

Valutazione dell'eterogeneità dell'aria ambiente tramite nasi elettronici ibridi e training sulla base di segnalazioni della popolazione, campionamento attivato da remoto e olfattometria dinamica

Pierluigi Barbieri^{1,2,3}, Sabina Licen^{1,3}, Paolo Posocco¹,
Gianpiero Barbieri², Anna Fabbris²

1



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

2



3



ORDINE DEI CHIMICI
DI TRIESTE

1

Attività c/o DSCF in tema di ricerca, sviluppo e servizi per la gestione di molestie olfattive

Società Italiana per l'Oleodotto Transalpino (SIOT) spa ***“Studio sulle emissioni di gas da petroliere e serbatoi costieri, con particolare riguardo ai relativi fenomeni olfattivi”***, 2005

2011 Università degli Studi di Bari ALDO MORO affida a ARCO Solutions s.r.l. attività di sviluppo sperimentale ***“Progettazione di un prototipo di olfattometro ad otto posizioni”***. Successivamente ARCo ha affiancato SRA Instruments s.p.a. nella prototipazione dello strumento e nella produzione delle prime serie di WOLF (attualmente 4 laboratori usano WOLF; 2 accreditati per prove olfattometriche)

SIOT - TAL “Studio sperimentale sull’abbattimento di odori ed emissioni gassose per l’applicazione a serbatoi per lo stoccaggio di petroli greggi”, 2012

SIOT – TAL “Studio sperimentale su tecnologie di abbattimento di odori applicate ad un sistema modello per lo stoccaggio di petroli greggi con analisi olfattometriche e valutazioni del tono edonico”, 2013

SIOT – TAL “Studio sperimentale su tecnologie di abbattimento di odori applicate ad un serbatoio in piena scala per lo stoccaggio di petroli greggi con analisi olfattometriche e chimiche”, 2013

Marzo 2013 ARCO Solutions entra a far parte del "Gruppo odori" dell’AIDIC (Associazione Italiana di Ingegneria Chimica)

SIOT – TAL “Valutazioni quantitative sull’abbattimento degli odori generati da petroli greggi durante le operazioni di pompaggio a seguito dell’attivazione di sistemi di nebulizzazione”, 2014

ARPA-FVG «Sviluppo di un modello concettuale relativo agli impatti odorigeni dovuti ad impianti industriali ed attività produttive, finalizzato all’individuazione di indicatori utili per la quantificazione dell’impatto odorigeno all’interno di un approccio integrato di metodologie di analisi. Test applicativo all’area industriale di Trieste», 2014

PB Nominato dal GL 4 "Qualità dell'aria" della Commissione Ambiente (CT 004) di UNI, ente italiano di unificazione, esperto nel gruppo di lavoro del comitato europeo di normazione **CEN/TC 264/WG 41** " Air quality - Electronic sensors for odorant monitoring" e nel **CEN/TC 264/WG 2**

“Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry”, 2015

A case study





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

Contract «Sviluppo di un modello concettuale relativo agli impatti odorigeni dovuti ad impianti industriali ed attività produttive, finalizzato all'individuazione di indicatori utili per la quantificazione dell'impatto odorigeno all'interno di un approccio integrato di metodologie di analisi. Test applicativo all'area industriale di Trieste»





Olfactory Nuisance

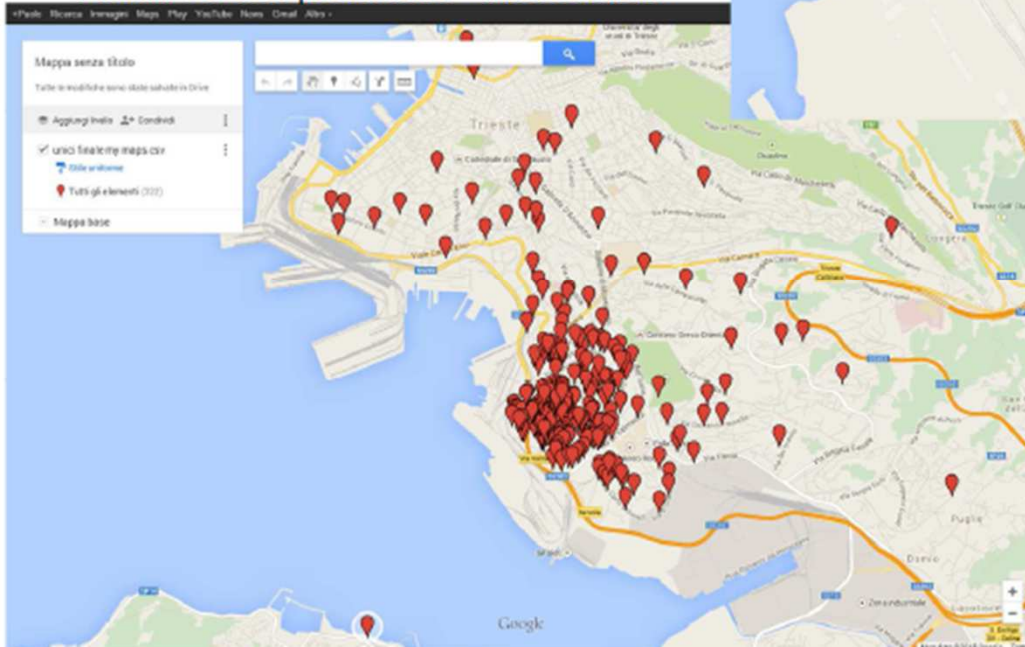
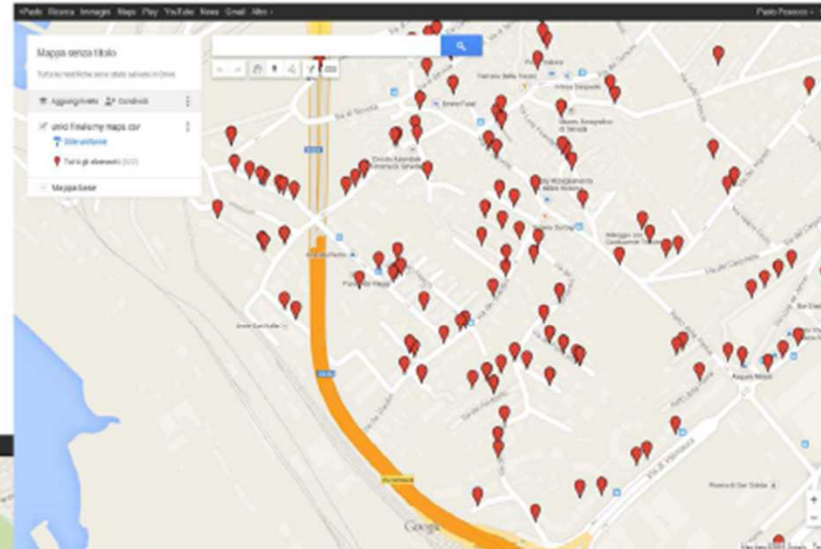
Geocoder Batch di Gpsvisualizer.com

usando le mappe Bing.

Su un totale di 322 indirizzi unici

Bing Maps ha geolocalizzato:

- 276 indirizzi con precisione “address” (ovvero via e civico, troncando il civico all’intero, escludendo cioè il numero dopo la barra, dove presente),
- 45 indirizzi con precisione “street” ovvero ha geolocalizzato correttamente la via ma non ha trovato il civico,
- 1 indirizzo con precisione «intersection»



Potential for mobilization of the population

Critical element in TRUST BUILDING between public authorities and population

Upload Segnalazioni Molestie Ambientali

USMA x

www.candotti.eu/USMA/arpa.html

Dati generali:

Cognome **ROSSI** Nome **MARIO**

e-mail **mario.rossi@linkedin.com**

Data, ora e luogo evento:

La data, l'ora e le coordinate GPS del punto in cui ti trovi vengono rilevate automaticamente, qualora la posizione non sia disponibile inserisci la via ed il numero civico più vicino.

Giorno e ora rilevamento 2015.07.13 18:18:47

Longitudine 13.770599899999999 Latitudine 45.654247

Via/Piazza Via/Piazza Numero Civico

Tipologia di molestia:

Di seguito selezionare la voce che meglio descrive la molestia ambientale da segnalare

Molestia Seleziona ▼ Frequenza Seleziona ▼

Intensità Seleziona ▼ Tono edonico Seleziona ▼

Segnalazioni aggiuntive:

Commento

Invia

Attention to transient phenomena @ receptor sites

Approach with **electronic noses / chemo-resistive sensor systems**

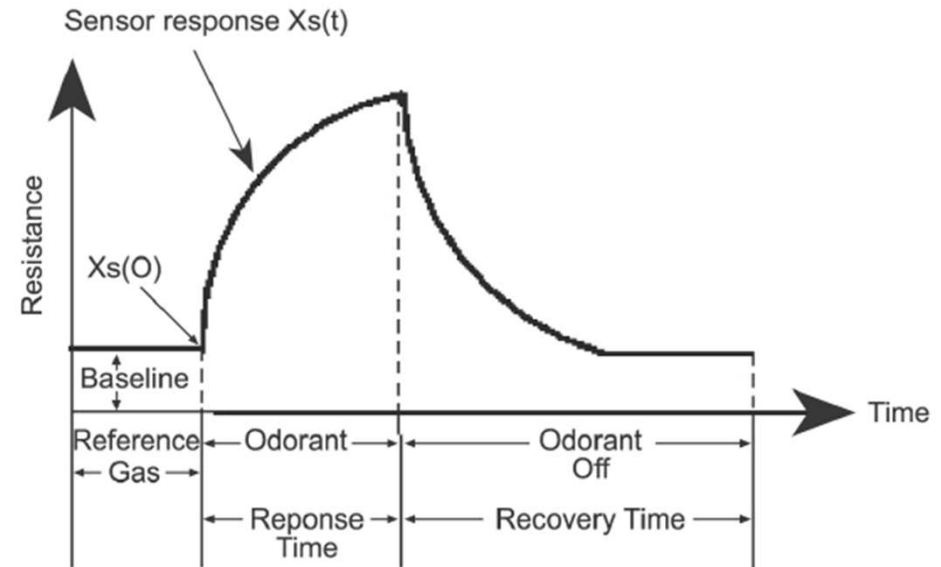
Sensor types

Metal Oxide Semiconductors

Nano Composite Arrays

Quartz Micro Balance

Figure 2 E-nose sensor response to an odorant



K. Arshak E. Moore G.M. Lyons J. Harris and S. Clifford

A review of gas sensors employed in electronic nose applications Sensor Review

Volume 24 (2) · 2004 · pp. 181–198

Ulrike Tisch and Hossam Haick **Nanomaterials for cross-reactive sensor arrays** MRS

BULLETIN • VOLUME 35 • OCTOBER 2010 • 797-803

CEN/TC 264/WG 41 'Air quality – Electronic sensors for odorant monitoring'

1st meeting of CEN/TC 264/WG 41: 22 October 2015 - Antwerp, Belgium

important standardization principles :

- ☒ **Consensus** (absence of sustained opposition);
- ☒ **Openness** (all parties concerned);
- ☒ **Transparency** (clear process throughout, by drafting minutes, decisions etc.);
- ☒ **National commitment** (appointment by National Standards Body (NSB), national representation in WG and obligatory adoption of the standard);
- ☒ **Technical coherence** (overlap or conflict with neither European nor national standards).



I nasi elettronici possono essere definiti come ***dispositivi composti da una serie di sensori per gas indipendentemente semi-selettivi e reversibili*** (ad esempio – *ma non solo* - semiconduttori a ossido di metallo (MOS), polimeri conduttori (CP) o sensori piezoelettrici) ***il cui output è analizzato da un software per il riconoscimento di pattern***

David James, Simon M. Scott, Zulfiqur Ali, and William T. O’Hare
 “Chemical Sensors for Electronic Nose Systems” Microchim. Acta 149, 1–17 (2005)

Niranjan S. Ramgir
 «Electronic Nose
 Based on Nanomaterials:
 Issues, Challenges,
 and Prospects»
 ISRN Nanomaterials 2013
 , Article ID 941581, 21 pages

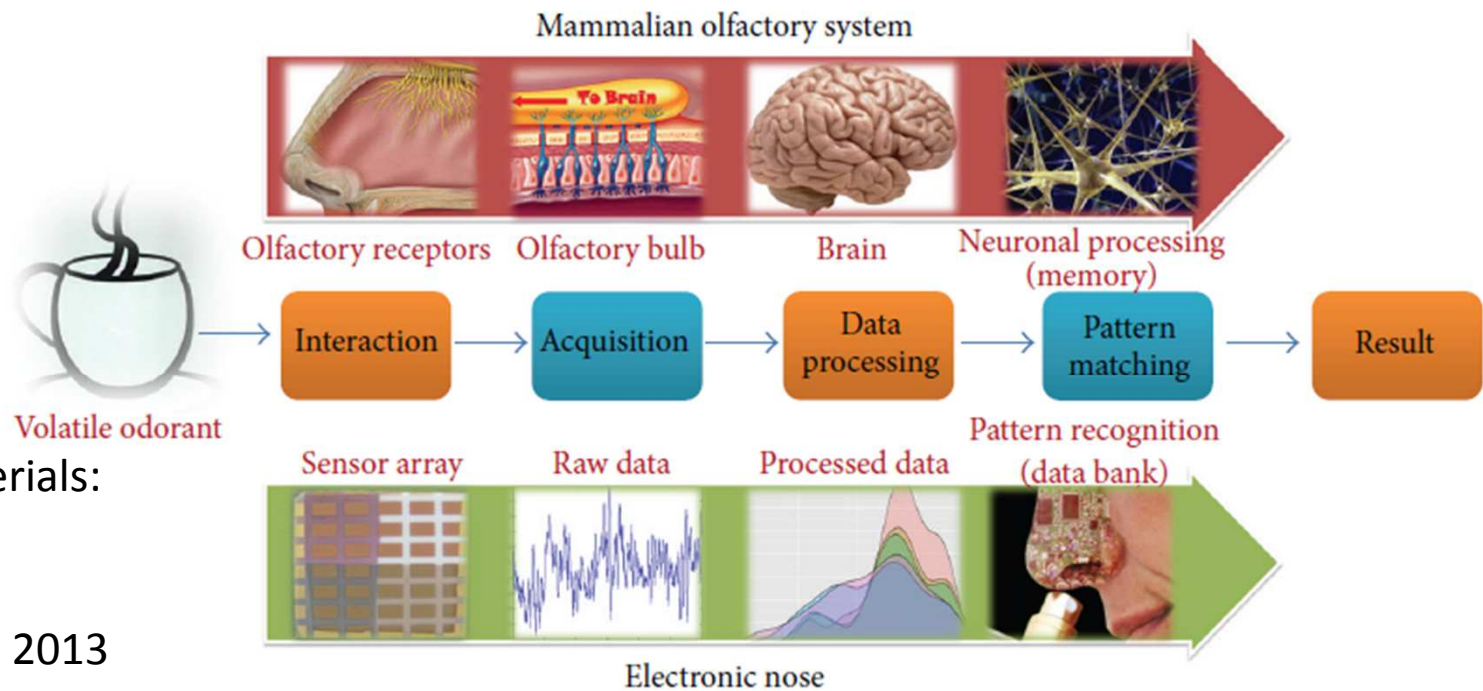
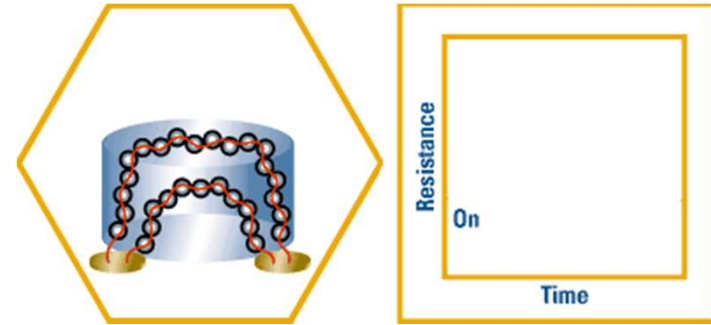


FIGURE 1: Schematic showing the comparison between mammalian olfactory system and an electronic nose.

Continuous monitoring: e-noses

We brings attention to nano - composites polymer sensors (NCP) steam passes on the organic matrix and the swelling produces a change in resistance ($\Delta R / R$) which relaxes when the steam is removed



*“Lewis and his team at CalTech continued their research into carbon black composites, and in 1998 they compared **the performance of arrays of carbon black polymer composites, conducting organic polymers, and tin oxides** in distinguishing among 19 solvent vapors .*

...

Carbon black composites demonstrated better resolution than tin oxide for the analytes tested, while the situation was reversed for speed and response magnitude. ¹⁰ *The results of this study would seem to point toward the use of carbon black composites or metal oxides as conductance-based sensing elements.”*

Brigitte Rolfe «**Toward Nanometer-Scale Sensing Systems: Natural and Artificial Noses as Models for Ultra-Small, Ultra-Dense Sensing Systems** » MITRE Corporation , 2004
https://www.mitre.org/sites/default/files/pdf/05_0799.pdf

Doleman, B.J., et al., **Quantitative Study of the Resolving Power of Arrays of Carbon Black-Polymer Composites in Various Vapor-Sensing Tasks.** Analytical Chemistry, 1998. 70(19): p. 4177-4190

Nasi elettronici ibridi

MSEM-32 di Sensigent

NCP+MOS+PID

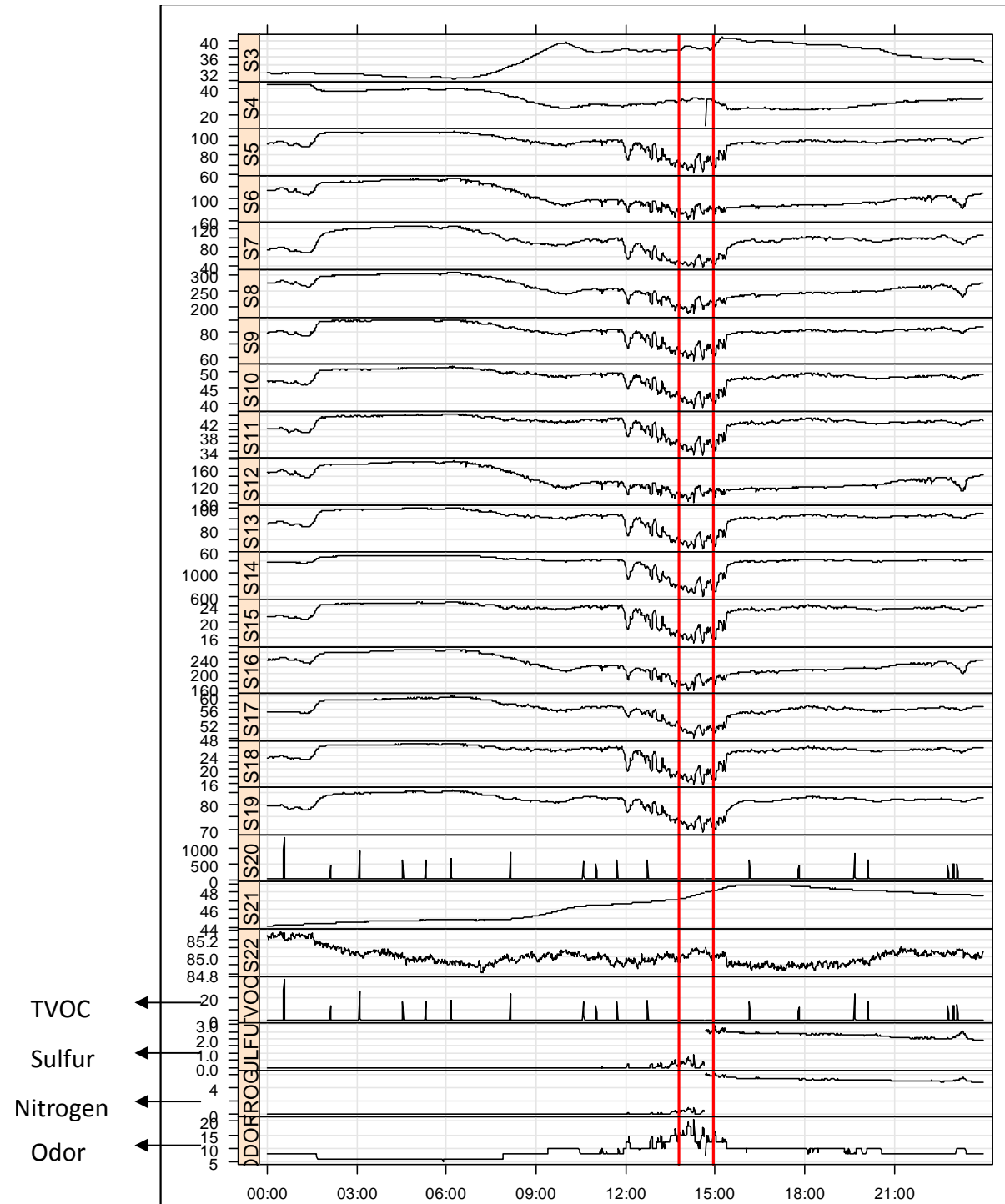


Campionatore

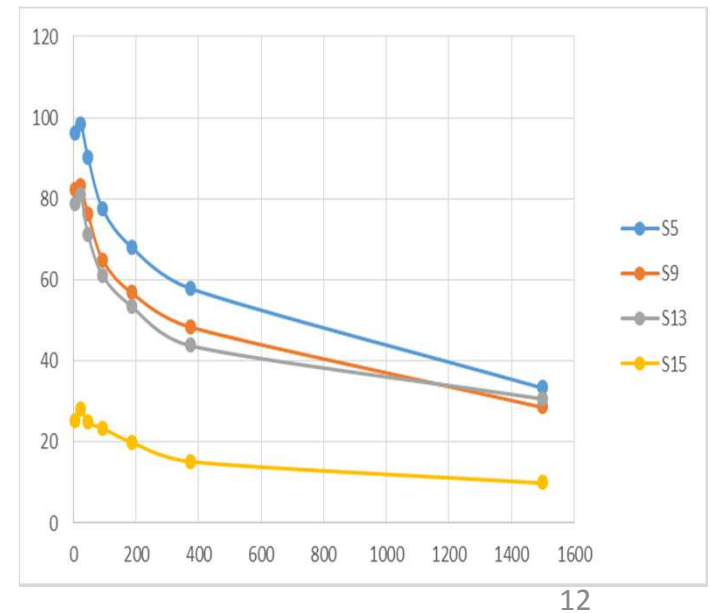
Remotizzato

Odorprep

di Lab Service Analitica



For every day data every minute (actually 10 sec) for 20 sensors S3 - S22 and 3 parameters TVOC , Sulfur , Nitrogen with "factory" calibration + "Odor" , obtained as a result of training the system with n-butanol at 6, 23 , 47 , 94 , 188, 375 , 1500 EROM : ex.



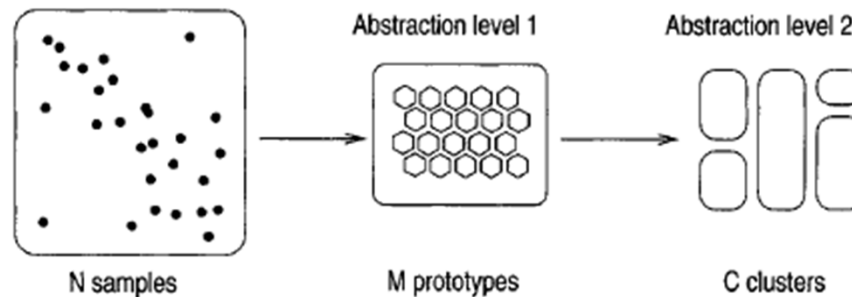
The case study



Minute time-resolution data can be used for «unsupervised» learning

In one month at one site approximately one million data (1 data/min * 60 min/hour * 24 hour/day * 30 day/month for each of 21 sensors)

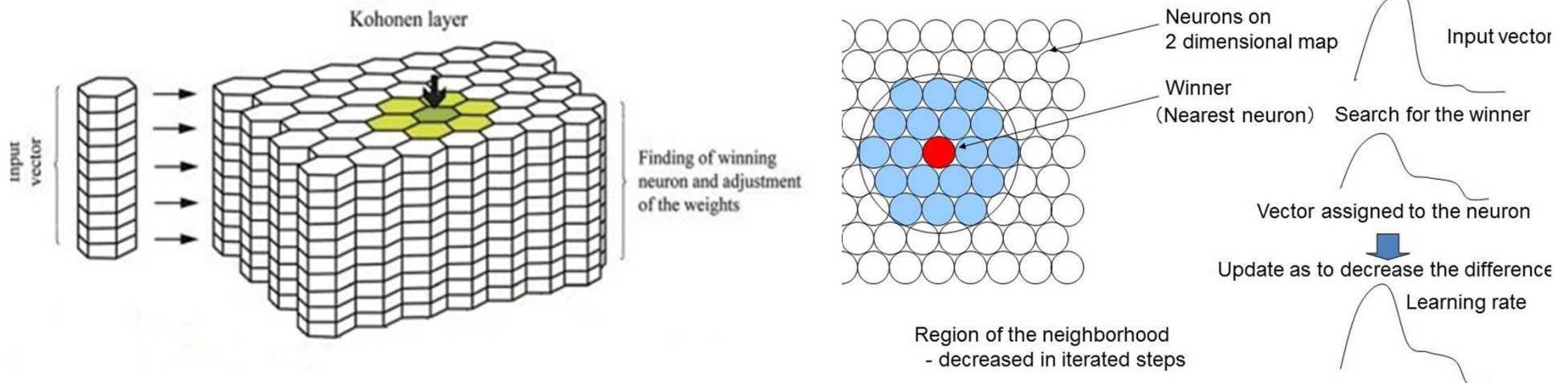
What do we do ?



43200 -> ca1000 ->10

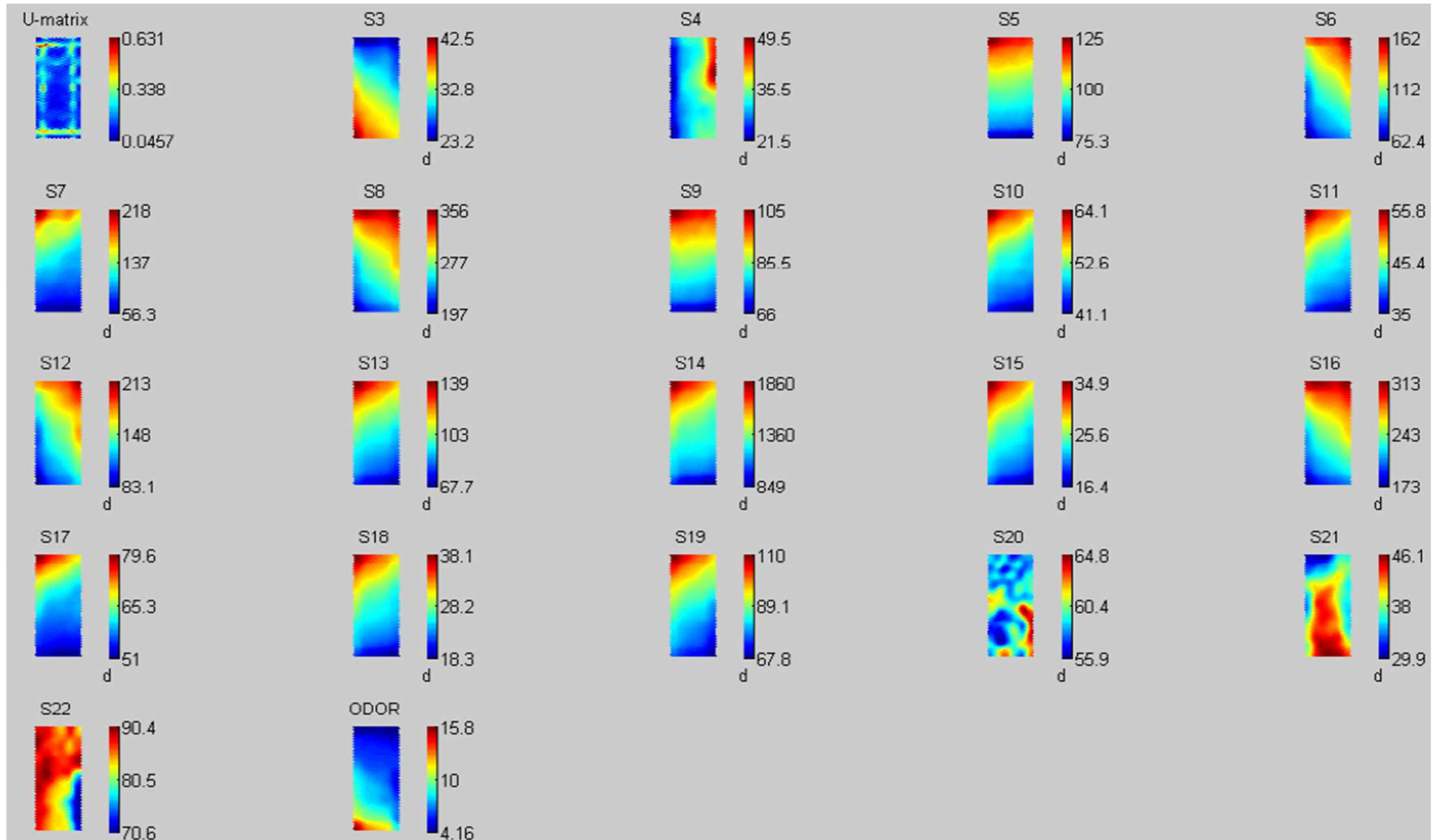
Self Organizing Maps

1. Find prototypes



Training phase: the dataset is presented to the SOM several times, till the SOM «has learned»

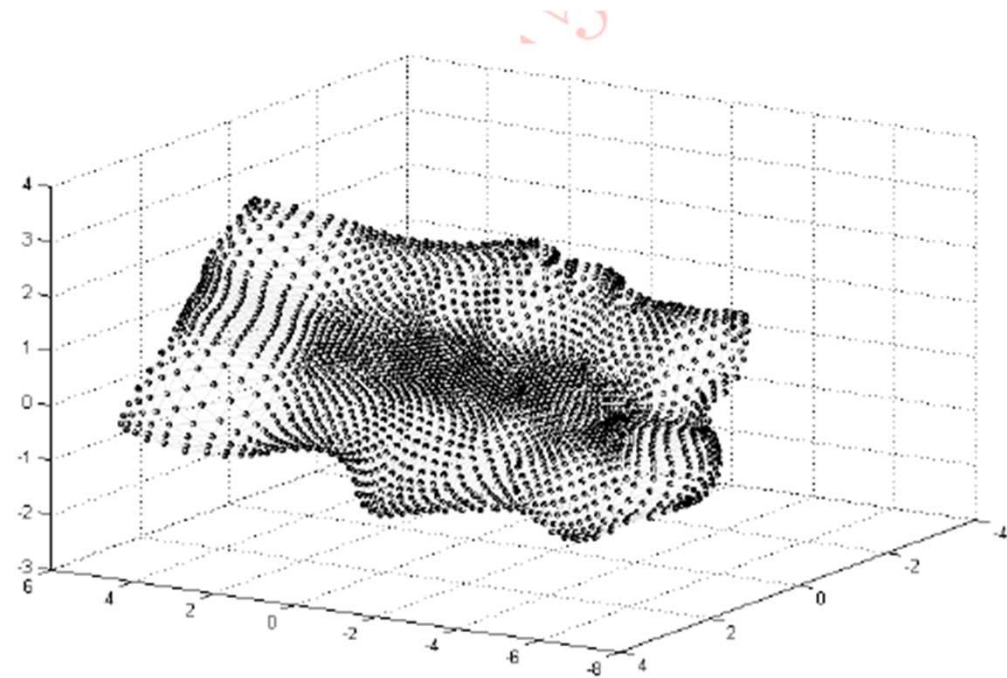
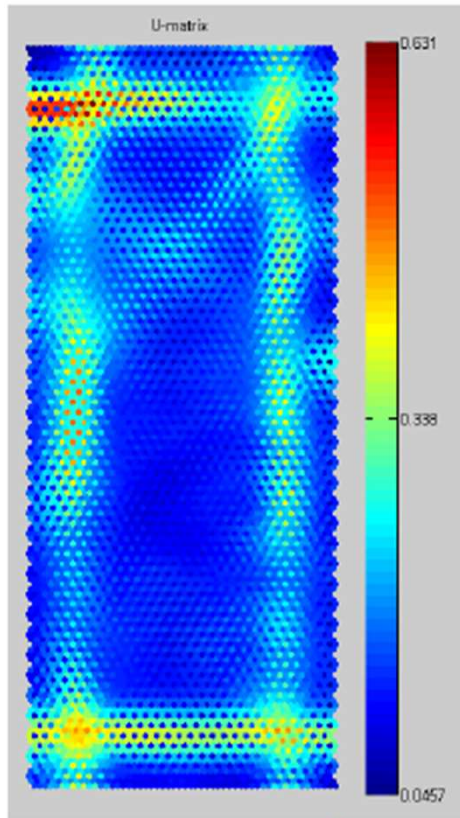
SOM planes



74x28 prototipi, per un totale di 2072 (21 sensori e la variabile dipendente ODOR)

***Eterogeneità tra le situazioni tipo
(vettori «prototipo» che descrivono la qualità dell'aria)***

U-matrix



Then the prototypes can be grouped by similarity in " clusters " with Hierarchical clustering methods

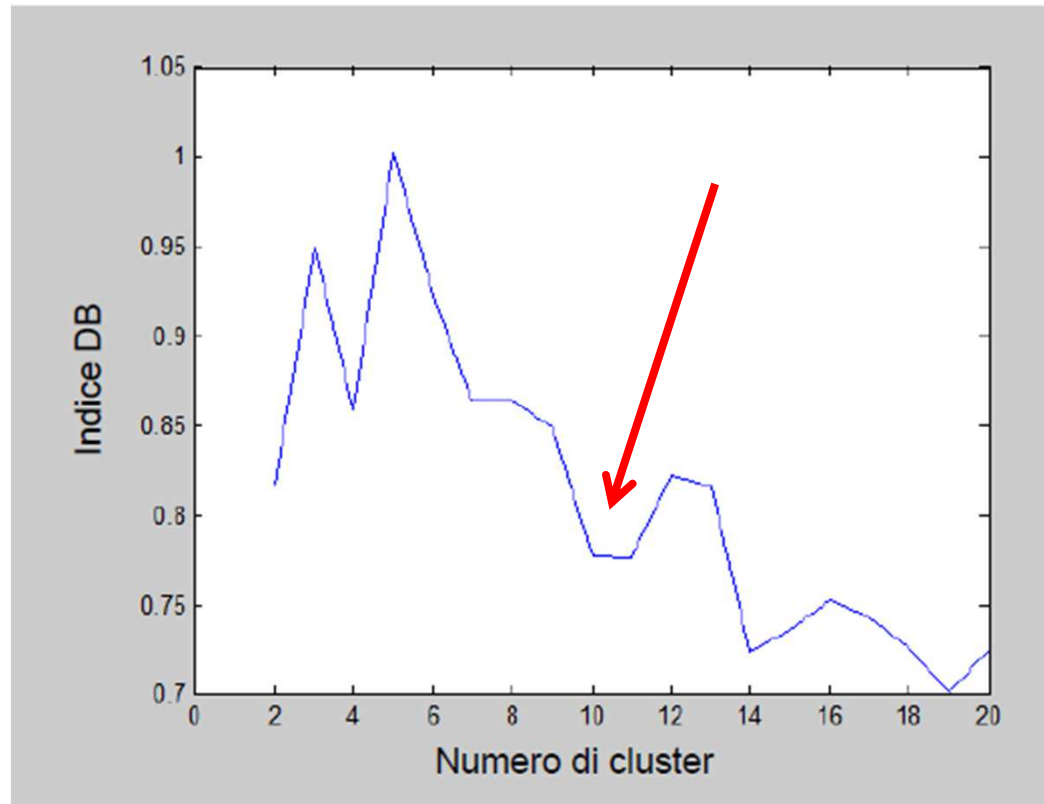
K means

1. "types" of air that arrive at distinct receptor (electronic nose) can identified
2. a calibration of the signals is carried out by subjecting the electronic nose to known concs of n - butanol ,in analogy with EN13725 : 2004
3. We have reports from the population : the estimate of the concentration of odor produced by the electronic nose on the basis of only n - butanol is likely / comparable with dynamic olfactometry panel ? n butanol is sufficient to define the concentration of odor ?

Quanti gruppi (cluster) di situazioni tipo/ vettori prototipo è sensato considerare?

`[c, p, err, ind]=kmeans_clusters(map, 15,100)`

Davis-Bouldin
index



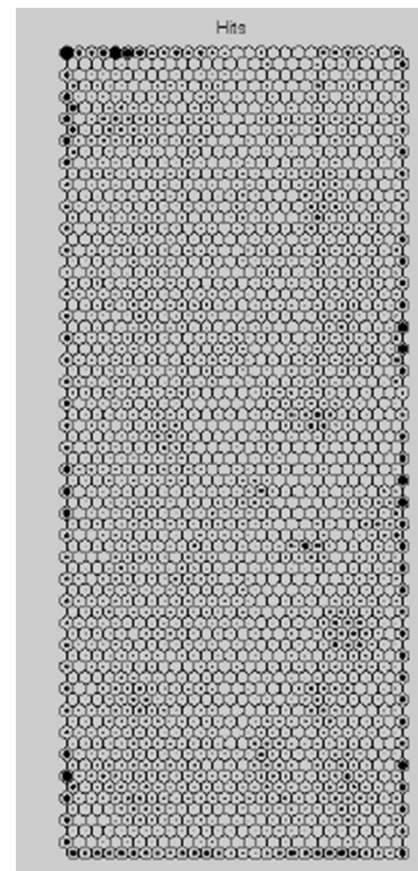
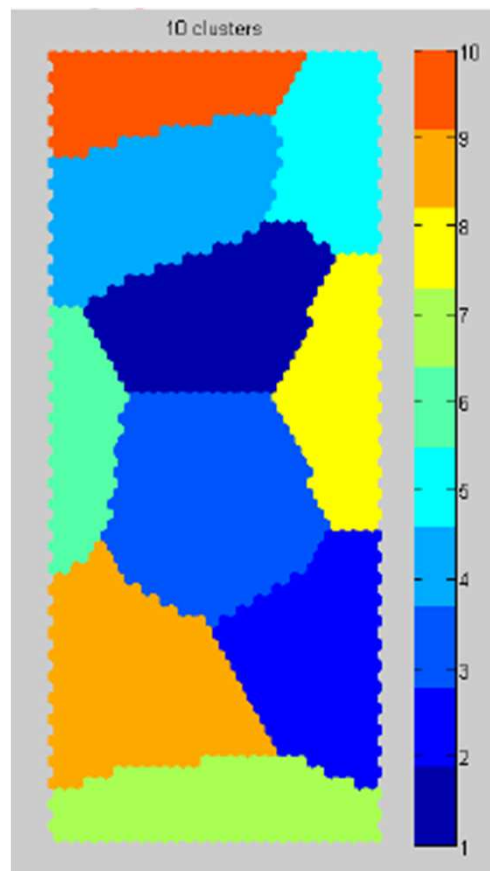
Ten clusters

+

Hits of 43200 minute-vectors

On prototype - odor air types

@ receptor site/e-nose



ARIA PULITA

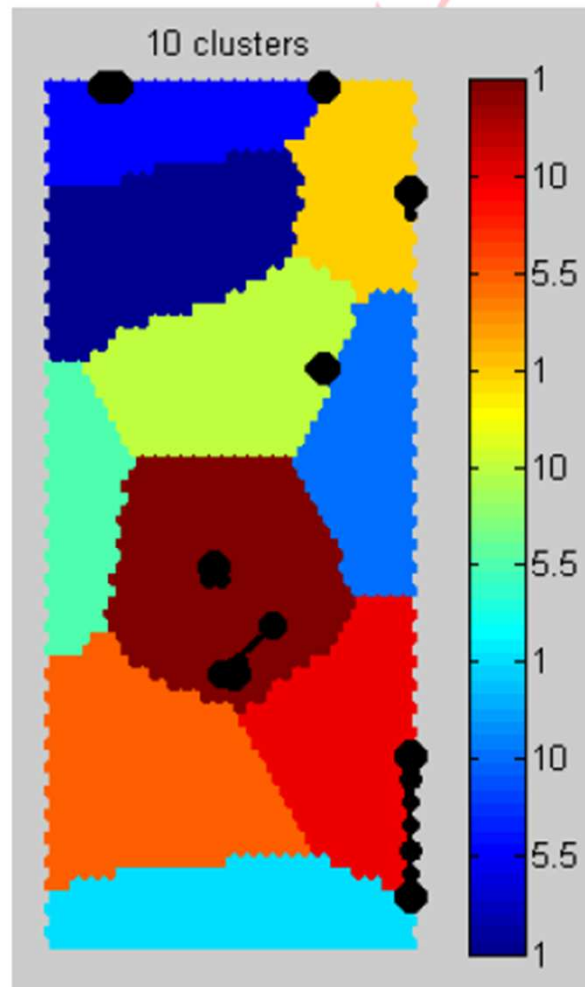


Figura 4.20: SOM con rappresentate le BMU relative ad aria pulita.

Qual è l'intensità del fenomeno?

Reports from citizens -> manual sampling or immediate activation of sampling of air in bags via SMS with OdorPrep and ***analysis within 6 hours with sensory panel in olfactometric lab***

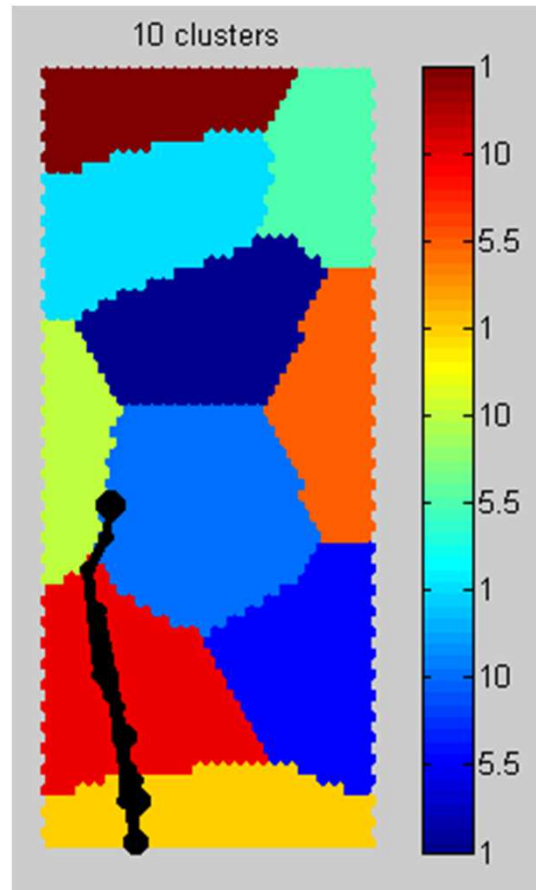


TIMELINESS FOR ACHIEVING REPRESENTATIVITY OF SAMPLING

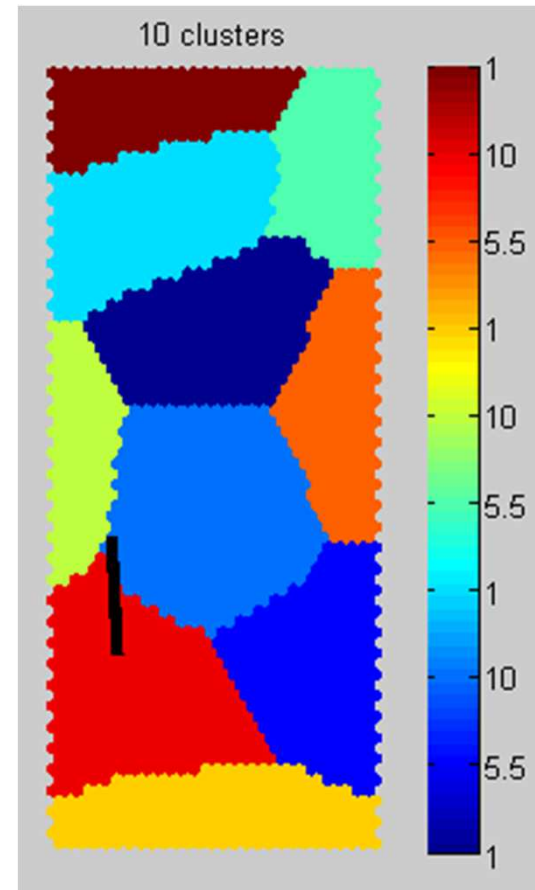
REAL TIME ACTIVATION OF A SAMPLING SYSTEM (A VACUUM PUMP) LOCATED IN A REPRESENTATIVE A SITE IN THE AREA

- Two independent sampling lines
- Thermoregulation system for the cabin
- Systems of non-return valves for preserving the sample

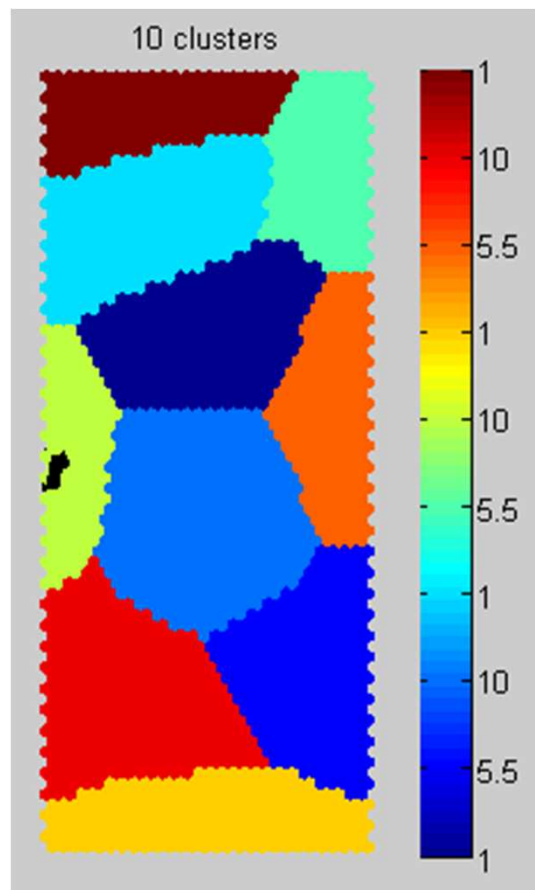




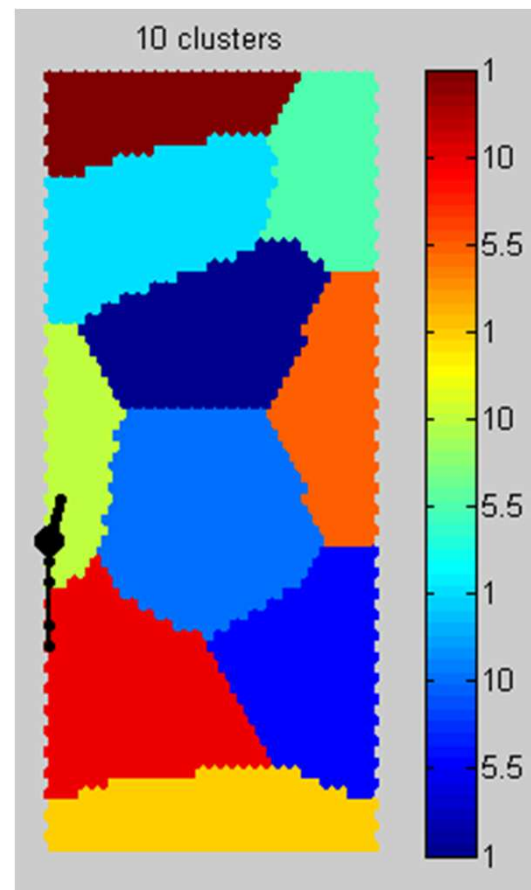
68 OU – 3 settembre
9:28-9:48



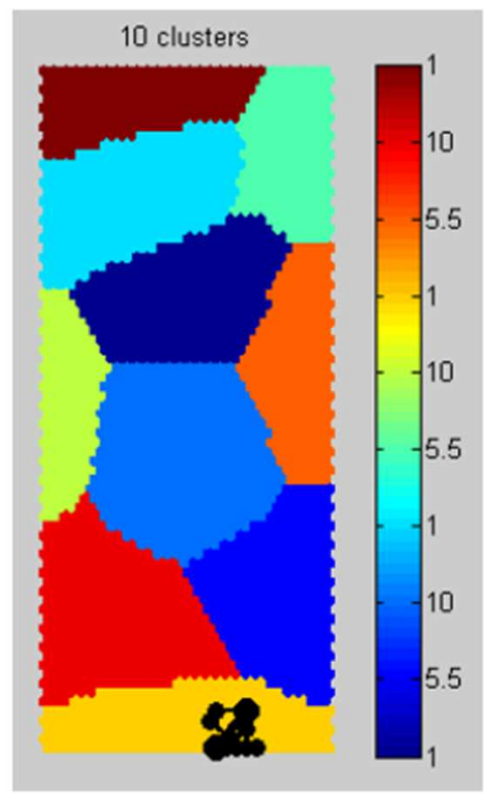
Segnalazione 3 settembre
10:30-10:40



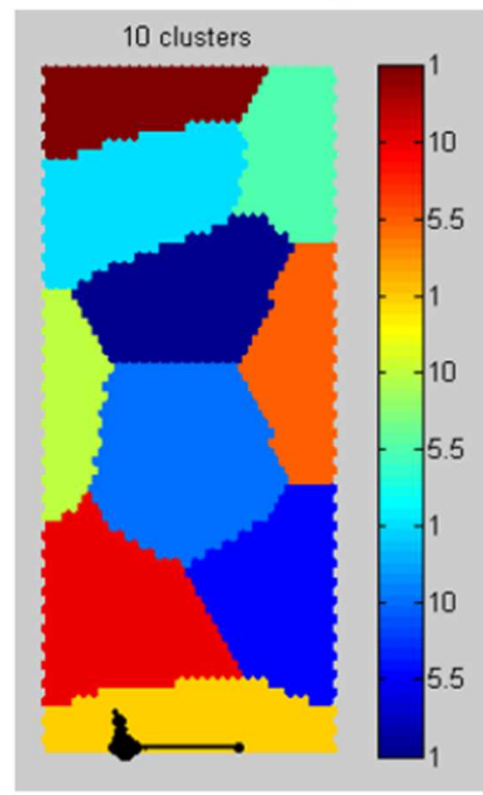
Segnalazione 22 settembre
12:32 – 12:42



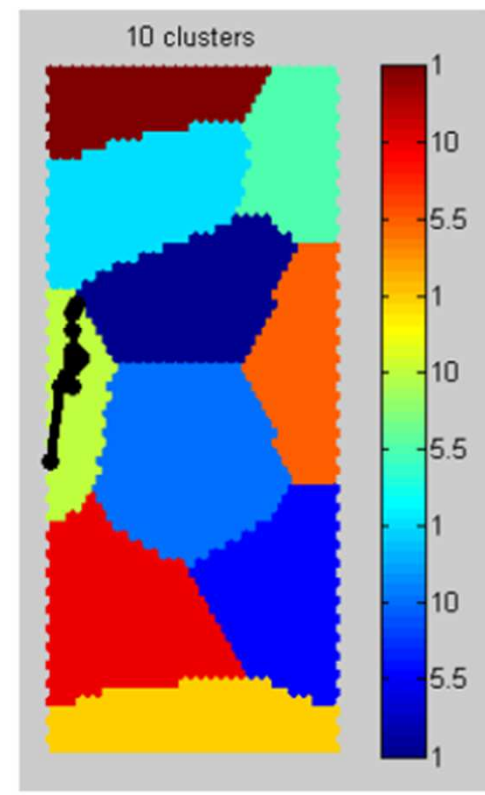
500 OU - 22 settembre
14:32 – 14:52



360 OU – 28 luglio

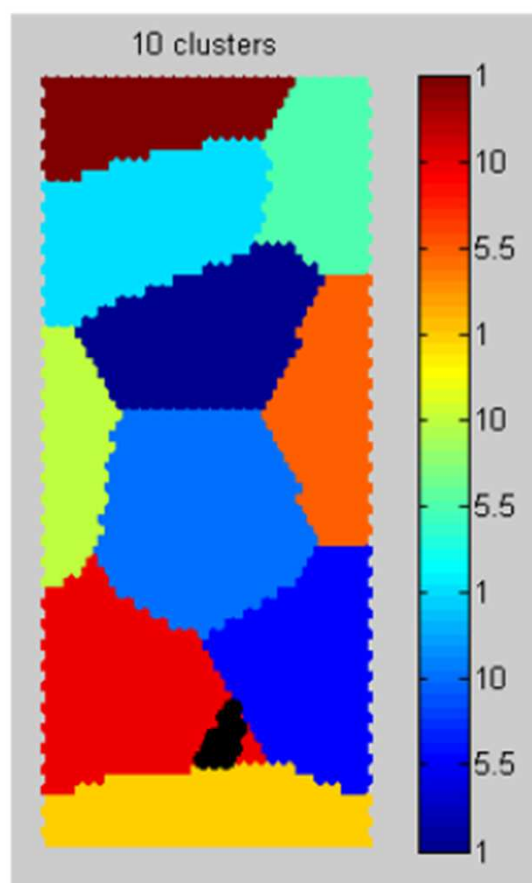


360 OU – 3 settembre

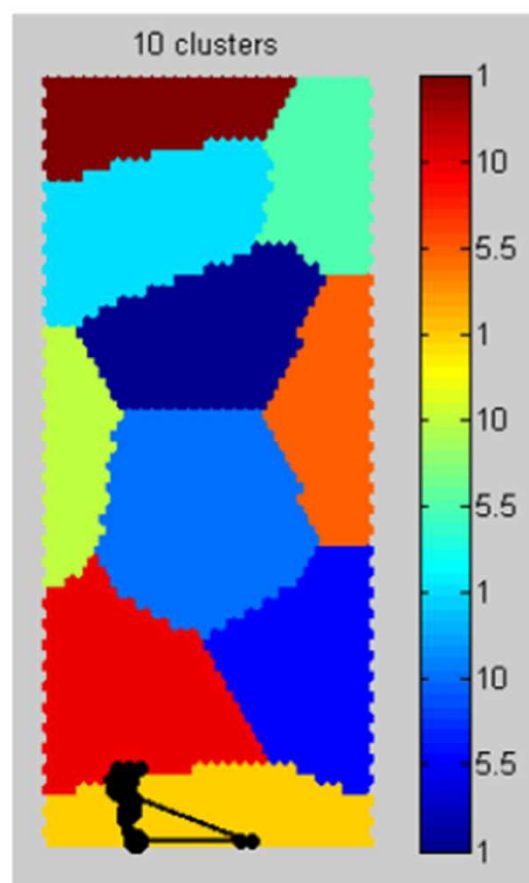


360 OU – 22 settembre

Figura 4.18: Esempi di BMU relative alla stessa concentrazione di odore che cadono il zone diverse.



380 OU – 8 agosto



380 OU – 15 settembre

Figura 4.19: Esempi di BMU relative alla stessa concentrazione di odore che cadono in zone diverse.

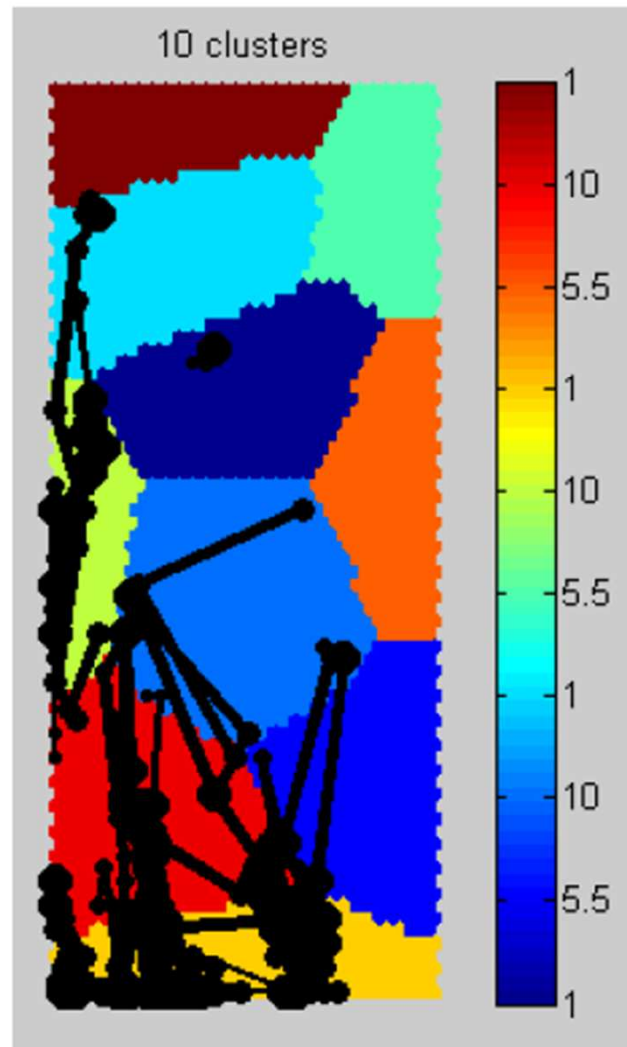


Figura 4.17: SOM con rappresentate le BMU relative a molestie olfattive.

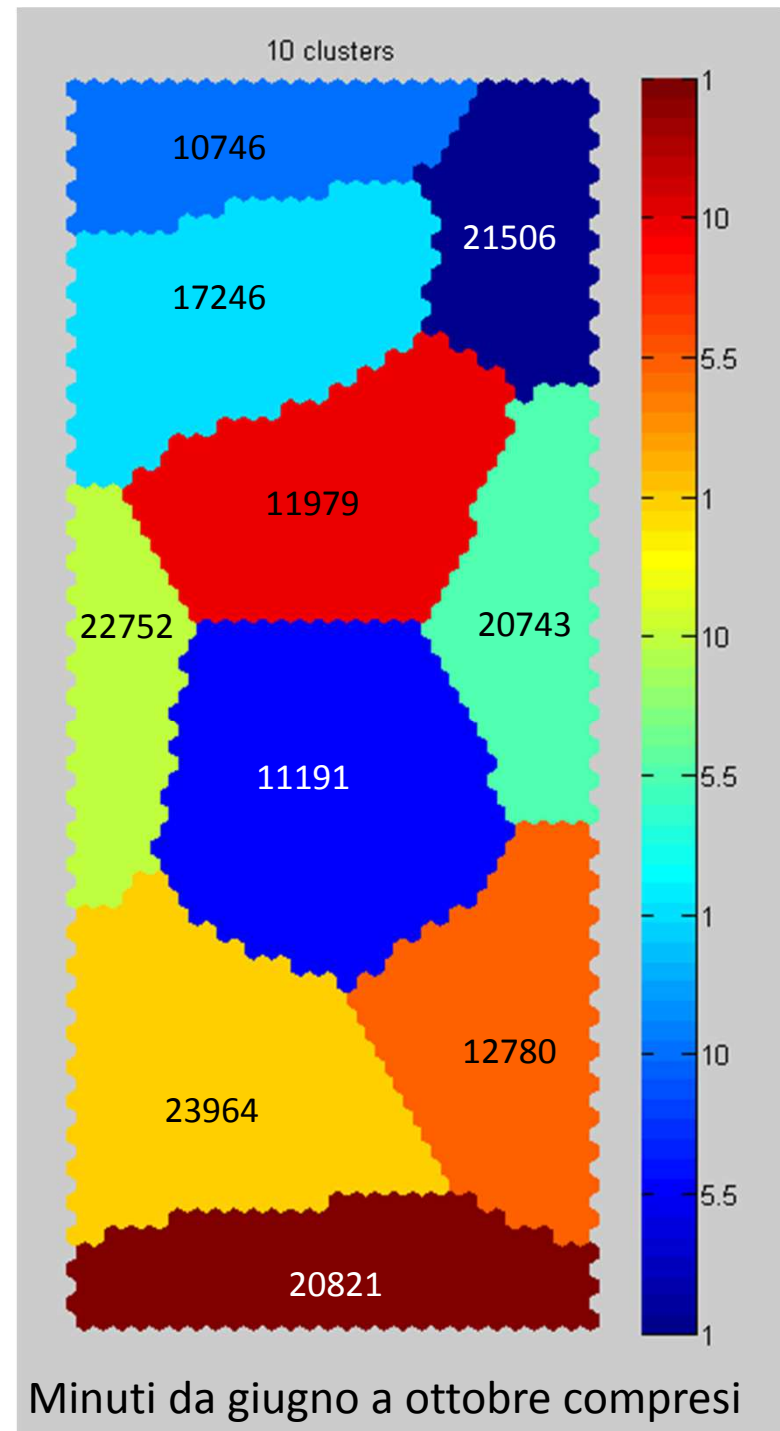
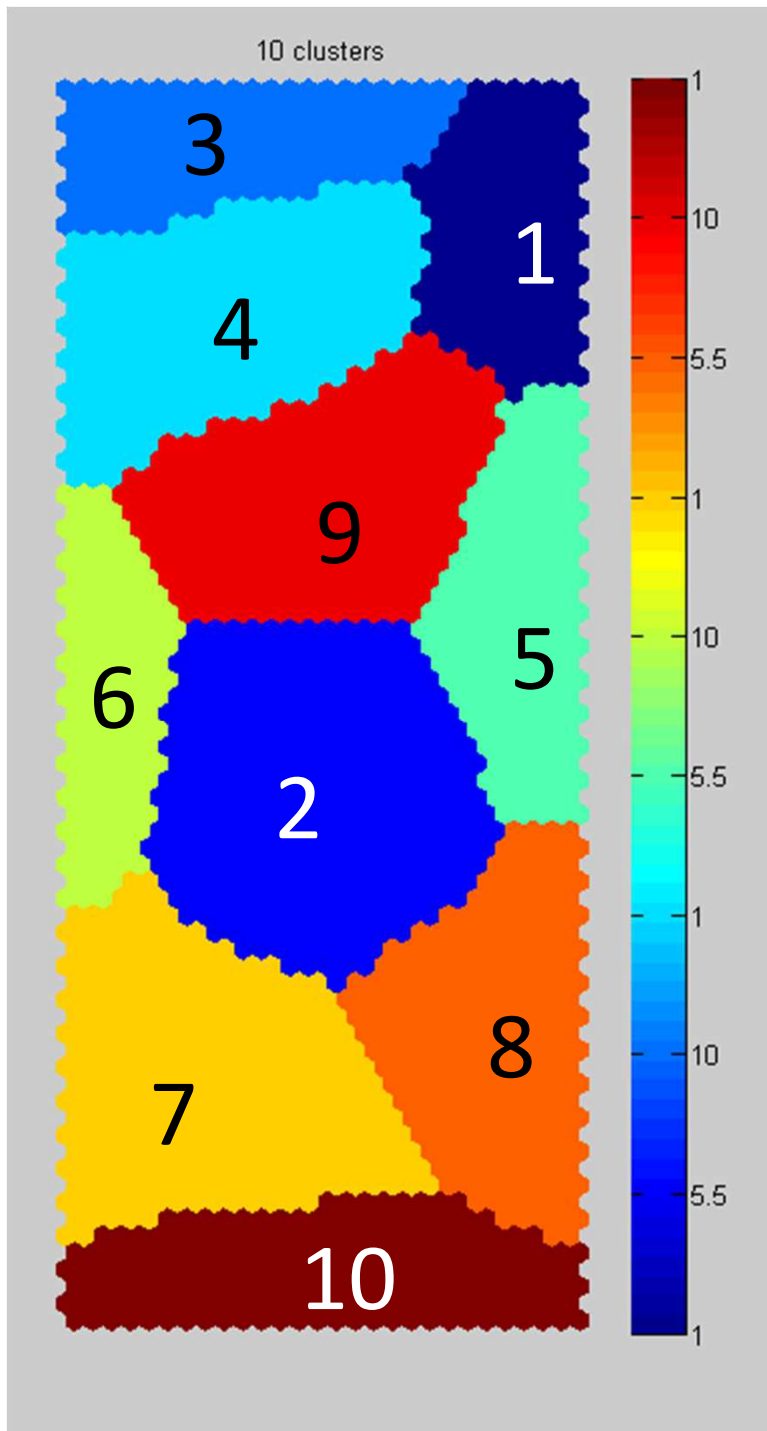


Tabella 4.2: Risultati della separazione dei cluster relativi a odore, aria pulita e cluster non classificabili.

| | Cluster n° | Minuti classificati | Percentuale minuti classificati sul totale |
|--------------------|--------------|---------------------|--|
| Odore | 4, 6, 7 e 10 | 84783 | 49% |
| Aria pulita | 1 e 3 | 32252 | 18% |
| Non classificabili | 2, 5, 8 e 9 | 56693 | 33% |

Minuti da giugno a ottobre compresi

Conclusioni (!?)

Molto lavoro è fatto ed altro in itinere

Serve integrazione di approcci

Per procedere ad applicazioni ambientali estese

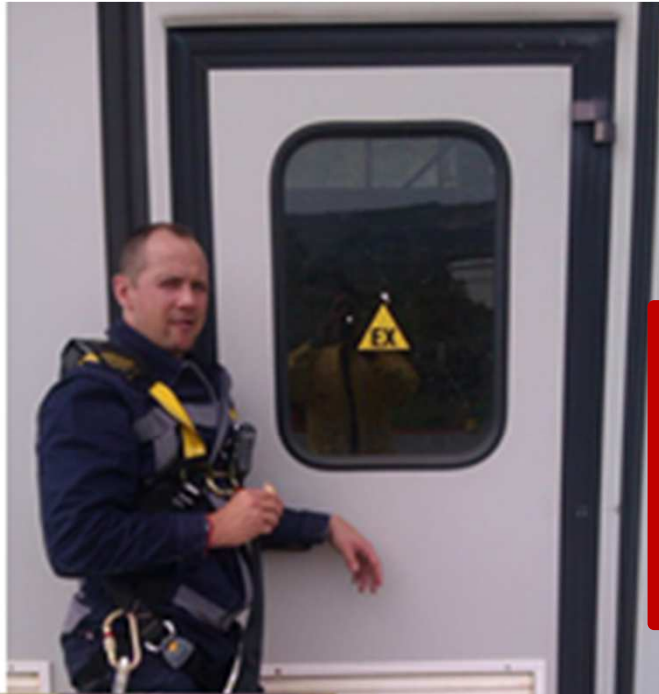
pare necessario continuare a perseguire

iniziative di armonizzazione delle metodologie

di monitoraggio e delle procedure di

valutazione delle prestazioni dei sistemi





GRAZIE !
barbierp@units.it

