne réaction du capteur. Par contre, la plupart des capteurs Capteur réagissent inversement aux Figaro : leur résistance augmente lorsque la concentration du gaz étudié augmente et la valeur R est supérieure à R_0 . Dans ce cas, une valeur R élevée signifie donc une bonne réponse du capteur.

Trois manières de pré-conditionner les signaux ont été testées avant de les introduire comme variables d'entrée dans les analyses multivariées :

- R , le signal brut après stabilisation;
- R normalisée = $\frac{R}{\sqrt{\sum_i R_i^2}}$: les données normalisées au vecteur unitaire ;
- $\frac{R_0 - R}{R_0}$: les données mises à l'échelle (entre -1 et 1).

Les données ont été traitées avec des méthodes statistiques multivariées à l'aide de deux logiciels : MatLab et Statistica. Le traitement des données a poursuivi trois objectifs principaux :

1. Distinguer les matériaux contaminés par les moisissures des matériaux non-contaminés, c'est-à-dire détecter la présence des moisissures.
2. Détecter la présence des produits contre humidité ascensionnelle fabriqués par la société TECHNICHEM.
3. Distinguer si l'odeur rencontrée parfois dans les maisons traitées contre humidité est causée par les produits de traitement ou par le développement fongique.

14.1. Détection de la présence des moisissures

Les données ont été tout d'abord analysées par un traitement non supervisé, c'est-à-dire sans apprentissage préalable des groupes auxquelles appartiennent les échantillons. Cette première étape visait essentiellement à fournir des tendances générales et à mettre en

évidence des similitudes ou des différences entre les signaux. L'analyse factorielle en composantes principales (PCA) a été utilisée dans cette première phase.

Les figures 25 et 26 représentent les observations dans le plan des deux premières composantes principales, avec respectivement la valeur R brute et la valeur $(R_0 - R)/R_0$ comme variables d'entrée.

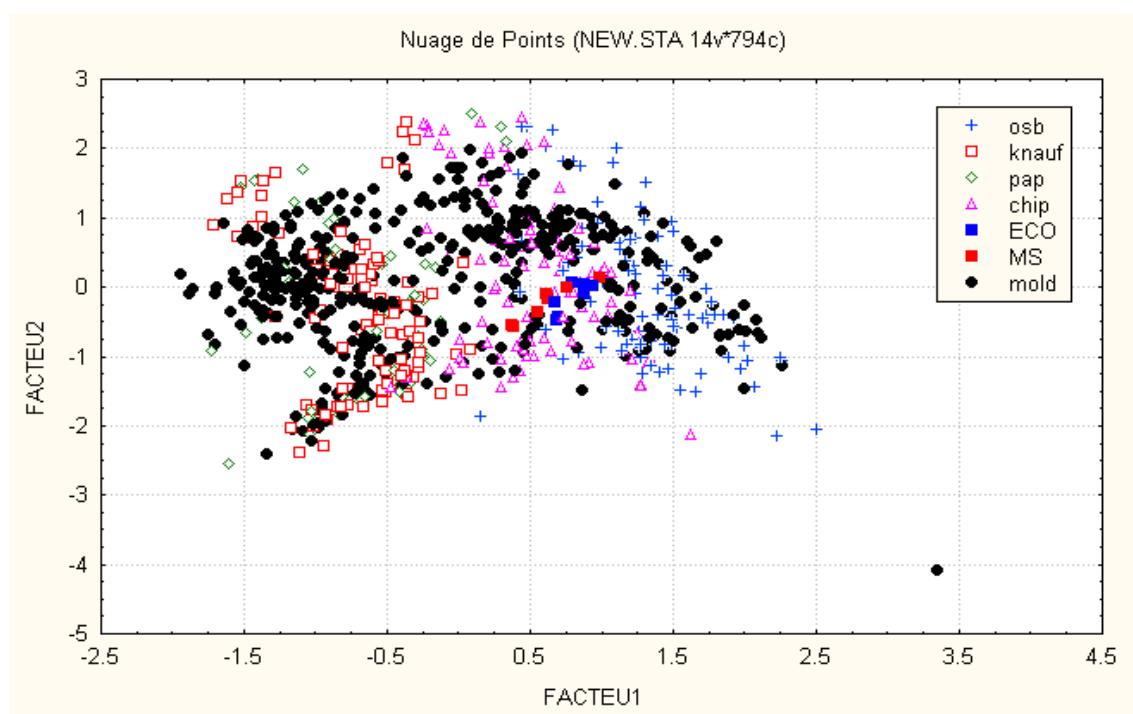


Figure 25 : Représentation des observations dans le plan des deux premières composantes principales réalisée sur les données brutes

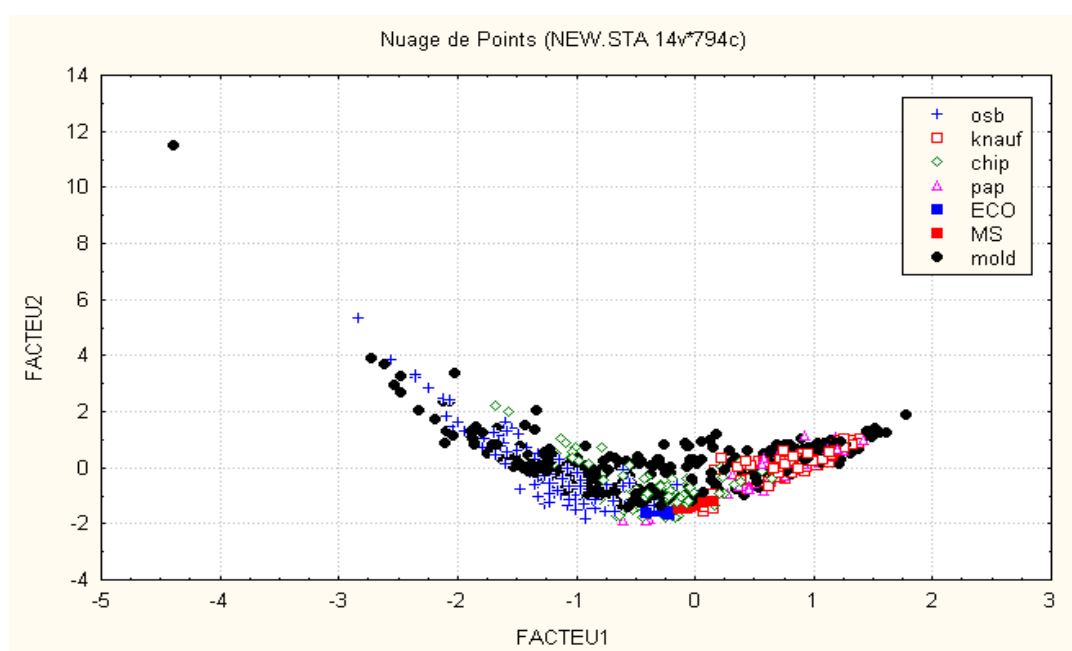


Figure 26 : Représentation des observations dans le plan des deux premières composantes principales réalisée sur la variable d'entrée: $(R_0 - R)/R_0$

Aucun groupe évident d'observations ne peut être séparé dans ces deux figures. Néanmoins, les observations dans la figure 26 se regroupent en forme de "fer à cheval" qui, en analyse factorielle, permet d'identifier une tendance dans les observations. Dans notre cas, l'ordre des observations est le suivant : panneau OSB, panneau aggloméré, plaque de plâtre et papier peint. Cette figure suggère une grande influence des matériaux sur les réponses des capteurs. Les moisissures par contre semblent influencer plus modérément les réponses des capteurs puisque les observations des moisissures se distribuent uniformément tout au long de la forme de "fer à cheval".

L'analyse discriminante (analyse supervisée) des mêmes données a cependant donné des résultats intéressants car la majorité des données ont été classifiées correctement. Les tableaux 5 et 6 fournissent les nombres d'observations correctement classées et les pourcentages correspondant, respectivement pour R et $(R_0-R)/R_0$.

Par exemple, le premier tableau doit être interprété de la façon suivante :

- sur 417 observations connues dans le groupe "matériaux sains", 349 ont été correctement classées, soit 84.3%, et 65 ont été erronément classées dans le groupe "moisissures";
- de même, sur 331 observations relatives aux matériaux contaminés, 266, soit 79.6% ont été correctement classées, contre 68 erronément rangées dans le groupe "matériaux";
- en moyenne donc, 615 observations sur 748 ont été correctement classées, soit 82.2%;
- enfin, la procédure rappelle les probabilités *a priori* introduites dans le modèle (valeurs de $p=0.55$ et 0.45); en l'occurrence, il s'agit des proportions des observations dans chaque groupe par rapport au total; ce sont aussi les probabilités minimales qui auraient été obtenues par une classification purement aléatoire (soit 55% et 45%). Les résultats de classification doivent donc être appréciés par rapport à ces pourcentages minimaux.

Lignes: classifications observées			
Colonnes: classifications prévues			
	Total	Matériaux	Moisissures
	% Correct	$p=0.55$	$p=0.45$
Matériaux	84.3	349	65
Moisissures	79.6	68	266
%	82.2	417	331

Tableau 5 : Résultats de classification des matériaux propres et contaminés en utilisant la résistance brute comme variable d'entrée

Lignes: classifications observées			
Colonnes: classifications prévues			
	Total	Matériaux	Moisissures
	% Correct	$p=0.55$	$p=0.45$
Matériaux	94.2	390	24
Moisissures	86.2	46	288
%	90.6	436	312

Tableau 6 : Résultats de classification des matériaux propres et contaminés en utilisant la valeur $(R_0-R)/R_0$ comme variable d'entrée

Les résultats de l'analyse discriminante montrent bien que la valeur $(R_0-R)/R_0$ produit une meilleure discrimination entre matériaux propres et matériaux contaminés que la valeur R brute. Par la suite, seuls les résultats d'analyses employées sur la valeur $(R_0-R)/R_0$ seront présentés.

L'analyse discriminante permet également de classer relativement bien les différents types de matériaux et de les distinguer des moisissures (tableau 7). Ici, pour limiter le nombre de groupes, les sept combinaisons de matériaux ont été groupées en quatre catégories :

4. pap – papier peint + colle;
5. knauf – plaque de plâtre seule et plaque de plâtre + papier peint;
6. chip – panneau aggloméré seul et panneau aggloméré + papier peint;
7. osb – panneau osb seul et panneau osb + papier peint.

Lignes: classifications observées						
Colonnes: classifications prévues						
	Total	osb	knauf	chip	pap	moulds
	% Correct	p=.16	p=.16	p=.15	p=.09	p=.45
osb	81.0	94	0	20	0	2
knauf	77.3	0	92	0	12	15
chip	71.1	22	2	81	0	9
pap	24.6	2	34	0	16	13
moisissures	85.9	4	32	6	5	287
%	76.2	122	160	107	33	326

Tableau 7 : Résultats de classification des quatre catégories des matériaux propres et des matériaux contaminés

Le papier peint est la catégorie la moins bien classée ; il est le plus souvent confondu avec la catégorie "knauf". Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la plaque de plâtre elle-même n'émet pas beaucoup de composés volatils, et que dans sa catégorie, elle est aussi combinée avec le papier peint collé sur la plaque.

La figure 27 montre les points d'observations dans le plan des deux premières racines de l'analyse discriminante.

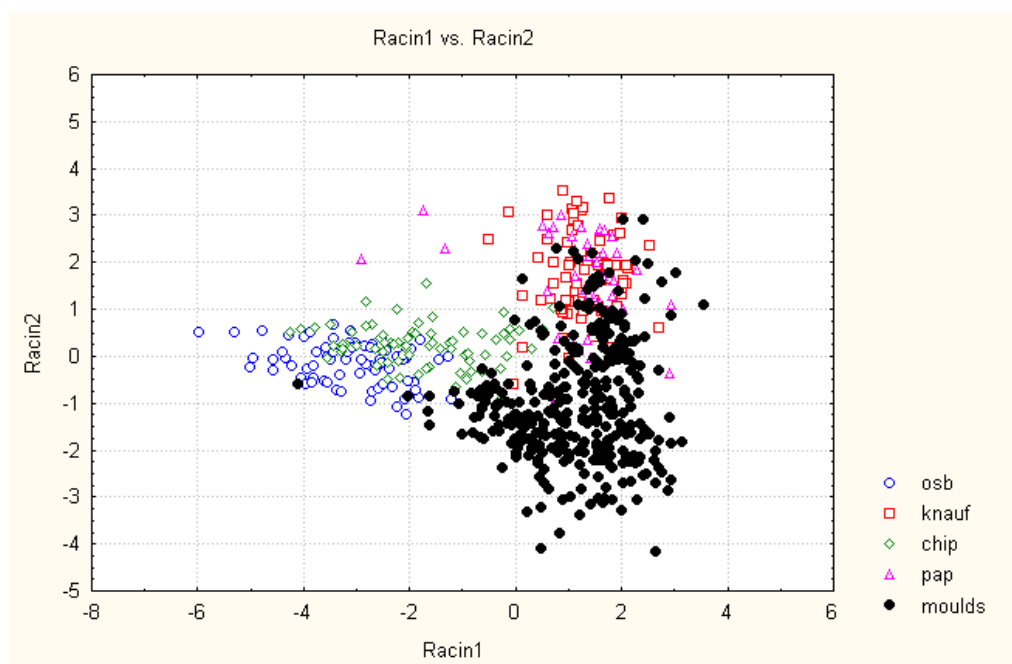


Figure 27 : Représentations des observations des quatre catégories des matériaux propres et des matériaux contaminés dans le plan des deux premières fonctions discriminantes

Les résultats de classification d'une analyse supervisée sont toujours meilleurs sur les observations qui ont servi à la calibration du modèle que sur de nouveaux cas.

Afin de vérifier la qualité des fonctions de classification, le modèle a été construit sur une partie des observations, tandis que l'autre partie des observations a été utilisée pour valider le modèle. Les données ont été divisées chronologiquement en quatre parties de telle manière que la première partie contenait les données les plus anciennes, alors que les données les plus récentes étaient dans la quatrième partie. Quelques modèles ont été construits sur base de différentes parties de données et validés sur les données restantes. Les taux de classification deviennent moins bons quand les données de validation s'éloignent dans le temps des données utilisées pour construire le modèle. Les moisissures restent très bien reconnues, tandis que les matériaux purs sont plus souvent classifiés comme des matériaux contaminés. Cette "perte" en classification peut être due à une dérive des capteurs ou à un vieillissement naturel des matériaux. Une correction de dérive appliquée à des données de résistance brute a légèrement amélioré les résultats.

L'effet de la dérive peut être observé dans la figure 28 présentant les deux séries d'analyses de la moisissure *A. versicolor* où les points de la deuxième série d'observations semblent être décalés vers le gauche.

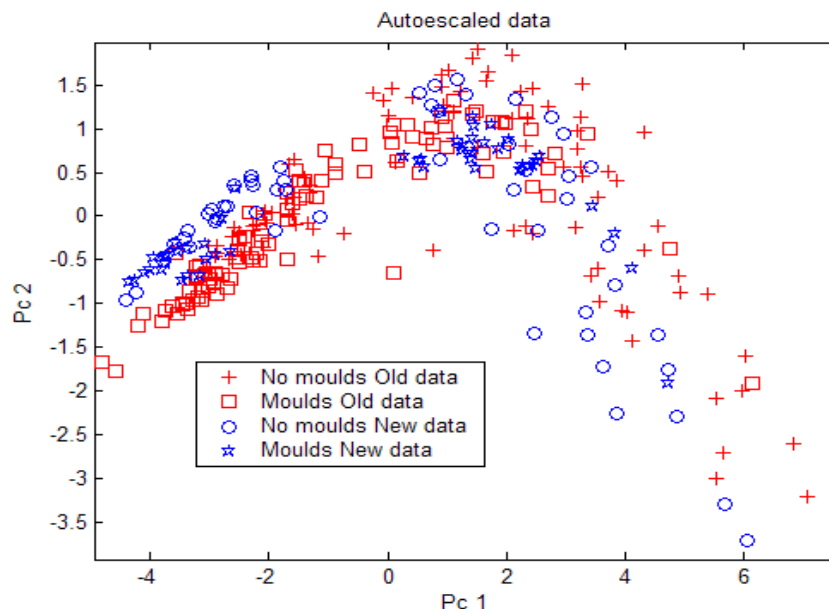


Figure 28 : Deux séries de *Aspergillus versicolor* dans le plan des deux premières composantes principales

Une autre manière de valider un modèle est de sélectionner aléatoirement les données pour construire le modèle, le reste servant à la validation. Etant donné que Statistica n'a pas de fonction de sélection aléatoire des données, cette procédure de validation a été effectuée à l'aide du logiciel MatLab. Cette technique a été appliquée, en collaboration avec l'université de Barcelone, à trois méthodes de classification : K Plus Proches Voisins (k-NN ou "K-Nearest Neighbours"), Fuzzy-KNN et analyse discriminante linéaire (LDA, Linear Discriminant Analysis).

Comme mentionné auparavant, quatre espèces de moisissures ont été testées : *Aspergillus versicolor*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Penicillium aurantiogriseum* et *Penicillium chrysogenum*. Pour chaque espèce, deux séries d'échantillons ont été préparées. Les deux

séries d'échantillons d'une même espèce ont été préparées avec 3 à 4 mois d'intervalle. Au total, huit séries d'analyses ont été réalisées, ce qui constitue environ 900 mesures.

Les analyses ont été effectuées en plusieurs étapes et selon plusieurs scénarios :

- 1) Chaque espèce de moisissures a été analysée séparément
 - a) la première série de données a été utilisée pour construire le modèle de classification et pour le valider, c'est-à-dire que la moitié des données a servi pour construire le modèle et la partie restante pour la validation ;
 - b) la première série de données a été utilisée pour construire le modèle, la deuxième série de données pour valider le modèle. Ce procédé permet d'observer la stabilité du modèle par rapport à la dérive.
- 2) Les données de toutes les espèces ont été utilisées dans l'analyse. Les données ont été divisées en deux parties : une partie comprenait les premières séries de données, l'autre les deuxièmes séries de données de quatre espèces.
 - a) la première partie a été utilisée pour construire le modèle et pour le valider ;
 - b) la première partie a été utilisée pour construire le modèle de classification, la deuxième pour le valider.
- 3) Les premières séries de données de trois espèces ont servi pour construire le modèle, tandis que la première série de données de la quatrième espèce a été utilisée pour valider le modèle de classification.

Pour chaque étape, les procédures de construction du modèle et de validation de celui-ci ont été répétées 10 fois avec une sélection aléatoire des données.

Aspergillus versicolor étant la première moisissure incubée sur les échantillons des matériaux, les résultats présentés ci-dessous concernent cette espèce. Les résultats pour les autres espèces utilisées se trouvent en annexe 1.

L'analyse des k-NN, étant assez rapide et facile, a été employée en premier lieu pour les données brutes, les données mises à l'échelle (entre -1 et 1) et les données normalisées au vecteur unitaire. Cette méthode a été utilisée dans l'espace sans et avec une réduction du nombre de dimensions. La réduction du nombre de dimensions permet de mieux visualiser les données. Pour ce faire, nous avons utilisé l'analyse en composantes principales. Le nombre de dimensions sélectionnées est égal au nombre de composantes ayant une valeur propre significative. Ce nombre est généralement choisi en fonction de l'endroit où la courbe des valeurs propres des facteurs successifs "s'écroule", ce qui est observé ici au niveau de 5 composantes (figure 29).

C'est également avec 5 dimensions que le meilleur taux de classification par l'analyse discriminante linéaire (LDA) a été obtenu, ce qui confirme le choix effectué à l'aide de la PCA.

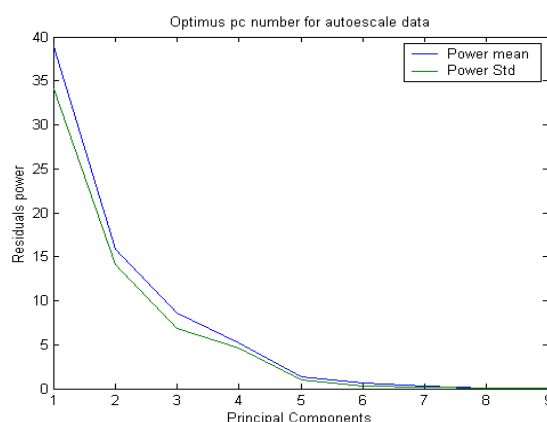


Figure 29 : Tracé des valeurs propres en fonction du nombre de composantes principales.

La réduction des dimensions appliquée à l'analyse k-NN n'a pas amélioré le résultat. En fait, l'analyse k-NN présente quelques éléments critiques : elle ne prend pas en compte la distance absolue entre les points, mais uniquement la distance relative. C'est-à-dire qu'elle cherche les points les plus proches d'un point donné, même quand ils sont à une grande distance de celui-ci ; la présence de points aberrants (outliers) diminue donc considérablement les performances de la méthode ; la vraisemblance des données d'entrée n'est pas prise en compte ; le résultat de sortie est "0" ou "1", c'est-à-dire qu'il n'y a pas de niveau de confiance sur les données classifiées.

Des modèles de discrimination basés sur l'analyse k-NN floue (Fuzzy k-NN) et sur l'analyse discriminante linéaire (LDA) ont été employés. La méthode "Fuzzy k-NN" constitue une sorte de k-NN amélioré de telle manière que l'algorithme prenne en compte la distance entre les points et la vraisemblance des données d'entrée. La classification est effectuée sur base de l'appartenance initiale et de la distance par rapport au groupe. Deux possibilités ont été étudiées : "crisp membership" et modèle gaussien. L'utilisation du "crisp membership" corrige la distance entre les points, tandis que le modèle gaussien prend en considération la distance et la vraisemblance des données.

Plusieurs combinaisons de modèles gaussiens et différents groupes d'échantillons ont été utilisées : une distribution gaussienne par classe avec 2 classes (matériaux contaminés ou non contaminés) ; 4 distributions gaussiennes par classe ; une distribution gaussienne par substrat (4 groupes des matériaux contaminés et 4 groupes des matériaux non contaminés) ; 2 distributions gaussiennes par substrat. Chaque procédure a été répétée dix fois en prenant des données "randomisées" : 50% des données pour l'estimation et 50% des données pour la validation. Les résultats de ces opérations réalisées sur la première série des *A. versicolor* sont présentés dans le tableau 8. Les taux de classification sont les moyennes des taux obtenus lors de dix répétitions de chaque procédure.

Par exemple :

- le taux moyen de classification des données mises à l'échelle obtenu par l'analyse K-NN sans réduction des dimensions est de $81\% \pm 3$ pour un nombre de "voisins" $k = 3$;
- le taux moyen de classification des données normalisées au vecteur unitaire obtenu par l'analyse K-NN avec réduction à 5 dimensions (le nombre résultant de l'analyse en composantes principales) est de $80\% \pm 2$ pour un nombre de voisins $k = 5$;
- le taux moyen de classification des données normalisées au vecteur unitaire obtenu par l'analyse Fuzzy K-NN (2 distributions gaussiennes par substrat) avec réduction à 2 dimensions (le nombre résultant de l'analyse discriminante linéaire) est de $85\% \pm 3$ pour un nombre de voisins $k = 1$

Les meilleurs résultats ont été obtenus par l'analyse K-NN, Fuzzy K-NN avec "crisp membership" et Fuzzy K-NN avec une distribution gaussienne par substrat.

	RAW		5 PCA		2 LDA	
	Données mises à l'échelle	Données normalisées	Données mises à l'échelle	Données normalisées	Données mises à l'échelle	Données normalisées
KNN	81±3 (k=3)	82±2 (k=3)	79±2 (k=3)	80±2 (k=5)	64±5 (k=1)	83±3 (k=9)
FUZZY_KNN	82±3 (k=3)	84±1 (k=5)	79±3 (k=3)	79±3 (k=7)	65±5 (k=7)	81±3 (k=1)
FUZZY_KNN 1Gauss/class (2 classes)	80±2 (k=1)	82±1 (k=1)	78±2 (k=1)	78±1 (k=3)	65±3 (k=1)	84±2 (k=1)
FUZZY_KNN 1Gauss/subst. (8 substrats)	82±2 (k=7)	82±1 (k=5)	83±1 (k=3)	80±1 (k=1)	66±2 (k=1)	85±2 (k=1)
FUZZY_KNN 4Gauss/class (2 classes)	76±1 (k=3)	81±2 (k=5)	76±2 (k=5)	80±1 (k=1)	56±1 (k=1)	80±4 (k=3)
FUZZY_KNN 2Gauss/subst. (8 substrats)	71±1 (k=1)	75±1 (k=1)	70±1 (k=1)	74±1 (k=1)	51±1 (k=1)	85±3 (k=1)

Tableau 8 : Résultats des taux de classification obtenus à l'aide des analyses k-NN, Fuzzy k-NN et LDA appliquée à la première série des données A. versicolor (RAW : analyse sans réduction des dimensions ; 5 PCA : analyse dans l'espace de 5 dimension ; 2 LDA : analyse dans l'espace de 2 dimensions)

Le même traitement a été appliqué à la deuxième série de données. Les résultats sont un peu moins bons, néanmoins la différence n'est pas grande et elle pourrait être imputée à l'effet de la dérive (tableau 9). Les résultats obtenus avec les données brutes sont comparables avec ceux des données normalisées.

	RAW		5 PCA		LDA	
	Données mises à l'échelle	Données normalisées	Données mises à l'échelle	Données normalisées	Données mises à l'échelle	Données normalisées
KNN	77±1	76±1	75±4	73±3	55±2	75±2
FUZZY_KNN 1Gauss/subst. (8 substrats)	75±2	76±2	73±1	74±2	63±3	74±2

Tableau 9 : Résultats des taux de classification obtenus à l'aide des analyses k-NN, Fuzzy k-NN et LDA appliquée à la deuxième série des données A. versicolor

Les résultats détaillés de traitement des données réalisé au sein de l'Université de Barcelone se trouvent en annexe 1.

14.2 Détection des produits Technisil ECO et Technisil MS

Le deuxième objectif étant la détection des produits contre humidité fabriqués par la firme TECHNICHEM, les résultats d'analyses de la plaque de plâtre traitée par ces produits et des matériaux de construction non traités ont été employés dans l'analyse discriminante. Les points d'observations sont visualisés dans la figure 30.

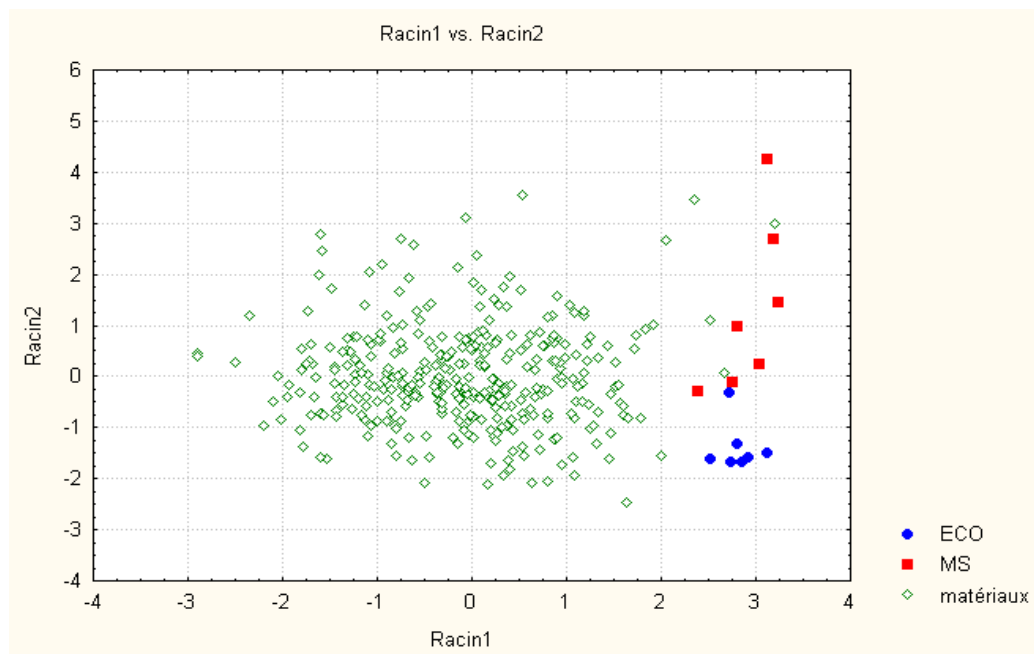


Figure 30 : Représentation des observations des matériaux et de la plaque de plâtre traitée par les produits Technisil ECO et Technisil MS dans le plan des deux premières fonctions discriminantes

Les matériaux de construction constituent un large groupe, tandis que les points représentant la plaque de plâtre traitée forment deux groupes à part. Les points représentant le produit Technisil ECO se regroupent dans un cluster restreint, alors que le Technisil MS forme un nuage de points allongé.

La possibilité de discriminer les matériaux non traités des matériaux traités par les produits Technisil ECO et MS semble possible puisque le taux de classification correcte est de 98% (tableau 10). En ce qui concerne les produits de traitement contre humidité, la composition du Technisil ECO semble être plus caractéristique car il est toujours mieux classifié que le Technisil MS. Il faut mentionner que les échantillons traités par les produits Technisil ont subi un "vieillissement" dans l'étuve à 64°C, ce qui a accéléré l'évaporation des composés légers. Ils peuvent dès lors être comparés à des produits rencontrés dans un bâtiment traité un certain temps auparavant.

Lignes: classifications observées				
Colonnes: classifications prévues				
	Total	ECO	MS	matériaux
	Correct	p=.01944	p=.01944	p=.96111
ECO	85.71	6	0	1
MS	71.43	0	5	2
matériaux	98.84	0	4	342
%	98.06	6	9	345

Tableau 10 : Résultats de classification des matériaux de construction et de la plaque de plâtre traitée par les produits contre humidité (Technisil ECO et Technisil MS)

Une discrimination entre les produits Technisil ECO et MS, et les quatre catégories des matériaux de construction semble également possible ; les résultats de l'analyse discriminante sont présentés dans la figure 31 et le tableau 11.

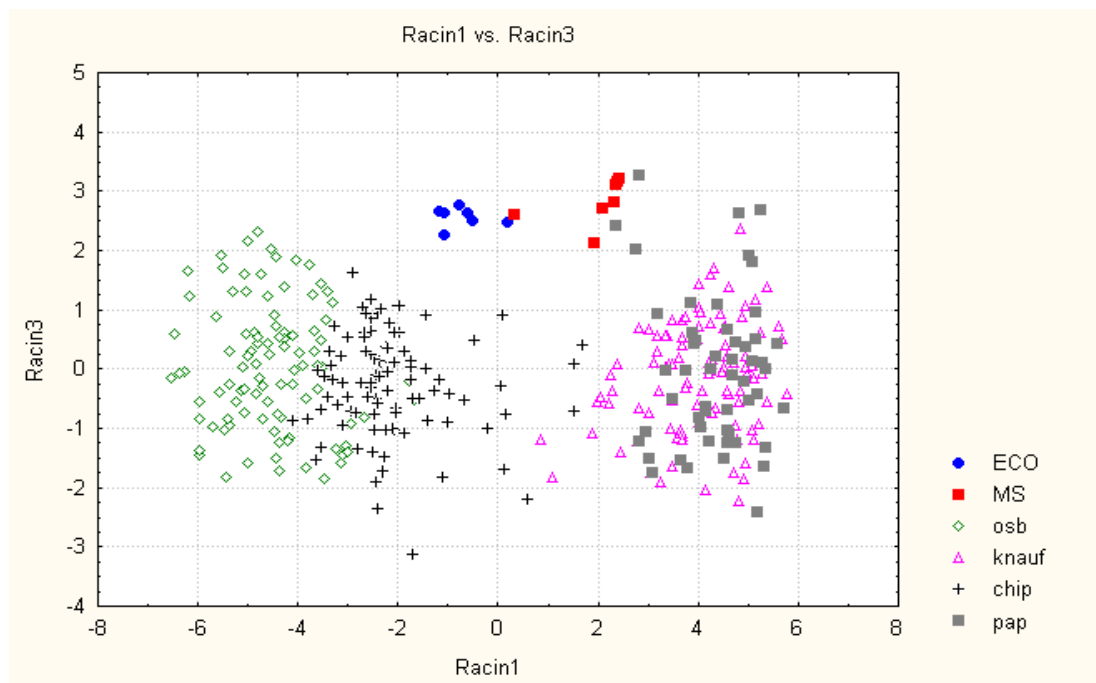


Figure 31 : Représentations des observations des quatre catégories des matériaux et de la plaque de plâtre traitée par les produits Technisil ECO et Technisil MS dans le plan de la première et la troisième fonction discriminante

Lignes: classifications observées							
Colonnes: classifications prévues							
	Total	ECO	MS	osb	knauf	chip	pap
	%Correct	p=.01944	p=.01944	p=.26944	p=.28056	p=.26389	p=.14722
ECO	100	7	0	0	0	0	0
MS	85.7	1	6	0	0	0	0
osb	87.6	0	0	85	0	12	0
knauf	76.2	0	0	0	77	2	22
chip	93.7	0	0	3	3	89	0
pap	50.9	0	3	0	23	0	27
%	80.8	8	9	88	103	103	49

Tableau 11 : Résultats de classification des quatre catégories des matériaux de construction et de la plaque de plâtre traitée par les produits contre humidité (Technisil ECO et Technisil MS)

14.3 Reconnaissance de la source d'odeur

Notre troisième objectif est de vérifier si l'appareil serait capable de distinguer si l'odeur éventuelle dans l'habitation est due aux produits de traitement contre humidité ou au développement des moisissures. Trois groupes principaux correspondant aux matériaux propres, matériaux contaminés et produits de traitement peuvent être distingués suite à l'analyse discriminante. A l'intérieur du groupe des produits de traitement contre humidité, deux sous-groupes peuvent être séparés : Technisil ECO et Technisil MS (figure 32).

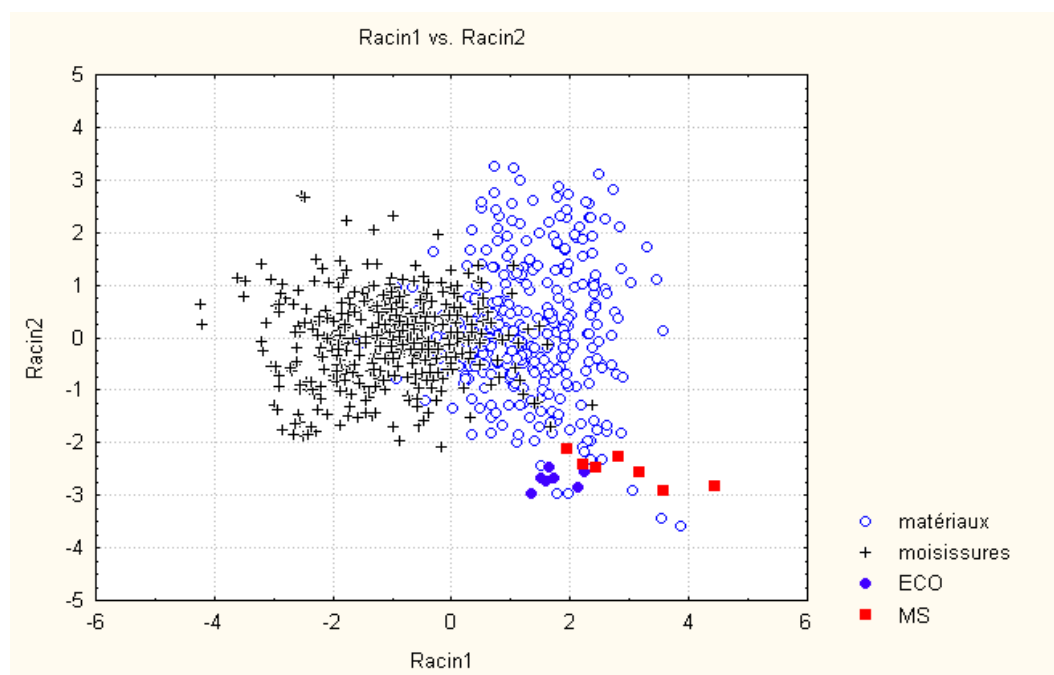


Figure 32 : Représentation des observations des matériaux propres, de la plaque de plâtre traitée par les produits contre humidité (Technisil ECO et Technisil MS) et des matériaux contaminés dans le plan des deux premières fonctions discriminantes

Les tableaux de classification (tableau 12 et 13) apportent des informations sur les observations classées correctement et erronément. Le Technisil ECO est classé correctement à 100% ; le Technisil MS est parfois classé comme un matériau pur. En ce qui concerne les moisissures, certaines observations sont classées comme des matériaux non contaminés, peut-être parce que le développement des moisissures n'était pas suffisamment avancé. Par contre, l'explication de la raison pour laquelle les matériaux propres ont été classés comme contaminés est plus difficile à trouver.

Lignes: classifications observées					
Colonnes: classifications prévues					
	Total	matériaux	moisissures	ECO	MS
	%Correct	p=.43577	p=.54660	p=.00882	p=.00882
matériaux	85.3	295	46	1	4
moisissures	89.2	47	387	0	0
ECO	100	0	0	7	0
MS	57.1	3	0	0	4
%	87.3	345	433	8	8

Tableau 12 : Résultats de classification des matériaux propres, de la plaque de plâtre traitée par les produits contre humidité (Technisil ECO et Technisil MS) et des matériaux contaminés

Lignes: classifications observées								
Colonnes: classifications prévues								
	Total	osb	knauf	chip	pap	mold	ECO	MS
	%Correct	p=.12217	p=.12720	p=.11965	p=.06675	p=.54660	p=.00882	p=.00882
osb	80.4	78	0	19	0	0	0	0
knauf	63.4	0	64	1	10	26	0	0
chip	58.9	17	1	56	0	21	0	0
pap	18.9	0	29	0	10	11	0	3
mold	87.3	5	39	8	3	379	0	0
ECO	100	0	0	0	0	0	7	0
MS	71.4	0	1	0	0	0	1	5
%	75.4	100	134	84	23	437	8	8

Tableau 13 : Résultats de classification des quatre catégories de matériaux propres, de la plaque de plâtre traitée par les produits contre humidité (Technisil ECO et Technisil MS) et des matériaux contaminés

Sélection des capteurs

Les 12 capteurs dans le nez électronique ont fait l'objet d'un choix justifié par les composés à analyser : les capteurs choisis sont ceux qui semblent le mieux correspondre à des composés susceptibles d'être produits par les moisissures. En pratique cependant, certains capteurs peuvent réagir de manière similaire aux composés produits par les moisissures et à ceux émis par les matériaux ; dans ce cas, ils n'apporteraient pas d'information pertinente pour la discrimination entre la présence et l'absence de moisissures.

En vue de vérifier les performances des capteurs, trois méthodes statistiques ont été utilisées : la sélection incrémentielle ascendante (Sequential Floating Forward Selection - SFFS) et la sélection incrémentielle descendante (Sequential Floating Backward Selection - SFBS), ainsi que l'analyse discriminante linéaire (LDA). L'analyse a concerné dix capteurs ; le capteur TGS2180 étant essentiellement sensible à l'humidité n'a pas été utilisé pour la classification, tandis que le capteur CAP23 ne fonctionne plus depuis quelques mois.

Les résultats dépendent de la méthode utilisée (tableaux 14 et 15).

Méthode	TGS					CAP					Classification
	2620	825	822	2600	2602	01	03	06	07	25	
SFFS	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	77% ± 2
SFBS	1	1	0	1	1	1	1	0	1	1	80% ± 2
LDA	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	79% ± 2

Tableau 14 : Résultats de sélection des capteurs pour les données mises à l'échelle (1: capteur sélectionné; 0: capteur rejeté)

Méthode	TGS					CAP					Classification
	2620	825	822	2600	2602	01	03	06	07	25	
SFFS	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	73% $\pm$ 3
SFBS	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	80% $\pm$ 2
LDA	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	78% $\pm$ 3

Tableau 15 : Résultats de sélection des capteurs pour les données normalisées (1: capteur sélectionné; 0: capteur rejeté)

La méthode SFFS a sélectionné un nombre très faible de capteurs : 3 capteurs pour les données mises à l'échelle et 2 pour les données normalisées. Par contre, les méthodes SFBS et LDA ont sélectionné 8 ou 9 capteurs. Six capteurs semblent être les plus importants : TGS825, TGS2620, TGS2600, TGS2602, CAP03 et CAP25. Le capteur CAP07 semble être le moins important pour la discrimination. Néanmoins, le taux de classification ne change pas sensiblement, ce capteur était donc toujours utilisé pour le traitement des données.

15. Interprétation des résultats d'analyses chromatographiques

Les analyses physico-chimiques réalisées dans le cadre du projet ont pour objectif d'étudier la possibilité de caractériser différents matériaux et de distinguer les matériaux contaminés des matériaux non-contaminés. Il ne s'agit pas d'étude des émissions de chaque matériau, mais plutôt d'un aperçu de leur composition.

Vu les difficultés d'établir le protocole d'échantillonnage des matériaux contaminés par les moisissures (danger de contaminer les instruments et le laboratoire, voir chapitre 11) et peu de temps disponible, il était impossible de réaliser un grand nombre d'analyses afin de disposer de suffisamment de données pour un traitement statistique. Les résultats d'analyses effectuées au CERTECH ne peuvent pas être directement comparées à celles réalisées à la FUL car les méthodes et l'équipement ne sont pas identiques. De plus, les résultats obtenus au CERTECH sont exprimés en concentrations, tandis que la FUL les exprime en abondances relatives. Malgré ces inconvénients, tous les résultats ont été utilisés dans l'analyse globale de composés volatils.

Les tableaux ci-dessous présentent les composés volatils classés par ordre décroissant de concentration. Chaque tableau contient les résultats d'analyses d'un matériau et de ce matériau contaminé par les moisissures.

Bois aggloméré	Bois aggloméré	Bois aggloméré	Bois aggloméré + moisissures (P.chrysogenum 53days)	Bois aggloméré + A.versicolor 63days
alpha-pinène	.alpha.-Pinene	alpha.-Pinene	3-Carene	alpha.-Pinene
hexanal	3-Carene	3-Carene	Camphene	Camphene
3-carene	Limonene	Limonene	Limonene	D-Limonene
limonene	Hexanal	Hexanal	alpha.-Pinene	3-Carene
beta-pinene	Furan, 2-pentyl-	Furan, 2-pentyl-	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethen	Naphthalene
decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-1,4-methanoazulene	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl	Toluene	Tetradecane
octanal	1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-,	1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-,	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethen
nonanal	.beta.-Pinene	.beta.-Pinene	Tricyclo[2.2.1.0 ² ,6]heptane, 1,7,7	Undecane
acide acétique	Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	Naphthalene	Pentacosane
camphene	2-n-Butylacrolein	2-n-Butylacrolein	.beta.-Pinene	1-Decanol, 2-ethyl-
	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-		(+)-2-Carene	Camphor
	Piperidine, 3-methyl-		1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-	Pentacosane
				Acetic acid

Tableau 17 : Composés organiques volatils émis par le panneau de bois aggloméré contaminé et non contaminé par les moisissures

Le panneau de bois aggloméré se caractérise par la présence de terpènes et d'aldéhydes en concentrations élevées par rapport à d'autres familles de composés volatils. Les composés tels qu'alpha-pinène et beta-pinène, carène et hexanal se retrouvent en concentration majoritaire dans les émissions provenant du matériau seul. En présence de moisissures, une augmentation des concentrations de terpènes ainsi qu'une diminution de la concentration en aldéhydes peuvent être observées.

La concentration en pyridine et acroléine semble également diminuer en présence de moisissures.

Dans le cas de la plaque de plâtre, les concentrations de départ en alpha-pinène, bêta-pinène, acide acétique, carène et décane représentent également la majorité des émissions du matériau seul (tableau 18).

Des émissions sont cependant bien différentes lorsque la plaque de plâtre est contaminée par *Penicillium aurantiogriseum* ou par *Aspergillus versicolor*. Dans le premier cas, une augmentation nette des émissions d'alcane est marquée alors qu'en présence d'*Aspergillus versicolor*, la différence entre le matériau seul et le matériau avec les moisissures est moins nette : à part une diminution de concentration en aldéhydes, aucun composé volatil ne peut être mis en évidence comme étant spécifique de la présence d'*Aspergillus versicolor*.

Les émissions du panneau OSB sont assez similaires à celles du panneau aggloméré. Outre les terpènes émis de façon majoritaire par le matériau seul, une chute des concentrations en aldéhydes et une augmentation des concentrations en cétones et/ou alcools sont observées. Ce phénomène est surtout marqué pour *Penicillium aurantiogriseum* (tableau 19).

Le papier peint émet relativement moins de terpènes que les matériaux précédents. Dans ce cas également la diminution de concentration en aldéhydes accompagnée d'une augmentation des concentrations en alcools pourrait être un indicateur de la présence de moisissures.

Plaque Knauf	Knauf + wallpaper	Knauf + wallpaper	Knauf + wallpaper	Knauf + wallpaper	Knauf + wallpaper	Knauf + wallpaper	Knauf + wallpaper + P Aurantiogr 56 j	Knauf + wallpaper + A.vers 60 j	Knauf + wallpaper + A.vers73days	Knauf + wallpaper + P.Aur 51days
1-alpha-pinene	3-Carene	Propylene Glycol	Decane	Decane	3-Carene	Propylene Glycol	propyl-cyclohexane	3-Carene	3-Carene	Cyclohexane, propyl-
nonane	Acetic acid	3-Carene	Undecane	Undecane	Acetic acid	3-Carene	1-methyl-3-propyl-cyclohexane	.alpha.-Pinene	Acetic acid	Decane, 4-methyl-
1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	Heptadecane	Heptadecane	Cyclohexane, butyl-	Decane	Heptadecane	Heptadecane	1-ethyl-4-methylcyclohexane	Tetradecane	Decane	Nonane, 2-methyl-
2-methyl-naphtalene	Propylene Glycol	Acetic acid	Acetic acid	Cyclohexane, butyl-	Propylene Glycol	Acetic acid	m-menthane	D-Limonene	D-Limonene	Decane
1,3-dimethyl-benzene	2-Nonen-1-ol, (E)-	Heneicosane	2-Octanol, (+/-)-	Acetic acid	2-Nonen-1-ol, (E)-	Heneicosane	butyl-cyclohexane	Docosane	Dodecane	Octane, 3,6-dimethyl-
3-carène	.alpha.-Pinene	2-Heptenal, (E)-	Octane, 3-ethyl-	2-Octanol, (+/-)-	.alpha.-Pinene	2-Heptenal, (E)-	1-ethyl-2-methylcyclohexane	Heneicosane, 11-(1-ethylpropyl)	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)	cis-1-Ethyl-3-methyl-cyclohexane
1-ethyl-3-methyl-benzene	Tridecane	Camphene	Naphthalene, decahydro-, trans-	Octane, 3-ethyl-	Tridecane	Camphene	cis-p-menthane	Undecane	Heptadecane	Hexane, 2,3,3-trimethyl-
D-limonene	Hexadecane	2-Nonen-1-ol, (E)-	Cyclohexane, (1-methylpropyl)-	Naphthalene, decahydro-, trans-	Hexadecane	2-Nonen-1-ol, (E)-	1,2,3-trimethyl-cyclohexane	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	Cyclohexane, hexyl-	Cyclohexane, 1,4-dimethyl-, cis-
propyl-cyclohexane		Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	Nonanal	Cyclohexane, (1-methylpropyl)-		Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	alcane C11	Hexacosane	Camphene	Decane, 5-methyl-
1-ethyl-4-methylcyclohexane			1-Octanol, 2-butyl-	Nonanal			4-methyl-nonane	Heptadecane	Propylene Glycol	Undecane
béta-pinene			butyl-cyclohexane	1-Octanol, 2-butyl-			1,2,4-trimethyl-cyclohexane	Tridecane, 2-methyl-		17-Pentatriacontene
decahydro-trans-naphtalene			4-methyl-decane	Decane, 2-methyl-			decahydronaphtalene	Decane		Acetic acid
5-methyl-nonane			decane	Heptadecane			3,6-dimethyl-octane	Cyclohexane, octyl-		1-Decanol, 2-ethyl-
1-ethyl-2,3-dimethyl-cyclohexane			1-methyl-2-propyl-cyclohexane	Cyclohexane, 1-methyl-2-propyl-			1-ethyl-2,3-dimethyl-cyclohexane	Tetradecane, 5-methyl-		1-Heptadecene
3-ethyl-2-methyl-heptane			2-methyl-nonane	Dodecane			decane	Cyclohexane, 1-bromo-2-methyl-		17-Pentatriacontene
1-octahydro-cis-indene			3-methyl-nonane	Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-			1-ethyl-3-methylcyclohexane	Benzene, methyl(1-methylethyl)-		
1-methyl-4(1-methylethyl)cyclohexane			4-methyl-nonane	Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-			trans-p-menthane	Decane, 3,8-dimethyl-		

Tableau 18 : Composés organiques volatils émis par la plaque de plâtre contaminée et non contaminée par les moisissures

Panneau OSB	OSB	OSB + wallpaper	OSB	OSB + colle	OSB	OSB + wallpaper	OSB + P.aurantiogr	OSB + P.chrysogenum 53days	OSB + A.versicolor 60days	OSB + wallpaper + P.aur 64days
alpha-Pinene	3-Carene	3-Carene	alpha-Pinene	alpha-Pinene	3-Carene	D-Limonene	1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzene	Camphene	D-Limonene	3-Carene
3-Carene	Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 1,7,7-tr	D-Limonene	3-Carene	Hexanal	Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 1,7,7-tr	Camphene	octane	.alpha.-Pinene	3-Carene	Camphene
Hexanal	Camphene	Camphene	Hexanal	3-Carene	Camphene	.alpha.-Pinene	toluène	Limonene	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)	D-Limonene
beta-Pinene	.alpha.-Pinene	.alpha.-Pinene	beta-Pinene	Acétone	.alpha.-Pinene	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)	1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)	Camphene	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)
3,7,7-trimethyl-1,3,5-Cycloheptatriene	Hexanal	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)	3,7,7-trimethyl-1,3,5-Cycloheptatriene	beta-Pinene	Hexanal	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	camphene	1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	Bicyclo[3.1.1]heptan-3-one, 2,6,6-	.alpha.-Pinene
2- Pinen- 4- one	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	2- Pinen- 4- one	3,7,7-trimethyl-1,3,5-Cycloheptatriene	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	methyl-isobutyl-cetone	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)	.alpha.-Pinene	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethen)
1-methyl-2-(1-methylethyl)-Benzene		Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	1-methyl-2-(1-methylethyl)-Benzene	1-methyl-2-(1-methylethyl)-Benzene	(+)-2-Carene	1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	2-hexanone	Tricyclo[2.2.1.0.2,6]heptane, 1,7,7	Tetradecane	Tricyclo[2.2.1.0.2,6]heptane, 1,7,7
Nonanal		Furan, 2-pentyl-	Nonanal	2- Pinen- 4- one	Furan, 2-pentyl-	Hexanal	3-methyl-2-butanone	2-Hexyn-1-ol	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-	1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethen)
Acetone		(+)-2-Carene	Acetone	Octanal	1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	Furan, 2-pentyl-	2-pentanone	1,2,3,4,5,8-Hexahydronaphthalene	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	(+)-2-Carene
Octanal		Hexanal	Octanal	Nonanal	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)	Tricyclo[2.2.1.0.2,6]heptane, 1,7,7	1-methyl-4-(1-methylethenyl)-benzene	Furan, 2-pentyl-	1,3,5-Cycloheptatriene	Acetic acid
Pentane		Dodecane	Pentane	Camphene	Tricyclo[2.2.1.0.2,6]heptane, 1,7,7	(+)-2-Carene	4,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one	(+)-2-Carene	1,4-Methanoazulene, decahydro-4,8,	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)
Bicyclo[2.2.1]heptan-3-one, 6,6-diméthyl- 2-méthylène		Benzene, 1-methoxy-4-(2-propenyl)-	Bicyclo[2.2.1]heptan-3-one, 6,6-diméthyl- 2-méthylène	Bicyclo[2.2.1]heptan-3-one, 6,6-diméthyl- 2-méthylène	2-n-Butylacrolein	Hexanal	heptane	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-	Camphor	Toluene
Camphene		Decanal	Camphene	2- pentyl- furane	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	methyl(1-methylethenyl)-benzene	Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl	Acetic acid	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethen)
Camphre		2-Hexyl-1-decanol	Camphre	4- Méthyl- (1-méthyléthényl)-benzène	Octane	Octanal	1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	Octane	Benzenamine, 3-ethoxy-	1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4,5-pen
p- Cymen- 8- ol		Hexanoic acid, pentyl ester	p- Cymen- 8- ol	Myrténol	Toluene	Nonanal	2-heptanone	Toluene	Tricyclo[2.2.1.0.2,6]heptane, 1,7,7	Bicyclo[3.1.1]heptan-3-one, 2,6,6-
Phénol substitué		Dotriacontane	Phénol substitué	Heptanal	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethen)	1,3,6-Heptatriene, 2,5,5-trimethyl	1-octène	.beta.-Pinene	Decane, 2-methyl-	Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl
Myrténol		Undecane	Myrténol	Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ol, 2-méthyl- 5-(1-méthylethyl)	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-, (	2-Hexanone, 5-methyl-	benzene	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)	Borneol
1- Méthyl- (1-méthyléthényl)-benzène		1,4-Methanoazulene, decahydro-4,8,	1- Méthyl- (1-méthyléthényl)-benzène	Camphre	Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl	Decane	3-isopropylidène,5-methyl-hex-4-en-2-one	3-Carene	Heneicosane, 11-(1-ethylpropyl)-	1,3,8-p-Menthatriene
			Acide hexanoïque	Acide hexanoïque	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)	Acetic acid	1-heptene		Tetradecane	
			3- Cyclopentène-1- acétaldéhyde, 2,2,3- triméthyl	1- Méthyl- (1-méthyléthényl)-benzène	2,4,6-Octatriene, 3,4-dimethyl-		m-xylène			
				Limonene	2-n-Butyl furan		2-octanone			

Tableau 19 : Composés organiques volatils émis par le panneau OSB contaminé et non contaminé par les moisissures

Wallpaper	Wallpaper	Wallpaper + P. Aurantiogriseum	Wallpaper + A. versicolor 63 days	Wallpaper + A.versicolor 73days
ethanol	Tetradecane			
toluene	1-Undecene, 4-methyl-	3-carene	Tetradecane	Heptadecane
alpha-pinene	Hexadecane	alpha-pinene	3-Carene	Acetic acid
2-ethyl-1-hexanol	Hexane, 2,3,4-trimethyl-	limonene	Octane, 3-ethyl-	Propylene Glycol
3-carene	Undecane, 2,9-dimethyl-	beta-pinene	Limonene	
hexanal	Tridecane, 2-methyl-	m-cymene	Eicosane, 10-methyl-	
nonanal	Undecane	p-cymene	Heneicosane, 11-(1-ethylpropyl)-	
acide acetique	Acetic acid	thujopsene	Tridecane, 2-methyl-	
1,2-dichloro-benzene	Cyclohexane, hexyl-	2,4-dimethyl-heptane	Heneicosane	
2,4-dimethyl-heptane	Heptane, 2,4-dimethyl-	decane	Decane, 2,4,6-trimethyl-	
decanal	Eicosane	alcane non identifié	Pentadecane	
limonene		4-methyl-octane	Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methyle	
		1-Decanol, 2-ethyl-	Acetic acid	
		Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methyle	Heptadecane	
		Heptadecane	Cyclohexane, octyl-	
		2-Nonen-1-ol, (E)-	Hexane, 2,3,5-trimethyl-	
		Hexane, 2,3,5-trimethyl-	Tetradecane	
		Dodecane, 4-methyl-	1-Decanol, 2-ethyl-	
		Heptadecane	Cyclohexane, 1-ethyl-1-methyl-	

Tableau 20 : Composés organiques volatils émis par le papier peint contaminé et non contaminé par les moisissures

16. Conclusions et perspectives

16.1 Acquis de la recherche

Les 24 mois de travail sur le projet "MyconeZ" ont été profitables à plusieurs points de vue. Nous avons amélioré considérablement nos connaissances en matière de moisissures, problèmes d'humidité dans les maisons et possibilités de détecter certaines pollutions dans les bâtiments. Notre savoir s'est perfectionné également dans les domaines du nez électronique et du traitement statistiques de données multivariées. Les résultats de la recherche montrent que la détection de moisissures par un nez électronique est possible et permettent d'espérer de concevoir un instrument portable.

Remarques concernant les moisissures et les conditions d'incubation

Les moisissures se développent rapidement sur les matériaux soumis à une humidité élevée. Le développement dépend néanmoins du type de matériau. Régulièrement, nous observons un envahissement rapide des panneaux OSB et agglomérés par les moisissures et une croissance restreinte de ces micro-organismes sur le papier peint et la plaque de plâtre. Ces observations diffèrent d'observations dans les maisons humides où le papier peint est un matériau très souvent contaminé par les moisissures. Il semble que cette différence soit due essentiellement à l'humidité relative plus élevée dans notre système d'incubation par rapport à l'humidité habituellement rencontrée dans les maisons.

En fait, les espèces choisies pour l'étude ne nécessitent pas d'humidité très élevée et se développent bien pour des taux d'humidité entre 80 % et 90 %. L'humidité élevée dans les récipients favorisait dès lors le développement des espèces hygrophiles. Nous avons d'ailleurs observé un remplacement spontané et total de *Penicillium chrysogenum* et *Aspergillus versicolor* mis en culture sur plaque de plâtre par *Stachybotrys chrysogenum*. Ce type de problème pourrait partiellement être évité en utilisant des solutions saturées en sels pour contrôler l'humidité relative ; par exemple le chlorure de sodium permet de maintenir une humidité de 75 %, le chlorure de potassium permet d'atteindre une humidité de 84 %. Ces substances présentent cependant un risque potentiel pouvant influencer les réponses de capteurs.

Les échantillons n'étant pas stériles, le développement d'autres espèces a été observé sur plusieurs échantillons. Etant donné que la recherche a porté sur la détection de moisissures et non sur la détection d'espèces particulières, ce fait n'est pas considéré comme négatif car il se rapproche des situations réelles. Lors des 24 mois de recherche, quatre espèces les plus fréquemment rencontrées dans les maisons ont été étudiées. Par manque de temps, nous ne pouvions analyser les autres espèces envisagées.

Remarques concernant les matériaux de construction

Les matériaux de construction ont été choisis en fonction des caractéristiques des maisons en Belgique. Vu la multitude de matériaux différents et de fabricants présents sur le marché, le choix n'a pas été évident. Le nombre d'échantillons a dû être limité en assurant cependant la présence de composés volatils caractéristiques pour les bâtiments actuels. Etant donné que, avec nos conditions expérimentales, le développement des moisissures sur papier peint et sur plaque de plâtre restait réduit, il serait intéressant de combiner ces matériaux avec un matériau moins hygroscopique qui faciliterait le développement des micro-organismes.

Réflexions sur le dispositif expérimental de laboratoire

Comme précisé dans le chapitre décrivant le dispositif expérimental, il contient 12 capteurs à oxydes métalliques. La sélection des capteurs s'est basée essentiellement sur leur sensibilité aux substances susceptibles d'être présentes dans les maisons contaminées par les moisissures. La plupart des capteurs réagissent à des contaminants classiques de l'air tels que des hydrocarbures ou des alcools. Certains des capteurs choisis semblent inappropriés, notamment le CAP 07 destiné à la détection du monoxyde de carbone et le CAP 23L pour détecter l'hydrogène. Etant donné que les capteurs gaz

sont généralement non-spécifiques, nous avons espéré qu'ils réagiraient à certains composés émis par les matériaux ou les moisissures. Effectivement, les analyses statistiques n'ont pas clairement exclu un seul capteur. Cependant, le capteur CAP 07 s'est avéré moins important pour la discrimination, le nombre de capteurs utilisés devrait dès lors être revu pour le futur travail.

Les enceintes des capteurs présentent aussi un certain défaut. Nous avons décidé d'utiliser des enceintes de taille la plus réduite possible pour assurer des concentrations suffisamment élevées de composés organiques volatils. Le chauffage des capteurs nécessaire pour leur fonctionnement a cependant engendré une température élevée dans ces petites enceintes contenant six capteurs implantés les uns à cotés des autres sur une petite surface. Il a fallu installer un système de réfrigération qui s'est avéré néanmoins insuffisant en été. Afin d'éviter cet inconvénient dans l'appareil portable, il serait donc préférable d'utiliser des enceintes légèrement plus grandes.

16.2 Conclusions concernant les résultats de la recherche

La présente recherche a amené les conclusions suivantes :

- La distinction, par une technologie de type "nez électronique", entre les matériaux de construction, les produits de traitement contre l'humidité et les moisissures semble être possible. Le traitement de données par différentes méthodes statistiques ont permis d'obtenir des taux de classification de 80 à 90 %. Les résultats varient largement et dépendent de la méthode employée et de la moisissure étudiée. En général, l'analyse "Fuzzy K-NN" avec une distribution gaussienne par classe (matériaux contaminés ou non contaminés) ou avec une distribution gaussienne par substrat (différents matériaux) a produit les meilleurs résultats.

Lorsque le modèle de classification, construit sur la première série de données, a été utilisé pour classer les données de la deuxième série de la même espèce, une perte de qualité de la classification a été observée. Cette "perte" en classification peut être due à une dérive des capteurs. Une dérive est bien visible dans le cas de *Aspergillus versicolor*. Son existence est cependant moins évidente dans le cas de trois autres espèces.

Quoique la discrimination entre les moisissures et les matériaux de construction semble être possible, il n'est pas tout à fait certain qu'elle soit causée par les composés volatils produits par ces micro-organismes. Etant donné que les matériaux contaminés ont été incubés dans une ambiance à humidité élevée pendant une période plus longue que les matériaux propres (contamination spontanée après environ deux semaines d'incubation), il reste une possibilité que les différences observées de la composition de l'air puissent résulter de l'influence de l'humidité sur les matériaux mêmes et non d'un développement fongique. Afin d'éliminer définitivement cette hypothèse, les matériaux devraient être stérilisés au départ pour pouvoir être ensuite incubés dans des conditions expérimentales à humidité élevée pendant un temps plus long.

- La détection des produits contre l'humidité fabriqués par la société TECHNICHEM est possible puisque le taux de classification correcte est proche de 100 %. Le Technisil ECO est reconnu plus facilement par le nez électronique que le Technisil MS. Le Technisil ECO contient un grand nombre de composés lourds qui le distinguent de matériaux de construction émettant plutôt des composés légers. Le Technisil MS, par contre, est constitué de composés plus légers ; ces composés s'évaporent facilement du support traité et ne sont plus présents après le "vieillessement" appliqué à nos échantillons.

La distinction entre les produits contre l'humidité, les moisissures et les matériaux de construction devrait également être possible. Dans ce cas, les taux de classification sont moins bons. Le Technisil ECO est classé correctement à 100% ; le Technisil MS est parfois classé comme un matériau pur. Les matériaux de construction et les moisissures sont classés correctement à plus de 80 %.

- Les matériaux de construction peuvent être caractérisés grâce à l'émission de composés organiques volatils. La chromatographie en phase gazeuse est un excellent outil fournissant une analyse complète des émissions des matériaux. Les analyses physico-chimiques ont montré que chaque type de matériau émet différents composés volatils. Les abondances relatives de ces composés, ou plutôt des groupes chimiques auxquels les composés appartiennent, devraient permettre d'identifier le type de matériau étudié.
Le nez électronique quand à lui s'avère suffisant pour détecter différents types de matériaux. Le panneau aggloméré et le panneau OSB sont classés correctement à plus de 80 % ; les erreurs surviennent uniquement entre ces deux types de matériaux, mais la distinction avec les autres types de matériaux est bien plus nette. Le papier peint est souvent confondu avec la plaque de plâtre. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la plaque de plâtre n'émet pas beaucoup de composés volatils, et que dans sa catégorie, elle est aussi combinée avec le papier peint collé sur la plaque.
- L'émission de COV par les matériaux est plus importante que la production de composés par les moisissures. Le nez électronique est capable de mieux séparer différents types de matériaux que de distinguer entre les matériaux contaminés et les matériaux non contaminés par les moisissures. Il est également plus apte à faire la distinction entre les matériaux contaminés et non contaminés lorsque l'analyse porte sur un seul matériau. Néanmoins, les conclusions générales sur la détection de moisissures croissant sur des matériaux de construction sont positives et laissent envisager un développement futur dans ce domaine.

16.3 Perspectives

La collaboration avec les partenaires, étant étroite et fructueuse, s'annonce constructive pour l'avenir. Nous espérons ainsi continuer cette collaboration intéressante afin de développer un instrument portable de détection des moisissures. Un tel appareil serait très utile pour le travail sur le terrain où une prise rapide de décision est souhaitable. Le nez électronique développé lors de cette recherche est un instrument de laboratoire et il nécessite plusieurs adaptations pour une utilisation sur le terrain. Le module électronique doit être "miniaturisé" et le système d'échantillonnage doit être simplifié. Ces deux modifications ont déjà été réalisées sur quelques nez électroniques "fabriqués" par l'équipe Surveillance de la FUL, donc elles ne devraient pas poser de problèmes. Par contre, le moyen d'obtenir des concentrations suffisamment élevées de composés n'a pas encore été expérimenté.

Lors de la recherche, l'utilisation de petites enceintes d'incubation en laboratoire a permis d'obtenir des concentrations élevées de composés volatils. Dans les maisons, par contre, les concentrations de la plupart des composés sont très faibles et restent parfois inférieures au seuil de détection des capteurs. Un système de pré-concentration des composés sera certainement nécessaire. Un système basé sur un piégeage dans une cartouche de matériau adsorbant suivi d'une thermo-désorption en ligne semble le mieux adapté. L'air aspiré par une pompe passerait par une cartouche remplie d'adsorbant adéquat. La cartouche serait ensuite rapidement chauffée jusqu'à une température de 200 à 250 °C. Un flux d'air passant par la cartouche serait dirigé vers l'enceinte des capteurs. Ce type de système a été décrit dans quelques publications (Strathmann, 2001; Nieß et al., 2003) mais il n'a pas encore été commercialisé. Nous comptons néanmoins prochainement concevoir un tel système de pré-concentration et développer un instrument portable de détection des moisissures et d'autres sources de pollution dans les maisons.

17. Note du chercheur

La participation dans ce projet pluridisciplinaire a constitué pour moi un grand défi. Les travaux du projet ont nécessité une certaine connaissance dans des domaines différents tels que la microbiologie, la chimie, l'électronique, la statistique. Un excellent encadrement de l'équipe "Surveillance" de la FUL et des nombreux contacts avec les partenaires ont permis de réaliser toutes les tâches du projet. Cette collaboration étroite avec les personnes de différent profil a constitué un excellent appui pour développer les connaissances dans chaque discipline exploitée par le projet.

Ce travail combinant la théorie et la pratique illustre très bien les différences entre le développement d'un instrument au sein de l'université et les objectifs du partenaire industriel. Le travail scientifique doit donc toujours tenir compte de l'utilisation futur de l'appareil et maintenir les contacts régulier avec l'utilisateur éventuel des résultats de la recherche.

L'expérience pratique acquise lors de visites des bâtiments touchés par les problèmes d'humidité m'a aidé beaucoup dans l'étape préparatoire du travail du laboratoire, essentiellement dans le choix des moisissures et la préparation du dispositif de laboratoire.

Les résultats obtenus pendant deux années de la recherche montrent que la détection des moisissures par un nez électronique est possible. Il faut cependant considérer ces résultats comme préliminaires car la production des composés organiques volatils par les moisissures varie largement et dépend de nombreux facteurs qui ne sont pas parfois contrôlables. Les expériences devraient donc être répétées plusieurs fois dans différentes conditions. Il serait également intéressant d'inclure d'autres espèces de moisissures et de champignons de bois (par exemple *Serpula lacrimans*) dans la recherche. L'autre voie à explorer est de tester d'autres matériaux utilisés dans les bâtiments. Le manque de temps ne nous a permis d'examiner ces différentes possibilités.

La participation dans cette recherche a été très intéressante et enrichissante pour mon profil de médecin spécialisé en environnement. Le seul point négatif du projet a été la nécessité d'effectuer le stage de six mois à l'étranger tandis que la recherche demandait énormément de travail au laboratoire. J'apprécie néanmoins mes séjours à l'Université de Barcelone qui ont permis de bien orienter les expériences de laboratoire et d'obtenir les résultats encourageants.

Pour conclure, les travaux de ce projet devraient être poursuivis et devraient être orientés vers la préparation d'un instrument portable de détection des moisissures. Un tel appareil pourrait aider à prendre les décision d'action sur place. Lors des deux années du projet, j'ai vu comment il est important de détecter les nuisances provoquant certains problèmes de santé afin de pouvoir améliorer la situation. J'ai vu également l'ampleur des problèmes causés par l'humidité du bâtiment. Pour des raisons personnelles et familiales, il m'est cependant impossible de continuer le travail à temps plein et donc de reprendre la recherche visant à développer un appareil portable.

Suite à des réunions avec le partenaire industriel et les visites des maisons humides, j'ai commencé à réfléchir sur la possibilité de fonder une société dont le but serait de détecter les polluants dans les maisons et de conseiller sur les méthodes de remédiation les plus appropriées. J'espère pouvoir réaliser cette idée dans un avenir prochain.

18. Avis du promoteur

Le projet FIRST-Europe "MYCONEZ" fut intéressant à plusieurs égards.

- La chercheuse, Mme Martyna KUSKE, a pu mettre sa formation de médecin au service du projet, en établissant les liens entre la recherche "exploratoire" que nécessitait le travail et la réalité pratique du terrain, impliquant notamment la manipulation d'appareils au cours de diagnostics à domicile. Elle a pu également appréhender très facilement les aspects bio-chimiques liés aux moisissures.
- En ce qui concerne les autres aspects, plus techniques ou plus mathématiques de ce projet interdisciplinaire, Martyna KUSKE a pu s'adapter facilement aux différentes contraintes et s'intégrer à l'équipe sans rencontrer de problème majeur. Le mélange de disciplines lui a permis d'accumuler un bagage scientifique non négligeable qu'elle pourra incontestablement valoriser dans la suite de sa carrière professionnelle.
- Le contact avec le co-promoteur du projet, le CERTECH à Seneffe, fut très valorisant dans la mesure où il s'agit de spécialistes de l'analyse d'ambiances gazeuses qui, outre les résultats qu'ils ont fourni au projet, ont pu donner un grand nombre de conseils en matière de caractérisation physico-chimique des matériaux et des moisissures.
- La collaboration avec la firme TECHNICHEM fut encourageante par l'enthousiasme que ses représentants ont manifesté pour le développement de l'appareil de détection. En outre, elle a permis d'envisager pour l'instrument une extension des applications possibles, notamment pour la détection *in situ* des émissions de produits de traitement contre l'humidité. En outre, le partenaire industriel a permis de fixer les contraintes d'un futur appareil de terrain.
- Le partenariat avec l'université de Barcelone fut indispensable : le traitement statistique des données n'aurait pas été mené si loin sans l'intervention de ses chercheurs. Les résultats obtenus avec les modèles qu'ils ont proposés sont plus que satisfaisants et permettent de mettre en chantier la réalisation d'un appareil de terrain.
- Ces partenariats furent tout à fait complémentaires : chaque intervenant a pu retirer du projet un enseignement valorisant et en tout état de cause a permis à tous les acteurs d'apprécier les possibilités des méthodes utilisées et d'éventuellement les transposer à d'autres applications.
- Pour différentes raisons, la FUL ne compte pas demander une prolongation du projet sous sa forme actuelle, mais les résultats très encourageants obtenus au cours de ces deux années de recherche incitent les différents partenaires à poursuivre le travail vers une extension à d'autres types de matériaux de construction, d'autres types de moisissures (dont les champignons supérieurs de l'habitat, comme la méréule), ainsi que vers la réalisation d'un appareil de terrain muni d'un système de pré-concentration en amont.
- En conclusion, les fruits produits par le projet FIRST-Europe "MYCONEZ" correspondent tout à fait aux attentes des partenaires et à l'esprit général du programme FIRST.

19. Avis des partenaires du projet

Co-promoteur : CERTECH



Fondation Universitaire Luxembourgeoise
Unité « Surveillance de l'Environnement »
Monsieur Jacques NICOLAS
Avenue de Longwy, 185
B - 6700 Arlon

Seneffe, le 20 Janvier 2004.

Monsieur,

Le projet de recherche First-Europe Myconez (convention n°114900) conduit par Martyna Kuske en partenariat avec le CERTECH, l'Université de Barcelone et Technichem SA et concernant le développement d'un instrument d'évaluation des impacts de matériaux sensibles aux moisissures sur la qualité de l'air intérieur, s'inscrit parfaitement dans les thématiques de recherche du CERTECH.

Ce projet nous a permis, outre la validation des équipements acquis au début du projet et spécifiques aux émissions de matériaux, la mise au point de protocoles expérimentaux permettant d'analyser les émissions de matériaux sains ou contaminés. Les développements et travaux de la Ful concernant le nez électronique ont, quant à eux, apportés une meilleure compréhension du fonctionnement d'un tel réseau de capteurs et de ses limites.

En fonction des résultats actuels, le CERTECH confirme son intérêt à poursuivre si possible une collaboration sur ce sujet avec la FUL et les partenaires du projet.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées.

H.MAY
Directeur Général

Partenaire universitaire : Université de Barcelone



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Facultat de Física
Departament d'Electrònica

Martí i Franquès, 1
08028 Barcelona (Spain)
Tel. 34 93 402 9070
Fax 34 93 402 11 48
E-mail: santi@el.ub.es

Thursday, 11 December 2003

To whom it may concern,

Martyna Kuske, a researcher from FUL (Fondation Universitaire Luxembourgeoise) has been working at the Department of Electronics at the University of Barcelona in the periods: 25.02.2002 - 19.04.2002 and 25.05.2003 - 26.09.2003. During this time Martyna Kuske, together with students at our group has been working on the statistical data analysis for the mould detection problem, in the context of the MYCONEZ project. The contribution of Martyna Kuske has been very positive and important in order to interpret the results and to understand the characteristics of the data to analyse.

Signed.



UNIVERSITAT DE BARCELONA
Departament d'Electrònica

Dr. Santiago Marco



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Facultat de Física
Departament d'Electrònica

Martí i Franquès, 1
08028 Barcelona (Spain)
Tel. 34 93 402 9070
Fax 34 93 402 11 48
E-mail: santi@el.ub.es

Barcelona, Wednesday, 10 December 2003

To whom it may concern:

The Department of Electronics at the University of Barcelona has actively participated in the MYCONEZ project leadered by Dr. Jacques Nicolas, from Foundation Universitaire Luxembourgeoise (FUL, Arlon, Belgium). The main topic of the project has been the detection of moulds growing in domestic premises using smart gas sensor arrays (electronic noses). The main responsibility of the University of Barcelona has been to bring his expertise concerning signal, data processing, and pattern recognition.

The analysis of biogenic VOCs (Volatile Organic Compounds) by electronic nose technology is among the most interesting applications. Our participation in this project has permitted to our group to get acquainted with the health effects of these products as well as to the problems related to the detection of moulds by its off-odours. FUL has carried out a huge amount of good quality experimental work concerning the registration of the gas sensor array signals for different species of moulds growing in different building materials. Such a comprehensive dataset has proven to be very interesting from the data analysis point of view because of its complexity. In particular, the data is non-linearly separable, strongly non-gaussian and multimodal. Our work in pattern recognition systems design has produced algorithms able to detect the presence of moulds with error rates lower than 15%.

The cooperation with FUL has been smooth and easy. Several students from the University of Barcelona have carried out stages at FUL, that have introduced them to the experimental side of the project. On the other side, researchers from FUL have also carried out stages at our group, so the exchange of information and know-how has been very fluent.

Because our positive evaluation of the cooperation with FUL, our group is willing to go on with the scientific contacts and in this respect it has presented an application to the Catalanian department of universities and research (DURSI), to extend the funding to jointly work with FUL in the area of e-nose technology.

Signed:

Dr. Santiago Marco



Date : 9 JANVIER 2004

Destinataire : FUL
J. NICOLAS
M. KUSKE

N° de Fax : + 32 632 308 00

Concerne: CONVENTION FIRST EUROPE MYCONEZ

Objet : NOTE

NOTRE POSITION DE LEADER EUROPEEN DANS LA FABRICATION DE PRODUITS ET DE MATERIEL POUR L'ASSAINISSEMENT DES MURS PAR BLOCAGE DE L'HUMIDITE ASCENSIONNELLE NOUS AMENE A RENCONTRER REGULIEREMENT DES MOISSURES DANS LES BATIMENTS.

NOUS MAITRISONS PARFAITEMENT LES PROBLEMES D'HUMIDITE ET DE SELS/ DIAGNOSTIC/ MESURES D'EFFICACITE . ; CE QUI N'EST PAS LE CAS AU NIVEAU DES MOISSURES.

NOUS NE POSSEDONS AUCUNE METHODE CHANTIER DE DIAGNOSTIC ET DE DETECTION DE MOISSURES/ AVANT APRES TRAITEMENT.

AUSSI NOUS AVONS IMMEDIATEMENT ADHERE A CE PROJET ET AVONS PARTICULIEREMENT APPRECIE LA QUALITE DES TRAVAUX EFFECTUES.

NOUS RESTONS FORTEMENT INTERESSES DE PARTICIPER A L'ELABORATION D'UN APPAREIL CHANTIER PERMETTANT LA DETECTION DE COV DE MOISSURES MAIS EGALEMENT DES PRODUITS UTILISES SUR CHANTIER .

MEILLEURES SALUTATIONS

MARCEL PIEN
LABORATOIRE



Conseiller : Centre Scientifique et Technique de la Construction
(CSTC)



Fondation Universitaire Luxembourgeoise
Avenue de Longwy, 185
B-6700 Arlon

A l'attention de Mme Martyna Kuske

N/réf. 320/15.063/AP/BD

Bruxelles, le 4 décembre 2003

Chère collègue

Concerne: recherche MYCONEZ

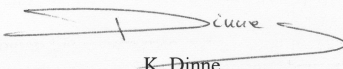
En réponse à votre message de ce 28 novembre dernier, et sur base des résultats mis en évidence lors de la dernière réunion du groupe de travail, il nous semble que les enseignements obtenus sont suffisamment encourageants que pour justifier une poursuite des travaux.

Dans cette optique et afin de conforter les premiers résultats obtenus, nous serions particulièrement intéressés par des essais plus systématiques sur matériaux contaminés et non contaminés.

Pour rappel, nos laboratoires restent fortement concernés et demandeurs dans ces techniques de diagnostic utilisables in situ.

En vous souhaitant une poursuite fructueuse de vos travaux, nous vous prions de croire, Chère Collègue, à nos plus cordiales salutations.


André Pien,
Chef de laboratoire
"Rénovation"


K. Dinne,
Chef de laboratoire Adjoint
"Microbiologie"

N.B. Pour une éventuelle collaboration avec les collègues polonais, nous avons transmis les informations aux ingénieurs de la division Climat Intérieur du CSTC.

siège social

 CSTC-WTCB
Boulevard Poincaré 79
1060 BRUXELLES
 (32) 2 502 66 90
(32) 2 502 81 80
 TVA BE 407 695 057

bureaux

 Lozenberg n°. 7
B-1932 Sint-Stevens-
Woluwe (ZAVENTEM)
 (32) 2 716 42 11
 (32) 2 725 32 12

station expérimentale

 Avenue P. Holoffe 21
B-1342 LIMELETTE
 (32) 2 655 77 11
 (32) 2 653 07 29

Annexe 1:

RESULTS OF DATA TREATMENT FOR MOULDS DETECTION

Marta Padilla and Santiago Marco

ABSTRACT

We have studied the possibility to detect moulds growing on several building materials, using data from your metal oxide sensor array. We have employed several classifiers and found 85-90% as a maximum classification rate.

EXPERIMENTS

We have tried several methods for classifying the samples into 'moulds' or 'no moulds' for your four species of moulds. First we have pre-processed the data in two ways; autoscaled and pattern normalized, then, for reducing dimensionality, we have employed LDA and PCA choosing a space of five features for both PCA and LDA, and one dimension for LDA (LDA5, LDA1 and PCA5 gave the best results). For LDA 5 we have used information about the 4 substrates on which moulds have grown.

The classifiers used were KNN, FUZZY-KNN and Mahalanobis classifier. In Fuzzy-Knn different distribution of input membership were considered; crisp, 1 gauss per class (2 classes), 1 gauss per subclass (8 subclasses because of 4 substrates and presence of moulds or not), 2 gauss per subclass (8 subclasses), 4 gauss per class (2 classes). For better comparison among the different methods we have fixed the number of neighbours, 3, in K-NN and Fuzzy-k-NN. We have also applied a Mahalanobis classifier to raw input space.

In order to get better results we have also applied a 'gaussian mixture model' as a distribution of input membership in Fuzzy-K-NN and as a classifier to raw and reduced input spaces. The following tables shows only the best results obtained.

Our experiments on the data can be divided into five steps:

1. For every kind of moulds we use first set of data to make a model of a classifier and to validate it. (Half set for the model and half for validation).
2. For every kind of moulds we use first set of data to make a model of the classifier and the second set for validation. This permits to observe the stability of the classifier against potential drifts.

Then we built a data base with two sets; one made up from firsts sets of all moulds and another from seconds sets of moulds.

3. We used first set for making a model and for validate it. (half-half)
4. We used first sets for making a model and the second one for validation (stability assessment).

Finally we took three kinds of moulds for making a set of data from their first sets.

5. We used this new set for built a model and used the first set from the last mould to validate it. We wanted to see if the model classifies the new specie of mould as a 'mould'.

We have applied 10 times random subsampling for validation and estimation of the classification rate variance. The pictures will show first two principal components in PCA, and the first two factors in LDA.

CONCLUSIONS

First of all we have made a study in one set of *Aspergillus Versicolor* data, to choose a good number of dimensions for a new reduced features space. Fixing to 3 the number of neighbours for fuzzy-knn and knn, the best accuracy were obtained for LDA1 and LDA5. Table 1 shows results for several LDA dimensions.

We made the same study for PCA having the best classification rates for five dimensions (PCA5).

LDA dim (K=3 in K-NN)	FUZZY_KNN 2Gauss/subclass (8 sub classes)		FUZZY_KNN 4Gauss/class (2 classes)		FUZZY_KNN 1Gauss/subclass (8 classes)	
	Autoscaled	pattern	Autoscaled	pattern	Autoscaled	pattern
		normalized		normalized		normalized
1(2clases)	86 +- 2	85 +- 1	84 +- 3	82 +- 3	86 +- 2	85 +- 2
1	60 +- 2	62 +- 4	62 +- 4	61 +- 3	63 +- 3	64 +- 3
2	73 +- 2	75 +- 4	72 +- 3	74 +- 4	73 +- 4	75 +- 4
3	82 +- 3	82 +- 2	82 +- 3	84 +- 2	85 +- 2	84 +- 2
4	83 +- 2	84 +- 3	82 +- 3	84 +- 2	86 +- 1	84 +- 2
5	82 +- 3	82 +- 2	83 +- 3	84 +- 2	88 +- 1	85 +- 3
6	81 +- 2	80 +- 2	81 +- 2	80 +- 4	85 +- 3	83 +- 2
7	76 +- 3	78 +- 2	78 +- 2	80 +- 3	83 +- 2	82 +- 2

LDA-dim (K=3 in K- NN)	FUZZY_KNN 1Gauss/class (2 classes)		FUZZY_KNN Crisp (8 pseudoclasses)		KNN (8 pseudoclasses)	
	Autoscaled	pattern	Autoscaled	pattern	Autoscaled	pattern
		normalized		normalized		normalized
1	86 +- 2	85 +- 2	83 +- 2	82 +- 2	84 +- 2	84 +- 3
(2clases)	59 +- 1	61 +- 1	56 +- 5	58 +- 4	57 +- 5	59 +- 3
1	69 +- 6	71 +- 3	74 +- 3	72 +- 4	72 +- 3	73 +- 4
2	83 +- 3	84 +- 3	79 +- 4	83 +- 3	82 +- 2	83 +- 3
3	84 +- 2	86 +- 2	86 +- 3	85 +- 2	84 +- 3	84 +- 1
4	85 +- 2	85 +- 1	84 +- 3	83 +- 2	84 +- 3	84 +- 3
5	82 +- 2	83 +- 2	83 +- 3	83 +- 2	83 +- 3	82 +- 2
6	81 +- 2	83 +- 2	83 +- 2	82 +- 1	82 +- 3	82 +- 3
7						

Table 1. Classification rates for K-NN and several Fuzzy-K-NN varying LDA dimensions.

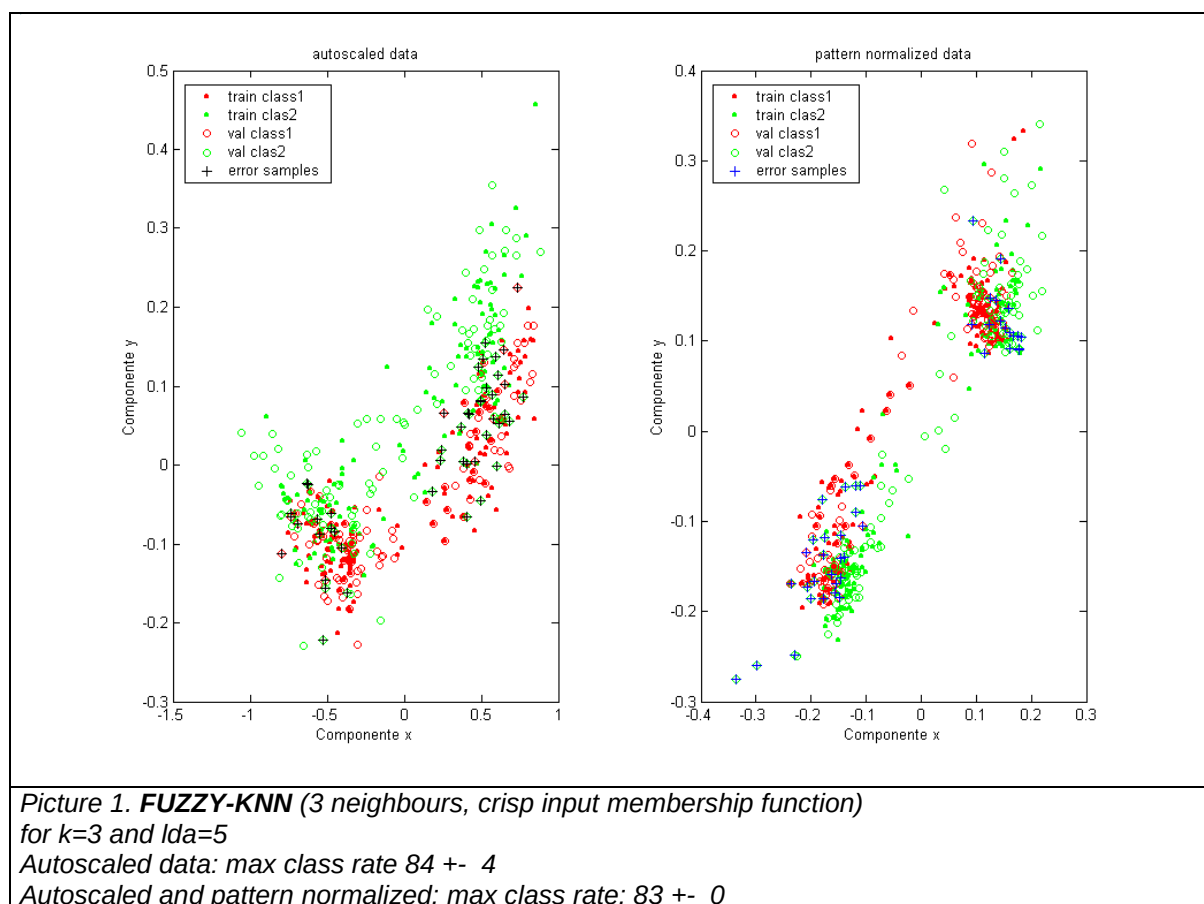
Looking at table 2 we can see the degradation of the results for LDA5 when the number neighbours, for K-NN and fuzzy-K-NN, k, becomes bigger. K-NN has the most rapid descent of classification rates and Fuzzy-K-NN, supposing one gaussian per subclass as a initial membership function, is more stable when k increases.

Finally, we have chosen some of the methods seen for comparing results obtained with others kinds of moulds. Next tables will show classification rates using Mahalanobis classifier on raw input space and K-NN and fuzzy-K-NN on LDA 5 and LDA 1 reduced features spaces.

<i>k</i>	FUZZY_KNN LDA 5 1Gauss/subclass (8 classes)		FUZZY_KNN LDA 5 1Gauss/class (2 classes)		KNN LDA 5	
	Autoscaled	pattern normalized	Autoscaled	Pattern normalized	Autoscaled	pattern normalized
7	86 +- 1	84 +- 2	84 +- 2	84 +- 2	82 +- 3	81 +- 4
15	86 +- 1	84 +- 2	83 +- 1	83 +- 2	81 +- 2	80 +- 2
25	84 +- 2	81 +- 2	81 +- 2	82 +- 2	76 +- 5	76 +- 2
31	85 +- 4	83 +- 3	82 +- 1	82 +- 2	74 +- 4	76 +- 3
40	86 +- 2	83 +- 2	79 +- 2	80 +- 4	69 +- 7	69 +- 7
71	84 +- 3	81 +- 3	79 +- 2	82 +- 3	58 +- 6	51 +- 4
93	84 +- 2	81 +- 3	78 +- 3	81 +- 2	52 +- 6	50 +- 4
95	84 +- 4	81 +- 2	78 +- 2	82 +- 3	47 +- 3	46 +- 3

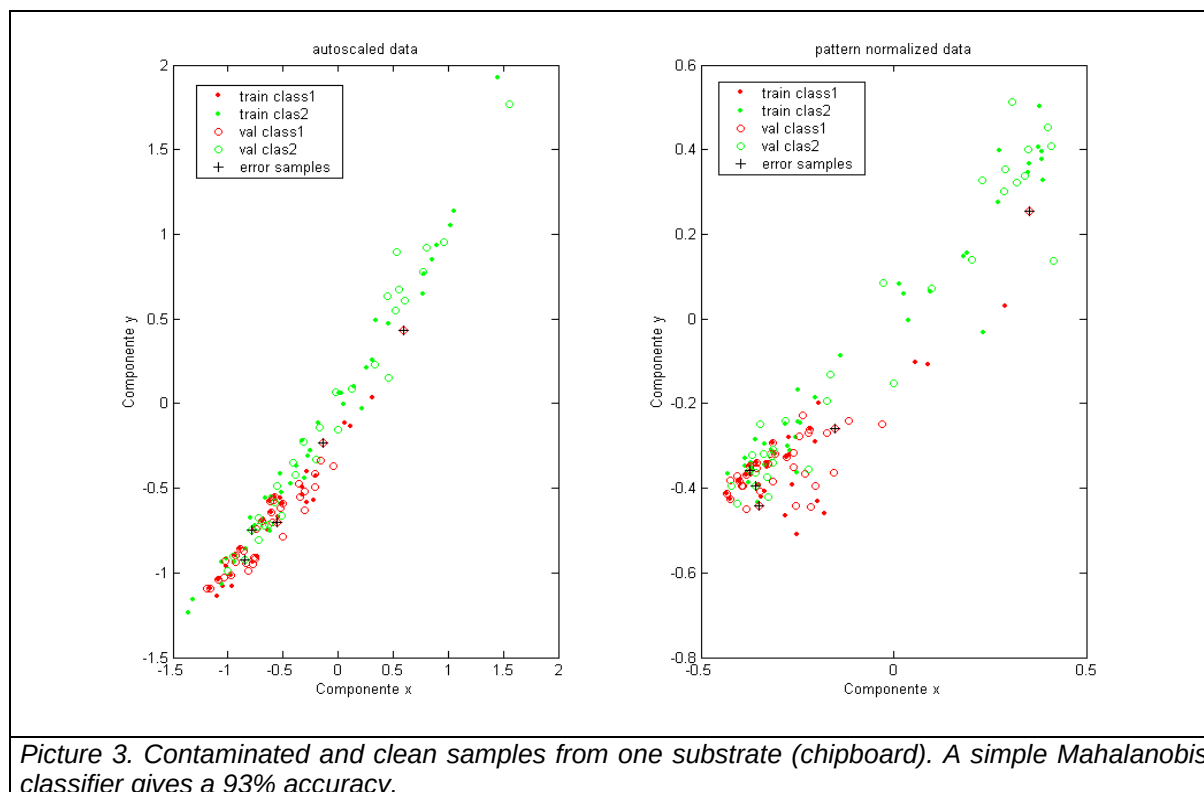
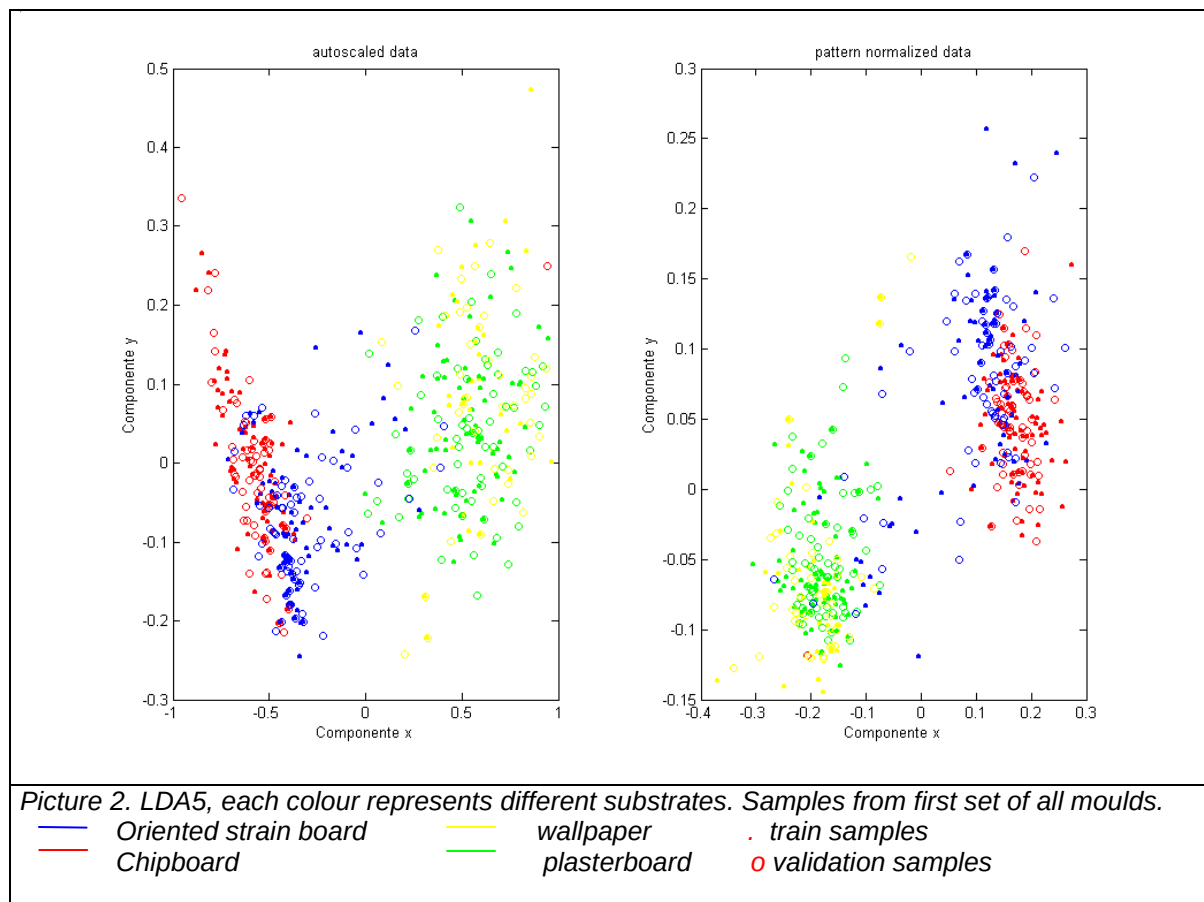
Table 2. Stability of some classifiers when increasing number of neighbours.

Contaminated and clean materials are not completely mixed but we were not able to get more than 85-90% accuracy in most cases. The electronic nose can best separate different substrate materials than the presence or not of moulds.

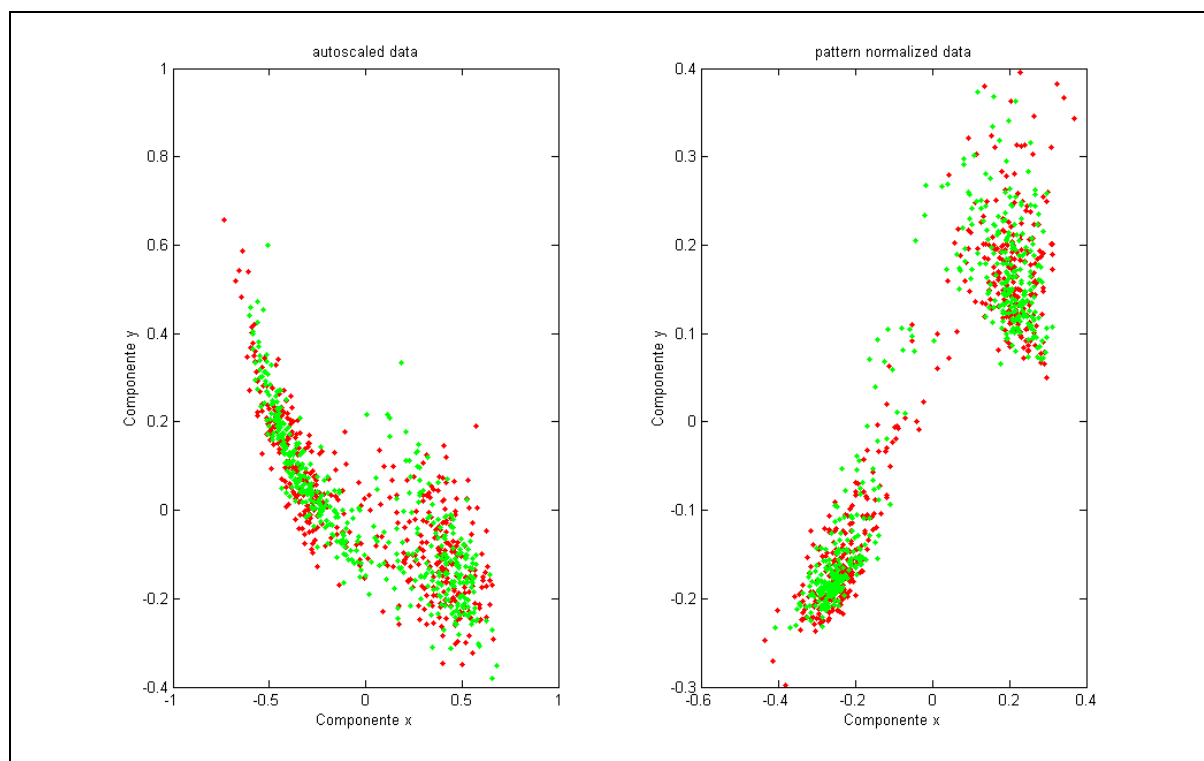


Picture 1 shows the projection of patterns, from every kind of mould, on two first component of LDA5 for autoscaled and pattern normalized samples. We can see two clusters that depend on substrates (picture 2). Contaminated and clean samples are drawn in different colours in picture 1.

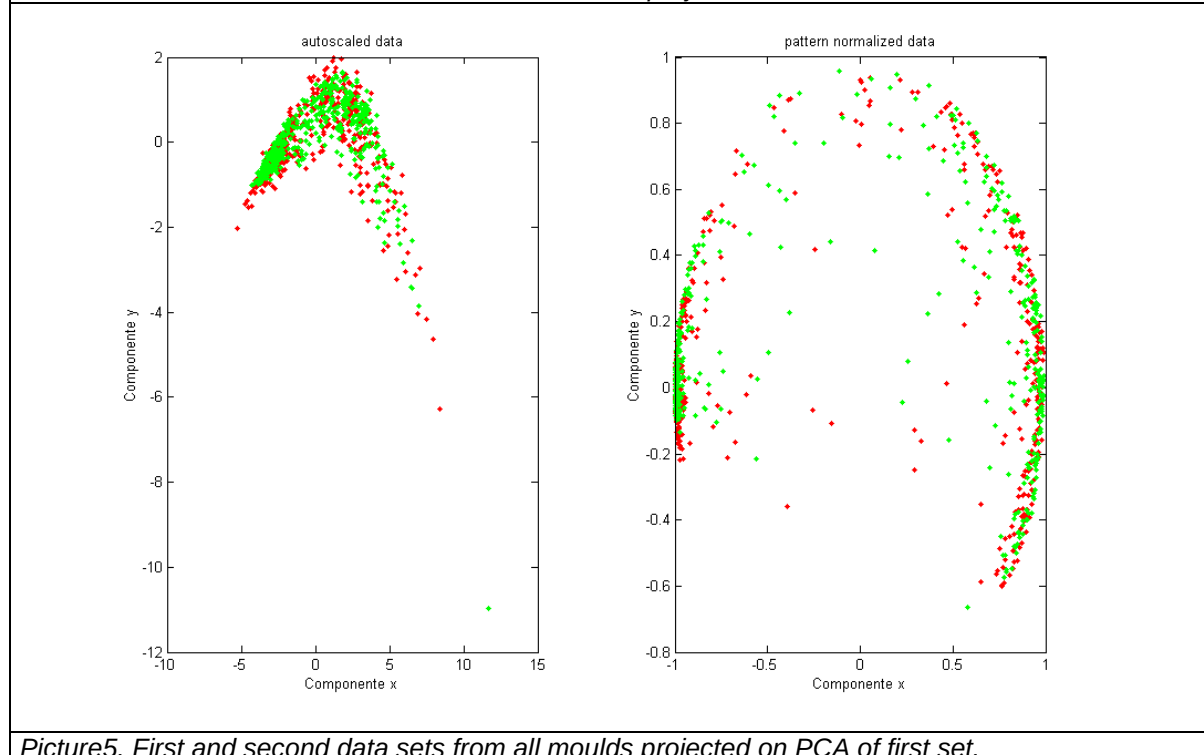
It is easier to separate contaminated and clean samples when these ones come from only one substrate. (Picture 3)



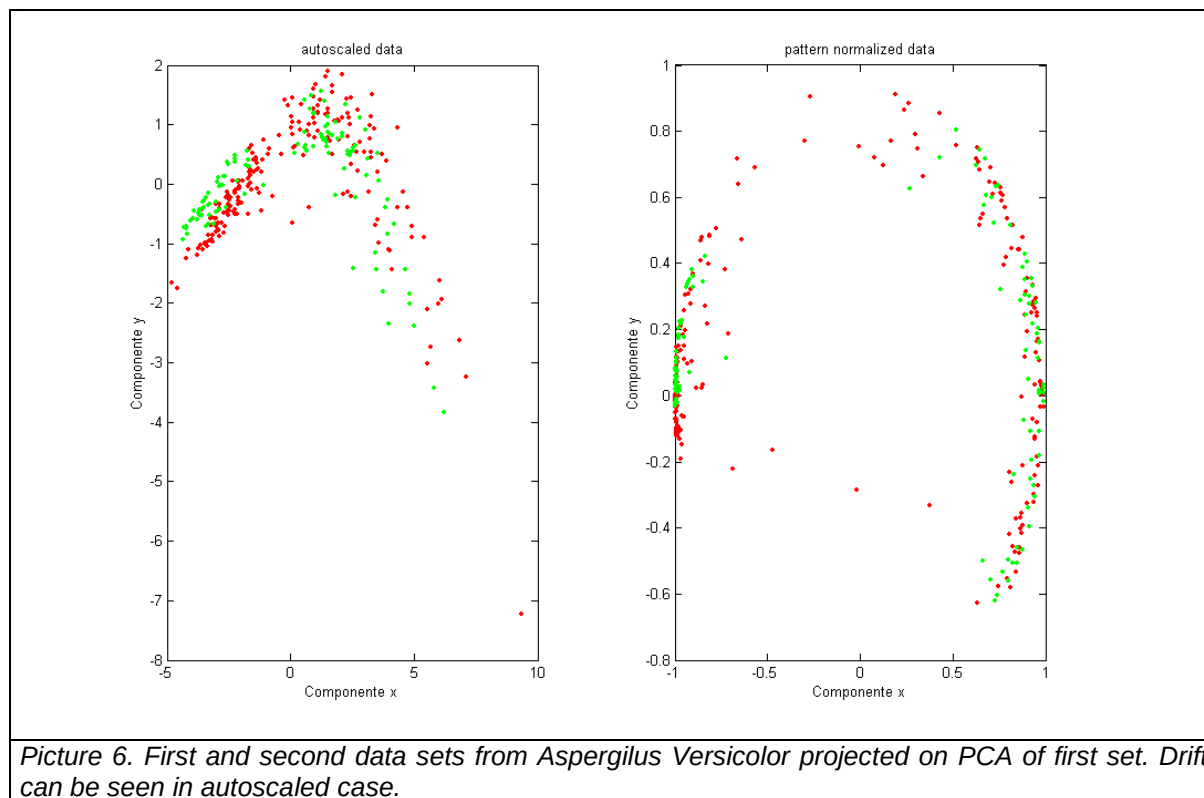
When projecting second set of data on the model made from first set, classification rates become worst in every case. This can be attributed to sensors drift despite this is not very clear in the first two dimensions, however drift can be seen when considering only *Aspergillus Versicolor* (picture 6). Picture 4, and 5 show samples from first and second sets of all moulds in two colours. Second set in green.



Picture 4. First and second data sets from all moulds projected on LDA5 of first set.



Picture5. First and second data sets from all moulds projected on PCA of first set.



We have included some tables with the most important results. Examining these tables we can see that in general LDA5 is the best method for reducing dimensionality, but it is not always the case. The best classifier seems to be Fuzzy-KNN with 1 gaussian per class or 1 gaussian per subclass, but again there are many exceptions, since the differences between different classifiers are of the same order of magnitude than the classification rate standard deviation.

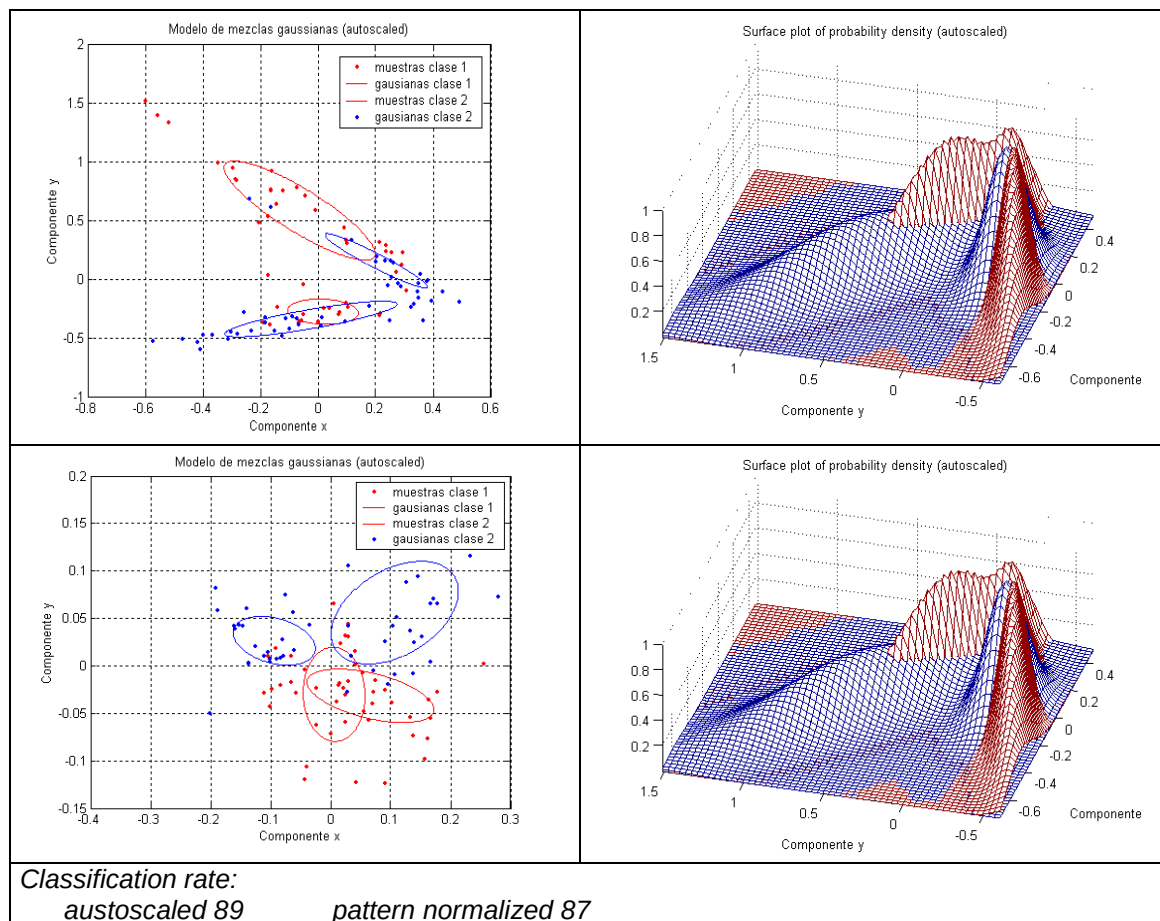
In the case of *Cladosporium Sphaerospermum* we notice that for LDA1 and for every Fuzzy-KNN classifier the reached accuracy is $92 \pm 2\%$, the highest one. When the second set is projected on the model made from the first set, classification rate is 45%, which means that the classifier is unable to differentiate moulds and clean materials. Therefore *Cladosporium Sphaerospermum* is specially sensible to sensors drift when reducing dimensionality with LDA1.

Another point to mention is the fact that a simple Mahalanobis classifier to raw space ('gmm1' in the tables) gives good results in almost every case.

Results are also good in *Aspergillus Versicolor* when applying a GMM classifier (a two gaussians mixture model) to a LDA5 or PCA with high number of principal components reduced space.

Autoscaled	PCs	Pattern normalized	PCs	method
86 +- 2	10	87 +- 2	10	PCA
86 +- 1	10	88 +- 2	10	PCA
84 +- 3	5	85 +- 3	6	LDA
84 +- 3	4	84 +- 1	4	LDA

Table 3. Classification rates for *Aspergillus Versicolor*, when applying LDA or PCA with 'PCs' dimensions.



Picture 7. Gaussian mixture model with two gaussian,, applied to a LDA5 space in *Aspergillus Versicolor*. Data and gaussians projected on two first dimension and probability density. First row autoscaled, second row pattern normalized.

Finally, from the latest tables we can see that a model built by three types of moulds is able to classify new samples as moulds or clean samples. The accuracy depends on the specie of moulds.

There are many other techniques that can be applied to this database, for instance we could first classify the substrate of the growing moulds and then see if the samples are contaminated or not. We could also study many other types of classifiers.

RESULTS TABLES

ALL MOULDS TOGETHER:

first set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			82 +- 1	82 +- 1	86 +- 1	85 +- 1
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)			83 +- 1	82 +- 1	87 +- 1	86 +- 1
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 subclasses)(gsub)			84 +- 1	80 +- 1	85 +- 1	82 +- 0
GMM 1	85 +- 0	85 +- 0				

second set on first set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			79 +- 0	79 +- 0	80 +- 0	84 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /class, 2 classes)(gm)			79 +- 0	83 +- 0	80 +- 0	85 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes)(gsub)			80 +- 0	82 +- 0	82 +- 0	82 +- 0
GMM 1	81 +- 0	81 +- 0				

PENICILLIUM CHRYSOGENUM

First set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			85 +- 4	82 +- 4	84 +- 3	85 +- 4
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)					86 +- 3	86 +- 2
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes)(gsub)			82 +- 4	76 +- 3	86 +- 4	87 +- 3
GMM 1	85 +- 2	85 +- 2				

Second set on first set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			78 +- 0	80 +- 0	82 +- 0	82 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes)(gsub)			86 +- 0	85 +- 0	84 +- 0	87 +- 0
GMM 1	76 +- 0	72 +- 0				

CLADOSPORIUM SPHAEROSPERMUM

First set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			90 +- 2	87 +- 3	77 +- 4	73 +- 4
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)					79 +- 3	74 +- 5
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /class, 2 classes) (gm)			92 +- 2	88 +- 3		
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			92 +- 2	88 +- 3	78 +- 4	77 +- 5
FUZZY-KNN (3 neighbours, 2 Gauss /subclass, 8 subclasses)(gcsb2)			92 +- 2	88 +- 3		
GMM 1	86 +- 4	86 +- 4				

Second set on first set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			45 +- 0	45 +- 0	73 +- 0	77 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)					74 +- 0	77 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /class, 2 classes) (gm)			46 +- 0	46 +- 0	70 +- 0	77 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			46 +- 0	46 +- 0	72 +- 0	76 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 2 Gauss /subclass, 8 subclasses)(gcsb2)			45 +- 1	46 +- 1		
GMM 1	55 +- 0	59 +- 0				

ASPERGILLUS VERSICOLOR

First set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			84 +- 2	84 +- 2	85 +- 2	84 +- 3
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)					84 +- 2	84 +- 2
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /class, 2 classes) (gm)			86 +- 2	85 +- 2		
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			86 +- 2	85 +- 2	87 +- 2	85 +- 2
FUZZY-KNN (3 neighbours, 2 Gauss /subclass, 8 subclasses)(gcsb2)			87 +- 2	85 +- 1		
GMM 1	86 +- 2	86 +- 2				

Second set on first set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			81 +- 0	72 +- 0	77 +- 0	77 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)					77 +- 0	77 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /class, 2 classes) (gm)			79 +- 0	78 +- 0	82 +- 0	77 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			79 +- 0	78 +- 0	79 +- 0	78 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 2 Gauss /subclass, 8 subclasses)(gcsb2)			80 +- 1	78 +- 0		
GMM 1	77 +- 0	77 +- 0				

PENICILLIUM AURANTIOGRISEUM

First set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			85 +- 3	87 +- 3	88 +- 4	84 +- 4
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)					90 +- 4	87 +- 4
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /class, 2 classes) (gm)			86 +- 3	88 +- 3	88 +- 5	87 +- 5
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			87 +- 3	88 +- 3	90 +- 4	87 +- 4
FUZZY-KNN (3 neighbours, 2 Gauss /subclass, 8 subclasses)(gcsb2)			86 +- 4	88 +- 5	90 +- 3	87 +- 4
GMM 1	89 +- 5	89 +- 5				

Second set on first set

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			73 +- 0	76 +- 0	83 +- 0	88 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)					84 +- 0	87 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /class, 2 classes) (gm)			68 +- 0	76 +- 0	87 +- 0	88 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			70 +- 0	77 +- 0	86 +- 0	87 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 2 Gauss /subclass, 8 subclasses)(gcsb2)			67 +- 0	80 +- 1	84 +- 0	87 +- 0
GMM 1	65 +- 0	65 +- 0				

THREE MOULDS (first set)

Asper+clado+aur<-pcrys

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			70 +- 0	69 +- 0	78 +- 0	79 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)			78 +- 0	67 +- 0	79 +- 0	78 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /class, 2 classes) (gm)			72 +- 0	74 +- 0	79 +- 0	82 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			71 +- 0	74 +- 0	79 +- 0	78 +- 0
GMM 1	78 +- 0	78 +- 0				

clado+ aur +pcrys<- Asper

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			75 +- 0	81 +- 0	80 +- 0	81 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			79 +- 0	81 +- 0	80 +- 0	85 +- 0
GMM 1	86 +- 0	85 +- 0				

aur +pcrys+ Asper <- clado

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			77 +- 0	75 +- 0	77 +- 0	74 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			85 +- 0	77 +- 0	76 +- 0	78 +- 0
GMM 1	76 +- 0	78 +- 0				

Pcrys+ asper +clado<- aur

Space dimension → Method ↓	RAW		LDA 1		LDA 5	
	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d	autoscale d	Pattern normalize d
KNN (3 neighbours)			68 +- 0	62 +- 0	78 +- 0	75 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, crisp)			68 +- 0	64 +- 0	79 +- 0	75 +- 0
FUZZY-KNN (3 neighbours, 1 Gauss /subclass, 8 classes) (gsub)			68 +- 0	62 +- 0	77 +- 0	68 +- 0
GMM 1	73 +- 0	66 +- 0				

Bibliographie

Abdel-Hafez SI, Shoreit AA, Abdel-Hafez AI, El Maghraby OM (1986) Mycoflora and mycotoxin-producing fungi of air-dust particles from Egypt. *Mycopathologia* 93, 25-32

ACGIH (1999) Bioaerosols:assessment and control. American Conference of Governmental Industrial Hygienists

Alvarez-Fernandez JA, Quirce S, Calleja JL, Cuevas M, Losada E (1998) Hypersensitivity pneumonitis due to an ultrasonic humidifier. *Allergy* 53:210-212

Andersson MA, Nikulin M, K ljalg U, Andersson MC, Rainey F, Reijula K, Hintikka E-L, Salkinoja-Salonen M (1997) Bacteria, molds, and toxins in water-damaged building materials. *Appl Environ Microbiol* 2, 387-393

Beguín H (2001) Moisissures et Allergies. Les champignons allergisants de l'habitat. Cycle de formation, Institut Scientifique de la Santé Publique, Bruxelles, pp.39

Beguín H, Nolard N (1994) Mould biodiversity in homes I. Air and surface analysis of 130 dwellings. *Aerobiologia* 10:157-166

Beguín H, Nolard N (1996) Prevalence of fungi in carpeted floor environment: analysis of dust samples from living-rooms, bedrooms, offices and school classrooms. *Aerobiologia* 12:113-120

Bjurman J, Kristensson J (1992) Volatile production by *Aspergillus versicolor* as a possible cause of odor in houses affected by fungi. *Mycopathologia* 118:173-178

Borjesson T, Stollman U, Schnürer J (1990) Volatile metabolites and other indicators of *Penicillium aurantiogriseum* growth on different substrates. *Applied and Environmental Microbiology* 56:3705-3710

Brunekreef B, Verhoeff AP, Van Strien RT, Wijnenen JH (1994) Home dampness and childhood respiratory symptoms : the role of sensitisation to dust mites and moulds. In Samson et al. Health implications of fungi in indoor environments, 189-199

Dharmage S, Bailey M, Raven J, Mitakakis T, Thien F, Forbes A, Guest D, Abramson M, Walters EH (1999) Prevalence and residential determinants of fungi within homes in Melbourne, Australia. *Clin Exp Allergy* 29, 1442-1444

Elke K, Bergerow J, Oppermann H, Kramer U, Jermann E, Dunema L (1999) Determination of selected microbial volatile organic compounds by diffusive sampling and dual-column capillary GC-FID - a new feasible approach for the detection of an exposure to indoor mould fungi? *Journal of Environmental Monitoring* 1:445-452

Fiedler K, Schutz E, Geh S (2001) Detection of microbial volatile organic compounds (MVOCs) produced by moulds on variuos materials. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 204:111-121

Fischer G, M ller T, Schwalbe R, Ostrowski R, Dott W (2000) Exposure to airborne fungi, MVOC and mycotoxins in biowaste-handling facilities. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*:97-104

Flappan S (1999) IAQ Testing for Allergens in Residences. *Indoor Air Quality II*, Paper 254
<http://www.aiha.org/abs99/9iaq2.html>

Frisvad JC, Bridge PD, Arora DK (1998) *Chemical Fungal Taxonomy*. Marcel Dekker Inc., pp.398

Fung F, Tappen D, Wood G (2000) *Alternaria*-associated asthma. *Appl Occup Environ Hyg* 15, 924-927

Gardner JW, Craven M, Dow C, Hines EL (1998) The prediction of bacteria type and culture growth phase by an electronic nose with a multi-layer perceptron network. *Measurement Science and Technology* 9, pp.120-127, (1998)

Gao P, Korley F, Chen B (1999) Profiles of Volatile Metabolites Produced by Five *Aspergillus* Species Cultivated on Malt Extract Agar and Gypsum Board. *Indoor Air Quality II*, Paper 251
<http://www.aiha.org/abs99/9iaq2.html>

Gravesen S, Nielsen PA, Iversen R, Nielsen KF (1999) Microfungal contamination of damp buildings - examples of risk constructions and risk materials. *Environmental Health Perspectives* 107:505-508

Guneser S, Atici A., Koksall F, Yaman A (1994) Mold allergy in Adana, Turkey. *Allergol Immunopatrol (Madr)* 22, 52-54

Hatfield JV, Daniels AR, Snowden D, Persaud KC, Payne PA (1999) Development of a Hand Held Electronic Nose. In: Systems BCSa (ed) *EuroSensors XIII, The 13th European Conference on Solid-State Transducers*, The Hague, The Netherlands, 215-218

Hoekstra ES, Samson RA, Verhoeff AP (1994) Fungal propagules in house dust: a qualitative analysis. In Samson et al. *Health implications of fungi in indoor environments*, 169-177

Horner W, Worthan A, Epstien B, Black M (1999) MVOC emission patterns of indoor fungi: strain and culture differences American Industrial Hygiene Conference, AIHCE 1999, vol Poster Session 303, Papers 411

Hunter CA, Lea RG (1994) The airborne fungal population of representative British homes. In Samson et al. *Health implications of fungi in indoor environments*, 141-153

Keshri G, Magan N, Voysey P (1998) Use of an electronic nose for the early detection and differentiation between spoilage fungi. *Letters in Applied Microbiology* 27:261-264

Jelen H, Mirocha CJ, Wasowicz E, Kaminski E (1995) Production of volatile sesquiterpenes by *Fusarium sambucinum* strains with different abilities to synthesize trichothecenes. *Applied and Environmental Microbiology*:3815-3820

Johanning E, Biagini R, Hull D, Morey P, Jarvis B, Landsbergis P (1996) Health and immunology study following exposure to toxigenic fungi (*Stachybotrys chartarum*) in a water-damaged office environment. *Int Arch Occup Environ Health* 68, 207-218

Keller R, Semkpiel K, Ohgke H (1999) Use of MVOC measurements and odor perception as indicator of mould in indoor areas. *Bioaerosols, Fungi and Mycotoxins: Health Effects, Assessment, Prevention and Control*, E. Johanning, New York

Khan ZU, Khan MA, Chandry R, Sharma PN (1999) *Aspergillus* and other moulds in the air of Kuwait. *Mycopathologia* 146, 25-32

Kirkland K, Shelton B, Morris G (2000) A Descriptive Analysis of Culturable Airborne Fungi from 1717 Buildings Across the United States. *Indoor Air Quality*, Paper 142
<http://www.aiha.org/abs00/0iaq.html>

Kiviranta H, Tuomainen A, Reiman M, Laitinen S, Liesiviori J, Nevalainen A (1998) Qualitative identification of volatile metabolites from two fungi and three bacteria species cultivated on two media. *Central European Journal of Public Health* 6:296-299

Klanova K (2000) The concentrations of mixed populations of fungi in indoor air : rooms with and without mould problems ; rooms with and without health complaints. *Cent Eur J Public Health* 8, 59-61

Koch A, Heilemann KJ, Bischof W, Heinrich J, Wichmann HE (2000) Indoor viable mold spores – a comparison between two; cities, Erfurt (eastern Germany) and Hamburg (western Germany). *Allergy* 55, 176-180

Korpi A, Pasanen A-L, Pasanen P (1998) Volatile compounds originating from mixed microbial cultures on building materials under various humidity conditions. *Applied and Environmental Microbiology*:2914-2919

Korpi A, Kasanen J-P, Alarie Y, Kosma V, Pasanen A-L (1999) Sensory irritating potency of some microbial volatile organic compounds (MVOCs) and a mixture of five MVOCs. *Archives of Environmental Health* 54:347-352

Korpi A (2001) Fungal volatile metabolites and biological responses to fungal exposure Department of Environmental Sciences. University of Kuopio, Kuopio, pp 77

Koskinen O, Husman T, Hyvärinen A, Reponen T, Nevalainen A (1997) Two moldy day-care centers: a follow-up study of respiratory symptoms. *Indoor Air* 7, 262-268

Kozak PP, Gallup J, Cummins LH, Gillman SA (1979) Factors of importance in determining the prevalence of indoor molds. *Ann Allergy* 43, 88-94

Krawczyk P, Kowalski ML, Ochecka-Szymanska A (1999) Concentration of allergic fungi spores in the air of flats in Lodz (in Polish). *Wiadomosci Parazytologiczne* 45:255-262

Lappalainen S, Kähkönen E, Loikkanen P, Palomäki E, Lindroos O, Reijula K (2001) Evaluation of priorities for repairing in moisture-damaged school buildings in Finland. *Building and Environment* 36:981-986

Larsen TO, Frisvad JC (1994) Production of volatiles and presence of mycotoxins in conidia of common indoor *Penicillia* and *Aspergilli*. In: Samson R.A. FB, Flannigan M.E., Verhoeff A.P., Adan O.C.G., Hoekstra E.S. (ed) *Health implications of fungi in indoor environments*, vol 1. Elsevier, Amsterdam

Maroni M, Seifert B, Lindvall T (1995) *Indoor Air Quality. A Comprehensive Reference Book*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1049

Martin J, Gao P (2000) Volatile Metabolites Produced by *Stachybotrys Chartarum* on Rice and Gypsum Board. *Indoor Air Quality*, Paper 145
<http://www.aiha.org/abs00/Oiaq.html>

Nieß J, Hamacher T, Lammers, Weber E, Boeker P (2003) A miniaturised thermal desorption unit for chemical sensing below odor threshold, accepted for publication in *Sensors and Actuators*

Nolard N, Beguin H (1999) *Alternaria*, moisissure de l'extérieur uniquement? *Expressions* 10, 9-11

Norback D, Wieslander G, Nordstrom K, Walinder R (2000) Asthma symptoms in relation to measured building dampness in upper concrete floor construction, and 2-ethyl-1-hexanol in indoor air. *International Journal of Tuberculosis and Lung Diseases* 4, 1016-1025

Olsson J, Borjesson T, Lundstedt T, Schnürer J (2000) Volatiles for mycological quality grading of barley grains: determinations using gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose. *International Journal of Food Microbiology* 59:167-178

Pasanen A.-L., Kalliokoski P. Jtunen M. (1994) Recent studies on fungal growth on building materials. In Samson et al. *Health implications of fungi in indoor environments*, 485-483

Pasanen A-L, Lappalainen S, Pasanen P (1996) Volatile organic metabolites associated with some toxic fungi and their mycotoxins. *Analyst* 121:1949-1953

Perera A (2001) *Smart Instrumentation Based on Gas Sensor Arrays: Novel Hardware Concepts and Algorithmic Issues*, PhD Dissertation, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona.

- Persaud KC, Wareham PD, Payne PA, Chueh H-T, Hatfield JV (2001) A portable electronic nose for dry rot detection. In: Airodeur E- (ed) *La métrologie des odeurs et les nez électroniques*, Paris
- Reiman M, Kujanpää L, Vilkki R, Sundholm P, Kujanpää R (2000) Microbes in building materials of different densities. In: Seppänen O. SJ (ed) *Healthy Buildings 2000*, vol 3, Helsinki, pp 313-316
- Ren P, Jankun TM, Leaderer BP (1999) Comparisons of seasonal fungal prevalence in indoor and outdoor air and in house dusts of dwellings in one Northeast American county. *J Expo Anal Environ Epidemiol* 9, 560-568
- Rose LJ, Simmons RB, Crow SA, Ahearn DG (2000) Volatile organic compounds associated with microbial growth in automobile air conditioning systems. *Current Microbiology* 41:206-209
- Rylander R (1999) Indoor air-related and airborne (1-3)-beta-D-glucan. *Environ Health Perspect* 107 Suppl 3, 501-503
- Rylander R, Lin RH (2000) (1-3)-beta-D-glucan – relationship to indoor air-related symptoms, allergy and asthma. *Toxicology* 152, 47-52
- Saarela K, Villberg K, Lukkarinen T (2000) Emissions from materials and structures. In: Seppänen O. SJ (ed) *Healthy Buildings*, vol 4, Helsinki, pp 35-50
- Schiffman SS, Wyrick DW, Gutierrez-Osuna R, Nagle HT (2000) Effectiveness of an electronic nose for monitoring bacterial and fungal growth. In: ISOEN (ed) *Seventh International Symposium on Olfaction and Electronic Noses*, Brighton, pp 173-180
- Schnürer J, Olsson J, Börjesson T (1999) Fungal volatiles as indicators of food and feeds spoilage. *Fungal Genetics and Biology* 27:209-217
- Solley GO, Hyatt RE (1980) Hypersensitivity pneumonitis induced by *Penicillium* species. *The Journal of Allergy and Clinical Immunology* 65:65-70
- Strathmann S (2001) Sample conditioning for multi-sensor systems Fakultät für Chemie und Pharmazie. Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, pp 176
- Ström G, West J, Wessén B, Palmgren U (1994) Quantitative analysis of microbial volatiles in damp Swedish houses. In: Samson R.A. FB, Flannigan M.E., Verhoeff A.P., Adan O.C.G., Hoekstra E.S. (ed) *Health implications of fungi in indoor environments*, vol 1, pp 291-305
- Sunesson A-L, Vaes WHJ, Nilsson CA, Blomquist G, Andersson B, Carlson R (1995) Identification of volatile metabolites from five fungal species cultivated on two media. *Applied and Environmental Microbiology*:2911-2918
- Sunesson A-L, Nilsson CA, Andersson B, Blomquist G (1996) Volatile metabolites produced by two fungal species cultivated on building materials. *The Annals of Occupational Hygiene* 40:397-410
- Takatori K, Lee H-L, Ohta T, Shida T (1994) Composition of the house dust mycoflora in Japanese houses. In Samson et al. *Health implications of fungi in indoor environments*, 93-101
- Tuma D, Sinha RN, Muir WE, Abramson D (1989) Odor volatiles associated with microflora in damp ventilated and non-ventilated bin-stored bulk wheat. *International Journal of Food Microbiology* 8:103-119
- Verhoeff AP, Van Wijnen JH, Van Reenen-Hoextra ES, Samson RA, Van Strien RT, Brunekreef B (1994) Fungal propagules in house dust II. Relation with residential characteristics and respiratory symptoms. *Allergy* 49, 540-547
- V. Vernat-Rossi, R. Talon, C. Denoyer, J.-L. Berdague, C. Garcia, Rapid discrimination of meat products and bacterial strains using semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* [37 \(1-2\)](#) (1996) pp. 43-48.

Walinder R, Norback D, Johanson G (1998) Pulmonary reactions after exposure to 3-methylfuran vapour, a fungal metabolite. *Int J Tuberc Lung Dis* 2, 1037-1039

Wan GH, Li CS (1999) Indoor endotoxin and glucan in association with airway inflammation and systemic symptoms. *Arch Environ Health* 54, 172-179

Webb JS, Nixon M, Eastwood IM, Greenhalgh M, Robson GD, Handley PS (2000) Fungal colonization and biodeterioration of plasticized polyvinyl chloride. *Applied Environmental Microbiology* 8, 3194-3200

Wessén B., Schoeps K-O. (1996). "Microbial volatile organic compounds – what substances can be found in sick buildings?" *Analyst* 121, 1203-1205

Wickman M, Gravesen S, Nordvall SL, Pershagen G, Sundell J (1992) Indoor viable dust-bound microfungi in relation to residential characteristics, living habits, and symptoms in atopic and control children. *J Allergy Clin Immunol* 89, 752-759

Wiglusz R, Nikel G, Igielska B, Sitko E (2002) Volatile organic emissions from particleboard veneered with decorative paper foil. *Holzforschung* 56:108-110

Wilkins CK, Scholl S (1989) Volatile metabolites of some barley storage molds. *International Journal of Food Microbiology* 8:11-17

Wilkins K, Larsen K (1995) Variation of volatile organic compound patterns of mold species from damp buildings. *Chemosphere* 5, 3225-3236

Wilkins K, Nielsen EM, Wolkoff P (1997) Patterns in volatile organic compounds in dust from moldy buildings. *Indoor Air*, Vol. 7, 128-134

Wilson CE (1999) Sudden infant death syndrome and Canadian Aboriginals : bacteria and infections. *FEMS Immunol Med Microbiol* 25, 221-226