



**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CIVILE PER  
L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**  
X Ciclo - Nuova Serie (2009-2011)  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO**

**STRUMENTAZIONE MULTISENSORE  
SELETTIVA PER IL MONITORAGGIO IN  
CONTINUO DEGLI ODORI NEL SETTORE  
AMBIENTALE**

**MULTISENSOR ARRAY SYSTEM FOR CONTINUOUS  
ENVIRONMENTAL ODOUR ASSESSMENT**

**Studente di Dottorato  
ING. STEFANO GIULIANI**

Relatore:  
PROF. ING. VINCENZO BELGIORNO

Coordinatore  
PROF. ING. LEONARDO CASCINI

Correlatore:  
DOTT. ING. TIZIANO ZARRA



---

STRUMENTAZIONE MULTISENORE SELETTIVA PER IL  
MONITORAGGIO IN CONTINUO DEGLI ODORI IN CAMPO AMBIENTALE

---

Copyright © 2011 Università degli Studi di Salerno – via Ponte don Melillo, 1 – 84084  
Fisciano (SA), Italy – web: [www.unisa.it](http://www.unisa.it)

Proprietà letteraria, tutti i diritti riservati. La struttura ed il contenuto del presente volume non possono essere riprodotti, neppure parzialmente, salvo espressa autorizzazione. Non ne è altresì consentita la memorizzazione su qualsiasi supporto (magnetico, magnetico-ottico, ottico, cartaceo, etc.).

Benché l'autore abbia curato con la massima attenzione la preparazione del presente volume, Egli declina ogni responsabilità per possibili errori ed omissioni, nonché per eventuali danni dall'uso delle informazione ivi contenute.

Finito di stampare il 30/11/2011.



---

## INDICE GENERALE

INDICE GENERALE.....	i
INDICE DELLE FIGURE.....	v
INDICE DELLE TABELLE.....	xi
SOMMARIO .....	xv
ABSTRACT .....	xix
RINGRAZIAMENTI.....	xxiii
About the author.....	i
1 INTRODUZIONE.....	1
1.1 Obiettivi.....	3
1.2 Struttura dell'elaborato di tesi .....	3
2 CARATTERIZZAZIONE DEGLI ODORI.....	5
2.1 Introduzione.....	5
2.2 Definizione di odore .....	6
2.3 Il sistema olfattivo umano.....	8
2.4 Descrittori degli odori.....	9
2.4.1 Concentrazione.....	10
2.4.2 Intensità .....	10
2.4.3 Tono edonico.....	14
2.4.4 Qualità.....	15
2.4.5 Percettibilità o soglia olfattiva.....	17
2.4.6 Diffusività o volatilità .....	18
2.5 Indirizzi e normativa di settore.....	19
2.5.1 I diversi approcci della regolamentazione esistente.....	19
2.5.2 Gli indirizzi normativi nazionali.....	21
2.5.3 La principale normativa europea ed internazionale.....	24
2.6 Sorgenti e sostanze odorigene.....	31
2.7 L'analisi di tossicità correlata ai composti odorigeni .....	34
2.8 Tecniche di campionamento.....	36
2.8.1 Campionamento da sorgenti puntuali .....	38
2.8.2 Campionamento da sorgenti areali .....	40
2.8.3 Campionamento da sorgenti volumetriche.....	43
2.9 Metodologie di quantificazione .....	43
2.9.1 Metodi sensoriali.....	44

2.9.2	Metodi chimici e analitici.....	48
2.9.3	Metodi senso-strumentali.....	56
2.10	La valutazione dell'impatto da odore.....	57
2.10.1	Fattori che influenzano la percezione degli odori .....	58
2.10.2	Sindrome NIMBY e BANANA.....	59
2.10.3	Metodologie, limiti e metodi partendo dalle misure delle emissioni.....	60
2.10.4	Metodologie, limiti e metodi attraverso la misura delle immissioni .....	66
3	IL NASO ELETTRONICO.....	69
3.1	Introduzione.....	69
3.2	Architettura del naso elettronico .....	72
3.2.1	Il sistema di introduzione del flusso gassoso .....	73
3.2.2	Camera di misura e array dei sensori .....	74
3.2.3	Sistema di acquisizione e trattamento delle misure .....	90
3.3	Principi e fasi di processo .....	93
3.4	Elaborazione ed interpretazione dei dati.....	98
3.4.1	Esplorazione dei dati tramite PCA .....	100
3.4.2	Classificazione tramite DFA.....	101
3.4.3	Metodi di regressione.....	102
3.5	Prototipi commerciali.....	103
3.6	Stato dell'arte nell'applicazione del naso elettronico .....	105
3.6.1	Utilizzo del naso elettronico per la determinazione Odori semplici (singole sostanze).....	108
3.6.2	Utilizzo del naso elettronico per la determinazione Odori miscele complesse .....	109
3.6.3	Utilizzo del naso elettronico nel settore industria alimentare .....	110
3.6.4	Uso del naso elettronico nel settore industria bevande ..	113
3.6.5	Uso del naso elettronico nel settore biotecnologia e diagnostica medica .....	114
3.6.6	Uso del naso elettronico nel settore ambientale .....	114
4	IL SISTEMA MULTISENSORE SEEDOA® .....	119
4.1	La progettazione e realizzazione delle principali componenti	119
4.1.1	Sistema di campionamento del flusso gassoso.....	120
4.1.2	La camera di misura .....	121
4.1.3	L'array dei sensori.....	129
4.1.4	Sistema di acquisizione ed elaborazione dati.....	130
4.2	Procedura utilizzo.....	134

---

4.2.1	Definizione obiettivo .....	135
4.2.2	Realizzazione modello “sito specifico” .....	136
4.2.3	Monitoraggio in campo ed elaborazione/analisi dei dati	139
5	APPLICAZIONI E VALIDAZIONI DI CAMPO .....	141
5.1	Introduzione .....	141
5.2	Impianto di trattamento rifiuti solidi urbani (Habay-la-Neuve, Belgio).....	141
5.2.1	Obiettivi dell’attività sperimentale .....	142
5.2.2	Materiali e metodi.....	142
5.2.3	Risultati e discussioni attività di laboratorio .....	158
5.2.4	Risultati e discussioni attività di campo.....	178
5.3	Impianto di depurazione (Salerno, Italia).....	192
5.3.1	Obiettivi dell’attività sperimentale .....	192
5.3.2	Materiali e metodi.....	192
5.3.3	Risultati e discussioni .....	199
6	CONCLUSIONI.....	205
	BIBLIOGRAFIA .....	209
	APPENDICE .....	231



---

## INDICE DELLE FIGURE

Figura 2.1 Localizzazione degli organi componenti il sistema olfattivo e architettura dell'epitelio olfattivo. ....	8
Figura 2.2 Correlazione tra intensità di odore e concentrazione di odore secondo Stevens .....	11
Figura 2.3 - Persistenza dell'odore per l'n-butanolo.....	12
Figura 2.4 - Correlazione tra intensità di odore e concentrazione di odore secondo la modellazione di Weber - Fechner.....	13
Figura 2.5 Andamento dell'intensità in funzione del logaritmo della concentrazione.....	13
Figura 2.6 Scala di tono edonico a 9 livelli (Livosac et al., 2003) .....	15
Figura 2.7 Ruota di descrizione degli odori (McGinley et al., 2002).....	16
Figura 2.8 Esempio di grafico di descrizione della qualità di un odore..	17
Figura 2.9 Procedura per le ispezioni in campo.....	27
Figura 2.10 Criteri di valutazione di accettabilità di esposizione agli odori secondo la linea guida UK-EA.....	29
Figura 2.11 Schema di campionamento con pompa a depressione).....	38
Figura 2.12 Schema di campionamento da biofiltro (Regione Lombardia, 2010).....	41
Figura 2.13 Esempio di wind tunnel per sorgenti areali passive .....	42
Figura 2.14 Olfattometro dinamico .....	46
Figura 2.15 Laboratorio olfattometrico SEED, Università degli Studi di Salerno.....	47
Figura 2.16 Schema essenziale di un gascromatografo.....	52
Figura 2.17 Esempio di cromatogramma.....	52
Figura 2.18 Esempio di cromatogramma di una miscela di due composti avente alta selettività, alta efficienza e buona risoluzione.....	54
Figura 2.19 Componenti essenziali di uno spettrometro di massa. ....	55
Figura 2.20 Esempio di spettro di massa .....	56
Figura 2.21 GC-MS con porta ODP della Gerstel (SRA Instruments)...	57
Figura 2.22 Dati di input ed output per la caratterizzazione dei modelli di dispersione.....	61
Figura 2.23 Predizione dell'odore secondo il modello di dispersione comparato con la realtà (Freeman et al., 2002) .....	65

Figura 2.24 Esempio di valutazione della metodologia di valutazione di impatto da odore per una maglia di indagine .....	66
Figura 3.1 Evoluzione temporale dell'olfatto artificiale.....	69
Figura 3.2 Comparazione array di sensori chimici con i recettori olfattivi umani.....	71
Figura 3.3 Schematizzazione delle principali componenti del naso elettronico.....	72
Figura 3.4 Schematizzazione dello spazio di testa per l'introduzione del flusso gassoso all'interno del naso elettronico .....	74
Figura 3.5 Schema di un sensore.....	75
Figura 3.6 Il funzionamento di un sensore del naso elettronico .....	75
Figura 3.7 Realizzazione di un sensore SnO <sub>2</sub> , con il materiale sensibile sul lato superiore, ed il riscaldatore su quello opposto. ....	79
Figura 3.8 Generico meccanismo di elettropolimerizzazione valido per CP .....	82
Figura 3.9 meccanismo di polimerizzazione chimica del politiofene .....	84
Figura 3.10 Microbilancia al quarzo.....	85
Figura 3.11 Simbolo del sensore al quarzo. ....	85
Figura 3.12 Esempi di quarzi a sezione circolare e rettangolare.....	86
Figura 3.13 Deformazione subita dalla struttura sotto eccitazione.....	86
Figura 3.14 Struttura base di un sensore QCM. ....	86
Figura 3.15 Struttura MOSFET .....	88
Figura 3.16 Curva di risposta tipica per un sensore di gas. ....	92
Figura 3.17 Fasi di processo del naso elettronico.....	94
Figura 3.18 Step della fase di misura del naso elettronico.....	97
Figura 3.19 Relazione lineare tra la risposta del naso elettronico e la concentrazione di odore (TON) su campioni prelevati da un singolo impianto di depurazione.....	116
Figura 4.1 Schema della strumentazione seedOA®.....	120
Figura 4.2 Micropompa a membrana per gas.....	121
Figura 4.3 Camera dei sensori in 3D .....	122
Figura 4.4 Diposizione sensori all'interno della camera di misura.....	123
Figura 4.5 Diffusore in 3D.....	123
Figura 4.6 Differenti diffusori investigati per l'omogeneità del flusso all'interno della camera dei sensori: D1 (alto sx); D2 (alto dx); D3 (basso sx); D4 (basso dx).....	124
Figura 4.7 Dominio computazionale in 3D.....	125
Figura 4.8 Evoluzione del flusso gassoso all'interno della camera di misura.....	127

---

Figura 4.9 Simulazione dei 4 diffusori al fine del calcolo delle zone morte all'interno della camera di misura: D1 (alto sx); D2 (alto dx); D3 (basso sx); D4 (basso dx).....	128
Figura 4.10 Schema del montaggio potenziometrico.....	130
Figura 4.11 Circuito di condizionamento e di alimentazione per il singolo sensore .....	131
Figura 4.12 Blocco di condizionamento per l'array di sensori utilizzati.....	132
Figura 4.13 Visualizzazione in tempo reale dei segnali dei sensori .....	134
Figura 4.14 Fasi della procedura di utilizzo del sistema SEEDOA®.....	135
Figura 5.1 Centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio) .....	143
Figura 5.2 Localizzazione centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio).....	143
Figura 5.3 Zone concentriche (raggio di 2 e 4 km) dal centro trattamento rifiuti di Habay indicano le zone più abitate.....	144
Figura 5.4 Rosa dei venti relativo al sito di Habay-la-Neuve dell'anno 2010 .....	145
Figura 5.5 Fossa accumulo frazione secca del centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio) .....	146
Figura 5.6 Zona trattamento materiale verde per compostaggio del centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio) .....	146
Figura 5.7 Conferimento frazione secca alla fossa di accumulo del centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio).....	147
Figura 5.8 Campionamento presso le sorgenti del centro trattamento rifiuti di Habay .....	148
Figura 5.9 Identificazione delle sorgenti odorigene identificate nell'area investigata .....	150
Figura 5.10 Naso elettronico .....	150
Figura 5.11 Naso elettronico utilizzato in campo.....	152
Figura 5.12 Olfattometro dinamico.....	153
Figura 5.13 Flussimetri per la diluizione dei campioni .....	155
Figura 5.14 Sistema implementato in laboratorio per la determinazione del limite di rilevabilità (LD).....	155
Figura 5.15 Preparazione della miscela standard di etanolo in laboratorio da sottoporre al naso elettronico.....	157
Figura 5.16 Lettura del segnale elettrico dei sensori in termini di resistenza.....	158
Figura 5.17 Lettura del segnale elettrico dei sensori in termini di conduttanza .....	159

Figura 5.18 Score plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA.....	160
Figura 5.19 Loading plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA.....	161
Figura 5.20 Score plot delle 3 componenti principali ottenuto con PCA.....	162
Figura 5.21 Correlazione tra le risposte dei sensori e analisi olfattometriche nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA.....	163
Figura 5.22 Rappresentazione grafica delle misure realizzate col naso elettronico tramite LDA.....	164
Figura 5.23 Comparazione dei valori di concentrazione odorigena ottenuti attraverso applicazione dell'Olfattometria dinamica e i valori predetti dal naso elettronico usando il modello PLS .....	167
Figura 5.24 Correlazione tra la risposta del sensore TGS2620 ( $\mu\text{S}$ ) e la concentrazione ( $\text{OU}/\text{m}^3$ ) per l'odore "compost" .....	169
Figura 5.25 Determinazione del limite di rilevabilità per il sensore TGS2620 in funzione della sorgente emissiva "compost".....	170
Figura 5.26 Correlazione tra la risposta del sensore TGS842 ( $\mu\text{S}$ ) e la concentrazione ( $\text{OU}/\text{m}^3$ ) dell'odore "rifiuti".....	171
Figura 5.27 Determinazione del limite di rilevabilità per il sensore TGS842 in funzione della sorgente emissiva rifiuti.....	172
Figura 5.28 Visualizzazione grafica del limite di rilevabilità tramite PCA.....	174
Figura 5.29 Evoluzione nel tempo dei valori di conduttanza dei sensori del naso elettronico sottoposti alla miscela etanolo .....	175
Figura 5.30 Evoluzione del coefficiente di deriva dei sensori in funzione del tempo.....	177
Figura 5.31 Misura in continuo in ambiente esterno .....	179
Figura 5.32 Svuotamento frazione secca all'interno della fossa di accumulo.....	180
Figura 5.33 Rivoltamento dei cumuli di compost.....	180
Figura 5.34 Score plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA.....	181
Figura 5.35 Dettaglio delle classi odorigene nello score plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA .....	182
Figura 5.36 Loading plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA.....	183

---

Figura 5.37 Rappresentazione grafica del modello di classificazione a 2 gruppi ottenuto col naso elettronico tramite LDA .....	184
Figura 5.38 Rappresentazione grafica del modello di classificazione a 4 gruppi ottenuto col naso elettronico tramite LDA .....	185
Figura 5.39 Risposte dei sensori del naso elettronico n1 utilizzato direttamente in campo nella campagna di misura del 25 Maggio 2011 .	187
Figura 5.40 Risposte dei sensori del naso elettronico n2 utilizzato direttamente in campo nella campagna di misura del 25 Maggio 2011 .	187
Figura 5.41 2 nasi elettronici utilizzati in campo ai fini della comparazione dei dati di misura.....	187
Figura 5.42 Comparazione delle risposte del sensore TGS2610 normalizzato.....	189
Figura 5.43 Comparazione delle risposte del sensore TGS822 normalizzato.....	189
Figura 5.44 Comparazione delle risposte del sensore TGS2620 normalizzato.....	190
Figura 5.45 Comparazione delle risposte del sensore TGS842 normalizzato.....	190
Figura 5.46 Comparazione delle risposte del sensore TGS880 normalizzato.....	190
Figura 5.47 Separazione degli odori con i 2 nasi elettronici, utilizzati direttamente in campo, tramite analisi PCA.....	191
Figura 5.48 Schema di processo dell’impianto di depurazione di Salerno (Regione Campania, Italia). .....	193
Figura 5.49 Campionatore statico (sx); sacchetto Nalophan® (dx).....	194
Figura 5.50 Identificazione sorgenti odorigene all’interno dell’impianto di depurazione di Salerno .....	195
Figura 5.51 Olfattometro TO8 Ecoma.....	196
Figura 5.52 Score plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA relativo alle osservazioni registrate dal sistema seedOA®.....	199
Figura 5.53 Score plot delle 3 componenti principali ottenuto con PCA relativo alle osservazioni registrate dal sistema seedOA® .....	201
Figura 5.54 Rappresentazione grafica delle misure realizzate col seedOA® tramite LDA.....	202
Figura 6.1 TGS822.....	231
Figura 6.2 Dimensioni e struttura del sensore TGS822 .....	231
Figura 6.3 TGS842.....	232
Figura 6.4 Dimensioni e struttura del sensore TGS842 .....	232

Figura 6.5 TGS825.....	233
Figura 6.6 Dimensioni e struttura del sensore TGS825 .....	233
Figura 6.7 TGS826.....	234
Figura 6.8 Dimensioni e struttura del sensore TGS826 .....	234
Figura 6.9 TGS880.....	235
Figura 6.10 Dimensioni e struttura del sensore TGS880 .....	235
Figura 6.11 TGS2611.....	236
Figura 6.12 Dimensioni e struttura del sensore TGS2611 .....	236
Figura 6.13 TGS2602.....	237
Figura 6.14 Dimensioni e struttura del sensore TGS2602 .....	237
Figura 6.15 TGS2620.....	238
Figura 6.16 Dimensioni e struttura del sensore TGS2620 .....	238
Figura 6.17 TGS2180.....	239
Figura 6.18 Dimensioni e struttura del sensore TGS2180 .....	239

---

## INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1 Scale di giudizio per intensità .....	14
Tabella 2.2. I quattro odori di base proposti da Crocker e Henderson...	15
Tabella 2.3. Indice di odore di alcune sostanze odorigene (Lisovac et al., 2003).....	19
Tabella 2.4 Limiti alle immissioni definiti dalla Direttiva tedesca sugli odori .....	24
Tabella 2.5 Norme VDI in materia di odori.....	25
Tabella 2.6 Scala di giudizio per la definizione dell'intensità di odore (Park, 2001) .....	30
Tabella 2.7 Descrizione dei principali gruppi di sostanze odorose e principali composti odorosi (Bertoni et al. 1993, Frascati et al., 2005) ...	32
Tabella 2.8 Composti odorigene negli impianti di ingegneria sanitaria ambientale (Azzeri et al., 2004) .....	33
Tabella 2.9 Valori di OT e TLV per alcuni composti odorigeni. ....	34
Tabella 2.10 Fattori FIDOL .....	59
Tabella 3.1 Informazioni schematiche sui principali sensori attualmente presenti.....	76
Tabella 3.2 Informazioni sui principali vantaggi e svantaggi dei sensori attualmente presenti in commercio.....	89
Tabella 3.3. Rappresentazione di un tipico file di dati del naso elettronico .....	98
Tabella 3.4. Principali modelli di naso elettronico presenti in commercio .....	104
Tabella 3.5. Differenti casi di natura di test sottoposti al naso elettronico .....	106
Tabella 3.6. Parametri e condizioni di test che influenzano l'efficienza del naso elettronico.....	107
Tabella 3.7. Natura di ciò che è misurato in diverse applicazioni del naso elettronico.....	107
Tabella 3.8. Esempi di determinazione di semplici odori tramite naso elettronico.....	108
Tabella 3.9. Esempi di differenti applicazioni del naso elettronico in diversi settori industriali .....	109

Tabella 3.10. Esempi di applicazioni del naso elettronico nel settore alimentare .....	112
Tabella 3.11. Esempi di applicazioni del naso elettronico nel settore delle bevande.....	113
Tabella 4.1. Dati tecnici della strumentazione seedOA®.....	120
Tabella 4.2. Calcolo del tempo necessario al raggiungimento della condizione stazionaria all'interno della camera di misura .....	127
Tabella 4.3. Stima del tempo necessario al raggiungimento della condizione stazionaria all'interno della camera di misura .....	128
Tabella 4.4. Descrizione dei sensori MOS utilizzati al primo livello della camera dei sensori .....	129
Tabella 4.5. Descrizione dei sensori MOS utilizzati al secondo livello della camera dei sensori.....	129
Tabella 5.1 Quantitativi assoluti trattati dall'impianto di Habay .....	148
Tabella 5.2 Descrizione dei sensori MOS utilizzati dal naso elettronico .....	151
Tabella 5.3 Caratteristiche dell'olfattometro dinamico .....	153
Tabella 5.4 Parametri utilizzati per l'implementazione del modello PCA .....	160
Tabella 5.5 Validazione modello implementato con LDA.....	165
Tabella 5.6 Valori di concentrazione di odore (OU/m <sup>3</sup> ) e risposte dei sensori in termini di conduttanza (S) per le sorgenti investigate del centro trattamento rifiuti di Habay .....	165
Tabella 5.7 Deviazione standard della linea di base ( $\sigma$ ) e la risposta più facilmente rilevabile ( $3\sigma$ ) dai sensori investigati.....	168
Tabella 5.8 Limite di rilevabilità dei sensori per l'odore "compost".....	170
Tabella 5.9 Limite di rilevabilità dei sensori per l'odore "rifiuti" .....	172
Tabella 5.10 Comparazione limite di rilevabilità dei sensori per i due odori investigati presso il centro trattamento rifiuti di Habay: classe "rifiuti" e "compost" .....	173
Tabella 5.11 Parametri utilizzati con PCA per la valutazione del limite di rilevabilità.....	173
Tabella 5.12 Risultati del coefficiente di deriva per ciascun sensore del naso elettronico in funzione del tempo .....	177
Tabella 5.13 Parametri utilizzati per l'implementazione del modello PCA .....	183
Tabella 5.14 Validazione modello implementato con LDA.....	185
Tabella 5.15 Dati di progetto e gestionali dell'impianto di depurazione di Salerno.....	193

---

Tabella 5.16 Parametri utilizzati per l'implementazione del modello PCA relativo alle osservazioni registrate dal sistema seedOA® .....	200
Tabella 5.17 Validazione del modello qualitativo implementato con LDA .....	203
Tabella 6.1. Caratteristiche tecniche del sensore TGS822.....	231
Tabella 6.2. Caratteristiche tecniche del sensore TGS842.....	232
Tabella 6.3. Caratteristiche tecniche del sensore TGS825.....	233
Tabella 6.4. Caratteristiche tecniche del sensore TGS826.....	234
Tabella 6.5. Caratteristiche tecniche del sensore TGS880.....	235
Tabella 6.6. Caratteristiche tecniche del sensore TGS2611.....	236
Tabella 6.7. Caratteristiche tecniche del sensore TGS2602.....	237
Tabella 6.8. Caratteristiche tecniche del sensore TGS2620.....	238
Tabella 6.9. Caratteristiche tecniche del sensore TGS2180.....	239



---

## SOMMARIO

L'odore indotto dall'esercizio degli impianti di ingegneria sanitaria ambientale è ritenuto la causa principale di disturbo che la popolazione residente nelle vicinanze avverte. Sebbene alle emissioni odorigene sia solo raramente associato un reale rischio tossicologico-sanitario, sia per la natura raramente pericolosa degli odoranti che per le concentrazioni generalmente molto basse, nell'immaginario collettivo, ai cattivi odori si associano spesso condizioni di "non salubrit " dell'aria; anzi, molte volte ad essi si attribuisce una valenza superiore rispetto a quella di inquinanti pi  pericolosi, ma non direttamente percepiti dai nostri sensi.

E' stata, quindi, da tempo avvertita la necessit  di monitorare la qualit  dell'aria in relazione ai livelli ambientali di odore. Tuttavia, la particolare e complessa natura delle sostanze responsabili dell'impatto odoroso, la loro variabilit , nel tempo ed in riferimento alle condizioni meteorologiche, e la soggettivit  della percezione olfattiva, sono fattori che ne ritardano la regolamentazione.

La misura degli odori costituisce un problema di difficile soluzione, in quanto, non   facile ricavare una misura oggettiva della quantit  di odore che definisca limiti tali da contenere le molestie di natura olfattiva.

Ne consegue, pertanto, la necessit  di approfondite attivit  sperimentali, da parte del mondo tecnico scientifico, per la quantificazione oggettiva delle emissioni odorigene prodotte dalle diverse tipologie di sorgenti ed, in particolare, dagli impianti di ingegneria sanitaria ambientale, vista la loro crescente diffusione in questi ultimi anni, associata ad un contemporaneo aumento delle attivit  di protesta da parte dei residenti circostanti.

I metodi presenti attualmente allo stato dell'arte nella letteratura scientifica per la misura degli odori si raggruppano in 3 classi: metodi sensoriali (olfattometria dinamica, questionari sociologici ed investigazioni di campo); metodi analitici (gascromatografia/spettrometria di massa, fiale colorimetriche e rilevatori multigas); senso – strumentali (GC/MS con porta ODP, naso elettronico).

I metodi sensoriali considerano la miscela nel suo insieme, indipendentemente dai singoli componenti al contrario delle tecniche analitiche.

I sistemi misti, invece, sono di recente sperimentazione ed applicazione nell'ambito dell'ingegneria sanitaria ambientale. Tra questi ultimi, notevole importanza sta assumendo l'utilizzo del naso elettronico, uno strumento in grado di caratterizzare e memorizzare l'impronta olfattiva di una miscela odorosa ed offrire il vantaggio sostanziale di poter effettuare misure in continuo rispetto agli altri metodi.

Pur evidenti, le enormi potenzialità nella misura e monitoraggio degli odori tramite naso elettronico, fino ad oggi risultano poche le applicazioni reali e gli utilizzi in campo ambientale.

L'attenzione del mondo scientifico è, pertanto, volta conseguentemente all'implementazione di nuovi sistemi che permettano il monitoraggio in continuo degli odori.

In questo senso si è innestata l'attività di ricerca svolta, che dà allo stato dell'arte dei sistemi di misura in continuo degli odori un sostanziale contributo, attraverso la progettazione e realizzazione di una strumentazione multisensore innovativa.

In particolare, il lavoro è stato affrontato chiarendo anzitutto i problemi connessi alla determinazione degli odori ed ai fattori che ne determinano la soggettività. Quindi, sono state passate in rassegna tutte le tecniche di campionamento e quantificazione degli odori ad oggi conosciute.

Le attività sperimentali, invece, svolte applicando in campo direttamente un naso elettronico hanno evidenziato le problematiche presenti, legate principalmente alle interferenze delle condizioni atmosferiche (temperatura, umidità) con i sensori chimici, al fenomeno di "deriva" dei sensori e l'assenza di procedure standardizzate per la fase di addestramento, acquisizione ed elaborazione dei dati.

Il naso elettronico è stato testato, con riferimento all'utilizzo, con prove in laboratorio e direttamente applicato in campo presso il centro di trattamento rifiuti solidi urbani di Habay-la-Neuve (Belgio).

Alla luce dell'attività sperimentale svolte con il naso elettronico è stata progettata e realizzata una strumentazione multisensore selettiva per il monitoraggio in continuo degli odori nel settore ambientale, denominata seedOA® (Sanitary environmental electronic device for odour application).

Gli aspetti di particolare innovatività della strumentazione brevettata riguardano il numero e la tipologia dei sensori utilizzati, specificamente individuati per gli impianti di ingegneria sanitaria ambientale, la progettazione fluidodinamica della camera di misura. Tali innovazioni sono state realizzate curando la nuova strumentazione anche in

---

riferimento ai potenziali aspetti commerciali quali: la robustezza, le ridotte dimensioni, la facile trasportabilità, l'affidabilità e la semplicità di utilizzo che ne fanno prevedere una possibile diffusione.

La strumentazione, in particolare, impiega una matrice di 12 sensori di gas ad ossidi metallici semiconduttori aspecifici e 2 specifici, collocati all'interno della camera di misura. I sensori scelti hanno caratteristiche tali da avere elevata efficienza nel settore ambientale.

La camera di misura è stata progettata ottimizzando il percorso del flusso di gas in entrata ed in uscita, attraverso la realizzazione di un diffusore posto al centro della camera, mediante uno studio fluidodinamico.

L'attività di ricerca si è poi completata con la definizione di una procedura integrata innovativa specificamente rivolta al monitoraggio degli odori prodotti dagli impianti di ingegneria sanitaria ambientale. Le attività svolte hanno consentito la validazione del modello.



---

## ABSTRACT

Offensive odours from WWTP and solid waste treatment facilities are a frequent cause for complaints by the community and may cause environmental nuisance. Odours generate a variety of undesirable reactions in people, from annoyance to documented health effects. In communities exposed to odorous emissions, even though there may be no immediately apparent diseases or infirmities, it is clear that physical, as well as mental, wellness is not promoted.

The particular and complex nature of the substances cause of the smell impact, their variability in time and related to the meteo-climatic conditions, and the subjectivity of the smell perception are the elements that delayed their regulation.

There are few international laws that fix the limits of odour emissions from industrial sources and/or define criteria of quality related to the smell. On the other hand, the definition of normative limits on the smell emissions is a problem hardly to solve because of the difficulties related to the subjectivity of the smell perception and the ways for determination of odours in the environment. Odours are difficult to measure. A person's response to an odour is highly subjective - different people find different odours offensive, and at different concentrations.

Currently, available techniques for odour characterisation and quantification are of three different kinds: analytical, sensorial and sensorial – instrumental that have different advantages and problems.

Analytical measurements (GC-MS, colorimetric methods) concern the physical or chemical properties of the odorous compounds, although the most common measurement made by far is odorant concentration. Analytical measurements allow a preliminary screening of the existing substances, but do not allow to get information about the induced annoyance.

Sensorial techniques, such as dynamic olfactometry, according to EN 13725: 2003, use the human nose as a sensor, and therefore enable to characterize odours by referring directly on their effects on a panel of qualified examiners.

Senso-instrumental techniques primarily use artificial noses, which perform instrumentally the functions of human olfaction. There is a growing interest towards the environmental applications of electronic noses and many studies have been done on how to characterize odours using an array of gas sensors and a pattern recognition algorithm. Electronic nose is the only technique that allows continuous monitoring of odours.

The electronic nose has the best potentialities to answer to the expectations of the various actors of the environmental problems in relation with the odours annoyance. However, several limitations in environmental sector are associated with the properties of chemical sensors, the signal processing performances, and the real operating conditions of the environmental field.

Therefore, the scientific community is devoting its effort to find the way to implement new systems able to continuously monitor odor emissions. This is the one of the main motivations behind the present research activities, which aims to contribute to a substantial innovation into the field of odor monitoring systems through the proposal of a new design and operational procedure for a multisensorial array system.

Going through an in-depth analysis of the present work, a further clarification of several problems affecting the odor determination and the main issues related to its subjectivity has been performed as a first step. Moreover, a thorough examination of all the available sampling and quantifying techniques has been developed. Experimental activities, on the other hand, performed with the use of the e-nose, made clear some critical issues, essentially related to meteorological factors, such as air humidity and temperature; this has been made possible thanks to the introduction of a number of sensors, which were adversely affected by the “drift of the sensors” phenomenon. Another problem that has to be stressed is represented by the lack of standardized procedures for the training, acquisition and elaboration phases of the process.

The e-nose has been tested both in laboratory and on the field, the latter activity being performed at the waste treatment facility located in Habay-la-Neuve (Belgium).

Thanks to the interpretation of the results of the experimental activity, a multisensorial array system has been designed, named seedOA® (Sanitary environmental electronic device for odour application).

The main innovative elements of the patented instrumentation are basically connected with both the number and the features of the

---

introduced sensors, specifically selected in order to deal with sanitary environmental engineering plants. Another worthy innovation is represented by the hydrodynamic study proposed for the design of the sensors chamber. These aspects were proposed bearing in mind other practical elements needed for its future market placement, such as its robustness, the compactness of the instrumentation, its ease of transport and the like.

The e-nose provides a set of 12 metal oxides non-specific gas sensors and 2 specific gas sensors, all of them allocated into the same sensors chamber. Clearly, all the selected sensors were chosen according to their suitability for sanitary environmental engineering applications.

The sensors chamber has been designed in order to optimize both the influent and effluent gas flux patterns, through a dedicated diffuser, located right in the centre of the chamber. The diffuser has been designed using the FLOW3D® software.

The conclusion of the research activity consisted in the implementation of an innovative integrated procedure, exclusively directed to odor monitoring applications in sanitary environmental engineering plants; the study allowed, therefore, the validation of the proposed model.



---

## RINGRAZIAMENTI

A conclusione del corso di dottorato, appare doveroso ringraziare tutti coloro che per tre anni mi hanno affiancato con la loro saggezza ed affetto.

Innanzitutto ringrazio il mio relatore, il *Prof. Vincenzo Belgiorno*, per avermi fatto conoscere ed amare, grazie alla sua preparazione e professionalità, la materia dell'ingegneria sanitaria ambientale.

Vorrei ringraziare il mio correlatore *Tiziano Zarra* per avermi aiutato, con pazienza e disponibilità, nell'attività di dottorato che ha presentato non poche difficoltà, superate grazie ai suoi preziosi consigli.

Non posso fare a meno di ringraziare, di tutto cuore, tutte le persone del gruppo SEED (gruppo unico ed eccezionale) a partire da *Luigi Rizzo*, *Vincenzo Naddeo*, *Paolo Napodano*, *Lara Russo*, *Alessandra Cesaro*, *Davide Scannapieco*, *Roberta Maffettone*, *Milena Landi*, *Mariangela Grassi*, *Giusy Lofrano*, *Dina Attanasio*, *Francesca Adinolfi*.

Desidero, inoltre, ringraziare *Alfredo Paolillo* e *Giacomo Viccione* per il loro prezioso supporto ed aiuto nella realizzazione del sistema multisensore seedOA®.

Un grazie di cuore va a tutti i miei amici, universitari e non, che mi hanno sempre supportato anche nei momenti più duri ed, in particolare, *Daniele Ricco*, amico *fraterno*, con il quale ho iniziato e concluso questa *avventura* ricca di tanti ostacoli e soddisfazioni.

Devo, poi, ringraziare i miei due cugini *Francesco* e *Paolo* che in ogni momento mi sono stati sempre vicino e che mi hanno appoggiato in qualsiasi circostanza.

Infine, a conclusione di questa pagina, non posso omettere di ringraziare la mia *famiglia* che mi ha permesso di raggiungere questo traguardo.



---

## ABOUT THE AUTHOR

**Stefano Giuliani** ha conseguito la laurea in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio nel 2008 discutendo la tesi dal titolo "Rimozione dalle acque di composti farmaceutici mediante fotocatalisi". Nello stesso anno è stato ammesso al Corso di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile per l'Ambiente e il Territorio presso l'Università degli Studi di Salerno. La sua attività di dottorato è stata incentrata sul monitoraggio in continuo degli odori nel settore ambientale tramite l'utilizzo di una strumentazione multisensore selettiva. Ha lavorato, come *Visiting Researcher*, presso l'Université de Liège (Belgio) durante il periodo Febbraio – Luglio 2011 sulle problematiche relative al monitoraggio degli odori emessi da impianti di trattamento rifiuti utilizzando differenti tecniche di analisi: naso elettronico, olfattometria dinamica, GC-MS. Tra gli interessi di ricerca si menzionano: valutazione di impatto ambientale, la caratterizzazione e la modellazione atmosferica, così come il rilevamento, il controllo e la valutazione di impatto da odori. È autore o coautore di diverse pubblicazioni scientifiche, pubblicate su riviste, atti di convegni nazionali ed internazionali. Attualmente collabora attivamente alle iniziative promosse dal SEED (Sanitary Environmental Engineering Division).

**Stefano Giuliani** obtained his Master Degree in Environmental Engineering in 2008, discussing a thesis entitled "Removal of pharmaceuticals from water by photocatalysis". In the same year, he was admitted to the PhD program at the Department of Civil Engineering of the University of Salerno. His doctoral activity has been focused on continuous environmental odour assessment with multisensor array system. He worked as Visiting Researcher at the University of Liège (Belgium) between February and July 2011 on the topic of odor characterization from waste management plants using different analytical tools: e-nose, dynamic olfactometry, GC-MS. His research interests also include the followings: environmental impact assessment, atmospheric characterization and modelling, as well as odour detection and control. He is author or co-author of several papers published on national and

international journals, congress proceedings. Currently, he is involved in several initiatives promoted by SEED (Sanitary Environmental Engineering Division).

# 1 INTRODUZIONE

Il problema degli odori emessi da alcune attività produttive, un tempo considerato un aspetto secondario rispetto ad altri impatti, non viene più sottovalutato in quanto sempre più spesso causa principale di malcontento e di lamentele da parte delle comunità circostanti le sorgenti di emissione (Bertoni et al, 1993; Stuetz et al., 2001; Van Harreveld, 2002; Frechen, 2003).

Nonostante la maggioranza delle sostanze odoranti non abbiano effetti tossici, l'esposizione prolungata agli odori, può comunque comportare una modifica dell'equilibrio psicofisico di una persona e influire negativamente sui suoi comportamenti. In questo senso si possono considerare effetti negativi quali l'insorgere di mal di testa, disturbo del sonno, perdita dell'appetito, ecc. Questo aspetto, legato alle molestie olfattive, genera una serie di impatti negativi, che si manifestano con il deprezzamento dei suoli, la ridotta appetibilità delle abitazioni, l'impoverimento delle attività commerciali e turistiche nei centri limitrofi alla fonte dell'emissione, che possono degenerare nell'abbandono o comunque nella riduzione di qualsiasi tipo di investimento nella zona interessata (Gostelow et al., 2001; Stuetz et al., 2001).

L'opinione pubblica è sempre più portata ad associare a qualunque installazione industriale o di tutela ambientale (impianti di depurazione, di compostaggio, discariche controllate, ecc), emissioni sgradevoli o maleodoranti e a rifiutarle prescindendo dal reale impatto (sindrome NIMBY, Not In My Back Yard; sindrome BANANA, Build Absolutely Nothing Anywhere Near Anything).

Nell'immaginario collettivo, ai cattivi odori si associano spesso condizioni di "non salubrità" dell'aria; anzi, molte volte ad essi si attribuisce una valenza superiore rispetto a quella di inquinanti più pericolosi, ma non direttamente percepiti dai nostri sensi (Gostelow et al., 2001; Stuetz et al., 2001).

In tale contesto di "sfiducia" assume un ruolo di fondamentale importanza il problema del monitoraggio delle emissioni di odore.

La misura degli odori costituisce un problema di difficile soluzione, in quanto non è facile ricavare una misura oggettiva della quantità di odore che definisca limiti tali da contenere le molestie di natura olfattiva.

In ambito internazionale poche leggi fissano limiti di emissioni di odore dalle sorgenti industriali e/o definiscono criteri di qualità attinenti all'odore. In particolare, in Italia, attualmente, non esistono norme nazionali ufficialmente riconosciute ed univocamente condivise che regolamentino le emissioni odorigene e l'impatto indotto.

I metodi presenti allo stato dell'arte nella letteratura scientifica per la misura degli odori si raggruppano in 3 classi: metodi sensoriali (olfattometria dinamica, questionari sociologici ed investigazioni di campo); metodi analitici (gascromatografia/spettrometria di massa, fiale colorimetriche e rilevatori multigas); senso – strumentali (GC/MS con porta ODP, naso elettronico).

I metodi sensoriali considerano la miscela nel suo insieme, indipendentemente dai singoli componenti mentre le tecniche analitiche, invece, permettono uno screening preliminare delle sostanze presenti, ma non consentono di avere informazioni in merito al fastidio indotto.

I sistemi misti sono di recente sperimentazione e applicazione nell'ambito dell'ingegneria sanitaria ambientale. Tra questi ultimi, notevole importanza sta assumendo l'utilizzo del naso elettronico, uno strumento in grado di caratterizzare e memorizzare l'impronta olfattiva di una miscela odorosa ed offrire il vantaggio di poter effettuare misure in continuo rispetto agli altri metodi.

Le caratteristiche fondamentali di un tal sistema di misura rispetto ai sistemi tradizionali (ad es. gascromatografi o olfattometria) sono, inoltre, la semplicità di utilizzo (ad es. per l'assenza di complicati pre-trattamenti del campione), la velocità della valutazione una volta addestrato ed, appunto, la possibilità di effettuare un monitoraggio continuo e, quindi, essere di supporto al monitoraggio in real time degli impianti con criticità odorigena.

Pur evidenti, le enormi potenzialità nella misura e monitoraggio degli odori tramite naso elettronico, attualmente risultano poche le applicazioni e gli utilizzi in campo ambientale. Infatti, a differenza degli utilizzi del naso elettronico nei settori industriali quali il settore alimentare, bevande, nel campo ambientale sono ancora molteplici le problematiche legate al suo utilizzo. Tali problematiche sono connesse principalmente alle interferenze delle condizioni atmosferiche (temperatura, umidità) con i sensori chimici, al fenomeno di "deriva" dei

sensori ed all'assenza di procedure standardizzate per la fase di addestramento, acquisizione ed elaborazione dei dati. D'altra parte la necessità di un sistema di misura in continuo degli odori risulta indispensabile per il supporto al monitoraggio degli impianti di ingegneria sanitaria, nell'ottica di una loro gestione più sostenibile intervenendo prontamente in caso di problemi di tipo odorigeno.

L'attenzione del mondo scientifico è, pertanto, volta conseguentemente all'implementazione di nuovi sistemi che permettano il monitoraggio in continuo degli odori.

## **1.1 OBIETTIVI**

Obiettivo dell'attività di ricerca è stato quello di studiare ed individuare gli aspetti innovativi dell'utilizzo del naso elettronico nel settore ambientale, attraverso un'attenta analisi bibliografica della letteratura scientifica di settore. Le sperimentazioni di campo, invece, sono state effettuate al fine di investigare soluzioni originali per l'effettiva applicabilità di tale strumentazione nel settore ambientale.

Il risultato degli studi e delle attività sperimentali hanno consentito la progettazione e realizzazione di una strumentazione multisensore innovativa, denominata seedOA® (Sanitary environmental electronic device for odour application).

L'attività di ricerca ha avuto come obiettivo, anche, la definizione di una procedura integrata innovativa, specificamente rivolta al monitoraggio degli odori prodotti dagli impianti di ingegneria sanitaria ambientale.

## **1.2 STRUTTURA DELL'ELABORATO DI TESI**

Al fine del raggiungimento degli obiettivi proposti, l'attività di ricerca e, quindi, il presente elaborato di tesi è stato strutturato, dopo un breve capitolo introduttivo di cui è parte integrante il presente, nelle seguenti fasi ed attività:

- Capitolo 2. Analisi delle informazioni riportate in letteratura tecnico scientifica di settore, nazionale ed internazionale, al fine dell'identificazione dello stato dell'arte, dei parametri di caratterizzazione degli odori, delle tecniche di campionamento e

di quantificazione, delle metodologie di valutazione e della principale normativa di settore.

- Capitolo 3. Stato dell'arte dei sistemi misti costituiti dal naso elettronico ed, in particolare, analisi sia della sua componentistica e sia delle possibilità di utilizzo evidenziando le numerose problematiche che ancora sono presenti nelle applicazioni reali.
- Capitolo 4. Progettazione e realizzazione della strumentazione multisensore innovativa per il monitoraggio in continuo degli odori nel campo dell'ingegneria sanitaria ambientale (seedOA®), oltre alla definizione della procedura integrata per l'utilizzo del sistema seedOA®.
- Capitolo 5. Attività sperimentale svolta con l'utilizzo del naso elettronico e con il sistema multisensore seedOA® in applicazioni del settore ambientale. Le sperimentazioni sono state condotte sia in ambito di laboratorio e sia direttamente in campo nell'investigazione delle molestie olfattive emesse da impianti a scala reale di ingegneria sanitaria ambientale (impianti di compostaggio, discarica, impianti di trattamento acque reflue). L'attività sperimentale di ricerca è stata svolta presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED) dell'Università degli Studi di Salerno e presso il Dipartimento di "Scienze Ambientali" dell'Università di Liège, Campus d'Arlon (Belgio).
- Capitolo 6. Conclusioni dell'attività di ricerca con illustrazione dei notevoli risultati raggiunti ed ipotesi di sviluppo ulteriore del lavoro svolto.

## 2 CARATTERIZZAZIONE DEGLI ODORI

### 2.1 INTRODUZIONE

L'esperienza sensoriale mediante la quale uno o più composti vengono a contatto con i ricettori olfattivi per poi stimolarne il nervo preposto, determina la percezione dell'odore.

La percezione dell'odore è basata su un processo a due step (Frechen et al., 1998):

Ricezione Odore (fisiologica) → Sensazione odorosa (psicologica)

L'interpretazione psicologica è un processo individuale che non può essere descritto mediante relazioni o equazioni universalmente valide (Frechen et al., 1998).

Le sostanze odorogene emesse da attività antropiche, pertanto, possono limitare fortemente la qualità del territorio.

Il problema delle emissioni odorogene emesse ha richiamato, negli ultimi anni, sempre maggior attenzione da parte della popolazione. Per di più, molte attività industriali, collocate in zone prossime alle grandi aree urbane, risultando, quindi, responsabili dei disturbi causati dai cattivi odori e trovando una sempre maggior resistenza da parte della popolazione residente sia nel caso di nuovo insediamento sia nell'esercizio dell'esistente.

Una serie di difficoltà oggettive complicano l'approccio alla problematica olfattiva e ne hanno, pertanto, ritardato la regolamentazione rispetto ad altri settori della qualità dell'aria. Attualmente, infatti, non esistono normative specifiche in materia, né limiti di emissione o standard di qualità dell'aria come per i comuni contaminanti atmosferici univocamente definiti ed internazionalmente riconosciuti. Tali lacune sono dovute principalmente a:

- *complessità degli odoranti*: la maggior parte delle emissioni maleodoranti hanno composizione chimica complessa, essendo costituite da molti composti diversi a concentrazioni dell'ordine del  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  o inferiori, dalla cui combinazione ed interazione nasce la sensazione complessiva di odore ("odorante" = sostanza o miscela di sostanze, "odore" = sensazione che la sostanza

genera quando viene rilevata ed interpretata dal sistema olfattivo);

- *variabilità e soggettività* della percezione olfattiva e degli effetti che gli odori hanno su chi li percepisce.

## 2.2 DEFINIZIONE DI ODORE

L'odore è la proprietà di una sostanza, o meglio, di una miscela di sostanze, dipendente dalla loro concentrazione, capace di attivare il senso dell'olfatto e tale da innescare la sensazione di odore (Brennan, 1993; Bertoni et al., 1993).

L'odore è un parametro che non può essere misurato fisicamente, come la lunghezza d'onda per la vista o la frequenza dell'oscillazione di pressione per l'udito, né tanto meno chimicamente in quanto non è una caratteristica intrinseca della molecola. Esso riflette solamente la proprietà di una certa sostanza, o meglio, rappresenta la sensazione che la sostanza provoca dopo che è stata interpretata dal sistema olfattivo.

La percezione degli odori, come la percezione dei sapori, passa attraverso un effetto reciproco diretto tra composti chimici e sistema recettoriale periferico corrispondente. Paragonato al senso del gusto, limitato alle quattro percezioni sensoriali dolce, aspro, salato e amaro che possono essere percepiti a diverse concentrazioni, l'olfatto può percepire un numero relativamente illimitato di composti chimici anche a basse concentrazioni.

La potenzialità odorifera di un composto dipende da diversi fattori propri della sostanza che lo costituiscono, quali:

- volatilità: le molecole di sostanze odorose devono essere contenute nell'aria che respiriamo;
- idrosolubilità: caratteristica necessaria per permeare la superficie di muco che ricoprono le cellule olfattive;
- lipofilità: per consentire all'odorante di penetrare le membrane cellulari che contengono lipidi;
- polarità: il superamento del potenziale critico di membrana è condizione necessaria per il verificarsi di una sensazione di odorosa.

Altra caratteristica fondamentale rappresenta la natura fortemente soggettiva della percezione olfattiva, che può variare da persona a persona in dipendenza di molteplici fattori:

- alterazioni patologiche della funzione olfattiva: iposmia e anosmia (riduzione e perdita completa, sia transitoria che permanente, della capacità di percepire uno o più odori), porosmia (percezione sbagliata di un odore), iperosmia (esaltazione della sensibilità olfattiva);
- alterazioni dovute a malattia: perché gli odoranti possano raggiungere le cellule olfattive il passaggio dell'aria attraverso il naso non deve essere impedito, per cui raffreddori, sinusiti o allergie possono provocare problemi di trasmissione;
- età: l'inizio della percezione di un odore diminuisce al crescere dell'età;
- sesso: la gravidanza è, per esempio, un fattore che modifica la sensibilità olfattiva;
- relazione dose-risposta: la sensazione provocata da un odore varia in funzione della quantità di sostanza odorosa inalata.

Ma la soggettività, nella percezione degli odori, non dipende esclusivamente da questi fattori; una sensazione di odore percepita non può essere riconosciuta prima che lo stimolo dell'odore sia interpretato psicologicamente. Ogni individuo percepisce gli odori in base alla sua "storia individuale" e alle sue esperienze passate, e questo si traduce in enormi differenze nelle sensazioni che uno stesso stimolo può provocare in soggetti diversi o anche nello stesso soggetto in diverse situazioni (Bertoni et al., 1993)

Fra i fattori che influenzano la sensibilità olfattiva, ma anche il grado di volatilizzazione degli odori, vi sono alcuni fattori ambientali come l'umidità relativa dell'aria. Più precisamente, un elevato valore di umidità relativa riduce la sensibilità olfattiva e, nel contempo, accelera la volatilizzazione degli odori di parecchie sostanze (Fanizzi et al., 2001).

Si producono, dunque, due effetti antagonisti ma che intervengono con peso differente. In pratica, è riconosciuto che una riduzione dell'umidità relativa ha effetti positivi in quanto la diminuzione conseguita nella produzione degli odori è più spiccata dell'aumento di sensibilità olfattiva che ne consegue. Per quanto riguarda le sostanze la cui produzione di odore è indipendente dall'umidità relativa (acido isovalerianico, piridina, ecc.), un aumento di umidità relativa diminuisce la sensibilità olfattoria e può quindi risultare benefico (Fanizzi et al., 2001).

Diversi studi, infine, sembrano indicare che gli effetti combinati di campi elettrici ad alta tensione e alta frequenza, sulle molecole d'aria (elettrosmog), riducono la sensibilità olfattoria (Fanizzi et al., 2001).

Riassumendo, l'impossibilità di misurare fisicamente e chimicamente l'odore, la complessità degli odoranti, la vasta gamma di sostanze potenzialmente odorifere, la soggettività fisica e psichica della percezione di un odore, i fattori ambientali, uniti alla complessità del sistema olfattivo, rappresentano una serie di ostacoli che rendono la caratterizzazione degli odori e il controllo dell'inquinamento olfattivo particolarmente complessi.

### 2.3 IL SISTEMA OLFATTIVO UMANO

L'apparato olfattivo umano è localizzato nella volta delle cavità nasali ed è, dal punto di vista anatomico, diviso in tre componenti principali (Figura 2.1):

- epitelio olfattivo;
- bulbo olfattivo;
- corteccia olfattiva.

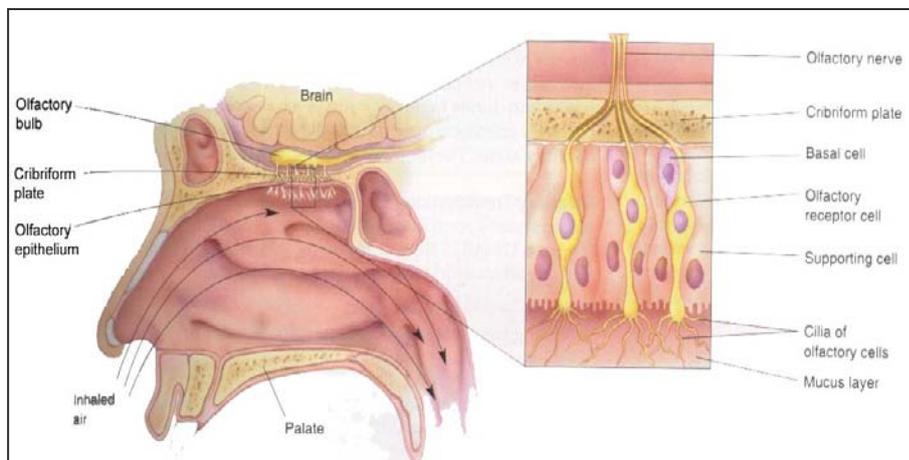


Figura 2.1 Localizzazione degli organi componenti il sistema olfattivo e architettura dell'epitelio olfattivo.

L'epitelio olfattivo (mucosa olfattoria e peluzzi olfattivi) ricopre, su entrambi i lati della cavità nasale, una superficie di circa 2,5 cm<sup>2</sup> e qui avviene il fenomeno che dà origine al meccanismo di percezione, ovvero

la generazione di un impulso elettrico. Nella mucosa olfattiva si riconoscono cellule olfattive, cellule di sostegno e cellule basali.

Le cellule olfattive sono cellule nervose capaci di recepire gli stimoli odorosi, il cui corpo allungato è situato in profondità nell'epitelio olfattivo; dal corpo si dipartono due prolungamenti, uno centrico rivolto verso la cavità nasale, dove termina con 10-20 peluzzi olfattivi immersi in uno strato di muco, ed uno assonico, che attraversa la lamina propria ed entra nella compagine dei filuzzi del bulbo olfattivo. L'impulso elettrico, che rappresenta il segnale di partenza della sensazione di odore, si genera a partire dalle cellule olfattive; infatti, la base fisiologica della sensazione olfattiva è una depolarizzazione della membrana delle cellule olfattive.

La mucosa è una secrezione ricca di lipidi prodotta dalle ghiandole olfattive di Bowman e dalle cellule di sostegno, che ha la funzione di detergere la superficie epiteliale e di veicolare le molecole delle sostanze odorose.

Le cellule di sostegno sono elementi epiteliali strettamente appoggiati alle cellule sensoriali che circondano. Il loro apicale è ricco di microvilli lunghi e irregolari, anch'essi immersi, come i peli olfattivi, nello strato di muco. Le cellule basali hanno la funzione di provvedere al ricambio degli altri elementi della mucosa.

I bubi olfattivi sono due formazioni a forma di oliva, poste al di sopra dell'epitelio olfattivo, in cui sono presenti zone di giunzione neuronale (sinapsi) dove avviene il passaggio dell'impulso elettrico nato nelle cellule olfattive e diretto al cervello. In altri termini, il bulbo olfattivo collega l'epitelio con la corteccia olfattiva, che rappresenta l'area del cervello dove arrivano gli impulsi che si trasformano poi nella sensazione di odore. In questa organizzazione esiste una logica intricata che il cervello utilizza per identificare l'odore percepito, distinguendolo da altri e producendo una risposta emotiva e comportamentale (Castano et al., 1992).

## 2.4 DESCRITTORI DEGLI ODORI

Le componenti che possono essere valutate per identificare una molestia di tipo olfattiva sono:

- concentrazione,
- percettibilità o soglia,

- intensità,
- diffusibilità o volatilità,
- qualità,
- tono edonico.

### 2.4.1 Concentrazione

La concentrazione di un odore, generalmente, è riferita alle modalità di quantificazione dello stesso. Con tecnica analitica è espressa in massa/volume ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) o moli/volume o ppm e, non potendo essere determinata con riferimento all'intero composto, è relativa alla quantificazione numerica delle singole sostanze. Con tecnica sensoriale dell'olfattometria dinamica, invece, è esplicitata in OU/  $\text{m}^3$  (Belgiorno et al., 2009). In particolare, secondo la norma europea EN 13725, si definisce Unità di Odore (1 OU) la quantità di odorante che, fatta evaporare in 1  $\text{m}^3$  di aria neutra, in condizioni standard, ed analizzata mediante metodo olfattometrico, produce nel panel una risposta fisiologica (soglia di percezione) equivalente a quella generata da una quantità del gas di riferimento n-butanolo pari a 123  $\mu\text{g}$ , fatta evaporare in 1  $\text{m}^3$  di aria neutra in condizioni standard (che produce una concentrazione pari a 40 ppb). Questo implica che qualsiasi odorante, in corrispondenza della soglia di percezione, ha una concentrazione uguale a 1 OU/ $\text{m}^3$ , come n-butanolo. La concentrazione di odore viene espressa come multiplo di questa quantità.

### 2.4.2 Intensità

L'intensità rappresenta la proprietà che esprime la forza della sensazione olfattiva, è una misura della grandezza della sensazione che lo stimolo genera ed è chiaramente dipendente dall'odorante e dall'individuo che lo avverte (McGinley et al., 2002).

L'intensità porta un'informazione complementare rispetto alla concentrazione, e sebbene spesso i due parametri siano considerati sinonimi, tra di essi esiste una sostanziale differenza: la concentrazione è una misura della quantità di odore presente nel mezzo gassoso, cioè della grandezza effettiva dello stimolo, qualunque sia la sua natura, mentre l'intensità è una misura della grandezza della sensazione che lo stimolo genera, venendo rilevato e interpretato dal sistema olfattivo, ed è

chiaramente dipendente dall'odorante e dall'individuo che lo avverte (Brattoli et al., 2008). Nella percezione olfattiva il numero di molecole stimolanti è correlata alla loro concentrazione nell'aria respirata. Solitamente, tanto più elevata è la concentrazione dell'odorante, tanto più intensa è la sensazione che genera. Sintetizzando si può, quindi, dire che la concentrazione d'odorante "C" è la grandezza che controlla la forza dello stimolo olfattivo e che la forza della sensazione olfattiva "I" dipende dalla forza dello stimolo. Infatti, sebbene concettualmente diverse, concentrazione ed intensità di odore sono grandezze correlate e tale dipendenza può essere descritta utilizzando funzioni matematiche (Castano et al., 1992): in particolare, secondo la legge di Stevens (Figura 2.2), come funzione esponenziale (Centola et al., 2004; Piccinini, 2002; Stuetz e Frechen, 2001):

$$I = K_s * (C - C_0)^n \quad \text{con } C > C_0$$

dove I è l'intensità della sensazione odorosa, adimensionale; C è la concentrazione dell'odorante;  $C_0$  è la concentrazione di soglia olfattiva;  $K_s$  è la costante di Stevens, dipendente dalla sostanza considerata; n è un coefficiente che generalmente varia da 0,2 a 0,8 in funzione della sostanza considerata e che fornisce un'importante indicazione riguardo l'effetto di un'eventuale diluizione nella riduzione dell'odore, che, ovviamente, risulta crescente all'aumentare di n (Belgiorno et al., 2009).

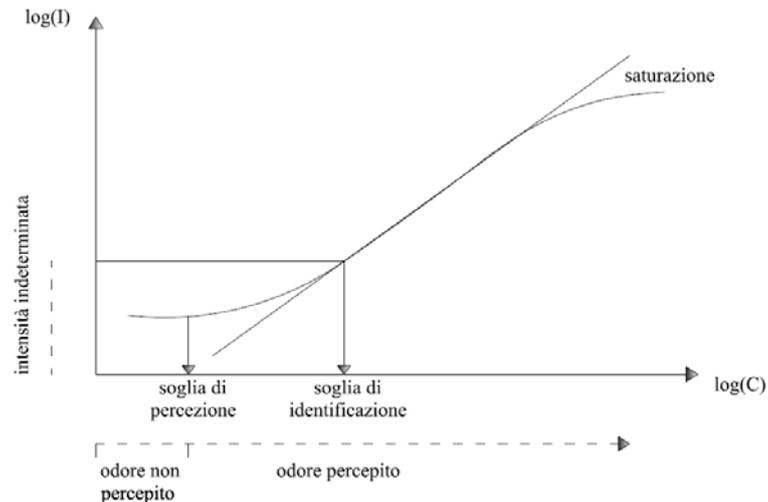


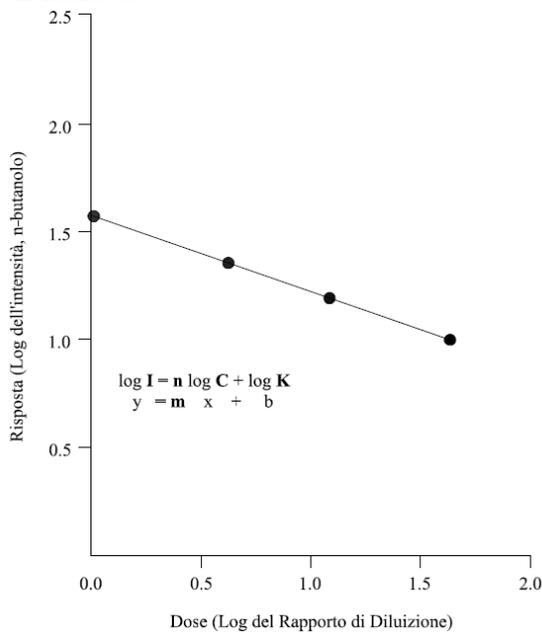
Figura 2.2 Correlazione tra intensità di odore e concentrazione di odore secondo Stevens

Esprimendo, poi la legge di Stevens in forma logaritmica si ottiene la seguente funzione lineare:

$$\log I = n \log(C-C_0) + K_s$$

Volendo, poi, relazionare il logaritmo dell'intensità in funzione del grado di diluizione, si ricava una funzione decrescente, la cui pendenza è chiamata persistenza che rappresenta efficacemente la funzione dose-risposta (McGinley et al., 2002) (Figura 2.3).

Da quest'ultima rappresentazione risultano facilmente rilevabili quante diluizioni servono per ottenere il valore cercato dell'intensità dell'odore considerato.



**Figura 2.3 - Persistenza dell'odore per l'n-butanolo**

Secondo la legge di Weber – Fechner, come funzione logaritmica:

$$I = K_w * \log(C/C_0) \quad \text{con } C > C_0$$

dove I è l'intensità della sensazione odorosa, adimensionale; C è la concentrazione dell'odorante; C<sub>0</sub> è la concentrazione di soglia olfattiva;

$K_w$  è la costante di Weber – Fechner, dipendente dalla sostanza considerata (Figura 2.4).

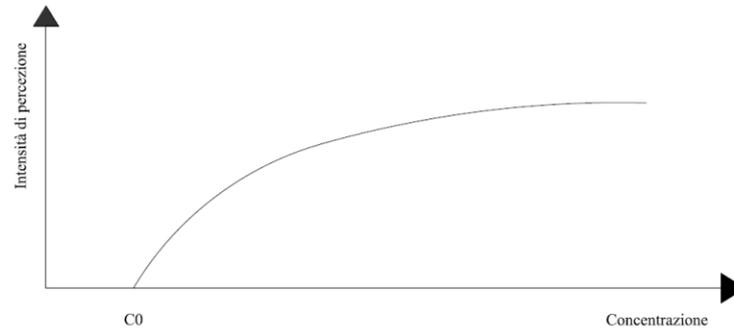


Figura 2.4 - Correlazione tra intensità di odore e concentrazione di odore secondo la modellazione di Weber - Fechner.

Riportando in un grafico i valori d'intensità di odore, valutati tramite test olfattometrici, verso le concentrazioni dell'odorante (concentrazioni rilevabili dal 50 % dei membri della giuria del test), in scala logaritmica, si ottiene una retta, tramite la quale si può valutare l'intensità dell'odore misurando la concentrazione sul posto (Figura 2.5). La pendenza di tale retta  $K_w$ , rappresenta il rapporto fra le concentrazioni dell'odore a due successivi gradi d'intensità odorosa.

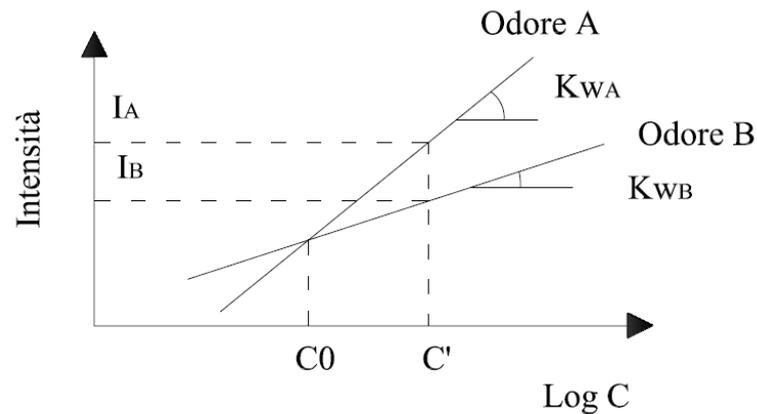


Figura 2.5 Andamento dell'intensità in funzione del logaritmo della concentrazione.

Da questa rappresentazione è possibile dedurre come due sostanze diverse aventi la medesima soglia olfattiva e presenti nell'aria a uguale

concentrazione, possono provocare una sensazione odorosa molto differente. L'intensità dello stimolo, dunque, a pari concentrazione, aumenta al crescere del coefficiente di Weber – Fechner.

Per la quantificazione dell'intensità si utilizzano generalmente scale di giudizio che fanno riferimento ad un'equivalente sensazione odorosa di n-butanolo a concentrazione nota, attribuendo così all'intensità un valore a cui corrisponde la sensazione avvertita da un soggetto esposto (Piccinini, 2002). Una scala esemplificativa è riportata in Tabella 2.1.

**Tabella 2.1 Scale di giudizio per intensità**

Scala - Punteggio	Descrizione
0	Nessun odore
1	Odore appena percettibile (OT)
2	Odore debole che può essere riconosciuto
3	Odore facilmente rilevabile
4	Odore forte
5	Odore molto forte

### 2.4.3 Tono edonico

Il tono edonico è il parametro che definisce il grado di accettabilità dell'odore (Stuetz et al., 2001). Le nostre reazioni agli odori sono involontarie e spontanee; ogni percettore avverte accanto all'intensità dell'odore il cosiddetto "tono edonico": lo considera più o meno gradevole, sgradevole o indifferente. La fondamentale differenza tra l'intensità di odore e il tono edonico, entrambe grandezze che si riferiscono all'effetto provocato dallo stimolo odorigeno, consiste nel carattere maggiormente soggettivo dell'informazione contenuta nel tono edonistico, che si riferisce esplicitamente al giudizio positivo o negativo sulla sensazione ricevuta. È, quindi, il parametro direttamente responsabile del disturbo e della molestia olfattiva. Gli odori, però, non devono essere necessariamente spiacevoli per causare lamentele da parte di individui costantemente esposti. (Centola et al., 2004).

Anche per la quantificazione del tono edonico si utilizzano delle scale di giudizio. Una scala esemplificativa è riportata in Figura 2.6.

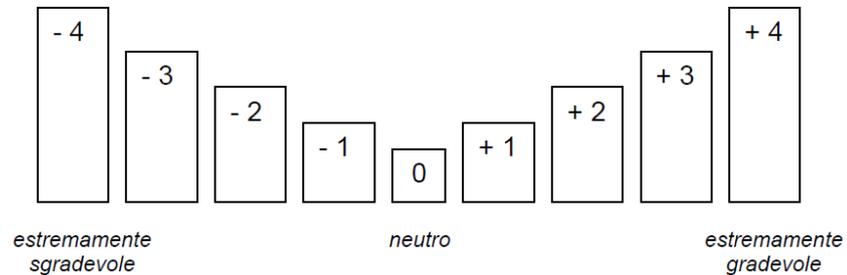


Figura 2.6 Scala di tono edonico a 9 livelli (Livisac et al., 2003)

#### 2.4.4 Qualità

Tale parametro definisce il carattere specifico proprio dell'odore. Si tratta di un aspetto importante perché permette di identificare il "tipo" di odore ed offre, quindi, una possibilità di "catalogazione" (Centola et al., 2004). Essa è, però, resa difficile dalla soggettività intrinseca della sensazione olfattiva. I risultati maggiormente riproducibili si ottengono con le tecniche di valutazione di somiglianza, offrendo al soggetto un termine di confronto cui paragonare l'odore da definire. Ad esempio, secondo la teoria di Crocker e Henderson l'odore è valutato confrontandolo con quattro odori fondamentali (Tabella 2.2).

Tabella 2.2. I quattro odori di base proposti da Crocker e Henderson.

Classe	Descrizione
1	Fragrante
2	Acido
3	Bruciato
4	Caprilico

Un altro esempio di valutazione della qualità di un odore ci è offerto dalla cosiddetta "ruota degli odori" rappresentata nella Figura 2.7, in cui l'odore è distinto in otto categorie: floreale, fruttato, vegetale, terroso, sgradevole, pesce, chimico e medicinale (McGinley et al., 2002).

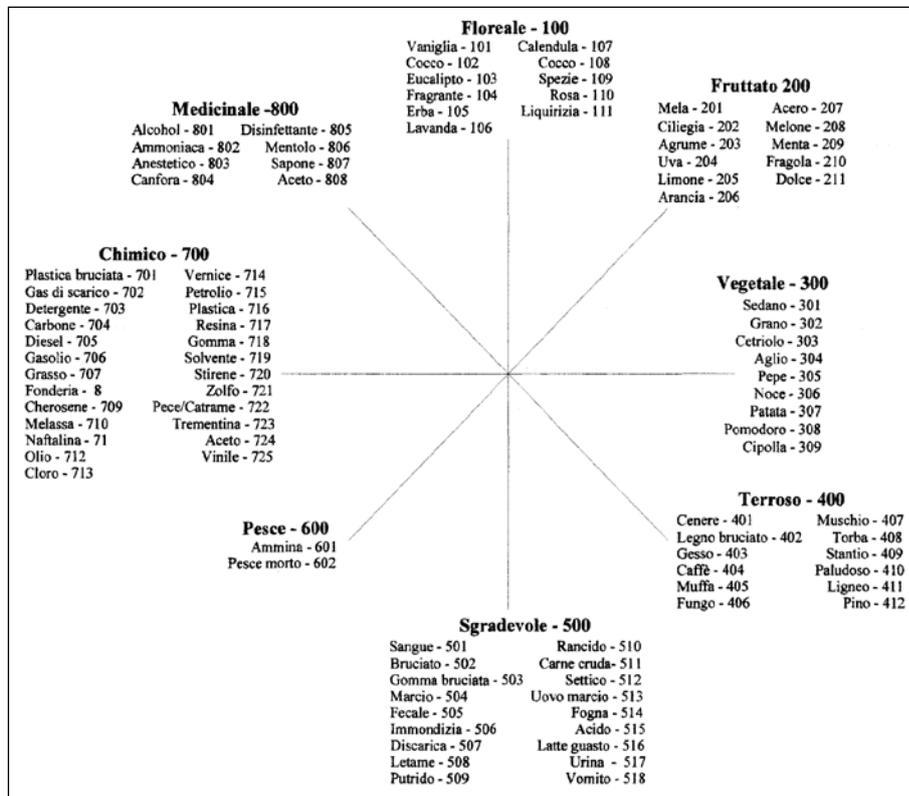


Figura 2.7 Ruota di descrizione degli odori (McGinley et al., 2002)

Con la ruota degli odori è possibile ottenere un grafico a forma di ragnatela che definisce la qualità dell'odore applicando, in relazione all'intensità, un valore da 0 a 5 ad ogni descrittore (Figura 2.8) (McGinley et al., 2002).

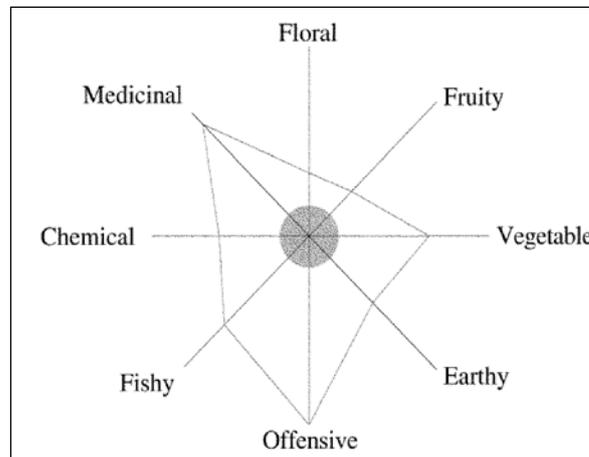


Figura 2.8 Esempio di grafico di descrizione della qualità di un odore

#### 2.4.5 Percettibilità o soglia olfattiva

La percettibilità o soglia olfattiva, rappresenta quella concentrazione minima raggiunta in atmosfera da una sostanza odorigena che le consente di provocare uno stimolo nel sistema ricettivo di un essere umano.

Possiamo distinguerne tre tipologie:

- *Soglia di percettibilità (odour threshold - OT)*: rappresenta la concentrazione minima (Absolute Threshold Concentration, ATC), percepibile dal 50% della popolazione esposta, alla quale l'odore viene rilevato con certezza.
- *Soglia di riconoscimento*: rappresenta la concentrazione alla quale si riesce non solo a rilevare la presenza di un odore, ma anche a distinguerlo qualitativamente.
- *Soglia di contestazione*: rappresenta la concentrazione alla quale un odore inizia a provocare una sensazione di fastidio (Brattoli et al., 2008).

In letteratura sono state determinate sperimentalmente le concentrazioni corrispondenti alle soglie olfattive di molti composti. Questi valori sono utilizzabili solo quando si riferiscono a sostanze pure.

In presenza di miscele si possono, invece, verificare, nella sovrapposizione di diverse sostanze, effetti di indipendenza, additività, sinergia e antagonismo (Centola et al., 2004):

$$\textit{indipendenza: } R_{AB} \leq R_A \circ R_B$$

$$\textit{additività: } R_{AB} = R_A + R_B$$

$$\textit{sinergia: } R_{AB} > R_A + R_B$$

$$\textit{antagonismo: } R_{AB} < R_A + R_B$$

dove  $R_A$  e  $R_B$  rappresentano la soglia di percettibilità di due sostanze pure, mentre  $R_{AB}$  la soglia di percezione della miscela ottenuta combinando le due sostanze pure (Belgiorno et al., 2009).

#### 2.4.6 Diffusività o volatilità

La diffusività o volatilità dei composti, quantificabile in termini di tensione di vapore, è un parametro fondamentale nella stima della capacità di una sostanza di causare un odore.

La diffusività dell'odore di una singola sostanza può essere valutata introducendo un parametro detto *indice di odore* (Odour Index, O.I.) (Centola et al., 2004):

$$O.I. = \frac{P_{vap}}{OT100\%}$$

dove  $P_{vap}$  è la tensione di vapore della sostanza espressa in ppm (assumendo che 1 atmosfera corrisponda a  $10^6$  ppm) e  $OT100\%$  è la soglia di percettibilità al 100% sempre in ppm. L'O.I. permette di superare l'apparente eccezione di quelle sostanze che, pur presentando una bassissima tensione di vapore, sono fortemente odorose, e viceversa di quelle sostanze dotate di tensione di vapore sufficientemente elevata ma che non danno forti sensazioni di odore. Si ritengono poco odorosi i composti il cui O.I. è inferiore a  $10^5$ , come alcani e alcoli a basso peso molecolare, mentre i composti con O.I. più elevato sono i mercaptani, con valori che possono raggiungere  $10^9$ .

In Tabella 2.3 vengono riportati i valori dell'indice di odore per alcune sostanze odorigene.

**Tabella 2.3. Indice di odore di alcune sostanze odorigene (Lisovac et al., 2003).**

Composto	P <sub>vap.</sub> (KPa, 25°C)	OT <sub>100%</sub> (ppm)	O.I. (25°C)
<i>Etanolo</i>	7,872	6000	13
<i>Toluene</i>	3,79	40	947
<i>Acetone</i>	30,8	300	1030
<i>2-butanone</i>	12,6	30	4200
<i>Disolfuro di carbonio</i>	48,2	0,21	2295000
<i>Dimetildisolfuro</i>	3,82	0,0014	27280000
<i>Dimetilsolfuro</i>	64,4	0,0014	460000000
<i>Idrogeno solforato</i>	2020	0,0047	4297870000

## 2.5 INDIRIZZI E NORMATIVA DI SETTORE

La definizione di limiti normativi di livelli di accettabilità alle emissioni ed immissioni di sostanze odorigene costituisce un problema di non facile risoluzione in quanto sono note le difficoltà connesse alla soggettività della percezione olfattiva e alla non semplice determinazione degli odori in aria ambiente. Mentre per la tutela dell'inquinamento idrico, atmosferico, acustico, elettromagnetico sono state emanate numerose Direttive europee, Leggi nazionali, Linee guida regionali e Regolamenti comunali, per il problema delle molestie olfattive non esistono ad oggi normative univoche specifiche capaci di stabilire con certezza i valori cui attenersi nell'emissioni di sostanze maleodoranti e da non superare per le immissioni. Nonostante ciò, la regolamentazione delle emissioni odorigene è un'esigenza avvertita in tutti i Paesi industrializzati ed ha portato all'adozione di norme classificabili in cinque differenti livelli, a seconda della specificità delle misure adottate (Frechen, 2001; Centola et al., 2004).

### 2.5.1 I diversi approcci della regolamentazione esistente

*Direttive volte genericamente alla tutela della salubrità dell'aria.*

Sono le prime leggi in cui troviamo direttive che impongono qualitativamente il contenuto delle emissioni odorigene, ma sono anche le norme meno efficaci a causa della loro vaghezza, in quanto non vi troviamo alcun criterio che fissi un limite oltre il quale la molestia olfattiva è ritenuta inaccettabile (Centola et al., 2004)

*Criteri di minima distanza (mSD).*

Norme che definiscono la distanza minima dal più vicino centro abitato alla quale devono essere installati gli stabilimenti industriali o agricoli possibili fonti di odori. Tali distanze vengono fissate in funzione dell'attività produttiva e della sua dimensione.

Questo criterio è impiegato soltanto in fase di localizzazione di un impianto. Imporre una minima distanza tra il centro abitato e le possibili fonti di emanazione di sostanze maleodoranti rappresenta la soluzione più immediata ma non è sicuramente sufficiente ad impedire impatti odorigeni, considerate le notevoli distanze alle quali possono creare fastidi le sostanze odorose per effetto dei fenomeni di dispersione in atmosfera.

*Criteri di massima emissione (MES).*

Norme che prescrivono i valori limiti di emissione per le sorgenti di odore, espressi come concentrazione di odore, come portata di odore o come combinazione di entrambe. Tali criteri rappresentano una svolta importante nel campo della normativa riguardante gli odori, in quanto l'emissione di sostanze nell'atmosfera è regolamentata anche in funzione del loro potere odorigeno. L'applicazione dei MES è però condizionata all'esistenza di standard riconosciuti su metodi di prelievo e analisi delle emissioni che garantiscono la massima oggettività delle misure. In questo senso un grande impulso è venuto dalla pubblicazione degli standard statunitense (ASTM E679-91) ed europeo (EN 13725).

*Criterio di massimo impatto (MIS).*

Disposizioni volte alla tutela della popolazione attraverso le definizioni di limiti di impatto degli odori presso i recettori sensibili; limiti che variano in funzione del tipo di insediamento sul quale si presume ricade l'impatto (ad esempio, si avranno limiti più restrittivi nei centri urbani molto popolati o presso centri turistici).

L'applicabilità dei MIS è vincolata non solo alla presenza di standard olfattometrici, ma anche alla convenuta affidabilità dei modelli di

dispersione ed alla disponibilità di appropriati dati meteorologici che ne permettano l'implementazione.

*Criterio di massima molestia (MAS).*

Norme intese a garantire il massimo livello di soddisfacimento della popolazione potenzialmente soggetta alle emissioni di odore o di qualsiasi altro agente ritenuto dannoso per la qualità dell'aria.

Per il conseguimento di questo obiettivo è necessario definire degli "indici di molestia" indispensabili per classificare la molestia avvertita e risalire alle sue fonti. Per la produzione di tali indici devono essere rilevati e studiati i pareri della popolazione colpita dalle emissioni di odore, per esempio attraverso l'impiego di test. Un indice della molestia comunemente impiegato è la percentuale di persone che dichiarano di risentire di grave molestia, detto %HA (percentage of highly annoyed persons). Nella valutazione della molestia deve entrare anche la misura del tono edonico dell'odore percepito presso il recettore sensibile, perché la %HA dipende, oltre che dal livello di esposizione (espresso ad esempio dal 98° percentile delle concentrazioni orarie di picco), anche dal tono edonico.

### **2.5.2 Gli indirizzi normativi nazionali**

In Italia manca una normativa organica ed univocamente condivisa in materia di odori applicata sull'intero territorio.

Tuttavia, nella disciplina relativa alla qualità dell'aria e inquinamento atmosferico, ai rifiuti e nelle leggi sanitarie si possono individuare alcuni criteri atti a disciplinare le attività produttive e di trattamento dei rifiuti in modo da limitarne le molestie olfattive.

In particolare, possono essere individuate:

- norme aventi lo scopo di limitare le molestie olfattive sulla popolazione attraverso una serie di prescrizioni relative ai criteri di localizzazione degli impianti, che fanno capo alle leggi sanitarie, il RD 27 luglio 1934 n.1265, Capo III, artt.216 e 217 e successivi decreti di attuazione e in particolare il DM 5 settembre 1994;
- criteri generali per il contenimento delle emissioni di odori nell'ambito delle norme in materia di inquinamento atmosferico e

qualità dell'aria per specifici agenti inquinanti, riportati nel DPR 24 maggio 1988, n.203 e relativi decreti di attuazione, costituiti dal DPCM 21 luglio 1989 e dal DM 12 luglio 1990;

- norme in materia di rifiuti, in particolare il DLgs 5 febbraio 1997 n.22 e il D.M. 5 febbraio 1998, concernenti i requisiti degli impianti, ai fini del contenimento delle emissioni in atmosfera, con esplicito riferimento agli odori;
- linee guida regionali e/o direttive tecniche, seguite dall'autorità competente in fase di rilascio delle autorizzazioni.

La prima legittimazione in sede normativa dei metodi sensoriali di misura degli odori è della Regione Lombardia che, nell'ambito delle *"Linee guida per la costruzione e l'esercizio degli impianti di compostaggio"* (Delibera Giunta Regionale 16/4/2003) stabilisce un valore limite di 300 OU/m<sup>3</sup> alle emissioni a valle dei biofiltri, determinati con il metodo dell'olfattometria dinamica. Sono, inoltre, fissati i valori limite alle emissioni per l'ammoniaca (5 mg/Nm<sup>3</sup>) e per le polveri (10 mg/Nm<sup>3</sup>), che fanno riferimento ai limiti per omologhi impianti industriali (D.P.R. 203/88).

Come per i valori alle emissioni, anche per i valori di concentrazione di odore nell'aria ambiente, ovvero all'immissione, ad oggi non sono noti limiti normativi di riferimento a livello nazionale.

La qualità dell'aria ambiente, dal punto di vista odorigeno, dunque, potrebbe essere valutata sulla base della determinazione dei valori di concentrazione in aria delle sostanze, costituenti le miscele odorose, maggiormente responsabili dei problemi di disturbo olfattivo, i cui valori limite di riferimento possono essere ricavati da linee guida, o dall'analisi della letteratura tecnico-scientifica di settore.

Di recente (2010), la Regione Lombardia ha emanato le *"Linee guida, per la caratterizzazione e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno"*, in cui si definiscono i "criteri di accettabilità", in aria ambiente, espressi in valori di concentrazione orarie di picco di odore, al 98° percentile su base annuale:

- per nuove attività o in caso di modifiche caratterizzate da emissioni odori:
  - ✓ 2 OU/m<sup>3</sup> per aree residenziali al primo ricettore/potenziale ricettore;

- ✓ 3 OU/m<sup>3</sup> per aree commerciali a 500 m dal confine aziendale o al primo ricettore/potenziale ricettore;
- ✓ 4 OU/m<sup>3</sup> per aree agricole o industriali a 500 m dal confine aziendale o al primo ricettore/potenziale ricettore;
- per impianti esistenti:
  - in area residenziale:
    - ✓ 1 OU/m<sup>3</sup> per il primo ricettore/potenziale ricettore posto ad una distanza superiore ai 500 m dal confine dello stabilimento;
    - ✓ 2 OU/m<sup>3</sup> per il primo ricettore/potenziale ricettore ad una distanza compresa fra i 200 e i 500 m;
    - ✓ 3 OU/m<sup>3</sup> per il primo ricettore/potenziale ricettore posto ad una distanza inferiori ai 200 m dal confine dello stabilimento;
  - in area commerciale:
    - ✓ 2 OU/m<sup>3</sup> per il primo ricettore/potenziale ricettore posto ad una distanza superiore ai 500 m dal confine dello stabilimento;
    - ✓ 3 OU/m<sup>3</sup> per il primo ricettore/potenziale ricettore posto ad una distanza compresa fra i 200 e i 500 m;
    - ✓ 4 OU/m<sup>3</sup> per il primo ricettore/potenziale ricettore posto ad una distanza inferiori ai 200 m dal confine dello stabilimento;
  - in area industriale:
    - ✓ 3 OU/m<sup>3</sup> per il primo ricettore/potenziale ricettore posto ad una distanza superiore ai 500 m del limite aziendale;
    - ✓ 4 OU/m<sup>3</sup> per il primo ricettore/potenziale ricettore posto ad una distanza compresa fra i 200 e i 500 m;
    - ✓ 5 OU/m<sup>3</sup> per il primo ricettore/potenziale ricettore posto ad una distanza inferiori ai 200 m dal confine dello stabilimento.

Nel caso di aree miste si dovrà far riferimento al valore più basso.

### 2.5.3 La principale normativa europea ed internazionale

Diversamente dall'Italia, nelle normative di altri Paesi europei esistono riferimenti e prescrizioni riguardo al problema degli odori.

La necessità di un metodo adeguato alla misura della concentrazione di odore ha portato all'introduzione di standard olfattometrici che permettono di valutare in modo standardizzato la molestia olfattiva prodotta dalle emissioni in atmosfera di sostanze maleodoranti. In Europa tale standard è dettato dalla norma europea EN13725 "Odour concentration measurement by dynamic olfactometry" sviluppata dal CEN negli anni '90 e pubblicata nell'aprile del 2003 (VanHarreveld et al., 2004).

- **Germania**

La Germania è il Paese europeo che più di altri si è dotato di un'organica normativa sugli odori, costituita da una legge quadro sulle emissioni (BundesImmissionschutzgesetz - binsche) a cui si affiancano le TA Luft (linee tecniche per la prevenzione dell'inquinamento dell'aria) e la Direttiva sugli odori GOAA (Guideline on Odour in Ambient Air), approvata dal Comitato dei Lander il 13 maggio 1998.

Mentre le prime contengono prescrizioni di carattere generale e metodologiche, in quest'ultima sono contenuti più specifici criteri e parametri per il rilascio delle autorizzazioni e per la valutazione della compatibilità delle installazioni esistenti, includendo indicazioni relative alle modalità di valutazione delle sostanze osmogene e indicando i requisiti di qualità dell'aria, rispetto a tali sostanze, distinti per aree industriali e aree residenziali. I requisiti di qualità dell'aria sono espressi in termini di "massima frequenza di odore", intendendo con questa la frequenza relativa di ore con odore chiaramente percepibile ( $1\text{OU}/\text{m}^3$ ). I limiti di immissione sono quelli riportati in Tabella 2.4: il valore 0.10 significa, ad esempio, che in un'area residenziale la qualità dell'aria ambiente deve essere tale che le ore in cui l'odore risulta chiaramente percepibile non devono risultare superiori al 10% del totale, oltre tale valore il disturbo causato viene considerato rilevante (Piccinini, 2002).

**Tabella 2.4 Limiti alle immissioni definiti dalla Direttiva tedesca sugli odori**

Tipologie di aree	Frequenza relativa di ore di odore
Aree residenziali e miste	0.10
Aree commerciali ed industriali	0.15

La GOAA, invece, descrive un sistema completo di metodologie di calcolo e di misura della molestia olfattiva di impianti esistenti, di procedure di stima degli effetti incrementali e cumulativi dovuti all'installazione di nuovi impianti e indica i valori limite utilizzati per la valutazione degli impatti odorigeni (Both e Koch, 2004; RWDI-AIR Inc., 2005).

Nella TA Luft si trovano prescrizioni in merito a:

- distanze minime dalle aree residenziali e dalle foreste delle sorgenti;
- obbligo di confinamento delle fasi odorigene;
- adeguate modalità di stoccaggio per i materiali grezzi, i prodotti e i rifiuti;
- avvio delle emissioni fortemente odorigene a sistemi di abbattimento.

La stessa legge rimanda poi in merito a specifici argomenti alle linee guida prodotte dalla VDI (The Association Engineers, Germany). Nella Tabella 2.5 sono riportate le principali norme VDI in materia di odori.

**Tabella 2.5 Norme VDI in materia di odori**

Norma	Campo di applicazione
VDI 3475	Controllo delle emissioni nel trattamento degli scarti biologici; compostaggio e digestione anaerobica.
VDI 3477	Depurazione biologica dei gas Bioscrubber e trickle bed..
VDI 3478	Effetti e distribuzione degli odori.
VDI 3881-3882	Effetti e distribuzione degli odori.
VDI 3883	Determinazione dei parametri di fastidio con questionari
VDI 3940	Modalità di misura delle immissioni.

#### *Norma VDI 3475.*

La linea guida contempla il controllo delle emissioni nel trattamento dei residui biologici (compostaggio e digestione anaerobica) e fornisce le istruzioni per la misura delle emissioni di inquinanti in aria. La VDI 3475 descrive quelle che devono essere le condizioni di processo per il trattamento degli scarti biologici ponendo attenzione sia sulla caratteristiche tecniche delle varie fasi, che sulla produzione di sostanze inquinanti come, per esempio, composti odorigeni, composti gassosi nocivi, polveri e micro-organismi stabilendo, inoltre, una metodologia di campionamento per le varie sorgenti. Il numero di punti da campionare dipende dalla tipologia, dalla forma e dalle dimensioni della sorgente; nel caso di sorgenti areali, sia passive che attive, la superficie campionata non

deve essere inferiore all'1% di quella totale. La frequenza dei campionamenti è stabilita nella TA Luft.

*Norma VDI 3940.*

È introdotta la possibilità di valutare l'impatto odorigeno attraverso la determinazione delle immissioni. Viene regolamentato il metodo delle ispezioni in campo con un gruppo di valutatori (10 persone tra i 18 e i 50 anni di età, testate con n-butanolo e acido solfidrico) che si esprimono sulla percezione o meno dell'odore in diversi punti di indagine. La definizione dell'area di studio è subordinata all'individuazione delle sorgenti odorigene; all'interno di questa area viene disegnata una griglia a maglie quadrate che possono avere misure variabili (maglia consigliata di 1000, 500 250 o 100 metri) (VDI 3940, 2006).

Il periodo di indagine per le misure in campo varia in relazione del risultato auspicato. Sono considerate le seguenti possibilità (VDI 3940, 2006):

- 52 analisi in campo per 6 mesi con 2 o 3 ispezioni settimanali;
  - 104 analisi in campo per 6 mesi con 4 o 5 ispezioni settimanali;
  - 104 analisi in campo per un intero anno con 2 o 3 ispezioni settimanali.
- Le misure devono essere rappresentative di tutto il periodo di studio, pertanto alcune misure devono essere effettuate di notte, nei giorni festivi e durante le quattro stagioni dell'anno. In figura 2.9 viene schematizzata la procedura contenuta nella linea guida VDI 3940 per il controllo delle molestie olfattive sia esistenti che previste (VDI 3940, 2006).

Tale metodo è molto oneroso perché necessita di numerose persone esperte e lunghi periodi di analisi (Koster, 1985) e molto spesso viene utilizzato anche come metodo di validazione dei risultati ottenuti attraverso l'applicazione dei modelli di dispersione (Zarra, 2007). Un recente studio su tale tecnica (Zarra et al., 2010) ha mostrato la possibilità di ridurre i costi di analisi ottimizzando la frequenza di investigazione.

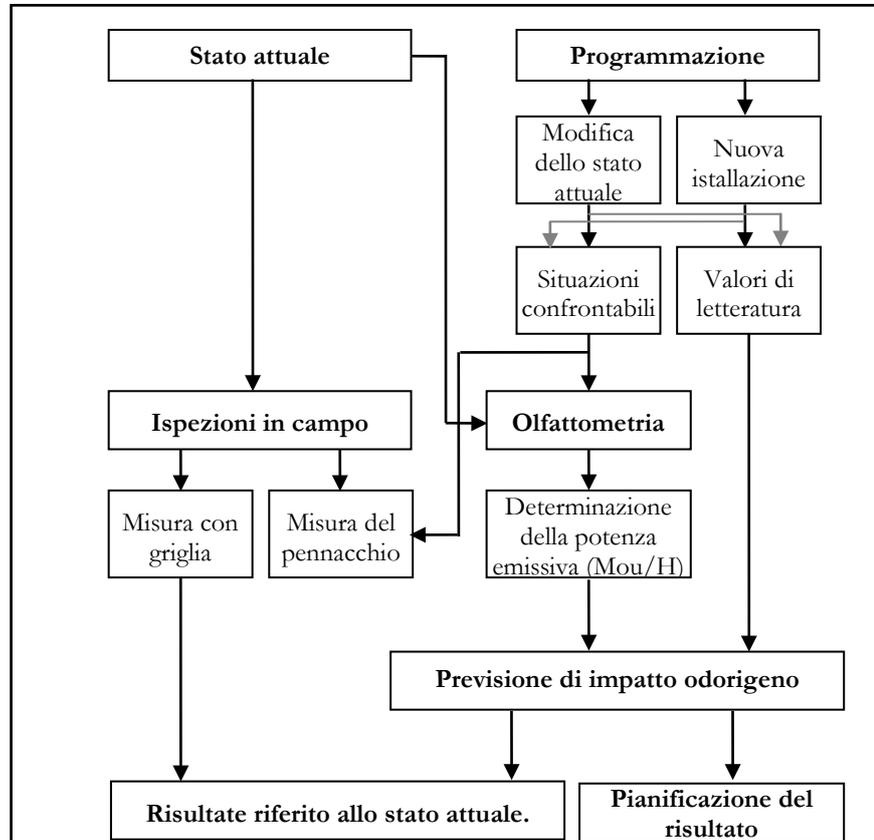


Figura 2.9 Procedura per le ispezioni in campo

- **Olanda**

In Olanda il limite di immissione per gli impianti esistenti è di 1 OU/m<sup>3</sup> da non superarsi per più del 2% del tempo in prossimità delle più vicine zone residenziali, e dello 0.5% del tempo per i nuovi impianti. Questo limite può essere innalzato a 5 OU/m<sup>3</sup> per grandi sorgenti areali. La prescrizione viene verificata sulla base della misura delle emissioni alla sorgente per via olfattometrica, in combinazione con i modelli dispersivi.

- **Austria**

L'Austria ha introdotto a livello normativo limiti alle emissioni di odori, promulgando una disposizione (ONORM S2205-1, 1997), relativa a impianti di compostaggio, nella quale si fissano limiti alle emissioni, a valle degli impianti di abbattimento, pari a 300 OU/m<sup>3</sup>. Vengono inoltre

fissati limiti di emissione di 5000 OU/s per gli impianti con portate fino a 60000 m<sup>3</sup>/h. Per impianti con portate superiori a 60000 m<sup>3</sup>/h i limiti alle emissioni di odore dovranno essere determinati caso per caso. La metodica indicata per la misura delle sostanze osmogene è quella dell'olfattometria dinamica (Piccinini, 2002).

• **Regno Unito**

I criteri indicativi di valutazione di accettabilità di esposizione agli odori sono espressi nella linea guida UK-EA IPPC-H4, in termini di 98° della concentrazione di picco di odore a livello del suolo. Tali limiti dipendono dal tono edonico, ossia dalla gradevolezza/sgradevolezza degli odori emessi dall'impianto in esame. Nel caso di odori considerati sgradevoli, i limiti sono più restrittivi, mentre il valore limite di concentrazione di odore si alza per emissioni di qualità più gradevole. Nello specifico sono stati stabiliti i seguenti valori limite (Figura 2.10):

- 1,5 OU/m<sup>3</sup> per odori classificati come sgradevoli;
- 3 OU/m<sup>3</sup> per odori classificati come medi;
- 6 OU/m<sup>3</sup> per odori classificati come gradevoli.

**Relative "offensiveness" of odour**

More offensive odours.....

Activities involving putrescible waste Processes involving animal or fish remains Brickworks Creamery Fat & grease processing Wastewater treatment Oil refining Livestock feed factory	<b>HIGH</b>	<b>Indicative Criterion</b>  <b>1.5 ou<sub>E</sub> m<sup>-3</sup></b> <b>98th percentile</b>
Intensive livestock rearing Fat frying (food processing) Sugar beet processing  These are odours which do not obviously fall within the HIGH or LOW categories	<b>MEDIUM</b>	<b>Indicative Criterion</b> <i>(not in Criteria)</i>  <b>3.0 ou<sub>E</sub> m<sup>-3</sup></b> <b>98th percentile</b>
Chocolate manufacture Brewery Confectionery Fragrance and flavourings Coffee roasting Bakery  Less offensive odours (not inoffensive)	<b>LOW</b>	<b>Indicative Criterion</b>  <b>6.0 ou<sub>E</sub> m<sup>-3</sup></b> <b>98th percentile</b>

These categorisations are indicative only  
Table A1.1 lists a wider range of industrial odours.

Figura 2.10 Criteri di valutazione di accettabilità di esposizione agli odori secondo la linea guida UK-EA

- **Giappone**

In Giappone sin dal 1972 è in vigore la legge sul controllo degli odori molesti che ha fatto gradualmente diminuire il numero di lamentele provocate soprattutto da impianti industriali e allevamenti di bestiame; di contro, è cresciuto il numero di reclami per cattivi odori provocati da attività di servizio come ristoranti.

La più importante novità introdotta dalla legge del 1972 è stata l'adozione di un innovativo metodo di analisi degli odori, meglio noto come "Triangle Odor Bag Method", che sostituì il vecchio "American Society for Testing Materials syringe method" che era stato adottato nel 1960.

Tale metodo prevede l'uso di una sacca di plastica (nello specifico film di poliestere) con capacità di 3 litri e adozione di un test triangolare, in maniera tale da rimuovere ogni preconcetto dei valutatori. Per quanto riguarda l'operazione di campionamento, viene introdotta invece una differenziazione tra campionamenti di flussi di gas convogliati e campionamenti di aria proveniente da un ambiente esterno.

Nel primo caso il tempo di campionamento è compreso tra 1 e 3 minuti e, nel caso in cui il tenore di umidità del flusso gassoso sia elevato, è meglio avere un canale drenante tra la sonda e la sacca con il proposito di evitare in quest'ultima la condensazione.

Nel caso di campionamento ambientale, invece, il tempo varia tra 6 e 30 secondi ed il campionamento è effettuato in una sacca dopo uno o due scambi di odore tra l'aria esterna e l'interno della sacca.

- **Corea del sud**

In Corea del Sud esistono tre diverse metodologie di analisi: test sensoriale diretto ("direct sensory test"), metodo della diluizione dell'aria ("air dilution method") e l'analisi dei composti chimici ("chemical compound analysis").

Il test sensoriale diretto è quello sicuramente più utilizzato anche se il metodo della diluizione dell'aria ha avuto un incremento significativo dovuto soprattutto alla maggiore precisione dei risultati (Park, 2001). In particolare, nel caso del test sensoriale diretto, l'intensità di odore è definita sulla base di una scala di giudizio espressa tramite valore numerico (Tabella 2.6).

**Tabella 2.6** Scala di giudizio per la definizione dell'intensità di odore (Park, 2001)

Grado	Intensità
0	Nulla
1	Appena percettibile (valore soglia)
2	Moderato
3	Forte
4	Molto forte
5	Eccessivamente forte

Per quanto riguarda, invece, il metodo della diluizione dell'aria, il campionamento deve essere fatto con una sacca di teflon prelevando per almeno 5 minuti una quantità di gas che va da 3 a 20 litri. I rinoanalisti

devono essere sottoposti ad uno “screening test” in cui si utilizzano quattro odori standard per valutare la loro sensibilità olfattoria. Il panel deve essere composto da un minimo di cinque membri. Per il test vero e proprio si preparano dei campioni diluiti di gas odoroso utilizzando aria pura (con rapporto di diluizione di 3, 10, 30, 100, 300 volte e così via) con il metodo della serie discendente. Ai membri del panel vengono proposte tre sacche alla stregua del “triangle odor bag method” utilizzato in Giappone, cioè una sacca contenente il gas diluito da analizzare e due sacche contenenti aria pura. Infine la concentrazione di odore è valutata con metodi statistici eliminando i dati estranei (Park, 2004).

## 2.6 SORGENTI E SOSTANZE ODORIGENE

Le realtà produttive dalle quali derivano gli odori molesti, appartengono a vari settori industriali e possono essere raggruppate schematicamente per tipologia di attività in:

- settore agricolo ed agroalimentare (allevamenti, impianti di macellazione, essiccazione di fanghi, liquami e letame, oleifici, industria del vino, ecc.);
- settore industriale (industria chimica, impianti per la produzione di fertilizzanti, raffinerie di petrolio e gas, fonderie, impianti per la produzione di materie plastiche di base e per la fabbricazione di carta e cartone, fabbriche di vernici e impregnanti, impianti di tintura di fibre o tessili, concerie, ecc.);
- settore degli impianti di pubblica utilità (impianti per l’eliminazione o recupero di rifiuti pericolosi e non, discariche, impianti di compostaggio, depuratori di acque, termovalorizzatori, ecc.).

Le sostanze che sono all’origine della diffusione degli odori, nelle aree circostanti ad un sito produttivo, possono essere costituite da prodotti di natura inorganica o da composti organici particolarmente volatili (Agostinelli, 2005).

In Tabella 2.7 sono riportati, per classi di sostanze, i principali composti con caratteristiche odorigene generalmente individuabili nelle diverse emissioni desunti da vari studi di letteratura.

**Tabella 2.7 Descrizione dei principali gruppi di sostanze odorose e principali composti odorosi (Bertoni et al. 1993, Frascati et al., 2005)**

Gruppi di sostanze	Descrizione	Composti odorosi
COMPOSTI DELLO ZOLFO	I composti dello zolfo comprendono sia composti inorganici (come H <sub>2</sub> S e SO <sub>2</sub> ), sia composti organici volatili con almeno un gruppo – SH. Sono gli odoranti più adatti per indicare la presenza di condizioni anaerobiche.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Idrogeno solforato;</li> <li>- disolfuro di carbonio;</li> <li>- dimetilsolfuro;</li> <li>- dimetildisolfuro;</li> <li>- dimetiltrisolfuro;</li> <li>- dietilsolfuro;</li> <li>- etilmercaptano;</li> <li>- metilmercaptano;</li> <li>- etilmercaptano.</li> </ul>
COMPOSTI DELL'AZOTO	Derivano dalla scissione degli aminoacidi in condizioni anaerobiche da parte di numerosi batteri. Si formano anche a pH bassi, durante la fermentazione anaerobica di composti che contengono azoto.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ammoniaca;</li> <li>- metilammina;</li> <li>- dimetilammina;</li> <li>- trimetilammina;</li> <li>- etilammina;</li> <li>- scatolo;</li> <li>- indolo;</li> <li>- piridina;</li> <li>- putrescina;</li> <li>- cadaverina;</li> <li>- acrilonitrile.</li> </ul>
ACIDI GRASSI VOLATILI	Derivano dall'incompleta ossidazione dei lipidi che, in condizioni di carenza di ossigeno, non permette la completa ossidazione a CO <sub>2</sub> . Hanno, in genere, una soglia olfattiva molto bassa.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acido formico;</li> <li>- acido acetico;</li> <li>- acido propionico;</li> <li>- acido butirrico</li> <li>- acido valerianico</li> <li>- acido isovalerianico</li> </ul>
ALDEIDI	Sono composti organici di formula bruta C <sub>2</sub> H <sub>2n</sub> O che recano nella loro struttura il gruppo convenzionalmente indicato con -CHO.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acetaldeide;</li> <li>- formaldeide;</li> <li>- butiraldeide;</li> <li>- isobutiraldeide;</li> <li>- valeraldeide.</li> </ul>
CHETONI	Sono composti organici di formula bruta C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O che recano nella loro struttura il gruppo convenzionalmente indicato con -CO-.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acetone;</li> <li>- butanone;</li> <li>- 2-pentanone;</li> </ul>
TERPENI	Idrocarburi di formula generale C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> che originano dalla condensazione di metabolici del glucosio a 5 atomi di carbonio,	<ul style="list-style-type: none"> <li>- a- pinene;</li> <li>- b- pinene;</li> <li>- camfene;</li> <li>- limonene;</li> </ul>

	attraverso formazione intermedia di composti benzenici e loro idrogenazione.	- g- terpinene.
FENOLI ALCOLI	I fenoli sono sostanze derivate da idrocarburi aromatici per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con ossidril OH. Gli alcoli sono composti organici in cui un atomo d'idrogeno è sostituito da un gruppo ossidrile OH avente formula bruta $C_nH_{(2n+2)}O$ .	- Fenolo; - acroleina; - 2- methyl-2-butanolo.
IDROCARBURI AROMATICI	Sono caratterizzati dall'anello esagonale del benzene che ha la formula bruta $C_6H_6$ .	- Xilene; - toluene; - benzotiazolo; - benzene; - etilbenzene; - etiltoluene; - 1-3-5 trimetil benzene; - 2-4-6 trimetil benzene; - 1-metil etinil-benzene.

In Tabella 2.8 sono, invece, riassunti i principali composti odorigeni rilevabili nei diversi impianti di ingegneria sanitaria ambientale, ritenuti maggiormente responsabili della molestia.

In particolare, nella depurazione delle acque reflue, nelle discariche, nei CDR e negli impianti di compostaggio la produzione di cattivi odori è imputabile, principalmente, alle condizioni di anaerobiosi che possono instaurarsi in alcune zone o fasi del processo di trattamento, o durante la demolizione microbica della materia organica. Nel caso dei termovalorizzatori, alle suddette cause, responsabili degli odori provenienti dalla fossa rifiuti, si aggiungono le emanazioni provenienti dai fumi emessi dai camini causati dalla degradazione della sostanza organica.

**Tabella 2.8 Composti odorigene negli impianti di ingegneria sanitaria ambientale (Azzeri et al., 2004)**

SORGENTE	COMPOSTI ODORIGENI
IMPIANTI DI DEPURAZIONE	Idrogeno solforato, mercaptani, composti solforati, ammoniaca, ammine, piridina, scatolo, indolo, acidi grassi volatili, aldeidi e chetoni.

DISCARICHE	Ammoniaca, ammine, mercaptani, idrogeno solforato, solfuri organici, bisolfuri, acidi grassi volatili, aldeidi, chetoni, idrocarburi aromatici, limonene, alcoli, terpeni.
IMPIANTI DI COMPOSTAGGIO E CDR	Etanolo, limonene, cadaverina, putrescina, idrogeno solforato, metilmercaptani, acido butirrico, acido acetico, acetaldeide, trimetilammina, dimetildisolfuro.
TERMOVALORIZZATORI	Acetone, acido acetico, benzene, metano, idrogeno solforato, ammoniaca, disolfuro di carbonio, toluene, mercaptani.

## 2.7 L'ANALISI DI TOSSICITÀ CORRELATA AI COMPOSTI ODORIGENI

Lo studio della tossicità dei composti odorigeni comporta l'esame degli effetti in funzione della concentrazione. Per gli ambienti di lavoro si fa usualmente riferimento al parametro TLV (Threshold Limit Value), che indica la massima concentrazione a cui un lavoratore può essere esposto durante la vita lavorativa (8 ore, 5 giorni alla settimana, 50 settimane all'anno) senza incorrere in effetti patogeni. Nel caso delle sostanze odorose è utile calcolare il rapporto tra il valore di soglia di percettibilità olfattiva (OT) ed il TLV; le sostanze con rapporto inferiore ad 1 verranno percepite prima di determinare i propri effetti tossici, viceversa le altre (Davoli et al., 2001). La Tabella 2.9 riporta i valori di OT e TLV per alcuni composti odorigeni.

**Tabella 2.9 Valori di OT e TLV per alcuni composti odorigeni.**

<i>Composto odorigeno</i>	<i>TLV (mg/m<sup>3</sup>)</i>	<i>OT (mg/m<sup>3</sup>)</i>	<i>OT/TLV</i>
Acetaldeide	180	1,8	0,01
Acetone	2400	240	0,1
Acido acetico	25	6,5	0,26
Acroleina	0,25	0,49	0,5
Ammoniaca	18	37	2,05

Benzene	32	4,5	0,14
Etilmercaptano	1,25	0,03	0,00
Fenolo	19	1,18	0,01
Formaldeide	3	1,2	0,4
Idrogeno solforato	14	0,03	0,00
Metilmercaptano	1	0,08	0,08
Toluene	535	5,89	0,01

In riferimento alle principali sostanze osmogene sono di seguito riportati, in maniera riassuntiva, i principali effetti tossici che esse provocano (Serra et al., 1998):

- *mercaptani*: sono caratterizzati da un odore particolarmente sgradevole che provoca, anche per tempi di esposizione bassi, effetti gastrici insopportabili. Con tempi di esposizione maggiori, tali composti, possono anche interferire con l'emoglobina del sangue e quindi col processo di trasporto dell'ossigeno provocando cianosi temporanee;
- *idrogeno solforato*: gli effetti dell'esposizione vanno dall'irritazione degli occhi e delle vie aeree per concentrazioni tra 10-20 ppm, fino all'immediata perdita di coscienza ed alla morte (1000-2000 ppm). La particolarità e la pericolosità di questo composto risiede nel fatto che, a concentrazioni particolarmente pericolose (>700 ppm), perde le caratteristiche di composto maleodorante dando origine ad un odore quasi gradevole;
- *ammoniaca*: è causa di irritazioni per bronchi e polmoni ed una protratta esposizione a basse concentrazioni può provocare bronchite cronica o enfisema;
- *chetoni*: a basse concentrazioni sono la causa di irritazione degli occhi e della mucosa nasale; a concentrazioni elevate possono provocare danni al sistema nervoso centrale;
- *aldeidi*: in genere svolgono azione irritante agli occhi e sulle mucose delle vie aeree;
- *acidi organici*: non comportano gravi effetti patogeni a basse concentrazioni, salvo irritazione delle vie respiratorie in caso di esposizione prolungata.

## 2.8 TECNICHE DI CAMPIONAMENTO

Al fine di determinare le emissioni dalle sorgenti odorigene principali è necessario predisporre un piano di monitoraggio, in modo tale che le successive analisi consentano di ottenere il maggior numero di informazioni significative consentendo in questo modo di avere una valida descrizione della reale molestia avvertita, evitando errori o repliche inutili nelle misurazioni. La tecnica usata per il campionamento dipende dalla tipologia di sorgente (Gostelow et al., 2003) ed è importante tanto quanto il metodo di misura (Centola et al., 2004; Frechen, 2001). Essa va formulata in modo da tenere in considerazione la natura della corrente di odorante e la finalità delle misure ed è indispensabile perché non è possibile analizzare un numero infinito di campioni. La scelta, quindi, dei punti di campionamento si effettua a partire da un'analisi delle fonti di emissione (posizione e caratteristiche), delle condizioni che possono alterare tale emissione, controllabili o incontrollate (come ad esempio le variazioni atmosferiche) e dalla conoscenza delle fluttuazioni dell'odore nel tempo. Particolare importanza rivestono anche i materiali di campionamento utilizzati (Belgiorno et al., 2009).

Il campionamento rappresenta la fase più critica dell'intera strategia di analisi per la maggior parte delle indagini ambientali, principalmente per due motivi. Il primo è che spesso si incontrano notevoli difficoltà nel pianificare un campionamento effettivamente rappresentativo del fenomeno in esame, specie quando le informazioni a disposizione sono scarse o inattendibili o quando il sistema presenta elevata complessità o variabilità spaziale e temporale. Per questo, prima di procedere con l'analisi vera e propria, è opportuno raccogliere tutti i dati disponibili sul caso, ed eventualmente effettuare misure e valutazioni preliminari. Inoltre, le numerose fasi di manipolazione dei campioni, il loro contatto con la strumentazione di prelievo, l'esposizione all'aria, alla luce o ad altri agenti, rappresentano potenziali fonti di contaminazione. Se i campioni non conservano la composizione e le proprietà chimico-fisiche originali, i risultati delle analisi possono risultare alterati. È necessario quindi scegliere accuratamente la strumentazione, in modo che i materiali siano compatibili con le sostanze da determinare, e fare eventualmente ricorso a vari metodi di stabilizzazione e conservazione dei campioni (Nollet, 2000). Entrambi i fattori di criticità descritti risultano amplificati nel caso della misura degli odori. Infatti, le sorgenti odorigene, soprattutto quelle diffuse, sono spesso molto complesse, variabili e fortemente dipendenti

dalle condizioni meteorologiche, rendendo così estremamente difficile effettuare campionamenti razionali e rappresentativi. Inoltre, è noto che l'odore caratteristico di un effluente dipende strettamente dai rapporti di concentrazione tra i singoli componenti odorigeni, la maggior parte dei quali sono presenti a concentrazioni molto basse. Diventa, quindi, particolarmente importante, e allo stesso tempo difficile, mantenere inalterata la composizione originale del campione (Freeman et al., 2000; VDI 3881, 1987).

È possibile distinguere due tipi di campionamento:

- *statico*, è quello maggiormente utilizzato per gli odoranti, perché si può applicare a qualsiasi tipo di sorgente, sia incanalata che diffusa, ed anche a quelle che variano nel tempo, come la maggior parte delle fonti odorigene reali. Esso, tuttavia, implica spesso problemi di potenziale alterazione associati alla necessità di conservare i campioni per un certo tempo a contatto con materiali estranei. Durante il campionamento bisogna evitare che si verifichino formazione di condensati e fenomeni di adsorbimento.
- *dinamico*, mediante il quale il flusso da analizzare, che costituisce il campione, viene trasferito direttamente dalla fonte allo strumento di misurazione.

La procedura di campionamento varia in funzione della tipologia di sorgente emissiva; in particolare si distinguono sorgenti:

- *puntuali*, caratterizzate dall'emissione controllata del flusso, attraverso condotti di adduzione (es: condotti di aspirazione dell'aria dei capannoni adibiti al compostaggio);
- *areali*, in cui l'emissione avviene attraverso superfici solide o liquide piuttosto estese; in tal caso si distinguono sorgenti:
  - con flusso indotto (attive), verso cui viene convogliata una corrente gassosa mediante un sistema di ventilazione (es: biofiltri);
  - senza flusso indotto (passive) in cui l'unico flusso presente è quello dovuto al trasferimento di materia dalla superficie all'aria sovrastante (es: cumuli di compost non aerati o vasche di raccolta dei percolati);
- *volumetriche*, tipicamente edifici dai quali fuoriescono odori, sia intenzionalmente attraverso condotti a ventilazione naturale, sia non intenzionalmente attraverso porte, finestre o altre aperture.

### 2.8.1 Campionamento da sorgenti puntuali

Il campionamento consiste nel prelievo di una frazione dell'aeriforme convogliato mediante un campionatore statico ad effetto polmone (tipo long principle).

La frazione dell'effluente da campionare viene aspirata in appositi sacchetti di raccolta posizionati in un serbatoio cilindrico rigido, in cui l'aria viene aspirata con un sistema "a vacuum": tramite una pompa a vuoto si genera una depressione tra la superficie esterna del sacchetto e l'interno del contenitore ermetico, causando il riempimento del sacchetto con un volume di campione pari a quello dal serbatoio; un tubicino mette in comunicazione il sacchetto con il punto di prelievo dell'aria da campionare (Figura 2.11).

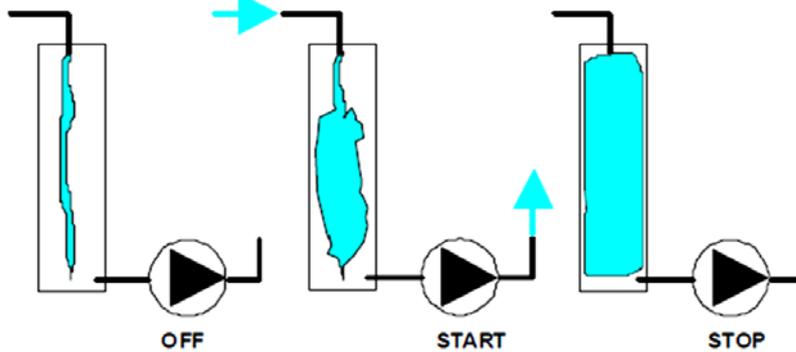


Figura 2.11 Schema di campionamento con pompa a depressione)

Il vantaggio di questa procedura è che l'aeriforme da campionare viene aspirato all'interno del sacchetto, per effetto della depressione, in maniera indiretta, senza dover attraversare il corpo della pompa di aspirazione.

I materiali dei sacchetti di raccolta devono soddisfare le seguenti caratteristiche (Apat, 2003):

- assenza di odore proprio del materiale;
- inerzia chimica;
- bassa capacità di adsorbimento nei confronti degli odoranti;
- bassa permeabilità;
- impermeabile alla luce, se i composti da analizzare sono fotosensibili;
- sufficientemente resistente a sforzi meccanici;
- maneggevole.

Prima di effettuare il campionamento effettivo i sacchetti vengono riempiti e svuotati più volte sul posto, affinché si raggiunga l'equilibrio adsorbimento/desorbimento sulle pareti degli stessi, pompa e condotto: in questo modo si assicura che il campione non vari la propria concentrazione durante lo stoccaggio.

A monte del campionamento, inoltre, può risultare necessaria la prediluizione dei campioni, con gas inerte (azoto o aria sintetica), al fine di evitare perdite all'interno del sacchetto, che possono verificarsi a causa di fenomeni di condensazione o adsorbimento. Normalmente è necessaria la prediluizione di campioni con elevata concentrazione, elevata temperatura e/o elevato contenuto di umidità, dunque, prima del campionamento, devono essere valutate temperatura e umidità dell'aeriforme da campionare. Il fattore di prediluizione deve essere tale da impedire che il punto di rugiada del campione prediluito venga raggiunto tra il momento del campionamento e l'analisi olfattometrica.

La pre-diluizione del campione durante il campionamento si applica in particolare nei seguenti casi (Regione Lombardia, 2010):

- quando può verificarsi la formazione di condensa nel sacchetto di campionamento, ad esempio quando l'aeriforme da campionare ha umidità relativa superiore al 90% o quando ha temperatura superiore a 50°C;
- quando la concentrazione di odore presunta nell'aeriforme da campionare eccede l'intervallo di diluizione dell'olfattometro impiegato per la misurazione;
- quando sia opportuno ritardare i processi di ossidazione nel campione, riducendo la concentrazione di ossigeno nel sacchetto; in questo caso il gas neutro è necessariamente azoto.

Con lo scopo di ridurre le possibilità di alterazioni del campione durante lo stoccaggio è necessario conservare i campioni in modo opportuno; nello specifico il tempo che intercorre tra il campionamento e la misura deve essere minimizzato (24-30 ore), in conformità con quanto previsto dalla EN 13725; la temperatura deve essere controllata e mantenuta intorno a quella ambiente (25°C) o comunque superiore alla temperatura di rugiada per impedire la condensazione del campione nel contenitore; infine, bisogna evitare la diretta esposizione del campione alla luce, soprattutto solare, per minimizzare le reazioni fotochimiche e di diffusione (Apat, 2003).

Quando si effettua una misura non è sufficiente misurare la concentrazione di odore, ma si deve tenere conto anche della portata

gassosa associata alla sorgente di odore. Il parametro fondamentale da considerare è la portata di odore (OER: Odour Emission Rate), espressa in unità odorimetriche al secondo (OU/s), che nel caso di una sorgente puntuale è ottenuta come:

$$OER = Q_{effl} \times C_{od}$$

con:

$Q_{effl}$  = la portata gassosa ( $m^3/s$ ) data dal prodotto tra la velocità del flusso e la sezione del condotto;

$C_{od}$  = la concentrazione di odore misurata ( $OU/m^3$ ).

### 2.8.2 Campionamento da sorgenti areali

Per sorgenti areali attive, tipo i biofiltri, si utilizza una “cappa statica”, che isola una parte di superficie e permette di convogliare il flusso nel condotto di uscita nella cappa, dove viene prelevato il campione, mediante la modalità descritta nel paragrafo precedente (Figura 2.12).

La cappa statica è costituita da due corpi di cui il primo è un tronco di piramide con base di area nota ( $1 m^2$ ) e il secondo, sormontante il primo, è un camino di espulsione cilindrico avente un diametro compreso fra 10 e 20 cm. Sul condotto di uscita della cappa sono predisposte delle bocchette d’ispezione per consentire il prelievo del campione e la misura dei parametri fisici dell’efflusso, quali temperatura, umidità relativa e velocità. La cappa deve essere costituita di materiale inerte dal punto di vista odorigeno (ad es. acciaio o alluminio rivestito internamente di politetrafluoroetilene).

Al fine di ottenere dei dati rappresentativi dell’intera sorgente, è necessario effettuare più campionamenti in diversi punti distribuiti uniformemente sulla superficie emissiva. Più nel dettaglio: la superficie campionata dovrebbe essere circa l’1% della superficie emissiva totale con, a prescindere dalla superficie emissiva, un minimo di 3 e un massimo di 10 campioni (Regione Lombardia, 2010).

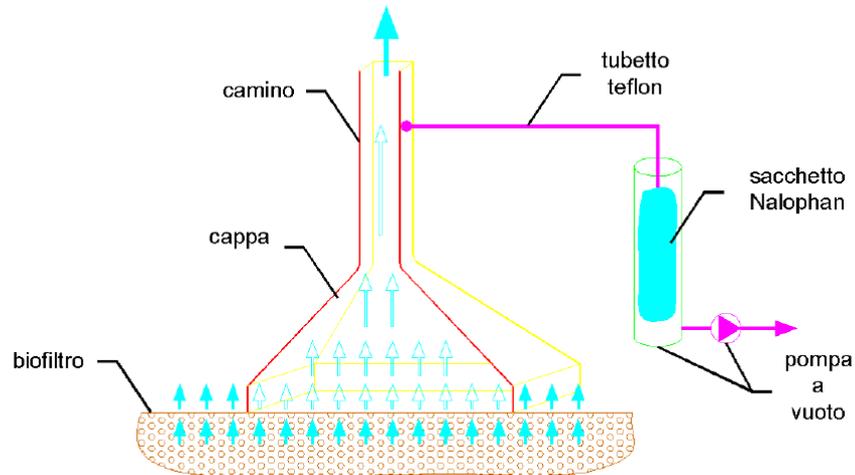


Figura 2.12 Schema di campionamento da biofiltro (Regione Lombardia, 2010)

Per le sorgenti areali attive, l'OER è calcolato come:

$$OER = C_{od} \times Q_{aria}$$

con:

$C_{od}$  è la concentrazione di odore media emessa, da valutare, in funzione della velocità di efflusso misurata in uscita dal biofiltro, nel seguente modo:

- per flusso omogeneo:  $C_{od} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n C_i}$  dove  $C_i$  è la concentrazione d'odore misurata in corrispondenza dell' $i$ -esimo punto di campionamento;
- per flusso non omogeneo (si intende una sorgente per cui le velocità di efflusso misurate sulle diverse superfici parziali differiscono al massimo di un fattore 2):  $\sqrt[n]{\prod_{i=1}^n (C_i \cdot v_i)} / \sum_{i=1}^n v_i$  dove  $v_i$  è la velocità d'efflusso misurata in corrispondenza dell' $i$ -esimo punto di campionamento.

$Q_{aria}$  è la portata volumetrica da calcolare come:  $Q_{aria} = v_{media}^{(1)} \cdot A_{biof}$  dove  $v_{media}^{(1)} = v_{media}^{(2)} \cdot S_2/S_1$  (equazione di continuità nell'ipotesi valida di flusso laminare, regime stazionario e fluido incompressibile), in cui:

- $v^{(1)}$  e  $v^{(2)}$  sono rispettivamente la velocità sulla superficie emissiva e la velocità misurata nel camino di espulsione della cappa;

- S1 e S2 sono rispettivamente la sezione di base e la sezione del camino della cappa.

Per il campionamento, invece, della sorgenti areali passive è consigliabile, invece, l'utilizzo di cappe di tipo "Wind Tunnel", sistema disegnato per simulare l'azione del vento sulla superficie della massa da campionare, creando una condizione atmosferica di flusso parallelo senza rimescolamento verticale (Jiang et al., 2001). Una corrente di aria neutra è introdotta nella cappa a velocità nota, i campioni vengono poi raccolti nel condotto d'uscita utilizzando la stessa modalità vista per le fonti puntuali (Figura 2.13).

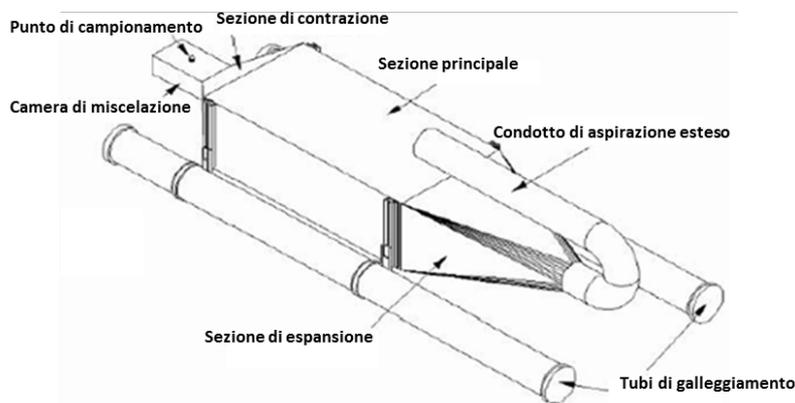


Figura 2.13 Esempio di wind tunnel per sorgenti areali passive

La valutazione dell'OER per le sorgenti areali passive, richiede il calcolo della portata d'odore specifica (SOER, specific odour emission rate, espressa in  $\text{OU}/\text{s}\cdot\text{m}^2$ ) calcolabile come (Sironi et al., 2006):

$$SOER = \frac{Q_{effl} \times C_{od}}{A_{baseWT}}$$

con:

$Q_{effl}$  = portata volumetrica di aria introdotta nella cappa ( $\text{m}^3/\text{s}$ );

$C_{od}$  = concentrazione di odore misurata ( $\text{OU}/\text{m}^3$ );

$A_{baseWT}$  = area di base del corpo centrale della cappa ( $\text{m}^2$ ).

L'OER è infine ottenuto dal prodotto tra il valore della SOER e la superficie emissiva totale della sorgente considerata ( $\text{m}^2$ ) (Sironi et al., 2006).

### 2.8.3 Campionamento da sorgenti volumetriche

Tali sorgenti sono caratterizzate da emissioni che fuoriescono da edifici, sia intenzionalmente attraverso condotti di ventilazione, sia non intenzionalmente attraverso porte, finestre o altre aperture.

La stima dell'OER in questi casi è complicata, in quanto è difficile misurare una concentrazione di odore rappresentativa e generalmente non è possibile definire un flusso preciso. Per effettuare una valutazione dell'OER si deve cercare di misurare la velocità dell'aria in corrispondenza delle aperture, oppure stimare la portata gassosa che fuoriesce dall'edificio mediante l'utilizzo di opportuni gas traccianti (Regione Lombardia, 2010).

## 2.9 METODOLOGIE DI QUANTIFICAZIONE

La misura degli odori costituisce lo step più difficile nelle procedure di caratterizzazione, proprio per le intrinseche caratteristiche soggettive delle sostanze odorigene, per la complessità delle miscele oggetto di studio e per i complessi fenomeni di dispersione a cui sono soggetti.

I metodi presenti nella letteratura scientifica per l'indagine odorimetrica appartengono a 3 procedimenti differenti di misura (Capelli et al., 2007):

- metodi sensoriali (olfattometria dinamica, questionari ed analisi in campo);
- metodi analitici o strumentali (gascromatografia/spettrometria di massa e fiale colorimetriche);
- senso – strumentali (naso elettronico, gascromatografia e olfattometria).

I metodi sensoriali considerano la miscela nel suo insieme, indipendentemente dai singoli componenti (Serra e Dugnani, 1988). Essi si basano su una misura diretta dell'odore utilizzando il naso come sensore. Quelli ufficialmente conosciuti sono l'olfattometria dinamica ed i questionari sociologici. Nel primo caso campioni odorosi sono sottoposti ad una commissione (panel) di persone che fungono da valutatori ("panelist" o "air quality assessors") (Piccinini, 2002); nel secondo caso invece, un questionario all'uopo predisposto viene somministrato ad una serie di individui residenti nella zona impattata dalle emissioni odorigene.

I metodi analitici (gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS), fiale colorimetriche e rilevatori portatili multigas) permettono il riconoscimento dei singoli composti costituenti la miscela odorosa, con una caratterizzazione quali - quantitativa (Dalton, 2002; Davoli, 2004). In particolare, da un'analisi GC-MS si ricavano indicazioni sulle numerose sostanze che compongono principalmente la miscela odorosa. E' possibile così valutare la presenza o meno di sostanze indicatrici di un processo inefficiente oppure valutare l'efficienza dei sistemi tecnologici di mitigazione degli odori.

I sistemi senso strumentali sono di recente sperimentazione e applicazione nell'ambito dell'ingegneria sanitaria ambientale.

### 2.9.1 Metodi sensoriali

#### Metodo olfattometrico

L'olfattometria è una tecnica sensoriale che consiste nell'impiego di uno strumento di diluizione, l'olfattometro, per la presentazione controllata degli odoranti, a vari livelli di concentrazione, ad un panel di valutatori, e nella registrazione ed elaborazione statistica delle loro risposte, per ottenere il risultato finale della misura (Fuoco, 2005). Questo metodo consiste, quindi, nel presentare l'aria osmogena, diluita con aria deodorizzata, a una giuria di persone selezionate, per registrare infine le sensazioni risultanti nell'uomo. Tale misura ha, principalmente, l'obiettivo di determinare la concentrazione di odoranti non noti con l'aiuto dell'olfatto umano come sensore, in relazione alla determinazione della soglia di percezione del panel. Contrariamente all'analisi chimica quella olfattometrica non fornisce l'identificazione di una sostanza o di un gruppo di sostanze, ma le "unità di odore" della miscela gassosa. In tale modo è dunque possibile quantizzare una sensazione creando così un metodo per misurare la reale molestia olfattiva, comunque del tutto soggettiva. Tramite l'elaborazione delle risposte del panel è possibile arrivare al numero di diluizioni necessarie affinché l'odore venga percepito, giungendo al numero di unità di odore al metro cubo del campione in esame (APAT, 2003).

L'olfattometro effettua la miscelazione del campione odoroso con aria neutra e inodore, e poi lo invia alle postazioni di misura dei valutatori che partecipano all'analisi. Essi sono chiamati ad "annusare" il campione e a confrontarlo con un riferimento di sola aria neutra, per dare una risposta in termini di "sento" o "non sento" l'odore. Entrambi i flussi sono

forniti attraverso apposite “porte di annusamento”, che possono avere varie configurazioni (coni metallici rovesciati, mascherine). Inizialmente, si imposta sullo strumento una diluizione piuttosto spinta del campione originale, tale che nessun panellista percepisca differenze con l’aria neutra. Dopodiché, le diluizioni procedono decrescendo ogni volta di un fattore di scala, costante e caratteristico dello strumento, e ogni nuova concentrazione dell’odorante viene presentata al panel, fino a che non si raggiunge il valore in corrispondenza del quale la metà dei valutatori avverte l’odore. Tale concentrazione corrisponde alla soglia olfattiva di percezione del panel, definita come la concentrazione minima di odorante che è percepita con probabilità pari a 0,5. Le risposte del panel vengono acquisite ed elaborate statisticamente dal software che generalmente supporta l’olfattometro. La concentrazione di odore è numericamente uguale al fattore di diluizione alla soglia di percezione: una concentrazione pari a 100 OU/m<sup>3</sup>, significa che il campione originale è stato diluito di un fattore 100 per raggiungere la soglia del panel (Fuoco, 2005).

Il metodo olfattometrico consta, quindi, di tre punti fondamentali:

- il campionamento delle emissioni odorigene;
- l’analisi in Laboratorio olfattometrico tramite l’utilizzo di un olfattometro e di un panel di persone opportunamente addestrate;
- l’elaborazione dei risultati.

Una volta eseguito il campionamento si passa alla successiva fase di analisi dei campioni in Laboratorio Olfattometrico. L’olfattometro è il sistema strumentale che effettua la miscelazione del campione da analizzare con aria neutra a vari rapporti di diluizione e somministra poi i vari livelli di concentrazione dell’odorante al panel.

La diluizione può essere statica o dinamica. La prima include la miscelazione di volumi fissi di odori con aria pura, mentre la seconda prevede la miscelazione di portate conosciute. Il fattore di diluizione alla soglia di percezione è espresso mediante alcuni parametri, sostanzialmente equivalenti:

- TON (Threshold Odour Number = Numero di soglia di odore),  
$$\text{TON} = (A + B)/A$$

dove A è la quantità in ml di campione odoroso e B è la quantità in ml di area deodorizzata necessaria affinché la miscela raggiunga la soglia di percettibilità (Serra e Dugnan, 1988).

- ED50 (Effective dose at the 50% level = Dose efficace al 50%).

- OU (Odor Unit = Unità di Odore); questa grandezza, in realtà adimensionale, viene convenzionalmente espressa in forma di concentrazione ( $\text{OU}/\text{m}^3$  di aria) in modo da poterla trattare in maniera analoga alle concentrazioni degli altri inquinanti dell'atmosfera e poter quantificare l'emissione di odore come prodotto di una concentrazione per una portata di aeriforme.

L'olfattometro (Figura 2.14) è dotato di un ingresso dell'aria e di uno per l'odorante, che proviene dal campione gassoso da analizzare o dalla bombola di n-butanolo se si esegue una selezione.

Lo strumento è collegato ad un PC, dotato di un software che gestisce le presentazioni dell'odorante, registra ed elabora le risposte dei panellist per ottenere il risultato finale della misura (Fuoco, 2005).



**Figura 2.14 Olfattometro dinamico**

I materiali impiegati per la realizzazione dello strumento, specie quelli che devono venire in diretto contatto col campione, devono:

- essere inodori;
- essere il più possibile impermeabili e inerti;
- avere superfici antiadesive per evitare fenomeni di adsorbimento.

Si devono, minimizzare, inoltre la lunghezza e il diametro dei tubi per il trasporto dei gas per limitare i tempi di contatto e quindi il pericolo di contaminazione.

Le aperture per la somministrazione dell'odorante al panel, cosiddette porte di annusamento, che rappresentano l'interfaccia tra il sensore e lo strumento, possono avere diverse configurazioni e caratteristiche. Le caratteristiche generali a cui devono rispondere sono:

- la forma e le dimensioni devono essere tali da consentire ai giudici di annusare con facilità e senza distrazioni, per esempio a cilindro o a cono rovesciato, ma si possono utilizzare anche delle mascherine;

- la portata del gas in uscita dall'apertura deve essere di almeno 20 l/min; nel caso di aperture la forma della porta deve assicurare che la velocità del flusso in uscita sia uniforme su tutta la sezione e tale velocità deve essere di almeno 0,2 m/s per garantire un flusso sufficiente a rendere trascurabile la diluizione con l'aria ambiente, ma comunque non superiore a 0,6 m/s per non creare disagio ai panelist durante la valutazione; nel caso delle mascherine invece la velocità del flusso somministrato deve essere uguale a quella della normale inspirazione.

Il Laboratorio Olfattometrico (Figura 2.15) in accordo alla norma EN 13725:2003 deve soddisfare criteri ben precisi: in particolare, l'assenza al suo interno di materiali, strumentazione e qualsiasi altro oggetto che possa rilasciare odoranti. Inoltre, è necessario assicurare il continuo ricambio dell'aria presente all'interno della stanza, mediante un sistema di ventilazione, per fornire continuamente aria fresca ed inodore ai panelist. La temperatura deve essere mantenuta a valori confortevoli, intorno a 25°C. Per rendere ottimali le condizioni di misura, la stanza deve essere confortevole e priva di elementi che possono distrarre i giudici durante la misura.



Figura 2.15 Laboratorio olfattometrico SEED, Università degli Studi di Salerno.

Il panel rappresenta il gruppo di valutatori qualificati per essere impiegati come “sensori” nell'analisi olfattometrica. La scelta dei panelist avviene

secondo opportuni criteri considerando soggetti aventi una sensibilità olfattiva media per rappresentare la popolazione. La scelta viene fatta in termini di soglia di percezione verso un odorante di riferimento: n-butanolo. La selezione si basa sull'ipotesi di trasferibilità della risposta dei valutatori verso l'odorante di riferimento a qualunque altro odorante (Brattoli e De Gennaro, 2008).

La Normativa Tecnica Europea EN 13725 definisce lo standard a cui deve rispondere ciascun panel:

- generalmente deve essere costituito da un numero di valutatori compreso tra un minimo di 4 - 5 ad un massimo di 15 persone;
- deve essere costituito da un gruppo i cui membri devono avere almeno 16 anni d'età, volontari e in grado di seguire le istruzioni;
- 30 minuti prima e durante la misurazione non deve essere consentito al gruppo di valutatori di fumare, mangiare, bere o fare uso di gomme da masticare o caramelle;
- ciascun panelist non deve causare interferenze alla propria percezione o a quella degli altri a causa della mancanza di igiene personale o dell'uso di profumi, deodoranti, lozioni, ecc;
- i valutatori non devono essere affetti da raffreddore, allergia o sinusite;
- i panelist non devono comunicare agli altri membri gli esiti delle proprie scelte.

Ogni individuo che abbia una soglia media personale per n-butanolo in aria neutra tra i 20 e 80 ppb e una deviazione standard logaritmica al di sotto di 2,3 può ritenersi idoneo. Questi valutatori sono continuamente testati (almeno dopo ogni 12 misure di odore) e devono chiaramente rispettare tali limiti per confermarsi membri del panel.

### **2.9.2 Metodi chimici e analitici**

Le misure analitiche o chimico-fisiche permettono il riconoscimento dei singoli costituenti la miscela odorosa, con una caratterizzazione quali - quantitativa (Dalton, 2002; Davoli, 2004). L'analisi chimica è, infatti, necessaria per valutare le sostanze odorigene note, le loro caratteristiche di tossicità, diffusibilità, volatilità e tono edonico. Non è nota una relazione quantitativa che leghi la composizione chimica di un'aria osmogena con la sua concentrazione di odore. La caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene risulta particolarmente utile nei

seguenti casi: individuazione di molecole traccianti delle emissioni per l'identificazione delle sorgenti responsabili di un inquinamento odorigeno mediante analisi delle immissioni sul territorio; valutazione approssimata di un'emissione odorigena contenente anche sostanze irritanti, tossiche o nocive; identificazione delle sostanze odorigene più importanti di un'emissione osmogena per predisporre adeguati sistemi di abbattimento e per valutarne l'efficacia. E' possibile, dunque, una volta identificati una serie di "composti chiave" tipicamente odorigeni a basse concentrazioni, effettuare le loro analisi in tracce e con metodi statistici, determinare la provenienza dell'odore, attribuendo anche una probabilità che l'odore attribuito nel luogo di immissione sia riconducibile a un particolare punto di emissione (Favoino, 2002; Davoli, 2003). L'integrazione dei risultati di analisi olfattometriche e chimiche consentono di ottenere un quadro completo ed oggettivo delle emissioni odorigene, dal punto di vista sia del livello di odore che delle specie chimiche presenti.

Per la caratterizzazione chimica delle emissioni odorigene la tecnica maggiormente utilizzata è sicuramente la gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC/MS). Per il prelievo e la conservazione dei campioni di emissioni odorigene ai fini della caratterizzazione chimica valgono le stesse considerazioni già fatte per le analisi olfattometriche: il medesimo campione prelevato per l'olfattometria in sacchetti può essere sottoposto ad analisi chimica, purché ciò avvenga entro un intervallo di tempo non superiore alle 30 ore.

### ***Gascromatografia e spettrometria di massa***

La gascromatografia unita alla spettrometria di massa (GC-MS) è una tecnica chimico-analitica molto efficace che permette di ricavare informazioni sulle numerose sostanze, tipicamente oltre il centinaio, che compongono la miscela odorosa. La gascromatografia permette la separazione dei diversi analiti presenti mentre, con la spettrometria di massa, è possibile determinare la classe di appartenenza della sostanza odorigena analizzata.

In genere le tecniche analitiche, e quindi anche la GC-MS, offrono i seguenti vantaggi:

- oggettività;
- riproducibilità e ripetibilità;
- accuratezza.

Per tali ragioni la GC-MS è una tecnica di notevole interesse, ma può non essere in grado di determinare i problemi di molestia olfattiva in quanto, i composti chimici odorigeni possono avere effetti mascheranti o al contrario sinergici l'uno sull'altro; inoltre, devono essere definite a priori quali sostanze controllare. Pertanto, può accadere che non sia possibile effettuare la calibrazione dei dispositivi strumentali con gli odoranti ambientali oggetto di studio perché la loro composizione non è nota.

Va, infine, ricordato che per alcuni composti odorigeni a bassissima soglia olfattiva (mercaptani ed altri solfuri, scatolo), si possono presentare problemi di sensibilità della strumentazione analitica, dal momento che le concentrazioni che provocano odori percettibili possono essere inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

Nel procedimento d'analisi si possono distinguere alcuni momenti principali:

- la preconcentrazione del campione;
- il trasferimento degli analiti intrappolati allo strumento di analisi;
- la separazione dei diversi componenti presenti;
- l'analisi qualitativa e quantitativa degli stessi (Centola et al., 2004).
- la preconcentrazione e il desorbimento degli analiti.

A causa della soglia generalmente bassa di percettibilità olfattiva degli odoranti, l'analisi diretta non è quasi mai effettuabile, ma è necessario un campionamento che implichi uno stadio di preconcentrazione. La preconcentrazione del campione può essere effettuata mediante:

- assorbimento su reattivi chimici o soluzioni di lavaggio specifiche;
- adsorbimento su substrati solidi la cui scelta viene effettuata in funzione del tipo di composti da campionare;
- condensazione a basse temperature mediante tecniche di congelamento;
- adsorbimento a basse temperature su un substrato creando un'interfaccia gas-liquido.

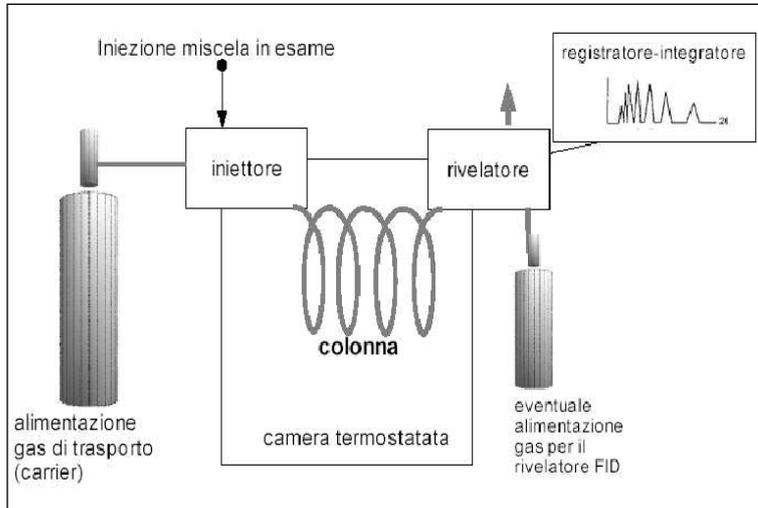
La fase successiva di desorbimento può avvenire per via termica, mediante l'uso di solventi oppure per strippaggio dei composti organici volatili (VOCs) in corrente di vapore. Il primo metodo offre il vantaggio di un'esecuzione rapida e non richiede manipolazioni dei campioni da parte dell'operatore; non può, però, essere utilizzato nel caso di sostanze termolabili. Utilizzando i solventi, invece, si ottiene un desorbimento più selettivo (perché si basa sull'affinità fra solvente e sostanza da estrarre),

ma è la tecnica maggiormente soggetta ad errori a causa dei livelli molto bassi di concentrazione.

#### *La gascromatografia*

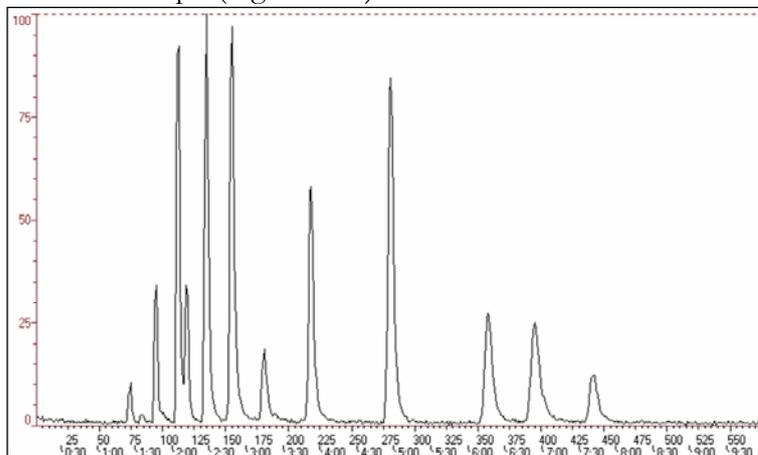
La gascromatografia è una tecnica cromatografica impiegata principalmente a scopo analitico. Con la cromatografia si effettua la separazione dei vari componenti di una miscela, sfruttando, in modo particolarmente efficiente, la diversa attitudine che ogni molecola o ione possiede nel distribuirsi tra due differenti fasi (una stazionaria e una mobile).

Nella tecnica gascromatografica la fase mobile è un gas inerte (gas di trasporto, carrier), generalmente azoto, elio, idrogeno, che fluisce attraverso una colonna in cui si trova la fase stazionaria, la quale può essere un solido granulare poroso oppure un liquido adeguatamente supportato. La colonna è alloggiata in una camera termostatica con la quale viene assicurata una buona stabilità di temperatura, che può essere mantenuta costante per tutta la durata dell'analisi oppure fatta variare. La miscela da analizzare viene immessa attraverso un iniettore che ha il compito di assicurare l'istantanea vaporizzazione del campione. La velocità con la quale ogni componente percorre la colonna è funzione delle sue particolari proprietà chimico-fisiche che governano le interazioni tra il componente e le due fasi presenti all'interno della colonna. In condizioni adeguate, ogni componente si presenta all'uscita della colonna in tempi diversi (tempi di ritenzione), tanto maggiori quanto maggiore è la solubilità del componente nella fase fissa. All'uscita della colonna è posto il rivelatore, che ha il compito di emettere un segnale di intensità proporzionale alla concentrazione dei singoli componenti; qualora si utilizzi un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) è necessario alimentarlo con un combustibile (Figura 2.16).



**Figura 2.16** Schema essenziale di un gascromatografo.

Il diagramma che rappresenta il segnale, generato dal rilevatore in funzione del tempo, è il cromatogramma del campione, che si presenta come una sequenza di picchi di varia ampiezza ed altezza distribuiti lungo l'asse del tempo (Figura 2.17).



**Figura 2.17** Esempio di cromatogramma.

Il cromatogramma ha un andamento tale che, ad ogni sostanza fluita, corrisponde un picco di segnale. In linea di principio, misurando sul cromatogramma il tempo di ritenzione del picco o con l'impiego di strumenti ausiliari (spettrometro di massa), si può identificare la sostanza

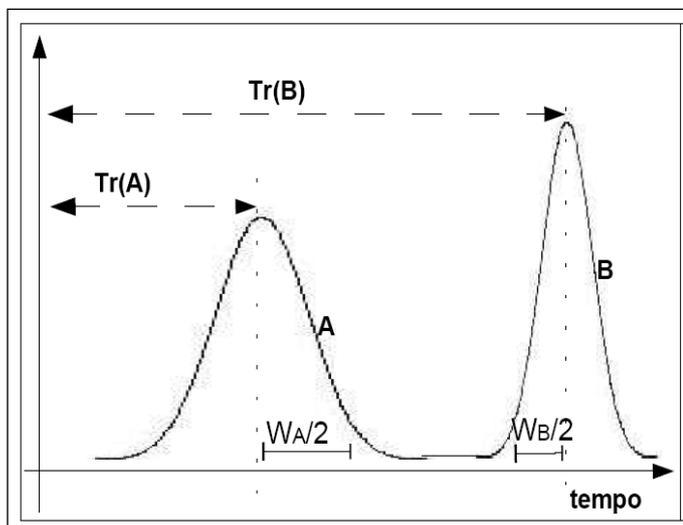
corrispondente (analisi qualitativa). Calcolando invece l'area sottesa dal picco, si può risalire alla quantità di sostanza che l'ha prodotto (analisi quantitativa). Nella maggior parte dei casi, però, non è possibile conoscere accuratamente la quantità di campione effettivamente immesso nella colonna. A causa di ciò esistono diverse metodologie di studio quantitativo tramite gascromatografia che si adattano alle diverse situazioni. Un esempio al riguardo è il metodo della standardizzazione interna, che sfrutta il rapporto tra l'area del picco dell'analita e l'area del picco di una sostanza ("standard interno") appositamente aggiunto in quantità nota.

*Caratteristiche del cromatogramma.*

Dall'esame del cromatogramma possiamo definire la selettività, l'efficienza e la risoluzione. La selettività è la capacità di una colonna di fornire picchi distanziati, e dipende dalla temperatura e dalla natura della fase stazionaria. L'efficienza è la capacità del sistema cromatografico di mantenere compatta la banda di eluizione di una sostanza lungo tutto il percorso della fase mobile, in particolare, è la capacità di ottenere picchi alti e ristretti all'uscita della colonna anche in presenza di sostanze che hanno tempi di ritenzione molto vicini. Infine, la risoluzione, è un fattore che tiene conto sia della selettività che dell'efficienza, e indica il grado di effettiva separazione per due sostanze in un processo cromatografico. Dal punto di vista numerico si ottiene dalla relazione:

$$R = \frac{Tr(B) - Tr(A)}{W_A / 2 + W_B / 2};$$

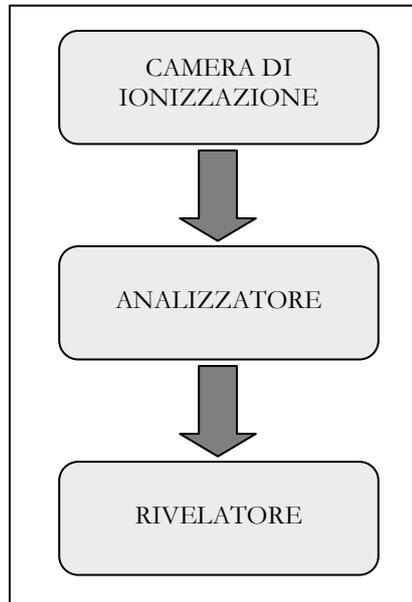
dove con Tr si è indicato il tempo di ritenzione e con W l'ampiezza del picco (Figura 2.18). Per avere una buona separazione, dal punto di vista quantitativo, si deve avere una risoluzione pari ad almeno 0,8.



**Figura 2.18** Esempio di cromatogramma di una miscela di due composti avente alta selettività, alta efficienza e buona risoluzione.

*La spettrometria di massa.*

La spettrometria di massa consiste in un insieme di tecniche analitiche che consentono di misurare le masse molecolari e di determinare la formula di struttura di composti sconosciuti, anche avendone a disposizione piccole quantità. Il principio su cui si basa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica ( $m/z$ ) generalmente attraverso campi magnetici statici o oscillanti. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione, principalmente facendo loro attraversare un fascio di elettroni ad energia nota (camera di ionizzazione). Le molecole ionizzate vengono proiettate in un analizzatore di massa il cui compito è quello di separare gli ioni in funzione del loro rapporto massa/carica che, infine, verranno rivelati in sequenza nel tempo (rivelatore). Gli spettrometri di massa operano in condizioni di alto vuoto al fine di ottenere uno spettro con buona risoluzione, in quanto la presenza di eventuali molecole di gas atmosferico potrebbero interferire con gli ioni, variandone l'energia cinetica e peggiorandone il segnale (Figura 2.19).



**Figura 2.19** Componenti essenziali di uno spettrometro di massa.

Il diagramma che riporta l'abbondanza di ogni ione in funzione del rapporto massa/carica è il cosiddetto spettro di massa (Figura 2.20), tipico di ogni composto in quanto direttamente correlato alla sua struttura chimica ed alle condizioni di ionizzazione cui è stato sottoposto. Gli spettri vengono normalmente rappresentati come istogrammi che riportano l'abbondanza di ogni ione in funzione della sua massa. I picchi vengono quantificati in rapporto al picco di base, che è il picco più abbondante osservato nello spettro.

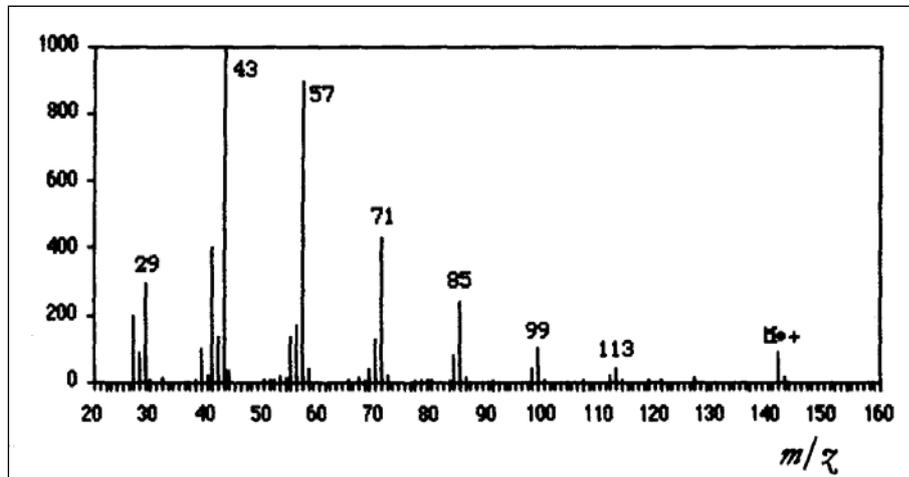


Figura 2.20 Esempio di spettro di massa

### 2.9.3 Metodi senso-strumentali

A questa tipologia di recente sperimentazione e applicazione, appartengono il GC-MS con porta ODP (Olfaction Detection Port) ed il naso elettronico. Le caratteristiche della tecnologia naso elettronico saranno affrontate nei successivi capitoli.

#### **Gascromatografia accoppiata ad olfattometria.**

Il dispositivo, *GC-MS con porta ODP*, consente all'operatore di odorare le frazioni separate cromatograficamente e analizzate mediante *GC-MS* e di registrarne l'intensità attraverso una porta odorimetrica (*ODP*) (Zarra et al., 2007). L'*ODP* comprende un sofisticato sistema di splittaggio chiuso dei flussi che consente di suddividere il flusso in uscita dalla colonna ed inviarlo a due detector e alla mascherina umidificata per l'analisi sensoriale; un particolare mouse e un software per la registrazione vocale completano la configurazione e consentono di registrare in corrispondenza del picco cromatografico, un commento vocale identificativo e l'intensità della frazione odorosa percepita. Le frazioni in uscita dalla colonna cromatografica arrivano contemporaneamente ai detector e all'apposita mascherina (Figura 2.21).



Figura 2.21 GC-MS con porta ODP della Gerstel (SRA Instruments).

I risultati dell'analisi saranno:

- un cromatogramma per ciascun detector
- un diagramma derivante dall'analisi olfattometrica e che specifica intensità e identificazione sensoriale dell'operatore.

I tracciati ottenuti, sono tra loro perfettamente sovrapponibili (SRA Instruments). Uno dei principali vantaggi di tale metodo sta nel poter individuare tramite l'analisi *ODP* i composti maggiormente odorigeni anche a bassissima concentrazione, che quindi difficilmente sarebbero stati rilevati dalla sola tecnica *GC-MS* (Belgiorno et al., 2009). Questa metodologia, ad oggi, trova le sue principali applicazioni nel campo dell'ingegneria e chimica alimentare.

## 2.10 LA VALUTAZIONE DELL'IMPATTO DA ODORE

La valutazione dell'impatto da odori è effettuata essenzialmente tramite due diversi approcci: a partire dalle emissioni e/o mediante analisi dirette in campo (Van Harreveld, 2004; Zarra, 2007; Zarra et al., 2010; Belgiorno et al., 2010).

Nel primo caso, caratterizzate le emissioni e calcolati i flussi di odore (OER, odour emission rate) in funzione della tipologia di sorgente (Bliss et al., 1995; Stuetz et al., 2001; Zarra, 2007), si applicano i modelli di dispersione in atmosfera per determinare l'entità del disturbo olfattivo a cui è esposta la popolazione situata nei dintorni delle sorgenti emissive.

Tale metodologia richiede numerosi parametri di input ai modelli, non sempre agevoli da reperire (Wilson et al., 1980; Zarra, 2007). Inoltre, allo stato attuale della ricerca tecnico-scientifica, la determinazione dei

parametri emissivi in ingresso ai modelli è effettuata quasi esclusivamente utilizzando analisi sensoriali di olfattometria dinamica (Nicell, 2009), che prevede a monte una fase di campionamento in situ.

Nel secondo caso, invece, l'area di impatto da odore è determinata attraverso analisi effettuate direttamente in campo. In particolare, le principali tecniche utilizzate sono quelle delle ispezioni in campo tramite panelist di esperti (field inspection in accordo alla VDI3940), questionari sociologici in accordo alla VDI 3883 o olfattometria dinamica in accordo alla EN13725:2003; quest'ultima, in particolare, trova notevoli difficoltà applicative, in considerazione dei bassi livelli di concentrazione solitamente presenti alle immissioni e, quindi, risulta scarsamente utilizzata allo scopo (Nicell, 2009).

Altro approccio, di recente applicazione e sperimentazione, consiste nel monitoraggio delle molestie olfattive tramite sistemi di misura in continuo degli odori.

### **2.10.1 Fattori che influenzano la percezione degli odori**

Il problema delle molestie olfattive emesse da alcune attività produttive, un tempo considerato un aspetto secondario rispetto ad altri impatti, non viene più sottovalutato in quanto esso è sempre più spesso causa di malcontento e di lamentele da parte delle comunità circostanti le sorgenti di emissione di cattivi odori (Nicell, 2009).

Nonostante la maggioranza delle sostanze odoranti non abbiano effetti tossici, l'esposizione prolungata agli odori, può comunque comportare una modifica dell'equilibrio psicofisico di una persona e influire negativamente sui suoi comportamenti. In questo senso si possono considerare effetti negativi quali l'insorgere di mal di testa, disturbo del sonno, perdita dell'appetito, ecc. Questo aspetto, legato alle molestie olfattive, genera una serie di impatti negativi, che si manifestano con il deprezzamento dei suoli, la ridotta appetibilità delle abitazioni, l'impoverimento delle attività commerciali e turistiche nei centri limitrofi alla fonte dell'emissione, che possono degenerare nell'abbandono o comunque nella riduzione di qualsiasi tipo di investimento nella zona interessata.

La reazione degli individui agli odori dipende essenzialmente dalla frequenza, dall'intensità, dalla durata, dall'offensività e dalla localizzazione dell'evento odoroso. Questi sono conosciuti come i fattori

FIDOL e vengono descritti singolarmente nella Tabella 2.10 (Nicell, 2009).

**Tabella 2.10 Fattori FIDOL**

Frequenza:	indica quanto spesso un individuo è esposto all'odore.
Intensità:	indica la forza della percezione dell'odore.
Durata:	indica la durata dell'evento odoroso.
Offensività:	indica la natura dell'odore in riferimento al suo tono edonico.
Localizzazione:	indica l'uso del suolo e la natura delle attività umana in prossimità della sorgente.

Differenti combinazioni di questi fattori avranno come risultato effetti diversi; per esempio, odori molti intensi percepiti per un periodo breve possono avere effetti immediati sulla salute, mentre odori poco intensi percepiti per un periodo lungo possono influire sulla qualità della vita nell'area interessata. Il grado di sensibilità in una determinata zona è basato sulle caratteristiche di uso del suolo, inclusa la ragione che porta gli individui ad occupare una porzione del territorio. Ogni luogo è caratterizzato da un differente grado di sensibilità che può essere alta, moderata o bassa.

### 2.10.2 Sindrome NIMBY e BANANA

L'opinione pubblica è sempre più portata ad associare a qualunque installazione industriale o sanitaria, soprattutto legata allo smaltimento dei rifiuti solidi o liquidi, emissioni sgradevoli o maleodoranti e a rifiutarle prescindendo dal reale impatto.

Si tratta delle sindromi NIMBY (Not In My Back Yard, "non nel mio giardino") e BANANA (Build Absolutely Nothing Anywhere Near Anything, "Non costruire assolutamente nulla in alcun luogo vicino a qualunque cosa") che, sempre più frequentemente, sono riportate agli onori delle cronache.

La prima sindrome NIMBY indica un atteggiamento che si riscontra nelle proteste contro opere di interesse pubblico che hanno, o si teme possano avere, effetti negativi sui territori in cui verranno costruite, come ad esempio grandi vie di comunicazione, cave, sviluppi insediativi o industriali, termovalorizzatori, discariche, centrali elettriche e simili. L'atteggiamento consiste nel riconoscere come necessari, o comunque possibili, gli oggetti del contendere ma, contemporaneamente, nel non

volerli nel proprio territorio a causa delle eventuali controindicazioni sull'ambiente locale.

La sindrome BANANA, invece, indica un atteggiamento di opposizione a qualsiasi opera pubblica, a prescindere dagli effetti negativi che la stessa possa avere.

Mentre nei decenni precedenti, la realizzazione di grandi impianti industriali e di estese reti infrastrutturali, era giudicata come indispensabile per il raggiungimento del benessere economico di ogni singolo Paese, e i fenomeni di degrado ambientale erano da considerare come un conto necessario e accettabile, agli inizi degli anni settanta cominciarono a farsi spazio dubbi sulla correttezza di una crescita economica indiscriminata. Il maggior grado di istruzione, la sensibilità e l'attenzione verso le tematiche ambientali, la grande disponibilità di informazioni, il clima di sfiducia nei confronti dei governi locali e dell'industria, la possibilità di ricorrere ad azioni legali, hanno portato, alla diffusione dei fenomeni NIMBY e BANANA in tutti i Paesi industrializzati.

Oggi, anche strutture che si ritengono necessarie allo sviluppo sostenibile del territorio, che riducono gli impatti ambientali dovuti agli stili di vita della nostra società, incontrano opposizioni locali basate su eventuali o ipotetici rischi per l'ambiente e la salute.

### **2.10.3 Metodologie, limiti e metodi partendo dalle misure delle emissioni**

Le misure olfattometriche permettono di valutare le concentrazioni di odore nel punto di emissione, ovvero in corrispondenza della sorgente, tuttavia, nessuna informazione può essere ricavata relativamente ai valori di immissioni.

A tal scopo risulta indispensabile l'utilizzo di modelli matematici, per la caratterizzazione dell'impatto sulla qualità dell'aria di una o più sorgenti inquinanti localizzate in un determinato sito. Tali modelli sono strumenti in grado di simulare il trasporto, la dispersione, le trasformazioni chimiche e la deposizione degli inquinanti emessi in atmosfera e di calcolarne le concentrazioni in aria e le deposizioni al suolo sul dominio di interesse.

L'utilizzo di un modello consente di valutare le interazioni ambientali di un'opera prima che questa venga realizzata, o determinare se una situazione emissiva reale è compatibile o meno con il rispetto dei valori

limite relativi alle concentrazioni di inquinanti nell'aria definiti dalla regolamentazione vigente.

Per le ipotesi e le limitazioni assunte nella UNI EN 13725:2004, l'odore (in termini di concentrazione di odore) è assimilabile, nell'ambito delle simulazioni di dispersione, ad un'unica pseudo-specie che si disperde nell'atmosfera in forma gassosa (quindi non particellare); pertanto nelle simulazioni di dispersione sono esclusi gli effetti di deposizione gravitazionale (Regione Lombardia, 2010).

### I dati della simulazione modellistica

La concentrazione dell'odore che insiste su un'area è influenzata non solo dalla portata emessa ma anche dall'orografia e dalla meteorologia, di conseguenza, i modelli necessitano di dati di "input" relativi alle emissioni degli inquinanti considerati (numero, tipo e localizzazione delle sorgenti, quantità di odore emesso nell'unità di tempo, velocità di efflusso e temperatura dell'emissione, ecc.), delle caratteristiche meteorodiffusive dell'atmosfera (velocità e direzione del vento, turbolenza, ecc.) e delle caratteristiche dell'area in esame (orografia, tipo di suolo, ecc.).

Dall'elaborazione matematica delle informazioni in ingresso al modello si perviene a dati di "output", rappresentati in genere attraverso campi di concentrazione georeferenziati (mappe), che rappresentano il risultato finale della simulazione modellistica (Figura 2.22).

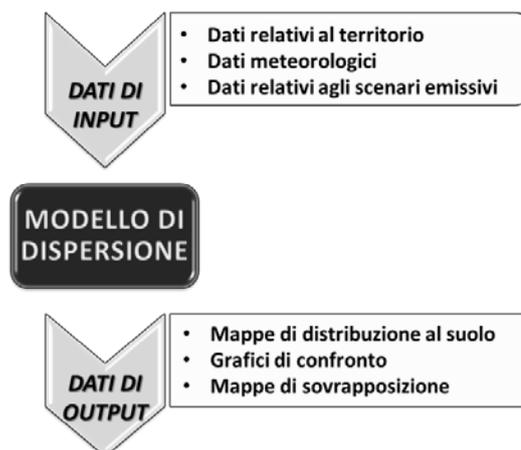


Figura 2.22 Dati di input ed output per la caratterizzazione dei modelli di dispersione

*Dati orografici.*

I principali dati in ingresso relativi al territorio riguardano (Finzi, 2001):

- *orografia*: matrice delle quote altimetriche necessaria in modelli che tengono conto della tridimensionalità del campo di moto. La risoluzione spaziale varia molto a seconda della scala a cui il modello lavora (da 50 m per la microscala a 50 km per la grande scala);
- *mappa di uso del suolo*: necessaria nei modelli che tengono conto della diffusione e della deposizione/adsorbimento dell'inquinante in corrispondenza del terreno;
- *cartografia*: base su cui si riportano i dati al fine di spazializzare i risultati. Tale procedimento può essere automatizzato tramite l'impiego di sistemi di GIS.

L'operazione preliminare in uno studio di impatto olfattivo mediante simulazione della dispersione, consiste, dunque, nell'individuazione del dominio spaziale oggetto di studio; la dimensione del dominio dove essere scelta nel rispetto dei seguenti requisiti (Regione Lombardia, 2010):

- devono essere inclusi i ricettori compresi nel raggio minimo di 3 km dai confini dello stabilimento;
- devono essere inclusi tutti i ricettori presso cui sia da valutare l'impatto odorigeno;
- il passo della griglia di ricettori deve essere scelto in modo tale che, per i ricettori sensibili, la distanza fra il ricettore e il punto più prossimo del confine dell'impianto, deve essere maggiore o uguale al passo della griglia;
- fra i ricettori sensibili dovrebbe essere compresa l'abitazione o il locale ad uso collettivo (scuola, ospedale, ecc.) più prossimo all'impianto, anche se isolato;
- almeno un ricettore sensibile dovrebbe essere posto presso ciascuno dei centri abitati ubicati entro 3 km dall'impianto.

*Dati meteorologici.*

Secondo le raccomandazioni WMO (World Meteorological Organization) i principali dati in ingresso relativi alla meteorologia consistono in (Finzi, 2001):

- *velocità e direzione del vento*: tali dati sono monitorati al suolo ed in quota nel caso di modelli che ricostruiscono il campo di vento tridimensionale tramite preprocessori meteorologici;
- *temperatura, umidità, pressione, radiazione solare al suolo, precipitazione*: servono per determinare il parametro di stabilità atmosferica in maniera indiretta quando non esistono misure più sofisticate di turbolenza atmosferica;
- *gradiente termico verticale*: per la determinazione della quota di inversione termica.

Nelle simulazione di dispersione tali dati devono essere introdotti a scansione oraria, per un'estensione minima del dominio temporale di simulazione pari ad un anno (Regione Lombardia, 2010).

I modelli di dispersione, oltre ai dati di base citati sopra, necessitano di altre variabili meteorologiche acquisibili con strumentazione avanzata o stimate da opportuni pre-processori meteorologici, quali:

- altezza dello strato di rimescolamento;
- categoria di stabilità atmosferica e/o più compiutamente le tre componenti della turbolenza;
- parametri di scala quali per esempio la velocità di attrito, la lunghezza di Monin-Obukhov e il flusso di calore sensibile;
- risalita verticale dei fumi caldi.

*Dati di emissione.*

I dati in ingresso relativi agli scenari emissivi consistono in:

- *numero e localizzazione* delle sorgenti;
- *caratteristiche geometriche*: altezza e diametro in caso di sorgenti puntuali, area e forma in caso di sorgenti areali estese;
- *portata di odore* (espressa in OU/s);
- *temperatura e velocità* dell'effluente nella sezione di sbocco;

- *altezza del punto di emissione* rispetto al suolo; per un biofiltro è il colmo della struttura di contenimento del letto biofiltrante, che è maggiore dell'altezza della superficie superiore del letto biofiltrante.

Normalmente l'aeriforme emesso in atmosfera attraverso camini di espulsione (emissioni puntiformi convogliate) è soggetto al cosiddetto innalzamento del pennacchio (plume rise) la cui entità dovrebbe quindi essere considerata nelle simulazioni per lo studio di impatto. Nei casi di sorgenti areali o volumetriche la velocità effettiva di espulsione è tanto piccola da rendere trascurabile il plume rise ed è quindi da disattivare nel modello di dispersione l'algoritmo che calcola tale innalzamento (Regione Lombardia, 2010).

Inoltre un algoritmo per il calcolo del "building downwash" (interazione tra la piuma emessa dalla sorgente e gli edifici circostanti, che provoca un aumento di concentrazione al suolo in prossimità del punto di emissione) dovrebbe essere avviato nelle simulazioni se la minima delle altezze delle sorgenti di emissione rispetto al suolo è inferiore a 1,5 volte la massima delle altezze degli edifici all'interno dello stabilimento oppure all'esterno di esso, entro un raggio di 200 m dai punti di emissione (Regione Lombardia, 2010).

### **Elaborazione dei risultati.**

Il modello di dispersione restituisce come dati di output le concentrazioni medie orarie di odore per ogni ricettore e per ciascuna delle ore del dominio temporale di simulazione.

Poiché la risposta dell'uomo ad uno stimolo olfattivo è dell'ordine di 3,6 secondi (il tempo medio di un respiro) è importante considerare gli effetti delle fluttuazioni di concentrazione di odore nell'arco del periodo considerato. È necessario, dunque, dedurre le *concentrazioni orarie di picco* (concentrazione che in un'ora è oltrepassata con probabilità  $10^{-3}$ , cioè per più di 3,6 secondi), moltiplicando le concentrazioni medie orarie restituite dal modello per un coefficiente sperimentale ("peak-to-mean ratio") pari a 2,3 (Capelli, 2010).

In Figura 2.23 è mostrato un confronto tra il risultato medio orario fornito dal modello e quello che in realtà può accadere durante quell'ora.

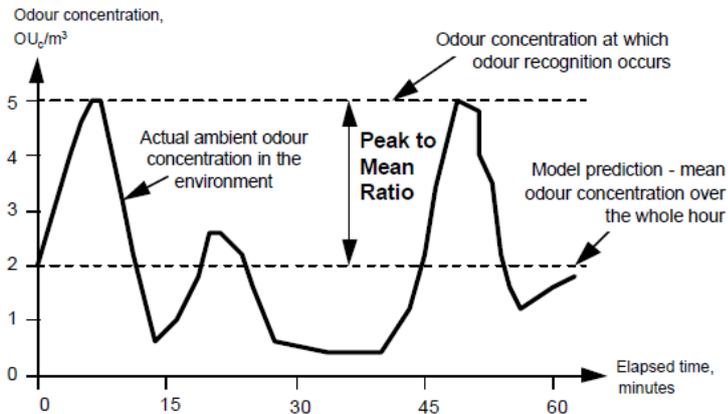


Figura 2.23 Predizione dell'odore secondo il modello di dispersione comparato con la realtà (Freeman et al., 2002)

I risultati della simulazione sono, infine, espressi attraverso il 98° percentile su base annua della concentrazione di picco, in accordo con quanto indicato nella linea guida dell'Agenzia Ambientale del Regno Unito, relativa ai criteri per la valutazione dell'accettabilità di esposizione agli odori (Capelli, 2010).

La concentrazione di odore al 98° percentile rappresenta il valore percepito per il 2% delle ore in un anno: ad esempio, se presso un ricettore il 98° percentile delle concentrazioni orarie di picco è pari ai 3  $\text{OU}/\text{m}^3$ , significa che la concentrazione massima di odore simulata al suolo, avvertita presso quel recettore, risulta inferiore a 3  $\text{OU}/\text{m}^3$  per il 98% delle ore dell'anno.

La rappresentazione dei risultati, dunque, deve avvenire attraverso:

- *mappe di distribuzione al suolo* relative al 98° percentile su base annua della concentrazione di picco di odore;
- *mappe di sovrapposizione* o confronto delle concentrazioni di odore provenienti da fonti differenti;
- *grafici di confronto* con le soglie di concentrazione di riferimento per la valutazione del livello di esposizione all'odore.

### 2.10.4 Metodologie, limiti e metodi attraverso la misura delle immissioni

La valutazione delle immissioni consiste nella quantificazione dell’impatto e della ricaduta sulla popolazione; essa può anche prescindere dalla quantificazione della sostanza odorigena alla fonte.

La principale tecnica utilizzata è la “field inspection”, in accordo alla linea guida tedesca VDI 3940, che consiste in delle ispezioni in campo tramite panelist di esperti. I risultati dell’indagine di tale metodologia consentono di stabilire la frequenza delle “ore di odore”.

Nella Figura 2.24 è riportato un esempio di applicazione della metodologia di valutazione di impatto da odore per una maglia di indagine (Zarra et al., 2010).

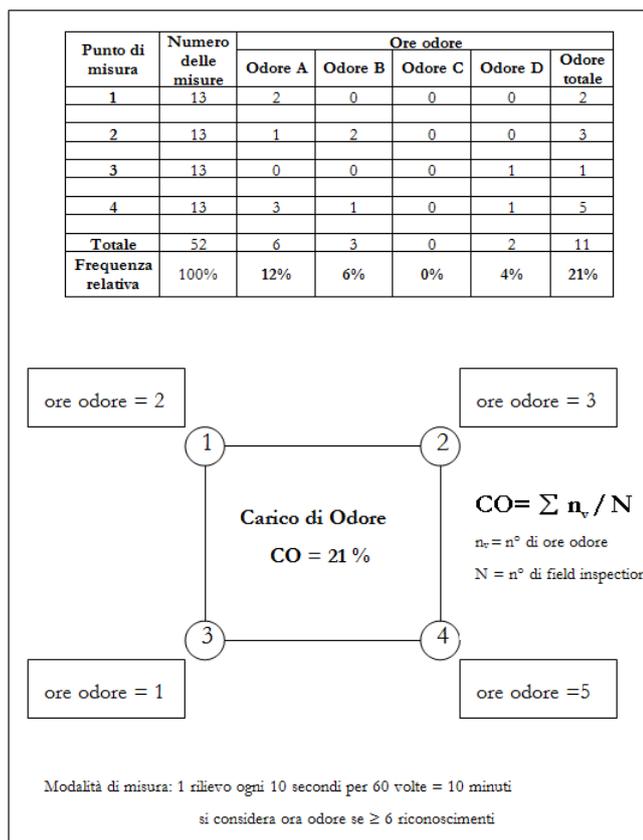


Figura 2.24 Esempio di valutazione della metodologia di valutazione di impatto da odore per una maglia di indagine

Altra tecnica utilizzata consiste nella somministrazione di questionari, redatti in base alle indicazioni fornite dalla linea guida tedesca VDI3883, al fine di raccogliere dati ed informazioni relativi alla percezione della popolazione nei riguardi di una molestia olfattiva presente all'interno dell'area investigata. Dalle risposte dei questionari è possibile elaborare indici dell'occorrenza di episodi di fastidio olfattivo.

Altro approccio, di recente applicazione e sperimentazione, consiste nel monitoraggio delle molestie olfattive tramite sistemi di misura in continuo degli odori. Vantaggio, dunque, sostanziale di tale tecnologia innovativa rispetto alle altre misure è quello di poter effettuare misure in continuo, un aspetto di indubbio interesse nel monitoraggio di impianti di ingegneria sanitaria ambientale.

Grazie a questi metodi, infatti, è possibile realizzare un'analisi, approfondita e unica nel suo genere, dell'impatto olfattivo. È possibile, dunque, riconoscere la provenienza degli odori (quindi definirne la responsabilità dell'origine) e calcolarne la permanenza in termini di tempo, l'intensità e la relativa ricaduta sul territorio in funzione delle condizioni climatico - meteorologiche reali.



## 3 IL NASO ELETTRONICO

### 3.1 INTRODUZIONE

I progressi nell'ambito della tecnologia dei sensori e dell'elettronica hanno reso possibile sviluppare dispositivi capaci di misurare e caratterizzare singoli e/o complessi composti in aria ambiente volatili rilasciati da una moltitudine di fonti. La Figura 3.1 riporta l'evoluzione temporale dello sviluppo di tale tecnologia.

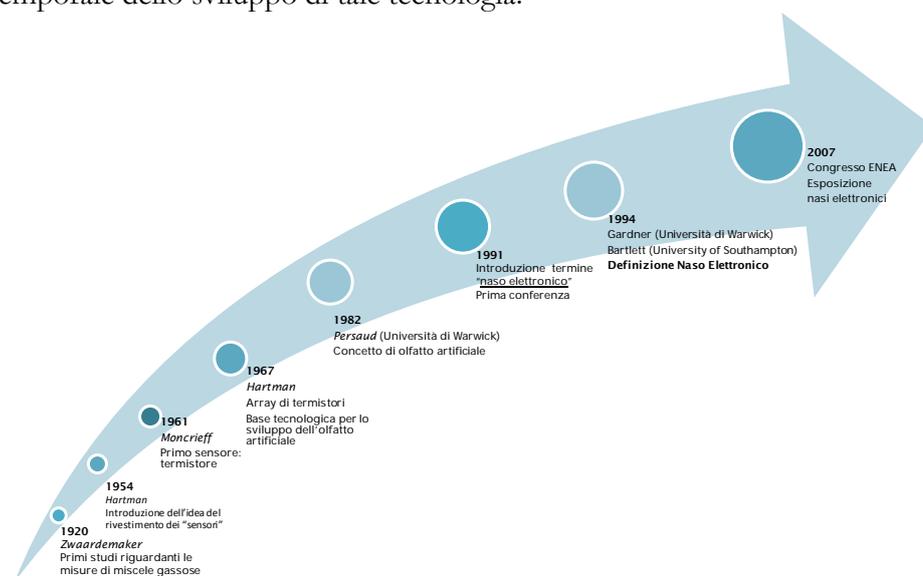


Figura 3.1 Evoluzione temporale dell'olfatto artificiale

Come si evince dalla Figura 3.1, i primi studi riguardanti le misure di composti gassosi risalgono al 1920 (Zwaardemaker et al., 1920) ed erano relative alla misura dell'elettricità di una sottile nebbiolina di acqua. L'esperimento consisteva nell'aggiunta di sostanze volatili all'acqua e conseguente verifica dell'aumento dell'elettricità al fine di rilevare: "la presenza di piccole quantità di composti aromatici". Il primo reale "strumento" per la misura di composti gassosi è stato, invece, sviluppato nel 1954 da Hartman. L'elemento sensibile di misura era costituito da un

microelettrodo, un filo di platino semplice di 0,8 mm di diametro, che misurava il flusso di corrente tramite un millivoltmetro (Hartman et al., 1954). Hartman è stato il primo a proporre l'idea del rivestimento dei "sensori" con diversi elementi sensibili, in grado di dare risposte diverse in presenza dei differenti composti (Catro et al., 2003).

Ma il pioniere di questa nuova tipologia di tecnologia è senza dubbio Moncrieff che nel 1961 propose una strumentazione destinata alla determinazione degli odori, basata su un termistor, ricoperto di un film adsorbente, integrato dal ponte di Wheatstone (Moncrieff et al., 1961). Di qui in avanti le ricerche effettuate hanno poi condotto ad ulteriori importanti risultati. Tra questi, meritano sicuramente un accenno le ricerche di Buck sulla modulazione di conduttività come risposta alla differenziazione dei diversi composti (Buck et al. 1965), Dravnieks e Trotter sull'utilizzato della modulazione di potenziale per monitorare le miscele gassose (Dravnieks et al., 1965). Questi studi rappresentano, però, solamente un approccio preliminare alla problematica della valutazione delle miscele gassose a causa dell'assenza di strumentazioni analitiche. Circa 20 anni più tardi, al 1982 risale il concetto di olfatto artificiale, introdotto da Persaud e Dodd dell'Università di Warwick. Hanno presentato questa nuova tecnologia come "un sistema intelligente basato su una serie di sensori chimici per la classificazione degli odori" (Persaud et al., 1982; Ikegami et al., 1985).

La vera svolta risale al 1991 con l'introduzione della terminologia "naso elettronico", così come un primo convegno, durante una sessione della NATO, dedicato completamente a tale strumentazione (Gardner et al., 1991).

Questi dispositivi, noti ormai con il termine di "naso elettronico", sono progettati per imitare il sistema olfattivo umano al fine di ottenere misure ripetibili, permettendo identificazioni e classificazioni di diverse miscele odorigene eliminando la soggettività dell'operatore (Davide et al. 1995; Pelosi et al., 1988; Persaud et al., 1992; Persaud et al., 1993; Shirley et al. 1990; Shurmer et al., 1990).

A differenza di altri strumenti analitici, questi dispositivi consentono l'identificazione di miscele complesse di campioni nel loro insieme senza dover riconoscere le singole specie chimiche presenti all'interno del campione (Gardner et al., 1991; Davide et al. 1995; Lonergan et al., 1996).

La definizione di "naso elettronico" risale, invece, al 1994, ad opera di J. Gardner e P. Bartlett, che lo definisce come: "strumento che si compone

essenzialmente di un array di sensori chimici a bassa selettività e di un sistema di pattern recognition, capace di riconoscere odori semplici e complessi” (Gardner et al., 1994).

Presentata ai ricercatori, questa nuova tecnologia col nome “naso elettronico” e la sua definizione “riconoscimento di odori”, ha suscitato subito grande curiosità e numerose aspettative. In effetti, l’analogia voluta tra questa nuova strumentazione ed il naso umano, gli valse negli anni ’90 un successo rapido ed effimero.

In un naso elettronico ci sono tipicamente da 5 a 20 sensori (Gardner et al., 1994), la loro sensibilità è sovrapposta, ma a causa del numero così piccolo di sensori l’entità della sovrapposizione, come anche lo spettro delle sensibilità, sono molto più limitate di quelle del sistema dei recettori nel naso umano, in numero pari a circa 10 milioni.

Gli schemi di funzionamento sono, invece, comparabili con il sistema olfattivo umano. L’array di sensori chimici aspecifici emula il funzionamento dei recettori olfattivi mentre il trattamento dei segnali elettrici attraverso le tecniche matematiche è comparabile al trattamento dell’informazione del cervello (Figura 3.2).

**Figura 3.2** Comparazione array di sensori chimici con i recettori olfattivi umani

<b>UOMO</b>		<b>NASO ELETTRONICO</b>
<b>Recettori nervosi</b>		<b>Matrice di sensori</b>
<b>Bulbo olfattivo</b>		<b>Sistema di acquisizione</b>
<b>Cervello</b>		<b>Sistema di elaborazione</b>

Allo stesso modo del sistema olfattivo umano l’obiettivo di questa tecnologia è il riconoscimento degli odori indipendentemente dalla precisa composizione chimica della miscela (Nake et al., 2005). Tuttavia, il naso umano è sicuramente più performante e le differenze sono chiaramente evidenti. Dal 1992 sono comparsi i primi prototipi di naso elettronico in commercio (Neotronics, British OdourLMapper) ma con numerose limitazioni tecniche e presentando costi economici esorbitanti. Al fine, quindi, di ottimizzare e rendere maggiormente idoneo l’utilizzo di tale strumentazione nel campo di monitoraggio è risultata indispensabile un’attenta e pregnante attività tecnico scientifica di settore.

Numerosi prototipi di “naso elettronico” sono stati implementati per discriminare miscele complesse costituite da diversi di composti organici volatili (VOC) (Ouellette et al., 1999; Yea et al., 1994). Questi prototipi si differenziano in base all’utilizzo dei diversi tipi di sensori tra cui ossido di metallo (Egashira et al., 1993; Nanto et al., 1993; Shurmer et al., 1989), polimeri semiconduttori (Yim et al., 1993; Pisanelli et al., 1994), polimeri conduttori elettroattivi (Lonergan et al., 1996; Freund et al., 1995; Hatfield et al., 1994; Persuad et al., 1994), sensori piezoelettrici ed ad onda acustica (Staples et al. 2000), e sensori elettrochimici (Gardner et al. 1999).

### 3.2 ARCHITETTURA DEL NASO ELETTRONICO

Un sistema naso elettronico consiste tipicamente di una matrice multisensore, un’unità di elaborazione simile ad una rete neurale artificiale, un software con digitali algoritmi di riconoscimento, e un database di riferimento (Gardner et al., 1991; Gardner et al., 1994; Freund et al. 1995; Nagle et al., 1998).

In particolare, il naso elettronico è costituito generalmente dai seguenti principali moduli (Figura 3.3) che saranno dettagliatamente discussi nei successivi paragrafi:

1. il sistema di introduzione del flusso gassoso (pompa pneumatica, filtri, valvole...);
2. la camera di misura contenente l’array di sensori chimici sensibili al flusso gassoso;
3. il sistema di acquisizione e trattamento dei dati (processore, memoria, software per l’elaborazione delle misure, display).

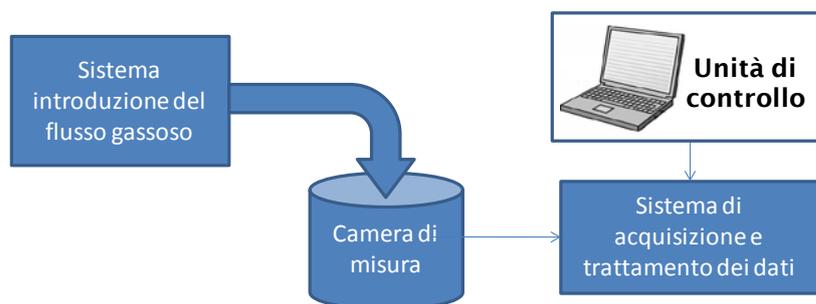


Figura 3.3 Schematizzazione delle principali componenti del naso elettronico

L'elemento fondamentale è sicuramente l'array di sensori chimici, che genera la risposta del naso. È proprio l'associazione tra l'array e le tecniche di riconoscimento degli odori che costituisce il fondamento e l'originalità del naso elettronico rispetto alle altre strumentazioni presenti perché il contatto o adsorbimento delle sostanze volatili sulla superficie del sensore è "*conditio sine qua non sensing*" (Wilson et al. 2009). Gli altri moduli sono adatti per la maggior parte dei dispositivi di misurazione di flussi gassosi e nello studio di Pearce (2003): "Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology" sono ben dettagliate le specifiche per le applicazioni del naso elettronico.

Il naso elettronico risulta essere un sistema abbastanza complesso e la sua performance finale dipende dalle singole prestazioni delle componenti sopra riportate (Gardner et al., 1999).

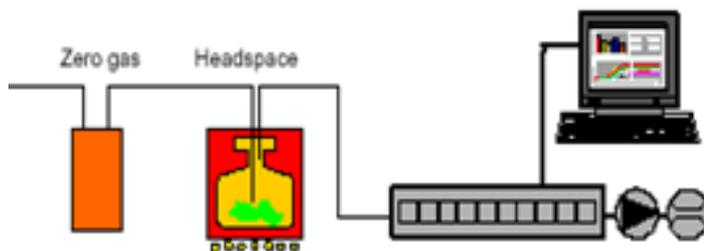
### **3.2.1 Il sistema di introduzione del flusso gassoso**

Il sistema di introduzione del flusso gassoso è costituito dall'insieme delle apparecchiature che permettono l'esposizione dell'array di sensori al campione di odorante. Il sistema che consente il trasporto del flusso gassoso odoroso dalla sorgente alla camera di esposizione è costituito dai tubi di giunzione e da un insieme di valvole, regolatori di flusso e pompe. Il materiale utilizzato deve essere inerte ai composti odoranti cioè non deve alterare la composizione del campione (Persuad et al., 2003).

In alcuni prototipi di naso elettronico attualmente in commercio, è presente, inoltre, un sistema di controllo temperatura ed umidità che fissa la temperatura e l'umidità relativa, regolando così le proprietà termodinamiche del campione.

Il tipo di campionamento della frazione volatile dipende dall'applicazione da effettuare: si distingue in statico e dinamico.

Nel caso si disponga, infatti, di un campione in fase solida o liquida i cui vapori si vogliono analizzare (es. settore dell'industria alimentare, bevande...) è usuale ricorrere al cosiddetto sistema dello spazio di test statico. In questo caso si pone il campione in un piccolo contenitore sigillabile (vial), eventualmente lo si scalda affinché emetta più gas, si aspetta il raggiungimento dell'equilibrio e si preleva una frazione della fase gassosa (lo spazio di testa) con una siringa. Lo spazio di testa viene successivamente iniettato nel flusso di aria che fluisce nella camera contenente i sensori (Figura 3.4).



**Figura 3.4** Schematizzazione dello spazio di testa per l'introduzione del flusso gassoso all'interno del naso elettronico

L'altra metodologia di campionamento è quella di tipo dinamico in cui il flusso di aria da analizzare viene direttamente aspirato, tramite regolatori di flusso ed una pompa, all'interno della camera dei sensori (es. settore ambientale) per la misura.

### 3.2.2 Camera di misura e array dei sensori

La funzione principale della camera di misura, dove alloggia l'array dei sensori, è quella di garantire la riproducibilità delle condizioni chimiche al suo interno. Per poter ottenere questo risultato è necessario utilizzare un materiale chimicamente neutro (non odorigeno) e garantire la stessa esposizione per ciascun sensore alla miscela introdotta, ottimizzando il percorso del flusso di gas in entrata e in uscita. Inoltre, affinché i tempi di risposta del sensore, che tipicamente sono nell'ordine di alcuni secondi, risultino il più possibile indipendenti dalla dimensione interna della camera, questa deve essere progettata riducendo al minimo il volume interno (Gardner et al., 1998; Nagle et al., 2002; Romain, 2006; Wilson et al., 2009; Mamat et al., 2011).

All'interno della camera sono alloggiati i sensori, elementi principali del naso elettronico. Essi sensibili alla fase gassosa, sono dotati tutto dello stesso principio di base: su un substrato è depositato uno strato di materiale attivo che interagisce con il composto chimico gassoso (o una miscela di composti chimici).

Le molecole interagiscono con lo strato sensibile causando la modifica delle sue proprietà fisiche e tale variazione, caratterizzante l'elemento sensibile, viene successivamente "trasdotta" in un segnale elettrico oppure ottico (Figura 3.5).

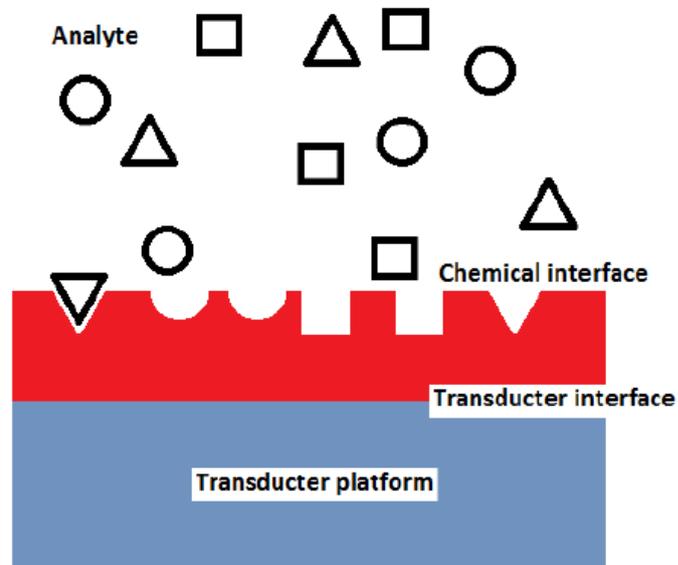


Figura 3.5 Schema di un sensore

Una misura tipica con un naso elettronico effettuata in ambito di laboratorio consiste nella lettura del segnale elettrico proveniente dal sensore quando questo viene sottoposto al ciclo aria – miscela – aria (Figura 3.6).

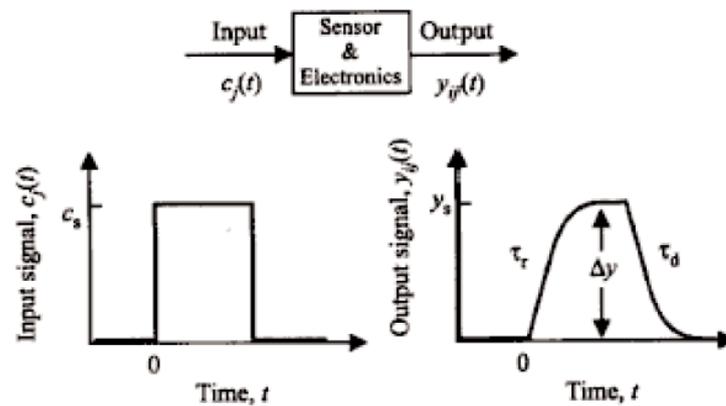


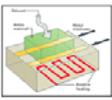
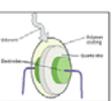
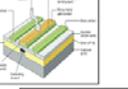
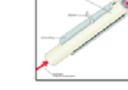
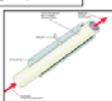
Figura 3.6 Il funzionamento di un sensore del naso elettronico

I sensori, utilizzabili ai fini della misura, possono essere suddivisi in base a differenti caratteristiche: principio di funzionamento, stato sensibile deponibile, sensibilità, temperatura, etc.

Così ad esempio in funzione della temperatura di funzionamento sono distinti in sensori caldi e freddi (Shaller et al., 1998).

In Tabella 3.1 sono riportate le informazioni relative ai principali sensori presenti in commercio.

**Tabella 3.1 Informazioni schematiche sui principali sensori attualmente presenti**

	Principio operativo	Principio di funzionamento	Sensibilità
	Variazione conducibilità	$\Delta C \Rightarrow \Delta \sigma \Rightarrow \Delta R$	5-500 ppm
	Variazione conducibilità	$\Delta C \Rightarrow \Delta \sigma \Rightarrow \Delta R$	0.1-100 ppm
	Effetto piezoelettrico	$\Delta C \Rightarrow \Delta m \Rightarrow \Delta f$	ppm
	Effetto piezoelettrico	$\Delta C \Rightarrow \Delta m \Rightarrow \Delta f$	ppm
	Accoppiamento capacitivo	$\Delta C \Rightarrow \Delta V_T$	ppm
	Fluorescenza Chemio luminescenza	$\Delta C \Rightarrow \Delta n_{\text{rifrazione}}$	ppb

Da essa si evince come in generale è possibile distinguere quattro classi fondamentali di sensori che in presenza di una variazione di concentrazione  $\Delta C_{\text{gas}}$  di gas producono:

1. una variazione di conducibilità elettrica  $\Delta \sigma$ , e, quindi, una variazione di resistenza  $\Delta R$ , per cui la grandezza misurata è la resistenza del sensore,  $R$ .
2. una variazione di massa  $\Delta m$ , che induce una variazione di frequenza  $\Delta f$ , per cui la grandezza misurata è la frequenza di risonanza,  $f$ .
3. una variazione di tensione di soglia  $\Delta V_T$  che comporta una variazione di corrente,  $I_{DS}$  e quindi della tensione  $V_{DS}$ , per cui la grandezza misurata è la tensione ai capi del sensore,  $V_{DS}$ .
4. una variazione di indice di rifrazione  $\Delta n$ , che determina una variazione dell'intensità luminosa  $\Delta I_L$ , quindi della corrente  $\Delta I$  e della tensione  $\Delta V$  ai capi di un fotorivelatore, per cui la grandezza misurata è la tensione ai capi di un fotorivelatore  $\Delta V$ .

Come è possibile evincere da numerosi studi scientifici le minime caratteristiche che dovrebbe presentare un sensore ideale sono (Schaller et al., 1998; Sterrer et al., 2003; Stuetz et al., 2004):

- elevata sensibilità verso i composti chimici;
- elevata selettività (bassa interferenza) e stabilità;
- bassa sensibilità all'umidità ed alla temperatura;
- alta riproducibilità ed affidabilità;
- tempi di reazione e di ritorno brevi;
- robustezza, durata, facilità di calibrazione;
- piccole dimensioni.

Tra i diversi sensori chimici attualmente esistenti ed analizzati dalla letteratura scientifica, quelli maggiormente idonei ad essere utilizzati per l'implementazione del naso elettronico sono: i semiconduttori ad ossido di metallo "MOS" (Amrani et al., 1995; Amrani et al., 1996; Burl et al., 2001; De Melo et al., 2005; Guadaramma et al., 2000; Persuade t al., 1996; Shaller et al., 2000; Wilson et al., 2005), sensori piezoelettrici in microbilance al quarzo "*Quartz Crystal Microbalance*, QCM" (Islam et al., 2005; Beeley et al., 2004), i sensori ad onda acustica superficiale "SAW" (Rivera et al., 2004; Bender et al., 2003; Penza et al., 2003; Reibel et al., 2000) ed i MOSFET (D'Amico et al., 2005; Nakagomi et al., 2005; Morva net al., 2003; Abom et al., 2002).

Le caratteristiche e principi di funzionamento di questi differenti sensori sono riportate in numerosi libri e pubblicazioni internazionali (Gardner et al., 1994; Albert et al. 2000; Burl et al., 2001; Shaller et al., 2000; Kuse et al., 2000; Jianping et al., 2000; Reibel et al., 2000; Doleman et al., 2001; Saevens et al., 2004; Wilson et al., 2009).

Diversi studi di ricerca, attualmente sono incentrati sullo sviluppo di nuovi sensori maggiormente sensibili, più piccoli e cercando di limitare l'influenza dei parametri ambientali quali temperatura ed umidità (Eurosens 2005; Anzai et al., 2005).

#### *Semiconduttori ad ossido di metallo (MOS)*

I sensori ad ossido di metallo sono i più diffusi nelle applicazioni ambientali. Questi sensori sono stati sviluppati a partire dagli anni '60 da N. Taguchi (1962) e Seyema (Ihokura et al., 1994; Williams et al., 1999) e sono ormai prodotti a larga scala in tutto il mondo. Le loro prime applicazioni riguardavano le tematiche della sicurezza dei lavoratori ed in,

particolare, il rilevamento di incendio e fughe di gas (applicazioni sia domestiche che industriali) (Schaller et al., 1998). Attualmente le principali società che producono questa tipologia di sensori sono: Figaro Inc, FIS, Citytech, UST, MICS e Microsens. Malgrado gli inconvenienti propri a tutti i sensori chimici, rispondono favorevolmente alla maggior parte dei criteri di scelta per l'utilizzazione nel settore ambientale, quali (Pearce et al., 2000; Burl et al., 2001; De Melo et al., 2005):

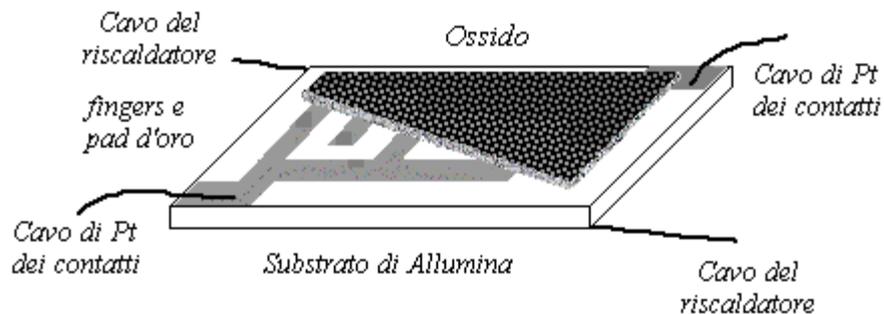
- robustezza (relativa alla loro procedura di fabbricazione);
- buona resistenza alla corrosione dei gas e all'umidità;
- durata: più di 10 anni dal momento del loro primo utilizzo in campo;
- buona stabilità;
- buona sensibilità a diversi gas combustibili;
- rapidità di risposta;
- risposta alla concentrazione più lineare rispetto i sensori polimeri

I loro principali inconvenienti, invece, sono relativi a(Clifford et al., 1983; Shaller et al., 2000; Wilson et al., 2005):

- potenza di consumo elevata (è necessario riscaldare il sensore);
- alta sensibilità alla temperatura;
- bassa selettività.

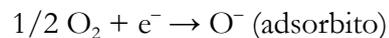
Tra i semiconduttori ad ossido di metallo, il biossido di stagno è senza dubbio sia il più utilizzato nell'implementazione di sensori di gas e sia il più studiato (Eranna et al., 2004). Nell'implementazione del naso elettronico questa tipologia di sensori è la più diffusa e il loro utilizzo è riportato in numerose pubblicazioni internazionali (Gardner et al., 1994; Kamionka et al., 2000; Ihokura et al., 1994; Williams et al., 1999; Di Natale et al., 1995; Gopel et al., 1995; Jianging L., 2000; Jonda et al., 1996; Kuse et al., 2000; Lampe et al., 1996).

La struttura tipica di un semiconduttore ad ossido di metallo è riportata in Figura 3.7.

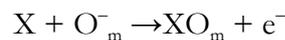


**Figura 3.7** Realizzazione di un sensore SnO<sub>2</sub>, con il materiale sensibile sul lato superiore, ed il riscaldatore su quello opposto.

Il principio su cui si basano i MOS consiste in una variazione della conducibilità dell'ossido in presenza di VOC rispetto al valore assunto dalla conducibilità stessa in condizioni di riferimento (Clifford et al., 1983). La variazione è dovuta a una reazione irreversibile tra l'odorante e le specie di ossigeno adsorbite sulla superficie del semiconduttore come O<sup>-</sup> e O<sup>2-</sup>. La specie più reattiva è O<sup>-</sup>, che si forma quando l'ossigeno viene adsorbito legandosi alle vacanze del semiconduttore secondo la seguente equazione:



Nei semiconduttori di tipo *n*, l'adsorbimento degli ioni O<sup>-</sup> crea una regione di carica spaziale sulla superficie di SnO<sub>2</sub> e una barriera di potenziale sui bordi che si oppone alla conduzione. Lo spessore della regione di carica spaziale dipende dalla concentrazione di ossigeno adsorbita, che dipende a sua volta dalla concentrazione di ossigeno nel gas in cui è posto il sensore. Perciò, quando il sensore è immerso nell'aria la concentrazione di ossigeno è elevata e il materiale è caratterizzato da una resistenza elevata. D'altra parte, quando il sensore viene esposto a un gas X riducente, questo reagisce con le specie di ossigeno adsorbite O<sub>m</sub><sup>-</sup> come segue:



Questa reazione consuma ossigeno e libera gli elettroni che si trovavano legati agli ioni di ossigeno, abbassando la resistenza del sensore. Viceversa, se il sensore è esposto a un gas ossidante come il biossido di

azoto ( $\text{NO}_2$ ) la resistenza aumenta poiché il gas viene adsorbito sotto forma di ioni negativi sulla superficie del semiconduttore.

La variazione della resistenza è perciò dovuta all'adsorbimento del gas ossidante, nell'ipotesi, però, che la quantità di ossigeno adsorbito resti costante.

Esistono diversi metodi per modificare la selettività e la sensibilità dei sensori ad ossido di stagno. Tra questi un modo largamente adoperato consiste nel drogare con metalli nobili il *film* semiconduttore, ottenendo una variazione della sensibilità verso alcuni gas (Winqvist et al., 1985; Abom et al., 2002). I metalli vanno a legarsi con gli elettroni in banda di conduzione producendo un innalzamento della resistenza del sensore. L'ossigeno viene adsorbito sia dal metallo che dall'ossido di stagno e quando viene rilasciato da entrambe le superfici per effetto dell'interazione con un gas, si ottiene una più elevata variazione della resistenza dell'ossido e, dunque, una risposta maggiore. I metalli utilizzati come droganti sono, tipicamente, il platino (Pt) e il palladio (Pd) (Ampuero et al., 2003), ma sono stati utilizzati anche l'alluminio (Al) e l'oro (Au) anche se i primi due aumentano maggiormente la sensibilità verso composti organici volatili ossigenati rispetto alla sensibilità verso composti aromatici e alifatici (Mielle et al., 1966; Demarne et al., 1992).

Un'altra tecnica per modificare la risposta dei sensori a ossido di stagno si basa sul controllo e la variazione della temperatura di lavoro del film attivo.

Il range ottimale di temperatura a cui vengono utilizzati questi sensori è compreso tra i  $300^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ . Ciò produce un sensibile miglioramento della loro risposta sia in termini di prontezza che di sensibilità (Ankara et al., 2004; Kato et al., 1997; Lee et al., 1999; Ortega et al., 2001). Ciascuna specie chimica ha una diversa temperatura ottimale di ossidazione e questo giustifica come al variare della temperatura operativa possano essere modificate sia la sensibilità che la selettività del sensore. L'elevata temperatura facilita, inoltre, la liberazione (desorbimento) degli ioni  $\text{OH}^-$ , rendendo i sensori meno sensibili alla presenza di vapor acqueo. Per temperature al di sotto di  $100^\circ\text{C}$  le reazioni di ossidazioni sono inibite dalla bassa pressione di vapore delle molecole dell'acqua (Yamazoe et al., 1983). La conseguenza, però, di questo funzionamento ad alta temperatura è l'alto consumo di energia.

Le proprietà elettriche di un semiconduttore ad ossido di metallo sono fortemente influenzate da più parametri: temperatura (Lee et al., 1999; Ortega et al., 2001), umidità (Fukui et al., 2000; Ionescu et al., 2000),

struttura del materiale e geometria del sensore (Gaidi et al., 1999), catalizzatori (Kohl et al., 1999). La composizione dell'aria ambiente influenza dunque il segnale. In particolare, le molecole di acqua presenti nell'aria ambiente, di conseguenza nei campioni da analizzare, sono adsorbite sull'ossido e nel caso di ossido di stagno provocano una diminuzione della resistenza elettrica (Ionescu et al., 2000).

#### *Polimeri conduttori (PC)*

Tra i sensori chimici a variazione di conducibilità vanno ricordati anche quelli basati su polimeri conduttori, che operano normalmente a temperatura ambiente (Bai et al., 2007). Tale tipologia di sensori è stata utilizzata in qualche ricerca di prototipo “naso elettronico” a partire dagli anni '80 (Nylander et al., 1983) con discreti risultati.

Il ricorso a differenti processi di polimerizzazione consente di ottenere una vasta tipologia di sensori e, quindi, di specializzare la risposta nei confronti di specifiche classi di odoranti. Sono costituiti da una coppia di elettrodi di oro ed un polimero organico conduttore quale polipirrolo, polianilina o politiofene come elemento sensibile. In genere, questi sensori mostrano una buona sensibilità specialmente per i composti polari anche se la bassa temperatura operativa li rende molto sensibili all'umidità presentando una vita media compresa tra 9 e 18 mesi con conseguenti difficoltà nella riproducibilità (Archer et al., 1989; Gardner et al., 1994).

La preparazione dei CP avviene tramite le tipiche reazioni di polimerizzazione, quali polimerizzazione per *condensazione* e polimerizzazione per *addizione*. Più precisamente, la sintesi dei CP viene classificata nelle seguenti due categorie di polimerizzazione (Chandrasekhar P., 1999):

- elettrochimica;
- chimica.

Tutti i processi di sintesi elettrochimica avvengono tramite reazioni di polimerizzazione per addizione. Sono processi di tipo ossidativo e sembrano seguire sempre la stessa generica via di reazione schematizzata per la polimerizzazione del polipirrolo (Figura 3.5) (Chandrasekhar P., 1999).

Il meccanismo di reazione mostra le seguenti caratteristiche :

- 1) *fase iniziale* con generazione del monomero radicale tramite ossidazione elettrochimica;

2) *propagazione* tramite (a) ricombinazione tra due specie radicaliche e *non* tra radicale e monomero; (b) perdita di due protoni dalla specie intermedia radicale - radicale con produzione di un dimero; (c) ossidazione elettrochimica del dimero generante un oligomero radicale; (d) combinazione tra oligomero radicale e monomero radicale e ripetizione dei processi 2 (b) e 2 (c) fino alla “costruzione” del polimero;

3) *terminazione* via esaurimento delle specie radicaliche reattive nelle vicinanze dell’ elettrodo e concomitanti processi ossidativi (Figura 3.8) o altre reazioni chimiche di terminazione della catena.

Tale meccanismo è generalmente denotato nella terminologia elettrochimica come  $E(C_2E)_n C$  (Chandrasekhar P., 1999).

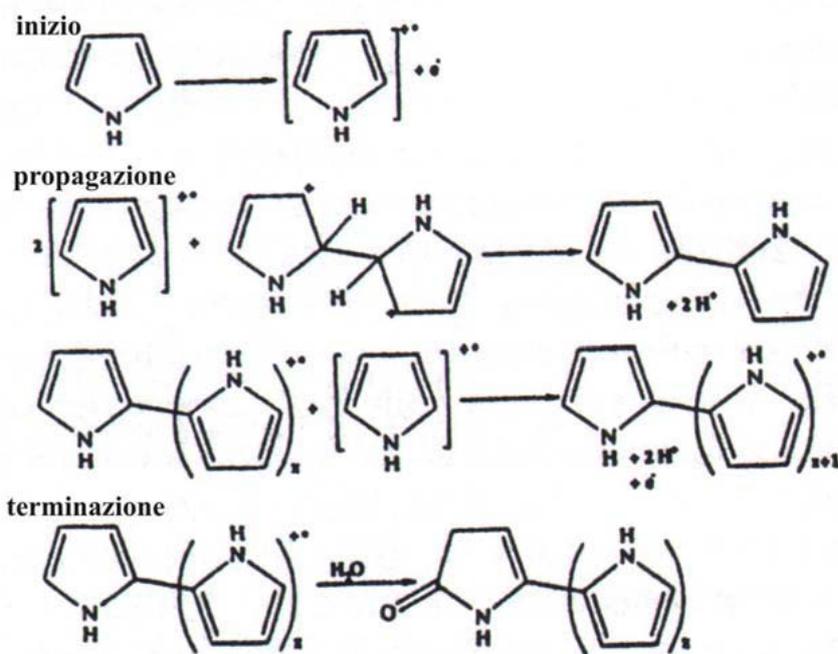


Figura 3.8 Generico meccanismo di elettropolimerizzazione valido per CP

Una caratteristica comune del meccanismo di crescita è la preferenza per la formazione del legame nella posizione  $\alpha$  per la maggior parte dei monomeri, come illustrato nel processo 2 (c) di figura 3.8. Per molti CP, i processi di terminazione della catena polimerica ancora non sono stati ben caratterizzati e la reazione ossidativa di terminazione mostrata in

figura 3.8, sembra essere una delle reazioni che più competano con le reazioni di combinazione con il monomero radicale e va a predominare nel momento in cui la sua concentrazione diminuisce largamente in prossimità dell' elettrodo (Tsakova V., 1993).

La sintesi chimica può avvenire tramite reazioni di condensazione e addizione anche se, la maggior parte delle polimerizzazioni, segue il secondo tipo e mostra un meccanismo di reazione sostanzialmente differente da quello seguito nella sintesi elettrochimica. Infatti, dopo l'iniziale generazione dello ione radicale, al posto dell' accoppiamento radicale - radicale (stadio principale della propagazione nella reazione elettrochimica), si viene a produrre un accoppiamento tra radicale e monomero. Ciò deriva dal fatto che, nel *bulk* dell' ambiente di reazione, dove vengono prodotti gli iniziatori radicalici, la concentrazione del monomero è in eccesso, diversamente da quanto accade nel processo elettrochimico. In quest' ultimo, infatti, la più elevata velocità del processo di trasferimento elettronico nella elettro-ossidazione del monomero, rispetto alla più lenta diffusione del monomero dal *bulk* del mezzo di reazione alla superficie dell' elettrodo, fa sì che, nelle vicinanze dell' elettrodo stesso, si verifichi una diminuzione molto rapida della concentrazione del monomero. La seconda importante differenza che contraddistingue le polimerizzazioni chimiche è che, la maggior parte di esse, sono polimerizzazioni *per precursore* ossia coinvolgono la sintesi di un polimero iniziale (solitamente solubile e facilmente processabile) che, successivamente, porta al CP finale attraverso diverse reazioni chimiche. Questa via sintetica è, solitamente, impiegata per superare la generale scarsa processabilità dei CP.

Un esempio di polimerizzazione chimica viene illustrata in figura 3.9 dove è riportato il meccanismo di crescita per il politiofene.

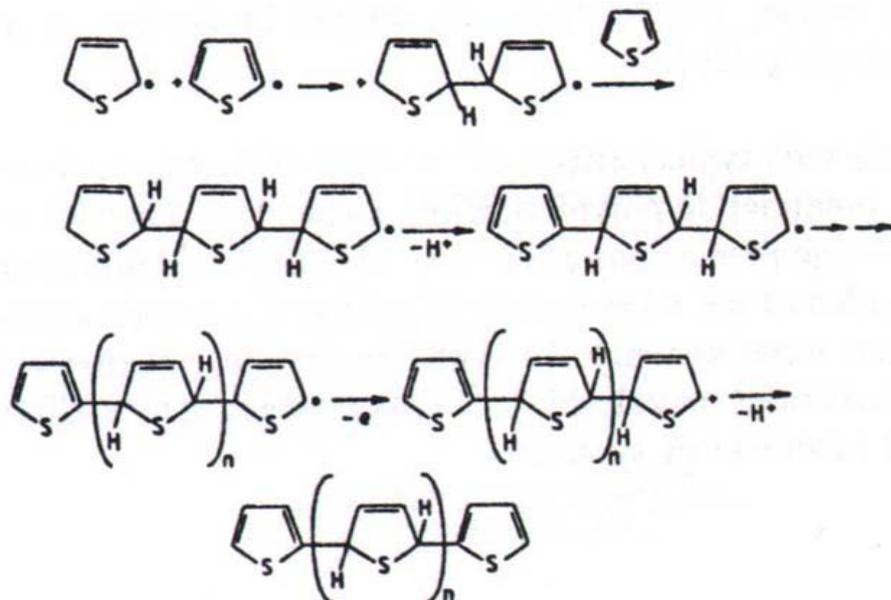


Figura 3.9 meccanismo di polimerizzazione chimica del politiofene

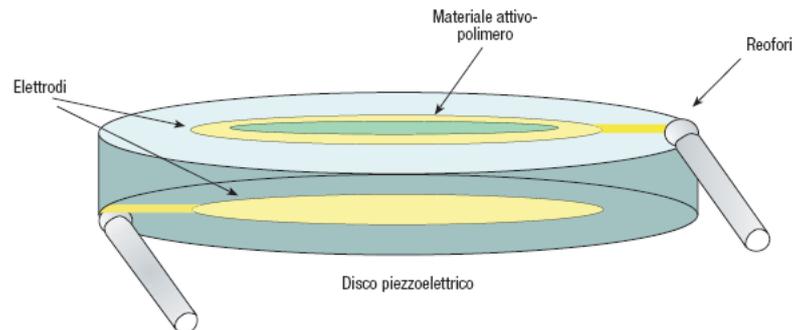
I polimeri ottenuti mediante sintesi chimica posseggono, generalmente, una conduttività dello stesso ordine di grandezza di quella caratteristica dei polimeri sintetizzati per via elettrochimica. Tuttavia, nelle polimerizzazioni chimiche, il controllo della morfologia, della conduttività ed, in generale, di tutte quelle proprietà legate a questi aspetti, risulta molto più complesso e meno riproducibile che nelle crescite elettrochimiche. Infatti, esigue variazioni dei parametri di sintesi (temperatura, concentrazione, ecc.), comportano sempre sostanziali differenze nelle proprietà finali del polimero e, anche identiche procedure sintetiche, non permettono mai di riottenere esattamente lo stesso polimero finale (Chandrasekhar P., 1999).

#### *Sensori piezoelettrici*

I sensori piezoelettrici si distinguono in microbilance al quarzo (*Quartz Crystal Microbalance*, QCM) ed in sensori ad onda acustica superficiale (SAW).

I QCM, utilizzati come sensori a variazione di massa, sono costituiti da un disco di quarzo metallizzato sulle due superfici (niobato di litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) o tantalato di litio ( $\text{LiTaO}_3$ )), ricoperto di materiali stabili dal punto di vista chimico e termico in genere di tipo polimerico con

frequenze di risonanza tipiche dal MHz alle decine di MHz. Il polimero tende ad assorbire alcuni gas in presenza dei quali la massa del sensore cambia causando una variazione della frequenza di oscillazione del quarzo (Figura 3.10) (Draft et al., 2001).



**Figura 3.10 Microbilancia al quarzo**

Il substrato di questi sensori è un materiale piezoelettrico ( $\text{SiO}_2$ ). In elettronica hanno il seguente simbolo circuitale (Figura 3.11):



**Figura 3.11 Simbolo del sensore al quarzo.**

Il  $\text{SiO}_2$  ha la proprietà di deformarsi meccanicamente quando è sottoposto ad una tensione elettrica e, viceversa, è in grado di generare una tensione elettrica quando è sottoposto ad uno sforzo meccanico. Nelle applicazioni elettroniche, tuttavia, non si possono usare i cristalli di quarzo così come risultano cristallizzati in natura, infatti, quelli che normalmente utilizziamo sono stati tagliati in pezzi o lamine di diversa forma e dimensione, per conferire loro determinate proprietà. La lamina di quarzo può essere di forma circolare o rettangolare e presenta sulle due facce rivestimenti metallici uniti elettricamente ai terminali di collegamento mediante due fili conduttori, come illustrato in Figura 3.12.

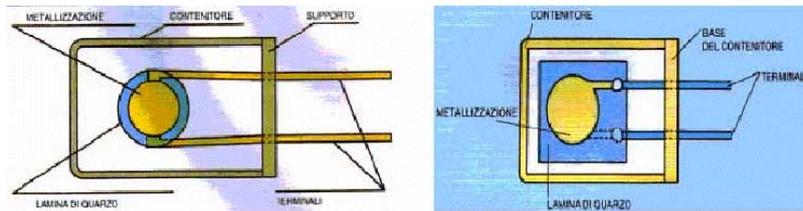


Figura 3.12 Esempi di quarzi a sezione circolare e rettangolare.

Questa lamina di quarzo, grazie alle sue proprietà piezoelettriche, realizza la funzione principale del componente. Quando viene applicata una tensione elettrica subisce una deformazione meccanica. Eliminando questa tensione, la lamina riprende la sua forma originale mediante una serie di stati intermedi (Figura 3.13):



Figura 3.13 Deformazione subita dalla struttura sotto eccitazione.

In Figura 3.14 è riportata la struttura tipica del sensore.

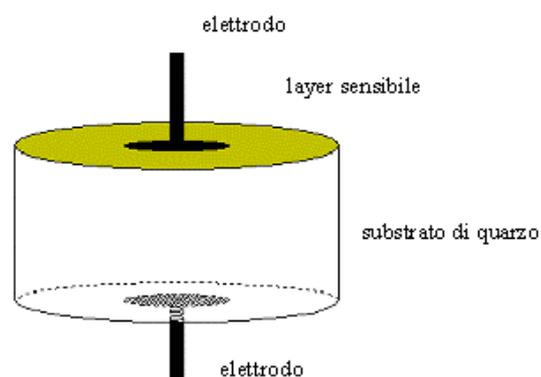


Figura 3.14 Struttura base di un sensore QCM.

È possibile notare che l'elemento di distinzione fra un quarzo semplice e un sensore QCM è lo strato sensibile, generalmente di materiale polimerico, deposto su una faccia del substrato con particolari tecniche.

Il sensore viene posto in risonanza per mezzo di un amplificatore RF: tramite gli elettrodi viene imposta una tensione non nulla che determina le vibrazioni interne al cristallo. Tali vibrazioni avvengono ad una particolare frequenza detta di risonanza,  $f_{ris}$ , il cui valore è determinato sia dal cristallo che dal film sensibile. Il cristallo possiede una propria frequenza di auto oscillazione,  $f_0$ , generalmente dell'ordine dei MHz, mentre la deposizione del film sul substrato determina uno spostamento di tale valore, generalmente dell'ordine dei kHz.

Il principio di funzionamento del dispositivo in presenza di un gas è il seguente:

$$\Delta C_{gas} \quad \Rightarrow \quad \Delta \mu \quad \Rightarrow \quad \Delta f$$

con:

$\Delta C_{gas}$ : variazione di concentrazione del gas

$\Delta \mu$ : variazione di massa

$\Delta f$ : variazione della frequenza di oscillazione

Quando il gas viene posto a contatto con lo strato le molecole vengono assorbite o adsorbite dallo stesso strato, in base ad un particolare legame chimico che si instaura fra il gas e il materiale dello strato. In questa situazione la presenza di nuove molecole nello strato determina una variazione di massa  $\Delta \mu$ , di conseguenza si ha una variazione della frequenza di oscillazione pari a  $\Delta f$  (Nagle et al., 1998).

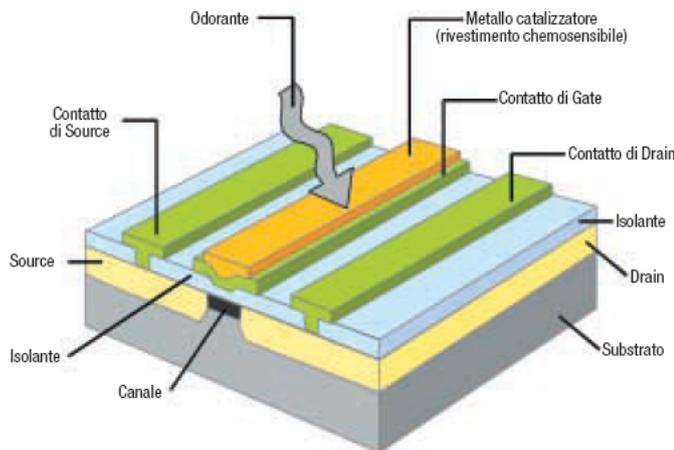
Con riferimento, invece, ai sensori a onda acustica superficiale (SAW), si evidenzia che le prime sperimentazioni risalgono al 1970 (Wohltjen et al., 1979). Essi sono costituiti da un substrato di materiale piezoelettrico, da due coppie di elettrodi a pettine e da uno strato di materiale attivo deposto sul substrato nella zona che separa le due coppie di elettrodi. Una delle coppie di elettrodi è utilizzata per eccitare un'onda acustica superficiale di Rayleigh, l'altra rivela l'onda acustica che si è propagata attraverso il materiale attivo. Il ritardo di fase del segnale ricevuto rispetto al segnale trasmesso dipende dalla velocità di propagazione sulla superficie del sensore ed è, pertanto, influenzata dall'adsorbimento del

gas sul materiale attivo (Cheeke et al., 1999). Un tipico sensore SAW opera a frequenze dell'ordine delle centinaia di MHz. I SAW possono essere realizzati utilizzando le tecniche fotolitografiche della microelettronica, e sono, quindi, poco costosi. I rivestimenti attivi polimerici utilizzati per realizzare sensori SAW sono gli stessi che si impiegano nella realizzazione dei QCM (Moriizumi et al, 1988; Grate et al., 1995; Deng et al., 1995). La sensibilità dei SAW è, in genere, più elevata rispetto a quella dei QCM anche se l'elettronica di *front-end* risulta, in genere, più complessa (Deng et al., 1997; Slater et al., 1992).

*Sensori MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)*

I primi studi relativi ai MOSFET risalgono al 1975 (Lundstrom et al., 1975).

I sensori MOSFET hanno il vantaggio di poter essere interamente realizzati utilizzando la tecnologia dei circuiti integrati. La struttura di un sensore chimico di tipo MOSFET (Figura 3.15), ricalca la struttura di un normale transistor MOS, nel quale l'elettrodo di *gate* è ricoperto da un metallo catalizzatore (per esempio Pt o Pd) (Lundstrom et al., 1975; Kobayashia et al., 1994; Lechuga et al., 1991; Ito et al., 1979).



**Figura 3.15 Struttura MOSFET**

Il principio di rivelazione si basa sulla variazione della conducibilità del canale del transistor provocata dalle reazioni chimiche che avvengono sullo strato attivo modificando la carica del gate. L'ottimizzazione della sensibilità e selettività dei dispositivi può essere ottenuta variando natura

e spessore del rivestimento catalizzatore del gate o la temperatura di funzionamento. Analogamente ai sensori chimici a variazione di conducibilità, i sensori di tipo MOSFET presentano derive delle caratteristiche nel medio periodo.

La Tabella 3.2 (Wilson et al., 2009) riassume i principali vantaggi e svantaggi delle diverse tipologie di sensori descritti.

**Tabella 3.2 Informazioni sui principali vantaggi e svantaggi dei sensori attualmente presenti in commercio**

Tipologia di sensore	Vantaggi	Svantaggi
MOSFET	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensore di piccole dimensioni;</li> <li>- Economico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Necessita di controllo ambientale;</li> <li>- problema sostanziale della deriva della linea di base;</li> <li>- bassa sensibilità all'ammoniaca e all'anidride carbonica</li> </ul>
Polimeri conduttori	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatura ambiente come condizione di esercizio;</li> <li>- sensibile a molti VOC;</li> <li>- tempi di risposta rapidi;</li> <li>- Economico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensore particolarmente sensibile all'umidità e temperatura;</li> <li>- vita limitata del sensore</li> <li>- problema sostanziale della deriva della linea di base</li> </ul>
MOS	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estremamente sensibile;</li> <li>- Tempi di risposta rapidi;</li> <li>- Economico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alte temperature come condizioni di esercizio;</li> <li>- Alti consumi</li> </ul>
SAW	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta sensibilità;</li> <li>- buon tempo di risposta;</li> <li>- Economico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Circuito complesso;</li> <li>- Particolarmente sensibile alla temperatura</li> </ul>

QCM	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta sensibilità;</li> <li>- Buona precisione</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Circuito complesso;</li> <li>- Sensibile alla temperatura e all'umidità</li> </ul>
-----	---	---

Le combinazioni di vantaggi e svantaggi relative a ciascun sensore determina il range di capacità e le potenziali applicazioni che ogni tipo di sensore può fornire per monitorare diversi composti gassosi in determinate situazioni operative.

Altri parametri importanti per la selezione del sensore includono i costi di acquisto, di manutenzione, di addestramento e modalità d'uso da parte dell'operatore (Wilson et al., 2009).

### 3.2.3 Sistema di acquisizione e trattamento delle misure

Un sistema di misura è formato dall'unione di più elementi, sottosistemi e parti, dedicati a fornire in uscita una o più informazioni utili dell'evento sotto osservazione.

La sua funzione è l'assegnazione di un certo numero di proprietà relative all'evento, atte alla sua descrizione. Il risultato di una misura deve essere indipendente dall'osservatore (essere quindi oggettivo) e dalla base sperimentale (empirica).

Il fulcro dei sistemi di misura sono i sensori. Per gestire, analizzare e memorizzare il segnale da loro generato è necessaria un'interfaccia elettronica di front-end dedicata al particolare tipo di segnale elettrico, con l'ipotesi che la sua realizzazione garantisca l'integrità dell'informazione, cioè non modifichi o perturbi il valore intrinseco del segnale elettrico.

Per identificare e classificare i sistemi di misura vengono spesso utilizzati dei parametri caratteristici. Di seguito, si riporta un elenco dei principali criteri di valutazione con relativa definizione.

*L'accuratezza*: parametro che caratterizza la capacità di uno strumento di misura di fornire risultati il più possibile vicini al valore vero della quantità sotto esame. L'accuratezza di un sensore si ottiene tramite la calibrazione statica dello stesso, e generalmente viene fornita una stima dell'errore massimo commesso che può essere ottenuta utilizzando uno strumento o derivata dalla differenza fra il valore massimo e minimo

letto. L'accuratezza è, in genere, quantizzata con un parametro operativo detto incertezza di misura.

*La precisione:* qualità che caratterizza la capacità di uno strumento di misura di fornire sempre la stessa lettura per misure ripetitive, cioè la quantità sotto esame è sempre la stessa, non varia nel tempo ed è nelle poste nelle medesime condizioni di misura (ambiente esterno, operatore...).

*La ripetibilità:* concordanza fra risultati successivi ottenuti usando lo stesso metodo di misura, nelle stesse condizioni e a distanza di brevi intervalli di tempo.

*La riproducibilità:* anch'essa relazionata al grado di coincidenza fra due misure quando la quantità posta sotto misura rimane sempre la stessa.

*La sensibilità:* pendenza della curva di calibrazione. Per un sensore è preferibile che il valore della sensibilità sia costante e il più grande possibile.

*La risoluzione:* minima variazione del valore in ingresso che produce un'uscita misurabile, o meglio il più piccolo valore che può essere distinto dal rumore.

#### *Acquisizione e trattamento dei dati*

Attraverso il sistema di acquisizione dei dati si raccolgono i segnali provenienti dagli  $n$  sensori installati nella camera di misura del naso elettronico, si convertono in segnali analogici per poi poterli acquisire ed elaborare attraverso un calcolatore.

Attraverso la fase di elaborazione, il segnale digitale del sensore viene gestito via software ed è suddiviso in un pretrattamento a basso livello, dove vengono estratte le cosiddette caratteristiche principali delle risposte, e in un trattamento finale ad alto livello per la classificazione ed il riconoscimento dell'odorante .

Ogni elemento  $i$  dell'array dei sensori produce un segnale elettrico  $V_{ij}(t)$  in risposta alla miscela gassosa  $j$ . Questo segnale è dipendente da una moltitudine di fattori quali:

- la tecnica di esposizione ed il tipo di gas di trasporto utilizzato;
- la natura chimica e la concentrazione dell'odorante;
- la cinetica di diffusione e di reazione tra l'odorante ed il materiale attivo;
- le proprietà fisiche e chimiche dei materiali che costituiscono il sensore;

- le condizioni ambientali quali la temperatura e l'umidità relativa.

Il protocollo di acquisizione e trattamento dei dati, generalmente, consiste di tre fasi:

- Fase di linea di base: viene introdotto il gas di trasporto all'interno della camera di misura e viene acquisita la linea di base dei sensori.
- Fase di adsorbimento: il campione viene introdotto all'interno della camera in modo da esporre i sensori all'odorante.
- Fase di desorbimento: il gas di trasporto spinge l'odorante fuori dalla camera e viene ripristinata la linea di base.

In relazione a queste fasi generali la risposta sensoriale che si ottiene è una curva analoga a quella riportata in Figura 3.16, dove possiamo individuare le fasi di assorbimento e desorbimento dell'odorante sul substrato.

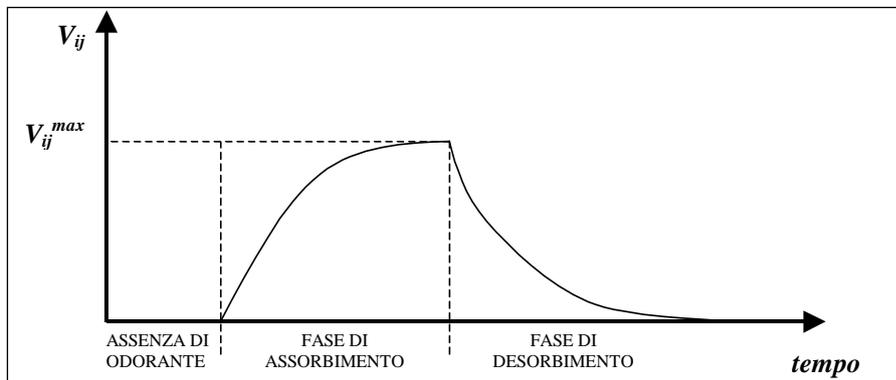


Figura 3.16 Curva di risposta tipica per un sensore di gas.

L'elaborazione delle risposte degli array di sensori avviene tramite diverse tecniche statistiche, che possono essere classificate in diversi gruppi principali a secondo dell'obiettivo finale da raggiungere. Nel paragrafo 3.4 verranno delucidate in dettaglio le principali tecniche statistiche utilizzate per l'elaborazione dei dati in merito alle applicazioni del naso elettronico.

### 3.3 PRINCIPI E FASI DI PROCESSO

Originalità del naso elettronico rispetto alle altre strumentazioni di misura di settore è la sua capacità a riconoscere ed identificare le miscele gassose complesse senza passare per un'analisi dettagliata della composizione. La risposta del naso è, dunque, qualitativa con una terminologia che può essere dedicata all'applicazione specifica. Per esempio, per il controllo della qualità agroalimentare, la risposta può essere sia generica del tipo "buono", o "pessimo" o anche specifica come per esempio "caffè", "thè"... Con particolari accorgimenti può anche fornire un'informazione quantitativa come una concentrazione (Gardener et al, 1998).

Grazie alla non specificità dei sensori utilizzati, rispetto a molecole specifiche, che il naso può rispondere a miscele complesse composte da diverse centinaia di composti (Perseaud et al., 1992; Gardner, 1994).

In effetti, se i sensori utilizzati devono classificare solo un numero ridotto di molecole o un solo composto, sarebbe ideale al fine di identificare la miscela, usare sensori specifici per la miscela. Diversamente, l'associazione di un numero limitato di sensori, che rispondono a tanti composti ma ciascuno presenta una sensibilità accurata verso un gruppo particolare di composti della miscela, permette di dare una risposta integrante per la maggior parte dei costituenti della miscela complessa (Albert et al., 2000).

Il principio di funzionamento del naso elettronico consiste nella trasduzione in segnale elettrico e/o ottico della percezione di composti volatili a contatto con i sensori e la sua interpretazione tramite l'implementazione dei modelli, creati attraverso metodi statistici. La creazione dei modelli consiste nello stabilire una relazione tra il vettore caratteristico delle risposte e la classe conosciuta del campione o la sua grandezza.

Il principale obiettivo, infatti, del naso elettronico è di predire l'appartenenza di un campione sconosciuto ad una classe conosciuta (tecnica di classificazione) e/o di determinare la sua grandezza: concentrazione (tecniche di regressione).

Il naso elettronico non è, dunque, una strumentazione analitica che identifica e quantifica ciascun composto di una miscela gassosa, ma uno strumento di classificazione della miscela nel suo insieme che ingloba la composizione chimica della stessa, con o senza odore (Gardner et al., 1994).

### Fasi di processo

Il naso elettronico è uno strumento in grado di caratterizzare, memorizzare e quantificare una miscela gassosa nel suo insieme. Per poter effettuare tutto ciò si distinguono 2 fasi fondamentali, a loro volta costituite da diversi step (Figura 3.17). In particolare, si ha una fase fondamentale preliminare di creazione del modello, e solo successivamente il naso elettronico è in grado di riconoscere un odore che sia già nel suo archivio e, mediante l'associazione con misure olfattometriche, tradurre la misura in concentrazione di odore (Stuetz et al., 2004). Prima dell'inizio dell'attività di monitoraggio risulta indispensabile definire l'obiettivo dell'utilizzo del naso elettronico a seconda se bisogna creare un modello qualitativo (solo per la classificazione degli odori) e/o un modello quantitativo (stimare la concentrazione di odore).

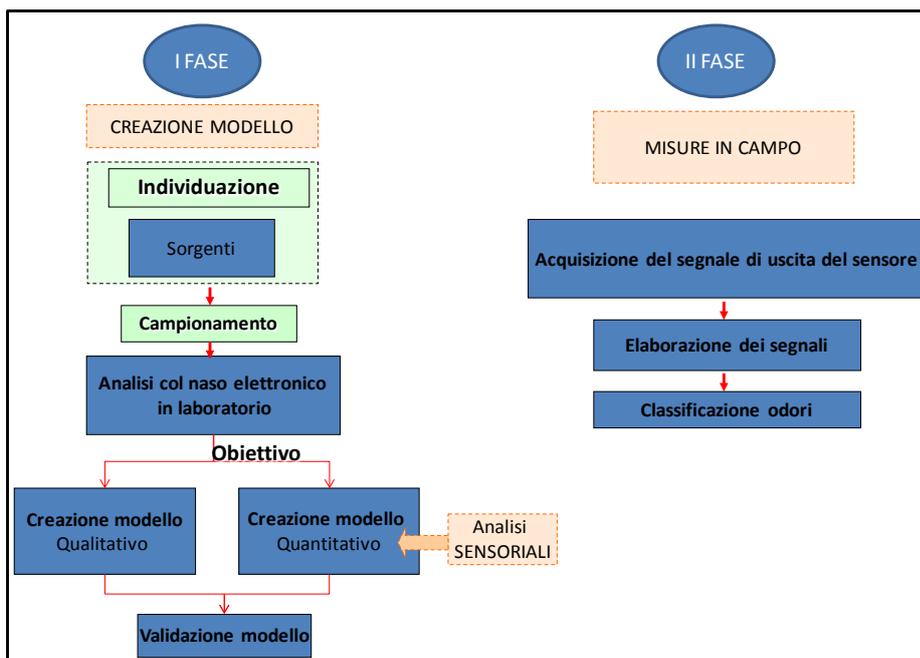


Figura 3.17 Fasi di processo del naso elettronico

#### *Creazione modello*

Il sistema di identificazione degli odori è basato sul riconoscimento dell'impronta (pattern recognition) costituita dall'insieme delle risposte di

tutti i sensori esposti alla miscela da esaminare. Come il naso umano, il naso elettronico fornisce la sua cosiddetta “impronta olfattiva” e successivamente la confronta con un archivio di dati di riferimento che devono essere stati precedentemente memorizzati. Prima del suo utilizzo è, dunque, necessario effettuare una fase di “addestramento” (*training*) che consiste nella creazione di un archivio (database) che lo strumento utilizzerà successivamente per fare i confronti (Hodgins et al., 1997).

L’addestramento è molto importante per il naso elettronico e rappresenta una fase delicata (Boholt et al., 2005). La criticità di tale fase dipende da diversi fattori: innanzitutto deve essere verificata la capacità del sistema di discernere le diverse fonti emmissive tramite le diverse impronte multisensoriali corrispondenti, cioè che il particolare gruppo di sensori prescelto fornisca risposte differenti per tutte le emissioni presenti; in ogni caso soltanto le fonti che sono state usate durante l’addestramento potranno poi essere riconosciute nel monitoraggio, quindi prima di tutto devono essere individuate con sicurezza tutte le emissioni potenzialmente presenti nel successivo monitoraggio (Capelli et al., 2007).

I differenti aspetti e step della fase di addestramento che devono essere studiati ed analizzati in dettaglio sono:

- identificazione delle principali sorgenti emmissive odorigene da investigare durante l’attività di monitoraggio;
- campionamento di miscele rappresentative in prossimità delle sorgenti investigate;
- la preparazione di un set di campioni odorigeni da analizzare col naso elettronico in laboratorio e successive analisi;
- elaborazione dei segnali ed interpretazione dei risultati tramite analisi statistica;
- creazione del modello ottimale qualitativo e/o quantitativo secondo gli obiettivi prefissati di partenza;
- validazione del modello creato tramite analisi di verifica in laboratorio col naso elettronico.

Analizzando in dettaglio i diversi step elencati, l’addestramento consiste, nello specifico, nel sottoporre al naso elettronico campioni gassosi di qualità olfattiva nota a diversi valori di concentrazione di odore ed istruire il software di elaborazione affinché il naso elettronico possa:

- classificare qualitativamente (riconoscere) l'aria analizzata, attribuendole una specifica classe olfattiva;
- stimare la concentrazione di odore dell'aria analizzata, espressa in unità odorimetriche al metro cubo (OU/m<sup>3</sup>).

Per il riconoscimento qualitativo dell'aria odorigena è necessario far analizzare al naso elettronico i tipi di qualità olfattive a cui l'aria da analizzare durante il monitoraggio in campo potrebbe appartenere. È necessario prelevare dei campioni aeriformi odorigeni presso tutte le potenziali sorgenti emissive di odore presenti sul territorio. L'addestramento quantitativo, invece, del naso elettronico consiste nell'analisi di più campioni gassosi per ciascuna classe olfattiva a diversi livelli di concentrazione di odore. Le misure di concentrazioni odorigena vengono effettuate tramite Olfattometria dinamica in accordo alla EN13725:2003.

Tali analisi sono necessarie al fine di fornire allo strumento un database utile alla determinazione della concentrazione di odore dell'aria analizzata, tramite interpolazione sui dati presenti nel database dello strumento. Per fare ciò, è necessario disporre di campioni appartenenti ad una medesima classe olfattiva ma aventi livelli di concentrazione di odore. Tali campioni sono ottenuti diluendo un campione ambientale prelevato sul campo mediante un dispositivo di diluizione simile a quello impiegato per l'Olfattometria dinamica.

La creazione del modello qualitativo e quantitativo avviene tramite l'utilizzo di tecniche statistiche che elaborano i dati ottenuti dal naso elettronico esposto ai campioni gassosi. Si rimanda al paragrafo successivo che esplicita le tecniche di elaborazione e classificazione dei dati del naso elettronico.

Da evidenziare che la creazione del modello consta di 2 sottofasi:

- *training set*: una serie definita di dati sperimentali viene utilizzata per la classificazione di un certo numero di odori conosciuti attraverso un set di descrittori che rappresentano la base di conoscenze del naso elettronico; viene così formulato il modello.
- *test set*: una serie definita di dati sperimentali, invece, viene utilizzata per validare la bontà del modello creato.

*Misure naso elettronico*

Creata il modello specifico (qualitativo e/o quantitativo), il naso elettronico può essere esposto in continuo alle miscele gassose al fine di effettuare la classificazione e/o quantificazione degli odori in real time. Tale fase può essere articolata nelle seguenti sottofasi (Figura 3.18):

- esposizione del naso elettronico alle miscele odorogene da analizzare con conseguente fase acquisizione del segnale di uscita del sensore;
- fase di risposta dei sensori con conseguente compressione ed elaborazione dei segnali acquisiti;
- fase di classificazione e quindi di riconoscimento.

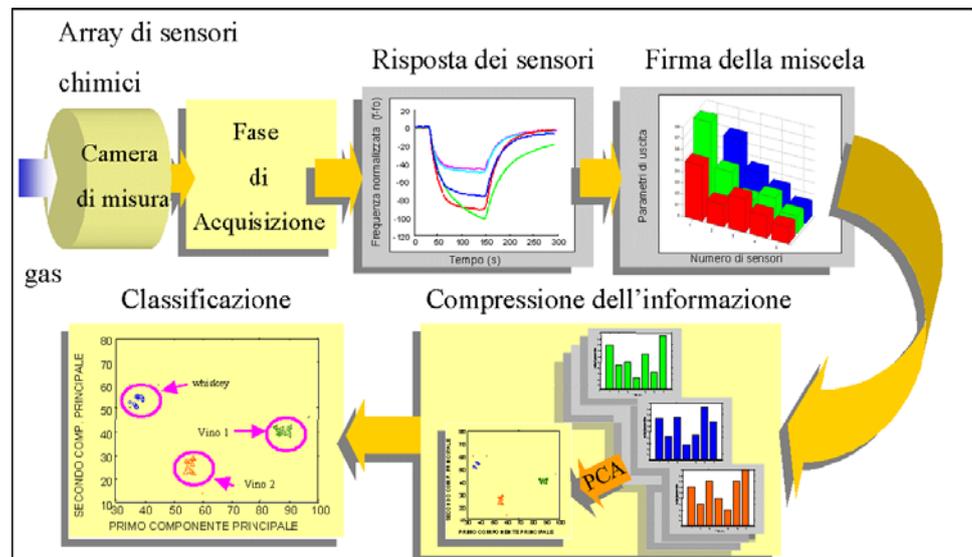


Figura 3.18 Step della fase di misura del naso elettronico

Durante il primo step di misura l'array di sensori viene esposto ad un flusso di gas e le risposte elettriche dei sensori chimici vengono acquisite e memorizzate.

Nel secondo, invece, i segnali acquisiti vengono elaborati e da essi vengono estratti dei parametri significativi (features) che identificano il comportamento dei singoli sensori in presenza di quella particolare miscela gassosa. Analogamente alle misure di tipo analitico, le misure con tale metodo non richiedono la presenza umana nel processo valutativo, e quindi comportano il vantaggio di ottenere un dato oggettivo. Come,

invece, alle misure sensoriali consentono una valutazione complessiva della miscela osmogena, non limitata al singolo composto.

L'ultimo step consiste nella classificazione qualitativa e/o quantitativa della miscela odorigena investigata mediante l'utilizzo del modello creato nella fase precedente.

### 3.4 ELABORAZIONE ED INTERPRETAZIONE DEI DATI

Il trattamento dei dati è parte integrante del naso elettronico. I dati ottenuti dal naso elettronico (Tabella 3.3) sono costituiti da numerose variabili: le risposte dell'insieme dei sensori (variabili continue indipendenti:  $X_n$ ) e le caratteristiche del campione (variabile dipendente del campione  $Y_k$ , classe di odore e/o concentrazione) (Di Natale et al., 2008).

**Tabella 3.3. Rappresentazione di un tipico file di dati del naso elettronico**

m osservazioni	Riposta del sensore 1 $X_1$	Riposta del sensore 2 $X_2$	.....	Riposta del sensore n $X_n$	Classe Y
1	$X_{111}$	$X_{112}$	.....	$X_{11n}$	Gruppo 1
2	$X_{211}$	$X_{212}$	.....	$X_{21n}$	
:	:	:	:	:	
$l_1$	$X_{l_111}$	$X_{l_112}$	.....	$X_{l_11n}$	Gruppo 2
1	$X_{121}$	$X_{122}$	.....	$X_{12n}$	
2	$X_{221}$	$X_{222}$	.....	$X_{22n}$	
:	:	:	:	:	Gruppo k
$l_2$	$X_{l_221}$	$X_{l_222}$	.....	$X_{l_22n}$	
1	$X_{1k1}$	$X_{1k2}$	.....	$X_{1kn}$	
2	$X_{2k1}$	$X_{2k2}$	.....	$X_{2kn}$	Gruppo k
:	:	:	:	:	
$l_k$	$X_{l_k1}$	$X_{l_kk2}$	.....	$X_{l_k2n}$	

Il fine dell'analisi dei dati generati da una matrice di sensori è quello di trovare la relazione fra un insieme di variabili indipendenti ( $x$ , le uscite dei sensori) e un insieme di variabili dipendenti ( $y$ , la classe dell'odore e/o la concentrazione) a partire da un insieme di punti sperimentali ( $x,y$ ). Quando la variabile dipendente è di tipo discreto (classi di odori) si parla di classificazione, separazione o discriminazione (pattern recognition), nel caso invece di uscite continue (concentrazioni) si parla di regressione.

L'analisi multivariata è la disciplina che studia i metodi per risolvere questo problema. L'applicazione dell'analisi multivariata ai dati reali ottenuti in chimica analitica è denominata "chemiometria". L'utilizzo dei metodi chemiometrici aiuta a fornire una visione globale del problema, evidenziando le relazioni tra le variabili considerate e l'importanza relativa di ciascuna di esse nell'ambito di un determinato problema, ed, inoltre, evidenzia le relazioni tra i campioni in base alla loro distribuzione nello spazio multi-dimensionale descritto dall'insieme delle variabili.

Essa riguarda la riduzione di dati, infatti, riduce un'alta dimensionalità in un problema a più variabili dove le variabili sono in parte correlate permettendo che le informazioni siano visualizzate in una più piccola dimensione (in genere due o tre variabili).

I metodi si possono dividere concettualmente in: supervisionati e non. In particolare, i metodi non supervisionati cercano di discriminare fra i vettori formati dalle variabili indipendenti (i pattern) in base alle caratteristiche degli stessi. Ad esempio, si possono trascurare le variabili (cioè i sensori) che hanno varianza piccola, perché questo può significare che non servono per distinguere i diversi campioni. Oppure si possono raggruppare le misure a seconda della distanza fra pattern (clustering).

Nei metodi supervisionati invece, la relazione fra variabili indipendenti e dipendenti viene determinata in una prima fase chiamata di calibrazione, apprendimento, fit a seconda della disciplina di provenienza. La bontà dell'apprendimento viene poi valutata su campioni incogniti (fase di test). L'apprendimento consiste nella determinazione dei parametri che minimizzano una funzione errore.

I metodi maggiormente utilizzati per l'elaborazione dei dati ottenuti con il naso elettronico sono: analisi delle componenti principali (PCA), Analisi della Funzione Discriminante (DFA), metodi di regressione (Schaller et al., 1998).

Questi metodi trovano impiego per la soluzione di numerosi problemi, quali:

- esplorazione iniziale dei dati;
- formulazione di modelli matematici per la predizione di risposte qualitative (classificazione);
- formulazione di modelli matematici per la predizione di risposte quantitative (regressione).

### 3.4.1 Esplorazione dei dati tramite PCA

L'analisi delle componenti principali (PCA) è una tecnica utilizzata nell'ambito della statistica multivariata per la semplificazione dei dati d'origine.

Tale metodologia non utilizza eventuali informazioni relative all'appartenenza a classi dei campioni disponibili e per tale motivo è definita come una tecnica "non supervisionata". La PCA è una tecnica statistica adoperata in molti ambiti: nell'astronomia, nella medicina, in campo agro-alimentare, ecc... fino anche alla compressione di immagini; questo perché quando ci si trova a semplificare un problema, riducendo la dimensione dello spazio di rappresentazione, si ha allo stesso tempo una perdita dell'informazione contenuta nei dati originali. La PCA consente di controllare egregiamente il "trade-off" tra la perdita di informazioni e la semplificazione del problema (basta scegliere il numero appropriato di autovettori) (Brudzewski et al., 2009).

Lo scopo primario di questa tecnica è la riduzione di un numero più o meno elevato di variabili (rappresentanti altrettante caratteristiche del fenomeno analizzato) in alcune variabili latenti (W. Göpel, 1998; J.W. Gardner, 1991). Ciò avviene tramite una trasformazione lineare delle variabili che proietta quelle originarie in un nuovo sistema cartesiano nel quale le variabili vengono ordinate in ordine decrescente di varianza: pertanto, la variabile con maggiore varianza (componente principale) viene proiettata sul primo asse, la seconda sul secondo asse e così via. La riduzione della complessità avviene limitandosi ad analizzare le principali (per varianza) tra le nuove variabili. In particolare, la prima componente principale è la migliore combinazione lineare delle variabili originarie e spiega la massima variazione dei dati tra tutte le possibili combinazioni. La seconda componente principale è la combinazione lineare delle variabili osservate che spiega la massima variazione dei dati non ancora spiegate dalla prima componente principale. I risultati sono rappresentati nelle matrici degli *Score* e dei *Loadings*. Lo *score plot* mostra differenze o similarità tra i campioni. Il *loading plot* ci dice quanto ciascun sensore contribuisce a ciascuna componente principale e come le risposte dei singoli sensori sono correlate tra loro (Zhang et al., 2007).

### 3.4.2 Classificazione tramite DFA

L'obiettivo dell'analisi di classificazione è la verifica dell'esistenza di differenze tra le classi in funzione delle variabili considerate e la formulazione di un modello che sia in grado di assegnare ciascun campione alla classe cui esso appartiene. Se il modello è stato ottenuto da un insieme di dati di cui sono note le classi con certezza (training set), il potere predittivo del modello può essere verificato utilizzando un insieme di dati anch'essi con classe nota (evaluation set), i cui campioni vengono classificati dal metodo secondo il modello precedentemente calcolato (Mamat et al., 2011).

Esistono vari metodi di classificazione: il principale è l'Analisi Discriminante (DFA), nelle sue diverse varianti (Linear Discriminant Analysis, Quadratic Discriminant Analysis), che è considerata una tecnica di tipo parametrico e che pertanto presuppone una distribuzione multinormale delle variabili.

#### **Analisi discriminante lineare (LDA)**

Il metodo LDA presuppone che tutte le variabili siano distribuite normalmente e che le matrici di varianza/covarianza siano simili per le diverse classi. Il metodo stima un'unica matrice di covarianza pesata e calcola una funzione discriminante lineare che separa gli oggetti per ottenere la massima discriminazione possibile tra i centri delle classi e la minima tra gli oggetti appartenenti alla stessa classe (Lachlan, 1992).

I risultati dell'analisi possono essere visualizzati graficamente in modo analogo a quanto presentato relativamente all'Analisi delle Componenti Principali, cioè rappresentando gli "scores" in uno spazio a due dimensioni individuato da due funzioni discriminanti (generalmente le prime due, che contengono la maggior parte dell'informazione).

Questo metodo presenta il vantaggio di essere matematicamente ben fondato e può funzionare bene anche quando la distribuzione delle variabili non è perfettamente normale.

#### **Analisi discriminante quadratica (QDA)**

Il metodo QDA differisce da LDA per il fatto che le matrici di varianza/covarianza sono calcolate separatamente per ogni classe. La condizione che le matrici di varianza/covarianza possano essere diverse tra loro consente di costruire superfici di separazione quadratiche (non lineari) tra le classi. Il maggior limite di questo metodo è quello che, dato

che la stima di più matrici di varianza/covarianza richiede più parametri e una stima accurata richiede che ciascuna classe sia ben rappresentata. Quindi, la bontà del modello è condizionata dalla numerosità del campione all'interno di ogni classe.

### 3.4.3 Metodi di regressione

La regressione ha come obiettivo generale quello di trovare una relazione algebrica tra una o più risposte ( $y$ ) ed una o più variabili predittive, o predittori ( $x$ ). Esistono numerosi metodi di regressione utilizzabili per dati multivariati: Minimi quadrati ordinari (OLS), Regressione in componenti principali (PCR), Minimi quadrati parziali (PLS).

#### Minimi Quadrati Ordinari (OLS)

La regressione ordinaria è il comune metodo dei minimi quadrati e può essere utilizzata sia nel caso in cui si voglia cercare la relazione tra due sole variabili, sia nel caso di voler trovare la relazione tra una variabile risposta ed un numero  $p$  di variabili predittive.

Questo metodo è forse il più semplice ed è sicuramente quello maggiormente conosciuto ed impiegato da lungo tempo. Il suo corretto utilizzo è però limitato ai casi che soddisfano le seguenti condizioni:

- la varianza dell'errore per il campione considerato è costante (ipotesi di omoscedasticità);
- $x$  è esente da errore;
- la relazione tra la variabile risposta ed i predittori è lineare;
- le variabili predittive non sono correlate tra loro;
- il rapporto oggetti/variabili è sufficientemente grande (ad esempio, maggiore di tre).

#### Regressione in Componenti Principali (PCR)

Questo metodo funziona praticamente come il metodo OLS, ove tuttavia le variabili originali sono sostituite dalle componenti principali. È una tecnica molto efficace nel caso in cui ci si trovi ad avere un numero di predittori grande rispetto agli oggetti o dei predittori correlati tra loro. Inoltre, se i predittori sono molto numerosi, selezionando solo le componenti principali più significative, si può eliminare buona parte del "rumore di fondo" dovuto alla ridondanza dell'informazione. In questo modo, pur perdendo una parte dell'informazione, si ottiene un modello più "pulito" e quindi più facilmente gestibile ed applicabile.

**Minimi Quadrati Parziali (PLS)**

Vantaggio di questo metodo rispetto ai precedenti è quello di essere in grado di mettere in relazione un blocco di predittori (x) con una o più risposte (con OLS e PCR la variabile risposta poteva essere solamente una). In questo caso, si possono, quindi, avere più variabili x e più variabili y. PLS è un metodo di regressione piuttosto robusto, nel senso che funziona bene anche nel caso in cui i predittori siano correlati tra loro ed è efficace anche quando il numero delle variabili è superiore al numero degli oggetti. Diversamente da PCR, PLS è un metodo iterativo ove ogni componente principale (chiamata in PLS "variabile latente") viene determinata per tener conto contemporaneamente sia della massima varianza dei predittori sia della massima correlazione di ogni componente con la risposta (Sohn et al., 2008).

**3.5 PROTOTIPI COMMERCIALI**

L'applicazione di sistemi elettronici dedicati nel campo della misura e caratterizzazione di odori è un obiettivo di rilevanza economica e scientifica.

Quindi è di grande interesse lo sviluppo di sistemi a costi contenuti che siano in grado di effettuare tali misure sul campo in tempo quasi reale e con criteri oggettivi. Un sistema elettronico elimina, infatti, anche gli svantaggi legati alla presenza di panel umani, quali per esempio la soggettività del giudizio, cioè la variabilità individuale, e l'adattamento, cioè la diminuzione della sensibilità durante esposizioni prolungate a un odore. Per rispondere a questa esigenza negli ultimi venti anni sono stati proposti e sviluppati diversi sistemi olfattivi artificiali.

Un sondaggio del 2010 ha trovato 11 compagnie e 30 gruppi di ricerca accademici, che si interessano all'implementazione di nuovi prototipi di naso elettronico. Attualmente la maggior parte dei nasi elettronici presenti in commercio, però, sono strumenti utilizzabili solo in laboratorio (Romain et al., 2006) ed i loro campi applicativi sono riferiti quasi esclusivamente a settori quali quello alimentare, industriale, applicazioni militari, farmaceutico e diagnostico.

Poche, invece, sono le applicazioni in campo ambientale in virtù anche delle numerose problematiche ancora in fasi di analisi correlate al loro utilizzo.

Nella Tabella 3.4 sono riassunte le principali caratteristiche tecnologiche dei nasi elettronici commercializzati.

**Tabella 3.4. Principali modelli di naso elettronico presenti in commercio**

Tipologia di strumentazione	Costruttore	Modello	Sensori utilizzati
Tecnologia singola	Airsense Analytics	i-Pen, PEN2, PEN3	MOS
	AlphaMOS	FOX2000,3000,4000	MOS
	Applied Sensor	Air quality module	MOS
	Forschungszentrum	SAGAS	SAW
	Gerstel GmbH Co.	QSC	MOS
	Microsensor	Hazmatcad, Fuel Sniffer	SAW
	Osmetech Plc	Aromascan A32S	PC
	Sacmi	EOS 835, Ambiente	MOS
	Smiths Group plc	Cyranone 320	PC
	Scensive Technol	Bloodhound ST214	PC
	Sysca AG sensors	Artinose	MOS
	Technobiochip	LibraNose 2.1	QMB
Tecnologia combinata	Airsense Analytics	GDA 2	MOS, EC, IMS, PID
	Alpha MOS	RQ Box, Prometheus	MOS, EC, PID, MS
	Electronic Sensor Technology	ZNose 4200, 4300, 7100	SAW, GC
	Microsensor Syst.	Hazmatcad Plus -CW Sentry 3G	SAW, EC
	RST Rostock	FF2, GFD1	MOS, QMB, SAW

L'elenco comprende strumenti con tecnologia con single - array di sensori e tecnologia combinata di strumenti che consistono di sensori chimici in tandem con classici sistemi analitici. Queste fusioni tecnologiche hanno portato a nuove strumentazioni che hanno mescolato il confine tra nasi elettronici e tradizionali strumenti analitici.

Le applicazioni del naso elettronico in questi ultimi anni sono cresciute sensibilmente. Il numero di nasi elettronici venduti dai vari produttori dipende in gran parte dalla tecnologia di base, dai costi e dalle specifiche esigenze applicative (Rock et al., 2008). Nel 1997, erano presenti in tutto il mondo circa 500 strumenti analitici per un valore di mercato approssimativo di circa 30 milioni di euro (Gardner et al., 1999). Negli

ultimi anni, invece, sia la ricerca scientifica e sia la produzione e vendita di tali strumenti è notevolmente accresciuta.

Di seguito si descrivono brevemente le caratteristiche tecnologiche di alcuni prototipi elencati nella Tabella 3.4.

L'Alpha-MOS (Tolosa, Francia), è stato progettato in collaborazione con l'Università di Southampton e Warwick. Impiega sensori MOS ed in particolare i vari modelli differiscono per il numero di sensori: 6 MOS (Fox 2000), 12 MOS (Fox 3000) e 18 MOS (Fox 4000).

La società Osmetech Plc, (UK) ha interrotto la commercializzazioni dei suoi prototipi (Aromascan A32S) realizzati in collaborazione con l'Università di Manchester ed attualmente ha diretto il proprio business nella produzione di nuovi prototipi per applicazioni nel settore diagnostico.

Il prototipo Cyranose320 (Cyrano Science, Pasadena, CA, USA) è un naso elettronico portatile, la cui tecnologia è costituita da 32 sensori polimerici (Dutta et al., 2002).

I prototipi Airsense PEN2 e PEN3 (Airsense Analytics GmbH, Schwerin, Germania) sono costituiti da 10 MOS contenuti in una piccola camera dei sensori.

### **3.6 STATO DELL'ARTE NELL'APPLICAZIONE DEL NASO ELETTRONICO**

La maggior parte delle applicazioni della tecnologia “naso elettronico” riguardano il settore della produzione industriale (Ouellette et al., 1999; Yim et al., 1993; Persuad et al., 1994; Aishima et al., 1991; Bartlett et al., 1997; Egashira et al., 1997; hanaki et al., 1996). Le principali applicazioni sono relative al controllo della qualità e classificazione del prodotto, ai controlli di lavorazione, al rilevamento fuga di gas (Ouellette et al., 1999; Yea et al., 1994; Di natale et al., 1996; Di Natale et al., 1995; Persuad et al., 1996; Simon et al., 1996; Strassburger et al., 1996; Winquist et al., 1993). Le applicazioni, di questa tecnologia, stanno continuamente aumentano anche in molte nuove aree di ricerca applicata ad esempio per la valutazione delle emissioni di composti volatili, nell'ambito della tutela dell'ambiente, diagnosi biomediche, la sicurezza del personale, e nell'ambito della ricerca di sviluppo produttivo.

Il naso elettronico è usato in diversi campi di applicazione per misurare odori sia semplici (singola sostanza) che complessi (miscele). L'obiettivo della sua applicazione va definita prima dell'inizio dell'attività di monitoraggio in quanto ci sono numerosi fattori da considerare nel suo utilizzo. Per convenienza, questi fattori possono essere raggruppati in tre categorie (Gardner et al., 1998):

1. natura del test;
2. condizioni di misura;
3. natura di ciò che è misurato.

La natura del test può variare consistentemente. Nella Tabella 3.5, vengono illustrati differenti casi di test che possono essere intrapresi col naso elettronico. Il più semplice caso è la presenza di 2 soli composti odoriferi e la domanda posta è "Il composto A è lo stesso di quello B?"

**Tabella 3.5. Differenti casi di natura di test sottoposti al naso elettronico**

Descrizione del test	Parametri del test	Relativa difficoltà
Discriminazione tra 2 odori A e B	$x_A = x_B ?$	Bassa
Discriminazione tra $p$ differenti odori $A_j$	$x_j = x_{j'}j \neq j'$	Bassa
Identificazione di odori sconosciuti U sia A o B	$x_U = x_A + x_B$	Media
Identificazione di sconosciuti odori da un database di $p$ odori	$x_U = x_j$	Alta

Il secondo fattore limitante che influenza le applicazioni del naso elettronico riguarda le condizioni operative di misura nelle quali vengono effettuate le analisi. Tali condizioni potrebbero causare degli errori negli esperimenti e limitare l'abilità di tale strumentazione nella discriminazione degli odori. La tabella 3.6 elenca qualche critico parametro e le condizioni dei test che influenzano l'efficacia del naso elettronico.

**Tabella 3.6. Parametri e condizioni di test che influenzano l'efficienza del naso elettronico**

Parametro/condizione	Effetto
Temperatura	Le variazioni causano significativi cambiamenti in quasi tutti i sensori. Spesso sono controllati con una precisione di $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
Umidità	Le variazioni causano significativi cambiamenti in molti sensori. Spesso sono controllati con una precisione di $\pm 0.1$ r.h.
Gas di riferimento	Uso di un gas di riferimento per generare un segnale stabile ("baseline") e ridurre le interferenze con sostanze non desiderate
Concentrazione di odore	Variazioni naturali nelle concentrazioni odorigene misurate (misure replicate) causano errori nei sensori

Infine, la natura di ciò che è misurato è l'ultimo inconveniente sull'efficacia delle applicazioni del naso elettronico. La tabella 3.7 riporta per tipologia di miscela analizzata i fattori che limitano la relativa facilità di analisi, per esempio l'esistenza di un singolo composto "reference" per la calibrazione, la stabilità del segnale, la tensione di vapore.

**Tabella 3.7. Natura di ciò che è misurato in diverse applicazioni del naso elettronico**

Miscela misurata	Sostanza odorigena di riferimento	Stabilità	Tensione di vapore	Numero di componenti	Livello di difficoltà
Semplici odori (es:etanolo)	Si	Buona	Alta	1	Basso
Solventi in polimeri, vernici	Si	Buona	Alta	Diversi	Basso
Profumi	Qualche	Ottima	Alta	Diversi	Medio
Industria alimentare (qualità caffè)	No	Non buona	Media	Tanti	Medio
Materiali esplosivi	Si	Buona	Molto bassa	diversi	Alta
Odori umani	No	Non buona	Bassa	Tanti	Alta
Settore ingegneria sanitaria ambientale	No	Sufficiente	Media	Tanti	Alta

Di seguito, si riportano alcuni studi relativi alle principali applicazioni del naso elettronico nei diversi settori di utilizzo.

### 3.6.1 Utilizzo del naso elettronico per la determinazione Odori semplici (singole sostanze)

Diversi studi riportano l'uso del naso elettronico per misurare semplici odori (costituiti da una singola sostanza chimica). Per esempio, Abe et al. (1988) riportano l'uso di un array di sensori: semiconduttori ad ossidi di metallo, per la discriminazione di diversi composti con classi olfattometriche classificate come pungente, etereo, penetrante. La tabella 3.8 riporta la lista di diverse applicazioni del naso elettronico, specificando la tipologia di array di sensori utilizzato e la tecnica di trattamento dati utilizzata.

**Tabella 3.8. Esempi di determinazione di semplici odori tramite naso elettronico**

Tipologia odori	N. composti odorigeni	N./tipologia sensori	Tecnica di classificazione	Reference
Alcol, chetoni, alcheni, solfidi	11	12/SAW	PCA	Ballantini et al., 1986
Pungente, etereo, penetrante	47	7/MOS	PCA	Abe et al., 1988
Metano, etanolo, propanolo	3	3/MOS	Correlazione	Shurmer et al., 1989
Alcol	5	12/MOS	PCA	Gardner 1991
Alcol, terpeni pirazine	24	6/MOS	PCA	Aishima 1991
Metano, etanolo, propanolo	3	5/CP	PCA	Slater et al., 1993
Pungente, etereo, penetrante	47	7/MOS	LDA	Song et al., 1993
Acqua, propanolo, etilacetato, acetone	4	3/CP	LDA	Barker et al., 1994
Alcol	5	20/CP	PCA	Hatfield et al 1994
Toluene	2	6/BAW	LDA	Schweiner et al. 1995

La determinazione di odori derivanti da singole sostanze è relativamente facile e permette al naso elettronico di essere utilizzato in diversi settori con numerose applicazioni.

### 3.6.2 Utilizzo del naso elettronico per la determinazione Odori miscele complesse

L'utilizzo del naso elettronico per la determinazione delle miscele gassose trova largo impiego nelle industrie del settore alimentare, cosmetico, farmaceutico, chimico, biomedico. In tale ambito, il naso elettronico è adoperato per diverse applicazioni quali il controllo della qualità dei prodotti grezzi e lavorati, il controllo della freschezza e della maturazione, valutazioni di autenticità dei prodotti di qualità, classificazione delle essenze e dei profumi. Anche nel campo ambientale trova recentemente applicazione il naso elettronico (Tabella 3.9).

**Tabella 3.9. Esempi di differenti applicazioni del naso elettronico in diversi settori industriali**

Settore	Area di applicazione	Uso specifico
Agricolo	Raccolta prodotti	Maturazione delle colture, trattamenti di conservazione
	Carne, pesce	Freschezza, alterazione
Trasporto aereo	Sicurezza pubblica	Rilevamento sostanze esplosive e infiammabili
Cosmetico	Prodotti applicativi personali	Sviluppo di profumi
	Fragranze additive	Valorizzazione dei prodotti
Ambientale	Monitoraggio ambientale: qualità dell'aria e delle acque	Rilevamento inquinamento, presenza di composti tossici
	Controllo qualità aria	Emissioni maleodoranti, presenza di gas tossici
Alimentare	Controllo di qualità	riconoscimento del marchio, qualità del prodotto
	Maturazione alimenti	Condizione del prodotto
	Gusto	Valutazione odori, sapori
Diagnostico	Identificazione agenti patogeni	Prognosi
	Rilevamento malattia	Diagnosi

Manifatturiero	Controlli	Caratteristiche del prodotto
	sicurezza, condizioni di lavoro	allarmi antincendio, rilevamento fughe di gas tossici
Militare	sicurezza personale e della popolazione	Rilevamento armi biologiche e chimiche
	sicurezza civile e militare	Rilevamento materiali esplosivi
Farmaceutico	Verifica purezza del prodotto	Controllo di qualità

### 3.6.3 Utilizzo del naso elettronico nel settore industria alimentare

Nel settore dell'industria alimentare, il naso elettronico trova largo uso per l'identificazione di diverse tipologie di alimenti tipo formaggio, carne, pesce, frutta, olio. In tale ambito, il naso elettronico ha ottime capacità sia per distinguere odori complessi che semplici.

In particolare, in merito alla determinazione della qualità di un olio extra vergine, fortemente influenzata dai processi di raccolta e di lavorazione adoperati, l'utilizzo di strumentazioni misto-sensoriali in grado di valutare in maniera rapida e oggettiva oli diversi, semplicemente in base alla percezione dell'aroma e senza bisogno di effettuare nessun tipo di analisi chimica o pretrattamento del campione, attualmente ha un riscontro di grande interesse (Ricci et al., 2001). Per questo motivo, numerose applicazioni sono presenti relative sia alla valutazione della qualità (Guadamarra et al., 2000; Stella et al., 2000; Ricci et al., 2001; Angerosa 2002; Garcia-Gonzalez et al., 2003, 2004; Bretzmes, 2005), e sia alla determinazione dei difetti degli oli (Aparicio et al., 2000; Morales et al., 2000; Garcia-Gonzalez et al., 2002; Cerrato Oliveros et al., 2002; Camurati et al., 2003; Procida et al., 2005). Inoltre, recentemente sono state effettuati anche studi per la classificazione degli oli in base all'origine geografica (Guadamarra et al., 2000; Cosio et al., 2006;) e/o in base alla varietà (Guadamarra et al., 2001; Cimato et al., 2006).

Altro ambito applicativo del naso elettronico consiste nella valutazione del livello di maturazione della frutta per la valutazione della qualità. Le tecniche tradizionali di misurazione (quali l'indice di conversione di amido e consistenza della polpa) riscontrano diverse problematiche ed, inoltre, presentano lo svantaggio di essere distruttive e coinvolgono un

campionamento casuale. Di conseguenza, i singoli frutti o cluster di frutta non sono classificati per le valutazioni di qualità necessari per l'ottimizzazione di trattamenti e strategie di marketing. Da qui, la necessità di tecniche non distruttive per valutare la qualità dei frutti in base alle caratteristiche aromatiche che sono altamente correlata con tutti i fattori che influenzano la maturazione. Uno studio di Pathange (2006) evidenzia, tramite l'elaborazione dei dati del naso elettronico con la tecnica dell'analisi multivariata, una buona classificazione della frutta con un coefficiente di precisione pari all'87%.

Numerose applicazioni del naso elettronico riguardano anche i prodotti caseari: infatti, l'individuazione di composti aromatici è diventato sempre più attuale ed importante. La caratterizzazione della stagionatura di diversi formaggi è stato oggetto di numerose pubblicazioni scientifiche a partire dalla metà degli anni 90' (Russel et al., 1995; Zondevan et al., 1999; Ampuero et al., 2002; Riva et al., 2004; Labreche et al., 2005; Navratil et al., 2004; Benedetti et al., 2002; Trihaas et al., 2005; Biolatto et al., 2007; Irmeler et al., 2006). La prima applicazione, in particolare, risale al 1995 effettuata da Zannoni. In questo lavoro sono stati studiati diversi formaggi: Parmigiano Reggiano, Gorgonzola, Emmenthal, formaggio svizzero e altri prodotti meno noti. I diversi tipi di formaggio sono stati classificati facilmente, ma sono stati riscontrati problemi riguardo la ripetibilità dei risultati.

Numerose applicazioni del naso elettronico, presentando discreti risultati, sono relative anche alla determinazione delle caratteristiche qualitative dei prodotti a base di carne. Il primo studio effettuato con un naso elettronico costituito da un array di sensori MOS è stato condotto in Francia, da Berdague et al., (1993) nella classificazione di differenti tipologie di carni. Dalla fine degli anni 90' il numero di applicazioni è notevolmente cresciuto, e ha riguardato l'analisi sia di carni bovine, che suine e anche carni di pollo (Vernat et al., 1996; Boothe et al., 2002 Rajamaki et al., 2004; Vestergaard et al., 2007).

L'ultimo settore dell'industria alimentare in cui le applicazioni del naso elettronico sono ampiamente consolidate riguarda il settore ittico.

Le prime applicazioni risalgono al 1992 per analizzare il deterioramento di tre specie di pesci differenti usando dei sensori MOS (Olafsson et al., 1992).

Nel 1995, invece, un naso elettronico basato sui sensori MOSFET è stato utilizzato per predire l'età del filetto di merluzzo (Shaller et al., 1998). Altri studi sono stati incentrati nella correlazione tra i sistemi

sensoriali e il naso elettronico al fine di correlare le variazioni della qualità del pesce con la produzione di odori presentando discreti risultati (Jonsdottir et al., 2004; Olafsdottir et al., 2005; Haugen et al., 2005; Chantarachoti et al., 2005).

La tabella 3.10 riassume alcune applicazioni del naso elettronico in tale ambito esplicitando la tipologia di sensori utilizzati.

**Tabella 3.10. Esempi di applicazioni del naso elettronico nel settore alimentare**

Qualità di cibo	Test	Numero e tipologia sensori	Reference
Frutti di mare (ostriche, sardine, calamari)	Freschezza	1/MOS	Nanto et al.,1992
Pesce (merluzzo)	Freschezza	4/MOS	Olafsson et al.,1992
Frutta (fragole, arance, mele, pesche, uva)	Identificazione dei sapori	8/BAW	Nakamoto et al.,1993
Frumenti	Qualità	16/PC	Stetter et al.,1993
Carne di maiale/manzo	Differenziazione ed valutazione degli effetti dell'invecchiamento	15/misti	Winqvist et al.,1993
Pesce	Freschezza	1/MOS	Egashira et al.,1994
Formaggio	Classificazione in base alla stagionatura	20/CP	Pisanelli et al.,1994
Pesce (trota)	Freschezza	8/CP	Schweizer et al., 1994
Pesce	Freschezza	6/MOSFET	Winqvist et al., 1992
Cinghiale	Invecchiamento della carne	14/MOS	Bourrounet et al., 1995
Salsiccia	Differenziazione tra diverse tipologie	6/MOS	Tan et al, 1995
Pomodoro	Effetto irradiazione	7/misti	Winqvist et al., 1995
Formaggio	Stagionatura	20/CP	Persaud et al.,1996
Formaggio	Stagionatura	8/MOS	Harper et al., 1996

### 3.6.4 Uso del naso elettronico nel settore industria bevande

I nasi elettronici sono molto adoperati nell'analizzare i sapori di diverse tipologie di drink e bevande. In particolare, tale strumentazione è impiegata nell'analisi dell'aroma di diversi caffè. I composti volatili del caffè sono numerosi e variano in funzione della qualità d'aroma e concentrazione. La qualità finale del caffè dipende da tanti fattori come la specie e varietà del chicco, le condizioni climatiche e del suolo dove si produce e dal processo di tostatura.

Aishima et al. nel 1991 hanno usato il naso elettronico per classificare il caffè prodotto da due differenti tipologie di piante: *C. arabica* e *C. robusta*. Altri studi riguardano, invece, la classificazione del caffè in base alle marche (Ulmer et al., 1992), alle miscele di caffè commerciali (Singh et al., 1996) e discriminare caffè con diversi livelli di tostatura (Gardner et al., 1992).

Altre bevande investigate col naso elettronico sono: birra, vino, liquori. Il primo studio di Pearce et al., (1993) riguardava l'applicazione del naso elettronico nella classificazione di 5 differenti tipologie di birra inglese e delle loro materie prime (luppolo, foglie e malto). In entrambe le applicazioni sono stati ottenuti discreti risultati. Un sommario di queste applicazioni è riportato nella tabella 3.11.

**Tabella 3.11. Esempi di applicazioni del naso elettronico nel settore delle bevande**

Qualità di cibo	Test	Numero e tipologia sensori	Reference
Caffè	Separazione caffè prodotto tra <i>C. arabica</i> e <i>C. robusta</i>	6/MOS	Aishima et al., 1991a
Varie bevande alcoliche	Identificazione di diverse bevande alcoliche	6/MOS	Aishima et al., 1991b
Whisky	Identificazione di whisky giapponesi	8/BAW	Nakamoto et al., 1991
Caffè	Classificazione in base alla miscela e tostatura	12/MOS	Gardner et al., 1992
Birra	Classificazione tra le birre chiare e scure	12/CP	Pearce et al., 1993
Liquori	Separazione tra brandy, gin, e whisky	5/CP	Slater et al., 1993
Vini	Classificazione in base all'annata del vino	4/CP	Pisanelli et al., 1994

Vini	Classificazione in base all'annata del vino (1989-1993)	5/MOS	Di Natale et al., 1995
------	---	-------	------------------------

### 3.6.5 Uso del naso elettronico nel settore biotecnologia e diagnostica medica

Nel settore della biotecnologia le applicazioni con il naso elettronico sono incentrate nel monitorare la crescita degli organismi viventi. Uno studio di Craven riporta la classificazione, tramite un naso elettronico costituito da un array di MOS, di sei differenti batteri (*Clostridia perfringens*, *Proteus vulgaris*, *Haemophilus influenzae*, *Bacteroides fragilis*, *Staph. Aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*). Sono presenti altri studi utilizzando, però, come array di sensori: i polimeri conduttori (Gibson et al., 1997), i MOSFET (Olsson et al., 1996).

Recentemente si riscontrano qualche applicazioni del naso elettronico anche nel settore della diagnostica medica.

Molti ricercatori medici hanno pubblicato i dati sperimentali relativi agli ultimi dieci anni, per dimostrare la possibilità di utilizzare il naso elettronico per diagnosticare malattie umane e di identificare diversi microorganismi patogeni attraverso il rilevamento dei COV (Pavlou et al., 2000; Pavlou et al., 2002; Casalnuovo et al., 2006; Dutta et al., 2005; Moens et al., 2006; Siripatrawan et al., 2008)

Infezioni del tratto urinario sono state investigate esaurientemente da Di Natale, Aathitan ed altri (Di Natale et al., 1999; Aathitan et al., 2001; Pavlou et al., 2002). Tali ricercatori, in base ai risultati delle ricerche effettuate, hanno proposto l'utilizzo del naso elettronico come un potenziale strumento diagnostico per pazienti colpiti con malattie renali, e per la rapida identificazione di infezioni provocate da *E. coli*, *Proteus* spp. e *Staphylococcus* spp.

### 3.6.6 Uso del naso elettronico nel settore ambientale

Il campo del monitoraggio ambientale con utilizzo del naso elettronico comprende una vasta gamma di attività solo di recente investigazione relative ai comparti acqua, aria e suolo.

Diversi gruppi di ricerca hanno studiato l'efficienza del naso elettronico nel monitorare la qualità dell'acqua. In particolare, alcune applicazioni hanno riguardato la misura di contaminanti residui di insetticidi scaricati

nei corsi d'acqua e nei fiumi (Baby et al., 2000), altre, invece, il monitoraggio di impianti di depurazione correlando le risposte del naso elettronico con il parametro "solidi sospesi volatili" (Dewettinck et al., 2001; Van Hege et al., 2001). La tecnologia impiegata in questi studi consisteva in un array di sensori semiconduttori ad ossido di metallo (MOS).

Altre tecnologie costituite da array di polimeri conduttori sono state impiegate nel monitoraggio di acque reflue e nella valutazione dell'impatto ambientale provocato da odori (Di Francesco et al., 2001; Fenner et al., 1999; Stuetz et al., 1999).

Tra gli studi del monitoraggio della qualità dell'aria, invece, particolarmente interessanti sono quelli di Keller e di Mouche relativi al rilevamento di VOC (Keller et al., 1994; Mouche et al., 1999) e quelle sulla caratterizzazione delle emissioni odorigene. Proprio in merito a quest'ultimo proposito, il primo studio risale al 1999 ed è stato effettuato da R.M. Stuetz e i suoi collaboratori dell'Università di Cranfield. Lo studio è consistito nel comparare le misure eseguite con un naso elettronico (NOSE) con quelle fatte con un panel per l'analisi sensoriale riguardo campioni prelevati in prossimità di alcuni impianti di trattamento di acque reflue. Attraverso una correlazione canonica sono stati messi in relazione le risposte del naso elettronico con i valori di TON (threshold odour number, uno dei possibili modi per esprimere la concentrazione di odore), ottenuti con Olfattometria dinamica. Su campioni a diverse concentrazioni, si è visto che non esiste una relazione universale fra i due parametri se vengono analizzati campioni provenienti da impianti di trattamento diversi, mentre come si vede nella Figura 3.19, per campioni prelevati da uno stesso impianto esiste una relazione lineare tra i risultati delle 2 tecnologie utilizzate.

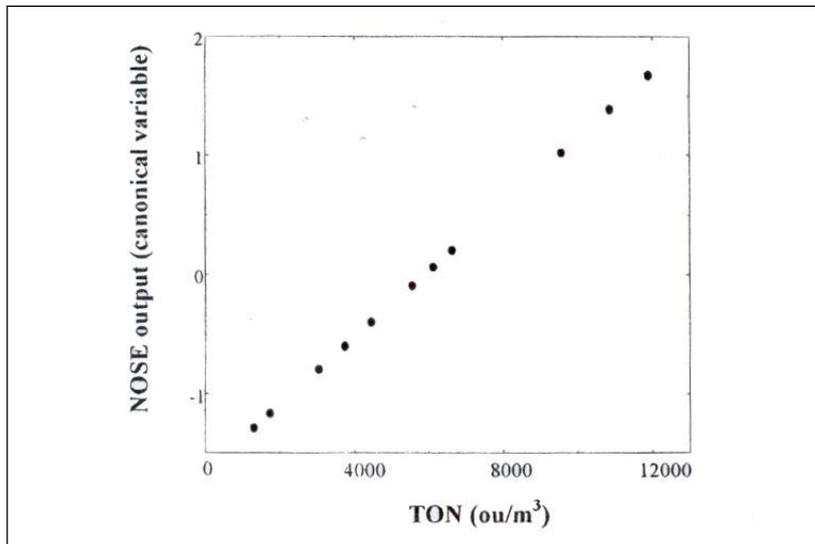


Figura 3.19 Relazione lineare tra la risposta del naso elettronico e la concentrazione di odore (TON) su campioni prelevati da un singolo impianto di depurazione.

Questo studio mostra, quindi, che il naso elettronico ha buone capacità di misurare la concentrazione di odore ma presentando numerose problematiche.

Un altro studio, effettuato nel 2000 da Hudon et al., ha riguardato la misura dell'intensità di odore. Sono stati messi a confronto i risultati di tre differenti tipologie di naso elettronico con quelli ottenuti impiegando il metodo sensoriale. È stata riscontrata una relazione lineare tra l'intensità misurata con l'Olfattometria dinamica e l'intensità calcolata attraverso la modellazione dei dati ottenuti con i nasi artificiali. Da evidenziare, però, che la risposta dei sensori varia notevolmente a seconda delle sostanze analizzate.

Nell'ambito, invece, della contaminazione di siti con materiali tossici e radioattivi sono, invece, presenti poche applicazioni del naso elettronico. Alla luce di ciò, si evince chiaramente che reali applicazioni di monitoraggio di odori alle immissioni tramite naso elettronico nel settore ambientale sono limitate (Romain et al., 2010). Per il monitoraggio degli odori nel settore ambientale bisogna fare delle importanti considerazioni. Le risposte dei sensori sono fortemente influenzate da numerosi variabili ambientali quali: l'umidità, la temperatura. Nell'elaborazione dei dati bisogna verificare che le condizioni di umidità siano simili per i dati

rilevati. È indispensabile, quindi, monitorare in continuo il livello di umidità presente all'interno della camera di misura. In merito alla temperatura, invece, è consigliabile mantenere all'interno della camera di misura una temperatura costante per ottenere prestazioni ripetibili del sistema (Pearce et al., 2003; Winqvist et al., 2005).

Le problematiche di utilizzo del naso elettronico riguardano anche il fenomeno di “deriva” dei sensori, consistente nella variazione progressiva delle proprietà intrinseche dei sensori nell'arco del tempo (Haugen et al., 2000), l'assenza di procedure standardizzate per la fase di addestramento, acquisizione ed elaborazione dei dati.

Altro aspetto da considerare interessa il sistema di introduzione del flusso gassoso: il materiale utilizzato per il sistema di campionamento e rilevamento odori deve essere inerte (inodore) in quanto non bisogna modificare le proprietà del campione (Gardner et al., 1999; Pearce et al., 2003).

Alla luce dello stato dell'arte su tale metodologia, si riscontra come tale settore sia ancora in pieno sviluppo.

Nonostante i numerosi progressi compiuti, ancora oggi, qualsiasi tipologia di sensore utilizzato è ancora lontano dalla sensibilità e selettività di un naso umano. Per questo motivo, lo scopo di tali sistemi non è quello di sostituire il naso umano o altri metodi analitici ma di integrare i sistemi attualmente consolidati nella letteratura scientifica quali l'Olfattometria dinamica e i sistemi analitici (GC-MS).



## **4 IL SISTEMA MULTISENSORE SEEDOA®**

### **4.1 LA PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DELLE PRINCIPALI COMPONENTI**

Obiettivo del lavoro di ricerca, alla luce dell'analisi dello stato dell'arte sui sistema di misura in continuo degli odori, è stato quello di eliminare gli inconvenienti tipicamente presenti nei sistemi attualmente proposti in letteratura attraverso la progettazione e realizzazione di una strumentazione multisensore innovativa.

Tale strumentazione, denominata seedOA® (Sanitary environmental electronic device for odour application), utile sia alle attività di ricerca scientifica che di controllo dell'impatto da odori indotto dalle diverse tipologie di impianti di ingegneria sanitaria ambientale, garantisce una maggiore flessibilità di utilizzo, permette il completo controllo della sua componentistica e nello stesso tempo presenta costi di realizzazioni contenuti. Il seedOA® è utilizzabile sia in ambito di laboratorio che di campo ed è ottimizzato per l'impiego nel settore ambientale.

Gli aspetti di particolare innovatività della strumentazione brevettata riguardano il numero e la tipologia dei sensori utilizzati, specificamente individuati per gli impianti di ingegneria sanitaria ambientale, la progettazione fluidodinamica della camera di misura. Tali innovazioni sono state realizzate curando la nuova strumentazione anche in riferimento ai potenziali aspetti commerciali quali: la robustezza, le ridotte dimensioni, la facile trasportabilità, l'affidabilità e la semplicità di utilizzo che ne fanno prevedere una possibile diffusione.

Nell'ambito dell'attività di ricerca è stata, anche, definita la procedura integrata per l'utilizzo del sistema seedOA® al fine di essere di supporto alle attività di monitoraggio degli impianti di ingegneria sanitaria, nell'ottica di una loro gestione maggiormente sostenibile intervenendo prontamente in caso di problemi di tipo odorigeno.

La messa a punto del prodotto ha comportato la collaborazione con competenze di diversi campi dell'ingegneria, con particolare riferimento al supporto dell'ingegneria elettronica per la realizzazione del sistema di acquisizione dati e dell'interfaccia utente, e dell'ingegneria idraulica per lo

studio fluidodinamico della camera di misura. In Figura 4.1 si illustrano le principali fasi dello schema di processo del seedOA®.

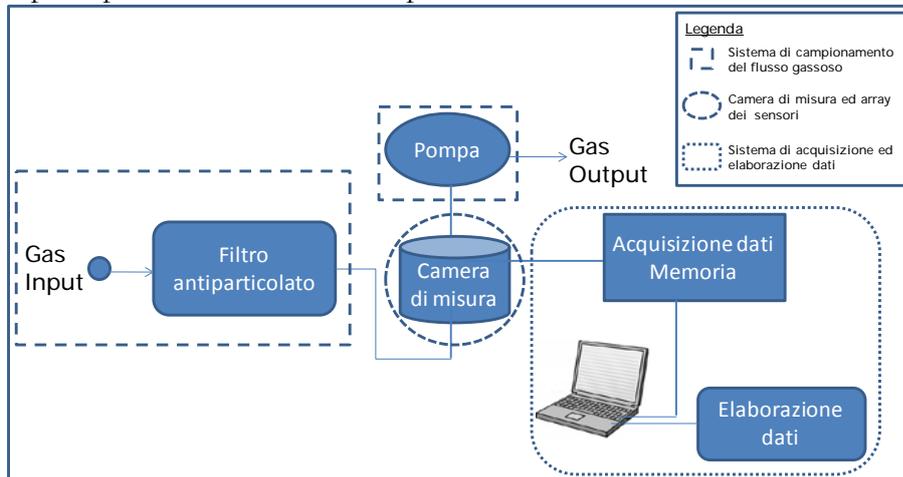


Figura 4.1 Schema della strumentazione seedOA®

Come si evince dalla Figura 4.1, gli elementi fondamentali, descritti in dettaglio nei paragrafi successivi, sono: il sistema di campionamento del flusso gassoso, la camera di misura contenente l'array di sensori ed il sistema di acquisizione ed elaborazione dati. La Tabella 4.1 riporta i principali dati di progetto tecnici della strumentazione.

Tabella 4.1. Dati tecnici della strumentazione seedOA®

Caratteristiche	Dati
Volume camera di misura	300 cm <sup>3</sup>
Sensori (N./tipo)	14/MOS + 2 moduli di controllo
Flusso di aspirazione	300 ml/min
Frequenza di acquisizione dati	2 secondi
Alimentazione	220 V
Comunicazione	USB/scheda SD

#### 4.1.1 Sistema di campionamento del flusso gassoso

Il sistema di campionamento è costituito da una pompa a membrana, un filtro antiparticolato, tubazioni di materiali inerte, ed ha la funzione di esporre il flusso gassoso all'array dei sensori collocati nella camera di misura.

Nel caso specifico, ai fini del campionamento, si è utilizzati una micropompa a membrana a singolo stadio specifica per gas (Figura 4.2).



**Figura 4.2** Micropompa a membrana per gas

La miscela gassosa, da analizzare, viene introdotta nella camera di misura dal basso e defluisce dall'apertura superiore. La pompa aspira con un flusso di aria mantenuto costante pari a 300 ml/min.

Le tubazioni costituenti il sistema di campionamento sono di materiale inerte (teflon) in modo da non alterare la composizione del campione da analizzare. Per le applicazioni direttamente in campo, la strumentazione prevede l'installazione di un filtro antiparticolato, posizionato prima della camera di misura, con il fine di eliminare la frazione particellare grossolana della misura. Il filtro antiparticolato è costituito da materiale poroso.

In alcune applicazioni, inoltre, è possibile prevedere l'installazione di una membrana selettiva in aggiunta e/o in sostituzione del filtro antiparticolato avente l'obiettivo di ottenere l'eliminazione di alcuni composti presenti nel fluido gassoso da analizzare.

#### **4.1.2 La camera di misura**

La camera di misura è il corpo centrale del sistema seedOA®. La sua funzione principale è quella di garantire la riproducibilità delle condizioni chimiche al suo interno e consentire all'array di sensori il tempo di contatto necessario ad effettuare la misura.

Nel caso specifico la camera è stata realizzata con materiale inerte e al fine di garantire la stessa esposizione per ciascun sensore alla miscela introdotta, ottimizzando il percorso del flusso di gas in entrata e in uscita, è stato progettato ed inserito all'interno della stessa un diffusore. La camera ha un volume interno pari a  $300 \text{ cm}^3$ . Nella Figura 4.3 viene riportato un disegno 3D della camera realizzata. Il progetto della camera è stato eseguito con l'ausilio di un programma CAD ed un'analisi fluidodinamica con modello 3D.

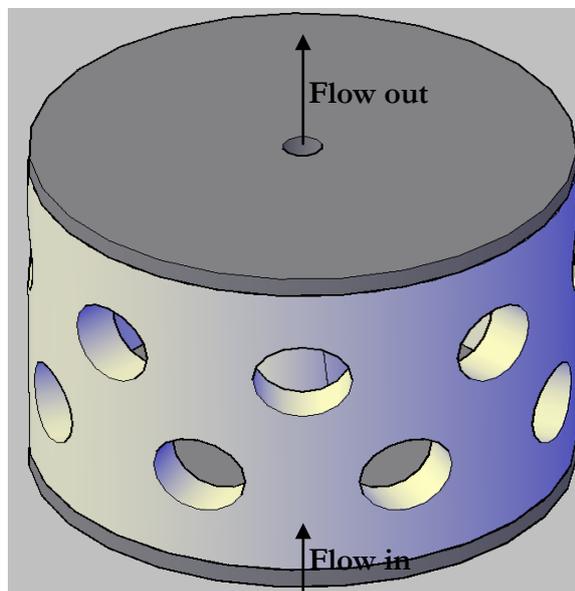
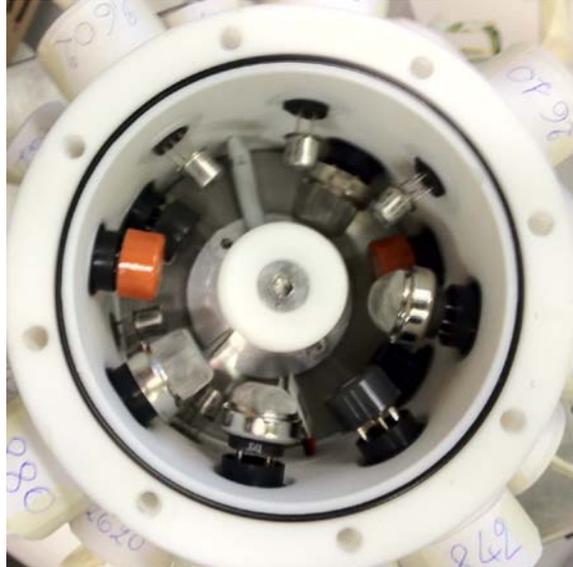


Figura 4.3 Camera dei sensori in 3D

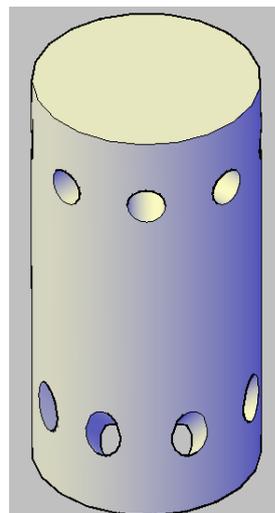
La camera, realizzata con geometria cilindrica, è formata da tre parti principali: il corpo centrale in teflon, in cui sono presenti 16 fori per l'introduzione dei supporti per l'alloggiamento dei sensori, ed i 2 cilindri superiore ed inferiore, in acciaio inox 10/10, nei quali sono realizzati le aperture per l'afflusso e il deflusso dei gas.

I sensori sono disposti all'interno della camera di misura secondo due piani orizzontali in numero pari a 8 per livello. Per l'ottimizzazione del flusso dei gas, i fori tra i 2 piani sono sfalsati di  $22,5^\circ$ . I sensori nella camera di misura sono disposti in modo da rivolgere gli strati sensibili verso l'asse di simmetria della camera per massimizzare l'esposizione al flusso gassoso (Figura 4.4).



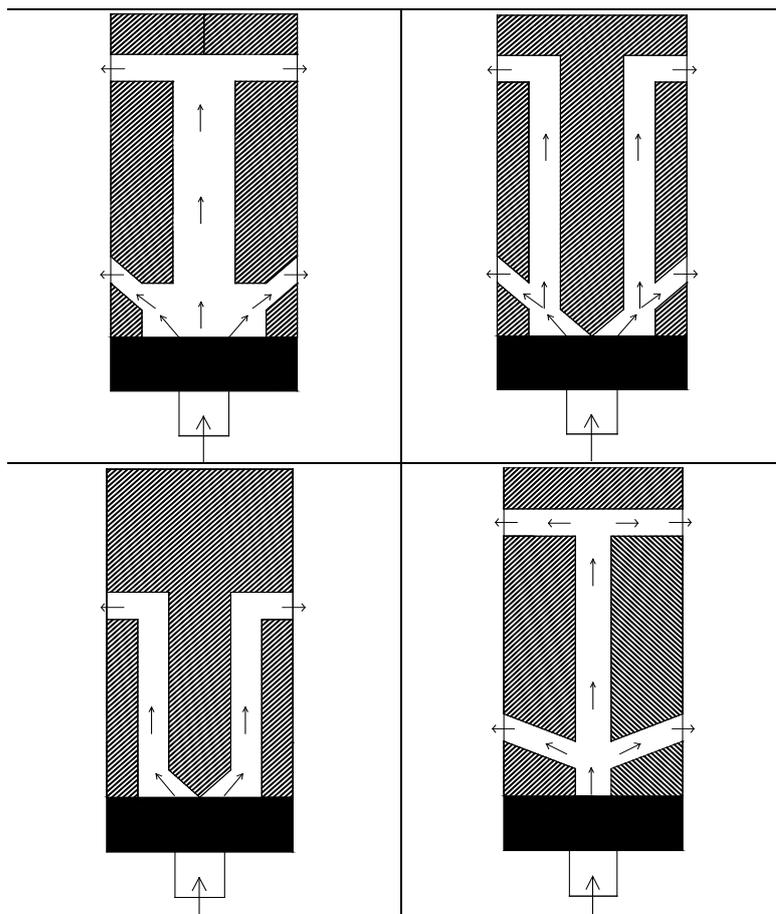
**Figura 4.4** Dipozione sensori all'interno della camera di misura

Al centro della camera di misura è presente il diffusore (Figura 4.5), anch'esso in materiale chimicamente inerte (teflon) e la cui geometria, come detto, è il risultato di un accurato studio fluidodinamico tramite modellazione con FLOW3D®.



**Figura 4.5** Diffusore in 3D

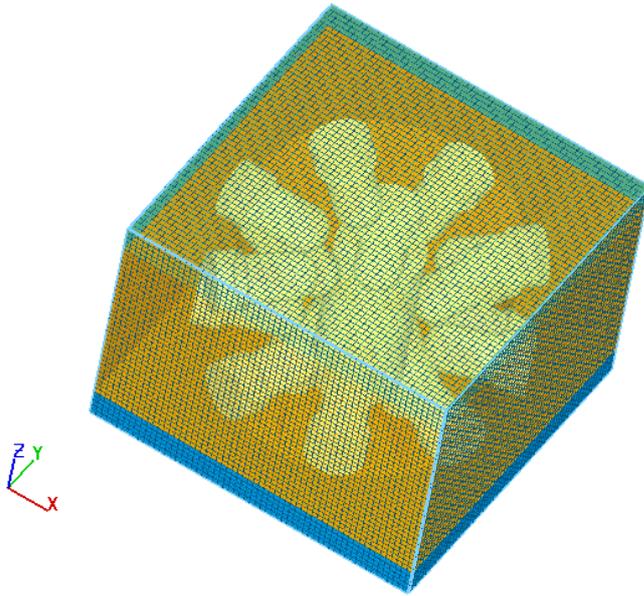
In particolare, lo studio è stato effettuato comparando la performance di quattro differenti diffusori al fine di ottimizzare il percorso del flusso gassoso all'interno della camera (Figura 4.6), nell'ottica di garantire una completa esposizione ad esso da parte di tutti i sensori presenti evitando al contempo possibilità di zone morte.



**Figura 4.6** Differenti diffusori investigati per l'omogeneità del flusso all'interno della camera dei sensori: D1 (alto sx); D2 (alto dx); D3 (basso sx); D4 (basso dx)

Il diffusore è stato, quindi, scelto confrontando i risultati numerici di calcolo effettuati con l'ausilio del programma FLOW3D®, sviluppato dal Laboratorio di Los Alamos (USA) (Welch et al., 1966). FLOW3D® è un risolutore di fluidodinamica computazionale (CFD), basato sulle equazioni di Navier-Stokes. Al fine dell'analisi comparativa è stato

impostato un dominio computazionale (Figura 4.7), con un sistema di riferimento cartesiano (x,y,z) avente l'asse "Z" posto lungo la direzione del flusso e il piano "XY" con il piano dei sensori.



**Figura 4.7** Dominio computazionale in 3D

Il dominio è stato diviso in n. 60 x n. 60 celle lungo l'asse orizzontale e n. 45 celle lungo la direzione verticale corrispondente a celle di calcolo cubiche con spigolo pari a 2 mm. La partizione del dominio costituisce un buon compromesso, attesa la considerazione secondo cui una mesh poco fitta restituisce una soluzione grezza ma con bassi tempi di calcolo, mentre una mesh molto richiede lunghi tempi di calcolo e maggiori oneri computazionali per l'individuazione della soluzione corrispondente.

La modellazione del sistema di fluidodinamica numerica è stata quindi eseguita, come detto, utilizzando le equazioni di Navier-Stokes di seguito riportate:

- Conservazione della massa (continuità)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = 0$$

- Conservazione della quantità di moto (seconda legge di Newton)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i - \tau_{ij}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + s_i$$

- Conservazione dell'energia (prima legge della termodinamica)

Considerando il flusso omogeneo nelle tre dimensioni (x,y,z) con le componenti di velocità  $\mathbf{V}=(u,v,w)$ , la legge di Navier Stokes può essere scritta in forma vettoriale:

$$\rho \frac{D\mathbf{V}}{Dt} = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) + \delta_{ij} \lambda \operatorname{div} \mathbf{V} \right]$$

Assumendo costante sia la densità del flusso e sia la viscosità cinematica l'equazione di Navier Stokes diventa:

$$\rho \frac{D\mathbf{V}}{Dt} = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{V}$$

Le indagini sono state condotte impiegando 2 tipi di gas: il primo, naturalmente presente all'interno della camera all'istante iniziale (t=0) della modellazione avente pressione iniziale costante al valore atmosferico (1013\*10<sup>5</sup> Pa); il secondo rappresentativo del fluido gassoso da analizzare.

Per il tracciamento dell'interfaccia del gas introdotto all'interno della camera è stato utilizzato il criterio dell'interfaccia nitida con computo della frazione di volume tramite il metodo VOF (Hirt and Sicilian, 1985). La Figura 4.8 mostra l'interfaccia, evidenziata tramite linea verde, tra i due gas in un determinato istante temporale della modellazione.

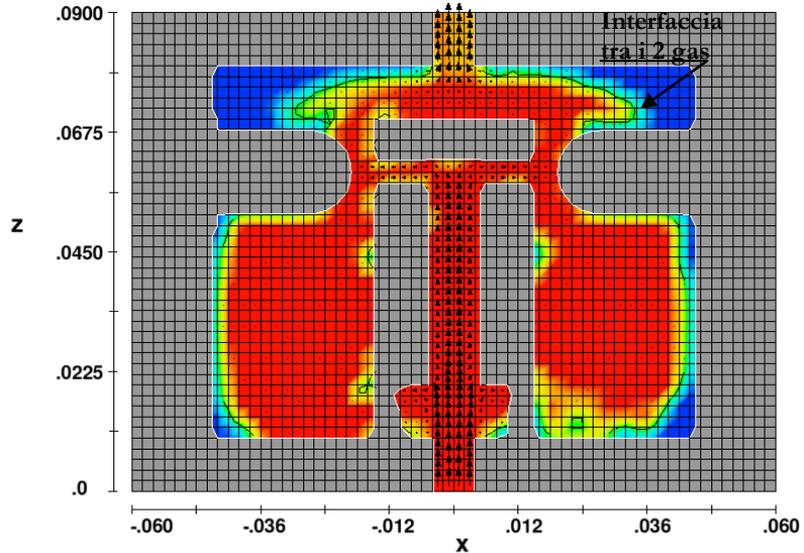


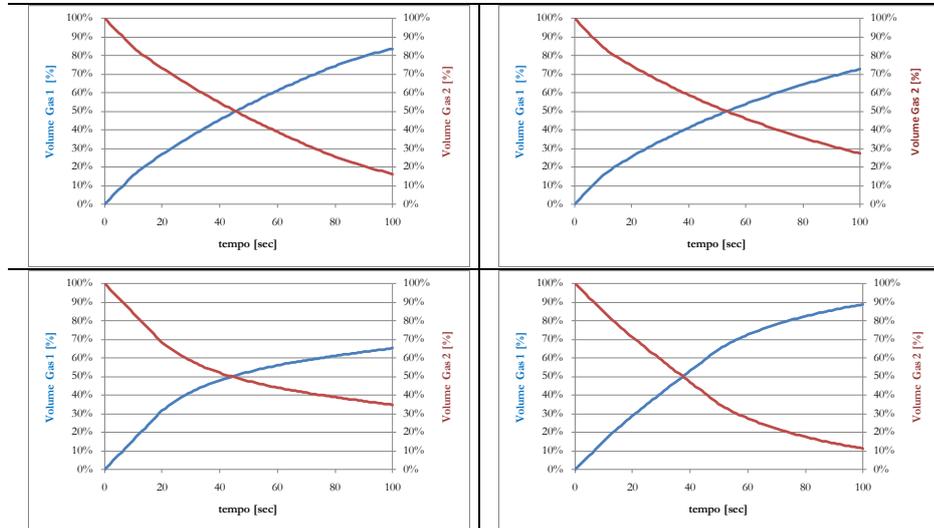
Figura 4.8 Evoluzione del flusso gassoso all'interno della camera di misura

I risultati numerici sono stati analizzati in termini di volume delle zone morte (fluido praticamente in quiete) o di ricircolo (fluido mediamente in quiete) dopo che il sistema ha raggiunto la condizione stazionaria. La tabella 4.2 riporta il tempo necessario ( $t_r$ ) affinché si raggiunga la condizione stazionaria all'interno della camera di misura per ciascun diffusore simulato.

Tabella 4.2. Calcolo del tempo necessario al raggiungimento della condizione stazionaria all'interno della camera di misura

Tipologia Diffusore	Tempo $t_r$ (sec)
D1	60
D2	85
D3	90
D4	58

La Figura 4.9 mostra l'elaborazione grafica delle zone morte presenti all'interno della camera di misura, calcolate come percentuale di volume occupato nei diversi istanti temporali dai 2 gas.



**Figura 4.9** Simulazione dei 4 diffusori al fine del calcolo delle zone morte all'interno della camera di misura: D1 (alto sx); D2 (alto dx); D3 (basso sx); D4 (basso dx)

La tabella 4.3 compara i risultati numerici ottenuti dalla modellazione fluidodinamica dei 4 diffusori in termini di percentuale di volume occupato da zone morte (V) presenti all'interno della camera ad un medesimo istante temporale (t=100 secondi).

**Tabella 4.3.** Stima del tempo necessario al raggiungimento della condizione stazionaria all'interno della camera di misura

Tipologia Diffusore	V (%)
D1	16.3
D2	27.3
D3	34.8
D4	11.2

Dall'analisi di tali dati, si evince come il diffusore preferibile per il raggiungimento dell'obiettivo prefissato è D4, che è stato, quindi, prescelto per l'implementazione nel sistema di misura.

Tale soluzione, infatti, massimizza il tempo di contatto del flusso gassoso con l'array dei sensori e minimizza, per contro, la presenza di zone morte.

### 4.1.3 L'array dei sensori

Nella camera di misura sono presenti 14 sensori più 2 moduli di controllo, opportunamente selezionati avente come obiettivo di interagire in modo differente con le sostanze odorigene tipiche delle emissioni nel settore ambiente (composti solforati, ammoniacali, aromatici,...) e produrre una combinazione di segnali caratteristica dell'odore misurato (impronta olfattiva).

Nel caso specifico, la tipologia di sensori utilizzati è stata quella dei MOS (sensori ad ossidi metallici). In particolare, per l'implementazione del sistema seedOA® sono stati utilizzati sensori TGS commercializzati dalla società FIGARO Inc, dotati di una buona riproducibilità di fabbricazione ed economicità.

Al primo livello della camera sono collocati 6 sensori aspecifici, 1 modulo di misura di umidità e 1 modulo di misura temperatura (Tabella 4.4).

**Tabella 4.4. Descrizione dei sensori MOS utilizzati al primo livello della camera dei sensori**

Codice	Tipologia
TGS880	Sensore a semiconduttore per composti volatili
TGS822	Sensore a semiconduttore per alcol e solventi organici (etanolo, benzene)
TGS842	Sensore a semiconduttore per gas metano
TGS2602	Sensore a semiconduttore per VOC
TGS2620	Sensore a semiconduttore per rivelazione di alcol e solventi organici
TGS2180	Sensore a semiconduttore per umidità assoluta
HTG3535CH	Modulo per misura Temperatura
HTG3535CH	Modulo per misura di umidità

Al secondo livello, invece, sono disposti in maniera diametralmente opposta al primo livello 6 sensori aspecifici e 2 sensori specifici ( $H_2S$  e  $NH_3$ ) (Tabella 4.5).

**Tabella 4.5. Descrizione dei sensori MOS utilizzati al secondo livello della camera dei sensori**

Codice	Tipologia
TGS880	Sensore a semiconduttore per composti volatili
TGS822	Sensore a semiconduttore per alcol e solventi organici (etanolo, benzene)
TGS842	Sensore a semiconduttore per gas metano
TGS2611	Sensore a semiconduttore per rivelazione GPL (propano, butano)
TGS2620	Sensore a semiconduttore per rivelazione di alcol e solventi organici

TGS2602	Sensore a semiconduttore per VOC
TGS825	Sensore a semiconduttore per acido solfidrico
TGS826	Sensore a semiconduttore per ammoniaca

Le specifiche di ciascun sensore sono dettagliate nell'Appendice.

#### 4.1.4 Sistema di acquisizione ed elaborazione dati

Il sistema di acquisizione ed elaborazione dati ha l'obiettivo di leggere le risposte dei sensori e salvare i dati di misura, sui quali successivamente si procede all'analisi. Il fine dell'analisi dei dati generati dall'array di sensori è quello di trovare la relazione fra un insieme di variabili indipendenti ( $x$ , le uscite dei sensori) e un insieme di variabili dipendenti ( $y$ , la classe dell'odore e/o la concentrazione) a partire da un insieme di punti sperimentali ( $x,y$ ).

L'uscita di un sensore solo di rado può essere direttamente collegata ad uno strumento di misura, di elaborazione o di visualizzazione. Pertanto a causa delle incompatibilità tra l'uscita del sistema sensore/trasduttore e l'ingresso del sistema d'acquisizione è necessaria un'opportuna operazione di condizionamento sul segnale d'uscita del trasduttore.

Il circuito di condizionamento rileva la variazione di resistenza del trasduttore come una variazione della tensione ai suoi capi.

Un tipico schema di condizionamento con metodo potenziometrico è riportato in figura 4.10.

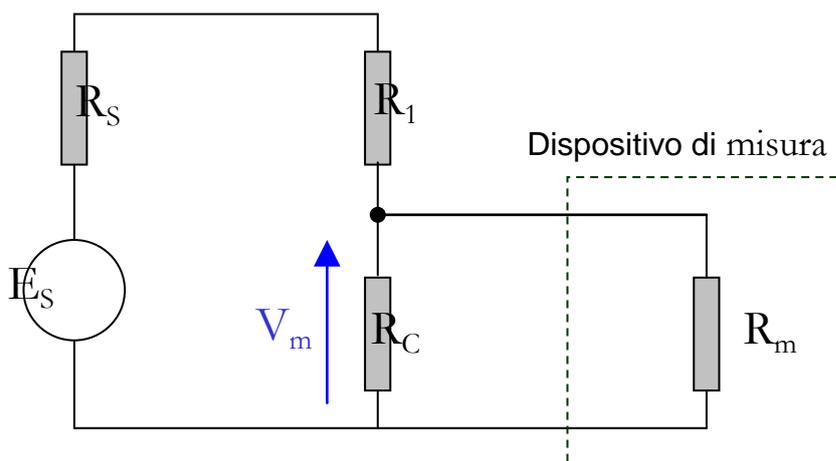


Figura 4.10 Schema del montaggio potenziometrico.

Nello schema riportato in Figura 4.10,  $R_m$  è la resistenza offerta dal trasduttore,  $R_s$  è la resistenza interna al generatore di tensione  $E_s$ ,  $R_1$  è una resistenza scelta opportunamente dall'utente, ed, infine  $R_c$  è la resistenza esibita dall'elemento sensibile resistivo.

Il circuito di condizionamento misura la tensione  $V_m$ , ai capi del parallelo tra  $R_c$  e il trasduttore.

La resistenza elettrica del sensore può variare in un intervallo tra 1 e 500 KOhm, secondo le specifiche del sensore.

Per l'acquisizione dei dati del sistema seedOA® è stato, dunque, necessario progettare un sistema di condizionamento che consentisse la lettura dei dati di misura della schiera dei sensori utilizzati.

I sensori MOS utilizzati presentano una coppia di terminali ai capi dei quali esibiscono una resistenza che dipende dal misurando primario, ed una coppia di terminali connessi ad un elemento riscaldatore di natura resistiva. Il circuito di condizionamento, per ciascun sensore, prevede:

- un ingresso per la tensione di riscaldamento;
- un ingresso per la tensione di alimentazione;
- un'uscita per il segnale (tensione);
- un terminale di massa.

In Figura 4.11 si riporta lo schema di condizionamento ed alimentazione per un singolo sensore.

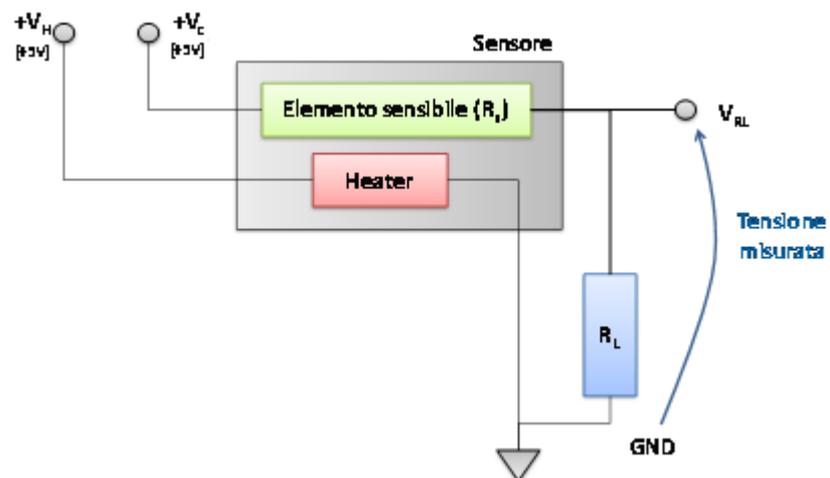


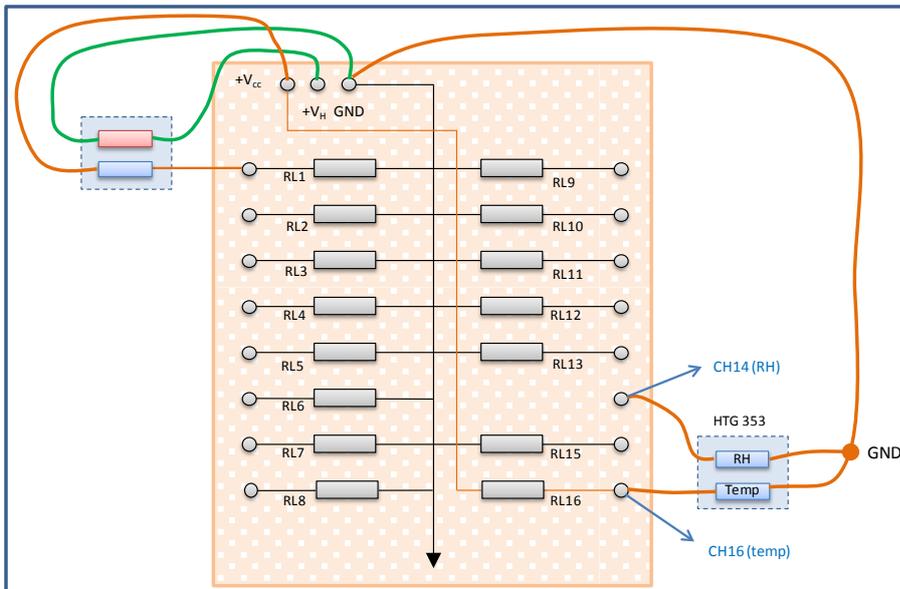
Figura 4.11 Circuito di condizionamento e di alimentazione per il singolo sensore

Come si evidenzia dalla figura, sono presenti due tensioni di alimentazione: una alimenta il sensore ( $V_C$ ), l'altra ( $V_H$ ) serve a riscaldarlo. Il sensore e la resistenza sono, infine, connessi a massa (GND).

Il dimensionamento dell'alimentazione del blocco di condizionamento è stato effettuato tenendo in considerazione le necessità di riduzione dei consumi, ed incremento della sensibilità e accuratezza di misura.

La tensione propria di alimentazione dei sensori è stata, dunque, settata in un range da 5 a 24 volt.

Per condizionare tutti i sensori è stato necessario replicare lo schema della Figura 4.11. Pertanto si è pervenuti al blocco di condizionamento mostrato in Figura 4.12.



**Figura 4.12** Blocco di condizionamento per l'array di sensori utilizzati

A valle del sistema di condizionamento è stato realizzato il sistema di acquisizione dei dati. Tale sistema ha l'obiettivo di acquisire i segnali di tensione provenienti dai sensori e di elaborarli fornendo in uscita dei segnali di variazione di resistenza. I dati sono visualizzati a video ed è possibile impostare vari parametri da una semplice interfaccia utente. Il sistema è stato realizzato impiegando un Datalogger BUNDLE DI 710-ULS di acquisizione a diversi canali ed un Pc equipaggiato con il software

LabView. Tale software gestisce l'acquisizione, il salvataggio dei dati e la visualizzazione grafica.

Il programma campiona ad una frequenza modificabile dalla interfaccia I/O e visualizza ad una frequenza impostabile dall'utente in termini di "letture al secondo". Una "lettura" è ottenuta come la media dei valori campionati alla frequenza fissa del sistema.

Infine, il programma effettua la conversione dei dati da segnali di tensione in segnali di resistenza. Questa conversione si rende necessaria, perchè il sistema di elaborazione finale deve ricevere in ingresso segnali di variazione di resistenza. Si ricava il segnale resistivo  $R_s$  (variazione della resistenza del sensore) invertendo la formula che fornisce la tensione ai capi della  $R_s$  attraverso la seguente equazione:

$$R_s = \frac{(V_{in} - V_{out})R_L}{V_{out}}$$

con:

$R_s$ : resistenza elettrica del sensore

$V_{in}$ : tensione applicata pari a 5V

$V_{out}$ : tensione elettrica misurata

$R_L$ : resistenza specifica del sensore

Inoltre, grazie all'interfaccia grafica, appositamente progettata e realizzata (Figura 4.13), è stato possibile implementare un sistema che consente di attivare e disattivare la traccia di ogni sensore, di scegliere la frequenza di visualizzazione e cambiare eventualmente i parametri relativi all'hardware usato.

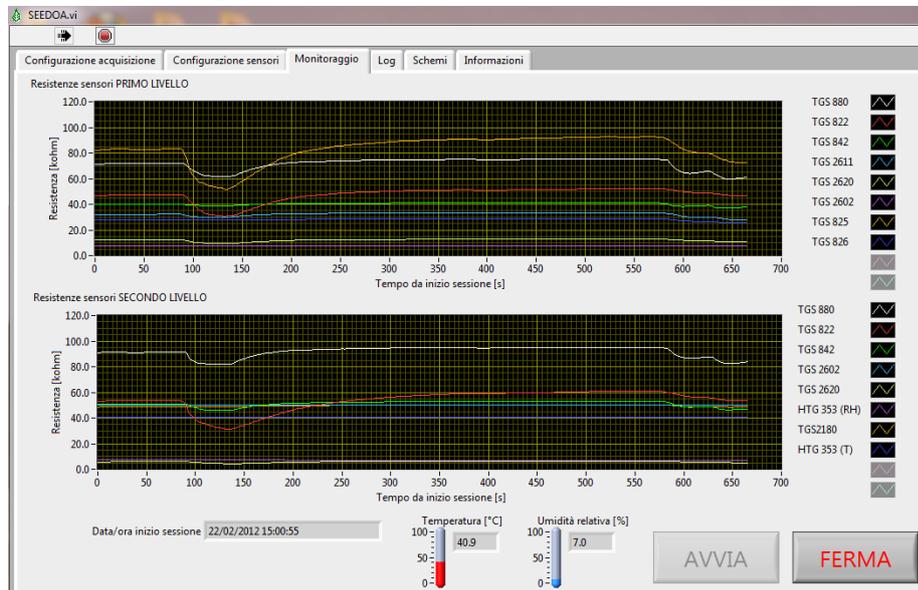


Figura 4.13 Visualizzazione in tempo reale dei segnali dei sensori

## 4.2 PROCEDURA UTILIZZO

Il monitoraggio degli odori attraverso l'utilizzo della strumentazione multisensore seedOA® è del tipo sito specifico, attraverso l'implementazione di un'ideale procedura.

Le principali fasi sono (Figura 4.14):

1. Definizione obiettivo;
2. La realizzazione del modello sito specifico;
3. Il monitoraggio in campo ed elaborazione/analisi dei dati.

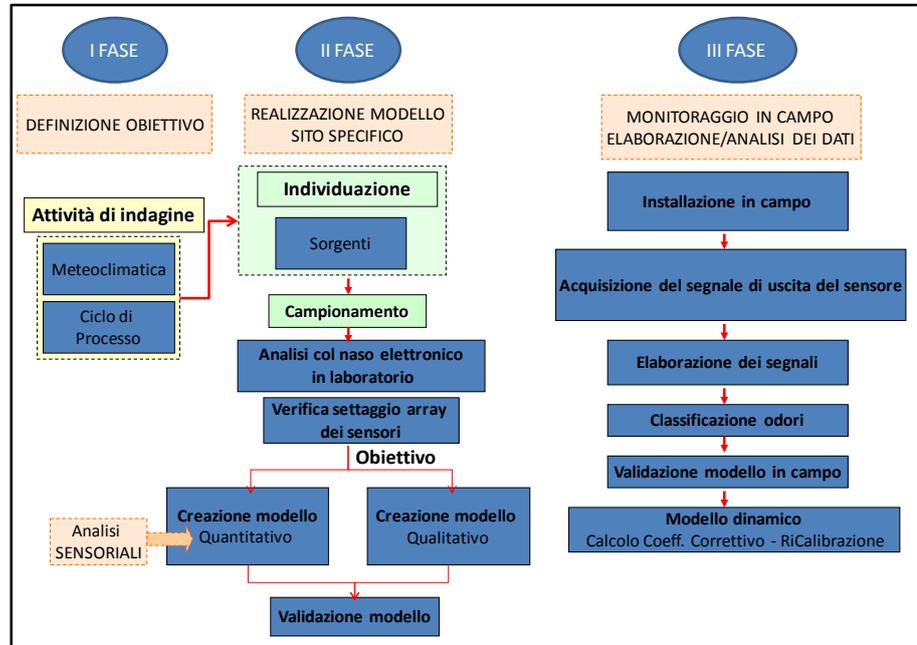


Figura 4.14 Fasi della procedura di utilizzo del sistema seedOA®

#### 4.2.1 Definizione obiettivo

Prima dell'inizio dell'attività di monitoraggio risulta fondamentale definire l'obiettivo a seconda se bisogna creare un modello qualitativo (solo per la classificazione degli odori) e/o un modello quantitativo (stimare la concentrazione di odore in  $\text{OU}/\text{m}^3$ ).

In entrambi le fasi, la realizzazione del modello prevede le seguenti attività:

- identificazione delle principali sorgenti emmissive;
- redazione del piano di indagine specifico;
- campionamento miscele gassose rappresentative delle sorgenti investigate;
- preparazione di un set di campioni odorigeni da analizzare in laboratorio;
- verifica del settaggio dell'array dei sensori;
- elaborazione dei segnali ed interpretazione dei dati tramite analisi statistica;

- creazione modello ottimale in base agli obiettivi prestabiliti (qualitativo per la classificazione degli odori, quantitativo per la caratterizzazione delle concentrazioni degli odori);
- validazione del modello realizzato.

Analizzando in dettaglio le diverse sottofasi elencate, le operazioni preliminari sono fondamentali all'identificazione delle principali sorgenti emmissive di odore da analizzare. In primo luogo, quindi bisogna redigere un piano di campionamento specifico per il sito investigato al fine di analizzare più campioni possibili rappresentativi delle sorgenti emmissive nelle diverse condizioni previste dal ciclo di processo e in maniera tale da inglobare il maggior numero possibili di situazioni differenti (sia dovute alle attività di processo del sito e sia alle condizioni meteorologiche). La durata di tale fase è incerta così come anche il numero di analisi per ciascuna sorgente emmissiva. Il tutto varia in base all'impianto specifico da monitorare, agli obiettivi da perseguire, alle condizioni atmosferiche, alle risposte dei sensori. Periodi lunghi, naturalmente, sono da privilegiare per una corretta creazione del database.

#### **4.2.2 Realizzazione modello “sito specifico”**

La fase di realizzazione del modello sito specifico è preceduta da una fase preliminare di attività di indagine conoscitiva dell'impianto da monitorare al fine di una corretta gestione degli odori. Tale step consiste nella realizzazione di studi preliminari del sito, indagini di campo e possibilmente, anche, analisi di laboratorio con GC-MS su alcuni campioni prelevati in campo per l'individuazione di sostanze traccianti dell'impianto, con relativa fase di elaborazione ed interpretazione dei dati ottenuti. Gli studi preliminari consistono nella raccolta di informazioni dettagliate riguardanti l'impianto ed il sito di ubicazione (cartografia geografica, topografica, ambientale tematica in genere). È necessaria, inoltre, per valutare la dispersione odorigena, avere una caratterizzazione meteorologica dell'area in questione.

Operativamente si prevedono sopralluoghi sul sito e sull'area circostante ed interviste dirette di personale che possono detenere informazioni relative all'impianto in generale ma in particolare sul ciclo di processo. Risulta, infatti, indispensabile una corretta analisi del ciclo di processo dell'impianto da sottoporre a monitoraggio al fine di individuare le principali sorgenti emmissive da essere investigate successivamente.

Obiettivo delle indagini in campo è l'identificazione delle unità da sottoporre alla fase di "addestramento" del sistema multisensore per la creazione del database.

Effettuata l'attività di indagine preliminare si passa alla vera e propria fase di realizzazione del modello per il "sito specifico", che risulta indispensabile per un corretto monitoraggio in continuo degli odori.

La fase di addestramento ("training") consta nel sottoporre, in condizioni controllate di laboratorio, al sistema multisensore campioni gassosi prelevati in campo di qualità olfattiva nota a diversi valori di concentrazione di odore. Le prime misure sono analizzate al fine del settaggio dei sensori, cioè verificare se quelli prescelti sono idonei a fornire risposte accurate e differenti per tutte le emissioni presenti nel sito specifico.

Tale verifica avviene tramite analisi dei dati con la tecnica statistica dell'analisi delle componenti principali (PCA), che permette di visualizzare ogni misura in un grafico a due o tre dimensioni (le componenti principali), sufficienti a rappresentare completamente il modello di riconoscimento delle fonti. Scopo primario di questa tecnica è la riduzione di un numero più o meno elevato di variabili (rappresentanti altrettante caratteristiche del fenomeno analizzato) in alcune variabili latenti. Ciò avviene tramite una trasformazione lineare delle variabili che proietta quelle originarie in un nuovo sistema cartesiano nel quale le variabili vengono ordinate in ordine decrescente di varianza: pertanto, la variabile con maggiore varianza viene proiettata sul primo asse, la seconda sul secondo asse e così via. La riduzione della complessità avviene limitandosi ad analizzare le principali (per varianza) tra le nuove variabili.

Una volta verificata l'idoneità della strumentazione adoperata, si procede con la fase di creazione del database. Nel caso in cui, invece, la verifica non è soddisfacente, bisogna riprocedere alla fase di settaggio prevedendo l'installazione di tipologie differenti di sensori.

Effettuato lo step di settaggio dei sensori, si procede alla creazione del modello, in base agli obiettivi prefissati, affinché il sistema possa con buona probabilità:

- classificare qualitativamente l'aria analizzata, attribuendole una specifica classe olfattiva;
- stimare la concentrazione di odore dell'aria analizzata, espressa in unità odorimetriche al metro cubo ( $\text{OU}/\text{m}^3$ ) attraverso correlazioni con le analisi olfattometriche effettuate.

Per il riconoscimento qualitativo dell'aria odorigena è necessario far analizzare al sistema multisensore le diverse tipologie di qualità olfattive a cui l'aria da analizzare durante il monitoraggio in campo potrebbe appartenere. I campioni gassosi devono essere prelevati in prossimità della sorgente ed ad una certa distanza da essa in maniera da ottenere miscele con concentrazione e composti differenti. Bisogna prelevare i composti gassosi nei pressi dell'impianto investigato ed anche aria "inodore" (tenendo in considerazione la direzione prevalente del vento). Quest'ultimo campione deve essere considerato dal modello come aria ambiente "inodore" della sorgente ed andrà a definire l'aria di "background" dell'impianto da monitorare. Costituirà cioè la linea di fondo ("baseline") delle misure da effettuare. Si privilegia utilizzare tale aria "inodore" prelevata direttamente in campo e non aria pura perché ha il vantaggio di avere le medesime caratteristiche del sito da investigare sia in termini di inquinamento di fondo e sia tasso di umidità.

I campioni prelevati sono, dunque, sottoposti al seedOA®, producendo le impronte multisensoriali delle fonti emmissive. Esse possono essere interpretati come punti in uno spazio multidimensionale; la complessità di tale rappresentazione viene ridotta grazie all'analisi chemiometrica.

Per la creazione del modello qualitativo si procede tramite l'utilizzo della tecnica statistica Analisi discriminante lineare (LDA), che massimizza la discriminazione possibile tra i centri delle classi e contemporaneamente minimizza la distanza degli oggetti appartenenti alla stessa classe.

Il modello viene creato utilizzando in primis un insieme di dati di cui sono note le classi con certezza (training set) e successivamente viene verificato impiegando un insieme di dati anch'essi con classe nota (evaluation set), i cui campioni vengono classificati dal metodo secondo il modello precedentemente calcolato.

L'addestramento quantitativo, invece, consiste nell'analisi di più campioni gassosi per ciascuna classe olfattiva a diversi livelli di concentrazione di odore. Tali analisi sono necessarie al fine di fornire allo strumento un database utile alla determinazione della concentrazione di odore dell'aria analizzata, tramite interpolazione sui dati presenti nel database dello strumento. Per fare ciò è necessario disporre di campioni appartenenti ad una medesima classe olfattiva ma aventi livelli di concentrazione di odore diversi, determinata sul campione iniziale attraverso analisi olfattometriche e poi diluendo le miscele prelevate mediante un dispositivo di diluizione.

Le risposte dei sensori ed i risultati delle analisi olfattometriche (OU/m<sup>3</sup>) effettuate in accordo alla norma EN13725:2003, vengono elaborati statisticamente mediante regressione parziale dei minimi quadrati (PLS). Anche in questo caso, in modo analogo al modello qualitativo, una parte dei dati (training set) viene impiegato per la creazione del modello quantitativo e successivamente viene validato tramite il resto dei dati ottenuti (evaluation set).

### 4.2.3 Monitoraggio in campo ed elaborazione/analisi dei dati

La fase di monitoraggio in campo consiste nell'installare il sistema multisensore seedOA® presso l'impianto specifico da monitorare al fine di acquisire i dati utili al raggiungimento dello scopo del monitoraggio. In particolare la fase di misura in si articola in diverse sottofasi:

- esposizione all'aria da analizzare con conseguente fase acquisizione del segnale di uscita del sensore;
- fase di elaborazione dei segnali acquisiti;
- fase di classificazione e quindi di riconoscimento.

Durante la prima sottofase di misura l'array di sensori viene esposto ad un flusso gassoso costante in modo continuo e le risposte elettriche dei sensori chimici vengono acquisite e memorizzate.

Nella seconda, invece, i segnali acquisiti vengono elaborati e da essi vengono estratti dei parametri significativi che identificano il comportamento dei singoli sensori in presenza di quella particolare miscela gassosa.

L'ultimo step consiste nella classificazione qualitativa e/o quantitativa della miscela odorigena investigata mediante l'utilizzo del modello creato precedentemente nella fase di addestramento.

La procedura prevede che al momento della prima installazione in campo, nell'impianto specifico da monitorare, il modello (database) creato precedentemente in laboratorio (in condizioni controllate) deve essere validato in campo, in quanto le condizioni atmosferiche potrebbero incidere in maniera sostanziale sull'efficienza del sistema. La validazione consiste nel confrontare i risultati rilevati in campo dalla strumentazione di misura con quelli ottenuti dal campionamento di miscele gassose nel medesimo istante tramite misure olfattometriche.

Se si evidenziano differenze significative bisogna correggere il modello creato tramite un coefficiente correttivo (da calcolare di volta in volta) al fine di ottenere il nuovo modello tarato correttamente.

È buona norma effettuare la verifica di “calibrazione” con frequenza mensile-bimensile. Tali problematiche sono dovute sia alle interferenze delle condizioni atmosferiche (temperatura, umidità) con i sensori chimici, e sia al consumo naturale del sensore col passare del tempo. La “ri-calibrazione”, in fase di misura, viene effettuata direttamente in campo e consiste nel sottoporre alla strumentazione una miscela standard nota (preparata in laboratorio).

Le risposte dei sensori, esposti a tale miscela standard, vengono registrati ed analizzati per verificare se con l'andamento del tempo si riscontrano decrementi o incrementi. In base all'elaborazione dei risultati, si calcola per ciascun sensore il relativo coefficiente correttivo e lo si introduce nel modello creato in precedenza al fine di ottenere il nuovo modello ricalibrato correttamente privo di errori dovuti alla “deriva” dei sensori. Per tale motivo il modello è di tipo “dinamico” in quanto aggiornato e ricalibrato continuamente.

## **5 APPLICAZIONI E VALIDAZIONI DI CAMPO**

### **5.1 INTRODUZIONE**

Le applicazioni reali dell'utilizzo dei sistemi multisensore (naso elettronico) in campo ambientale sono rare.

La maggior parte dei lavori presenti in letteratura scientifica sono limitati allo studio di composti semplici (singole sostanze odorigene) riprodotti in laboratorio. La misura in condizioni outdoor con strumentazioni di tale tipo presenta ancora notevoli inconvenienti.

Nei paragrafi seguenti, si riportano le diverse attività sperimentali svolte nel corso dell'attività di dottorato con l'impiego dei sistemi multisensori in ambito ambientale. Gli esperimenti sono stati condotti sia in ambiente di laboratorio che di campo su impianti a scala reale di ingegneria sanitaria ambientale (impianti di compostaggio, discarica, impianti di trattamento acque reflue).

### **5.2 IMPIANTO DI TRATTAMENTO RIFIUTI SOLIDI URBANI (HABAY-LA-NEUVE, BELGIO)**

Le attività sperimentali, di verifica della bontà dell'utilizzo di un naso elettronico per il monitoraggio in continuo di un impianto di trattamento rifiuti solidi urbani, sono state svolte in collaborazione con il gruppo di ricerca del Dipartimento "Scienze Ambientali" dell'Università di Liège, Campus d'Arlon (Belgio), coordinato dal prof. J. Nicolas e dalla prof.ssa A.C. Romain presso il centro trattamento rifiuti localizzato ad Habay-la-Neuve (Belgio) al fine di testare le capacità del naso elettronico a classificare i diversi odori ambientali.

In particolare, il naso elettronico è stato testato, con riferimento all'utilizzo, con prove in laboratorio e direttamente applicato in campo.

### 5.2.1 Obiettivi dell'attività sperimentale

Scopo dell'attività di laboratorio è stato quello di testare il funzionamento del naso elettronico con odori reali, realizzando le misure nelle condizioni più possibili rappresentativi del sito investigato.

In particolare, queste applicazioni sono state eseguite al fine di verificare:

- la capacità del naso a riconoscere gli odori ambientali ed in particolare confrontare le risposte del naso sottoposto a differenti odori variabili nella loro composizione ma sufficientemente distinti;
- la performance del naso elettronico ottenuta sia in termini di limite di rilevabilità di ciascun sensore agli odori ambientali e sia valutando nel tempo il fenomeno di deriva dei sensori.

Obiettivo dell'attività svolta direttamente in campo è stato, invece, quello di identificare le difficoltà di tale strumentazione nella classificazione in real time degli odori, ed, in particolare, è stata:

- investigata l'efficienza di una nuova metodologia proposta per la creazione del modello di classificazione degli odori tramite utilizzo dei dati ottenuti durante le campagne di monitoraggio con un naso elettronico direttamente in campo;
- confrontare la misura di 2 nasi elettronici costituiti dallo stesso array di sensori ma con storie differenti utilizzati contemporaneamente e direttamente in campo.

### 5.2.2 Materiali e metodi

#### **Centro trattamento rifiuti di Habay-la-Neuve (Belgio)**

Il centro di trattamento rifiuti di Habay-la-Neuve (Figura 5.1) si trova in un luogo chiamato "Les Coeuvin", in una zona adibita a pubblici servizi e attrezzature collettive vicino all'autostrada E411.



Figura 5.1 Centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio)

Il sito è situato nella regione Vallonia, nel sud del Belgio, vicino alle aree urbane di Arlon e del Lussemburgo, situate rispettivamente a 15 e 40 Km (Figura 5.2) .



Figura 5.2 Localizzazione centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio)

La Figura 5.3 illustra le aree in cui sono situati i bersagli potenzialmente soggetti all'impatto odorigeno. I due cerchi concentrici presentano rispettivamente un raggio di 2 e 4 Km. In particolare, sono localizzati:

- a 2 km a N, i primi edifici di Habay-la-Neuve (comune di Habay, vicino alla ferrovia);
- a circa 2,5 Km a N-W, i possibili bersagli di Habay la Vella (comune Habay);
- a circa 3,8 Km N-W, i primi appartamenti di Houdemont (comune Habay);
- a circa 2 km a E-N-W, le prime case di Nantimont (comune Habay) e quasi 3,5 km, le prime abitazioni di Mortinsart (comune Etalle);
- a più di 5 km ad W, le prime dimore di Villers-sur-Semois (comune Etalle);
- a 3,5 Km a S-W, l'agglomerato di Etalle;
- a 2,6 Km ad E, le prime case di Hachy (Habay comune).

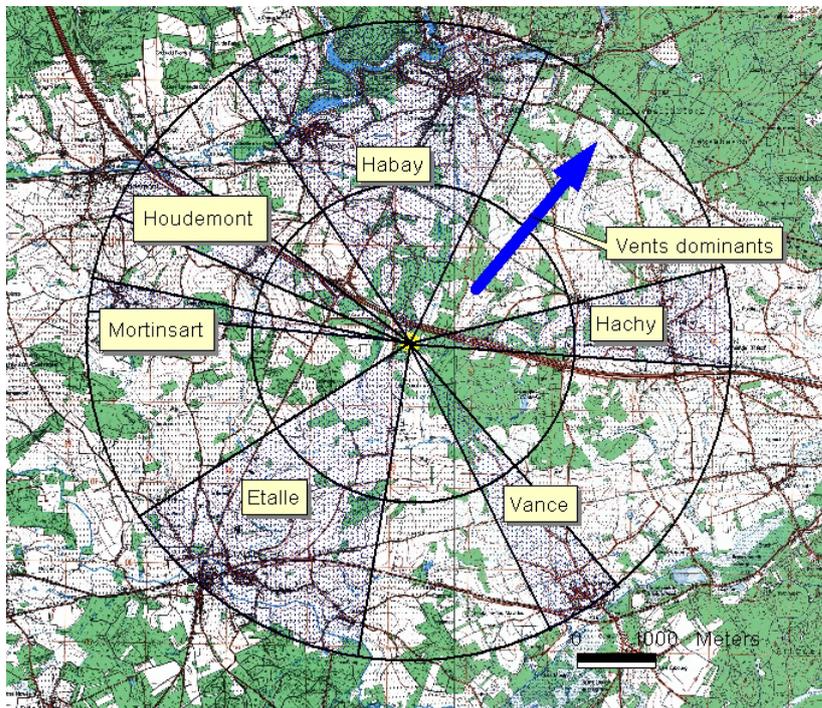


Figura 5.3 Zone concentriche (raggio di 2 e 4 km) dal centro trattamento rifiuti di Habay indicano le zone più abitate.

All'interno del cerchio con raggio pari a 2 Km sono presente pochissime case ed una zona adibita a pubblici servizi.

Il sito è caratterizzato da condizioni meteorologiche prevalentemente omogenee con direzioni prevalenti del vento NE e SW, così come si può evincere dalla rosa dei venti elaborata sulla base dei dati annuali relativi al 2010 (Figura 5.4).

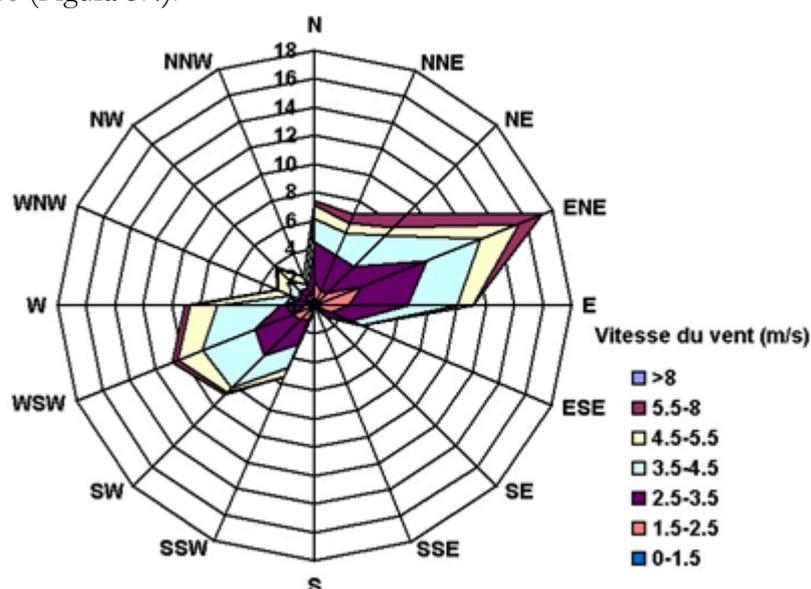


Figura 5.4 Rosa dei venti relativo al sito di Habay-la-Neuve dell'anno 2010

L'impianto di Habay-la-Neuve, operante sulla frazione secca indifferenziata, è complementare a quello di Tenneville, dedicato al trattamento della frazione organica dei rifiuti.

La materia organica che arriva al centro rifiuti di Habay viene raccolta in contenitori ed inviata a Tenneville. Circa 10 camion al giorno trasportano la materia organica da Habay a Tenneville e normalmente il materiale non rimane più di un giorno in Habay.

Il centro trattamento rifiuti è costituito da una fossa accumulo frazione secca (Figura 5.5), zona cumuli compostaggio ottenuti da materiale verde (Figura 5.6), una discarica di classe 2 (CET), un impianto di depurazione attualmente dismesso, un'isola ecologica per il confezionamento dei rifiuti: tessili, carta e cartone e bottiglie di plastica.



Figura 5.5 Fossa accumulo frazione secca del centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio)



Figura 5.6 Zona trattamento materiale verde per compostaggio del centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio)

La frazione secca (circa 60.000 t/a), è ricevuta nella fossa accumulo all'ingresso del sito.

Diversi camion al giorno svuotano la frazione secca all'interno di tale fossa di accumulo (Figura 5.7).



**Figura 5.7 Conferimento frazione secca alla fossa di accumulo del centro trattamento rifiuti Habay-la-Neuve (Belgio)**

Il rapporto in volume di tale frazione relativo alla frazione organica è circa 3:1. La frazione secca viene schiacciata al fine di ridurre il volume e tramite un separatore magnetico vengono rimossi materiali ferrosi presenti nella matrice di partenza. Quindi, la matrice, accumulata in un capannone, viene aerata dal basso tramite insufflazione di aria dai fori presenti nel pavimento. Tale fase avviene in un ambiente confinato dove è presente un impianto di abbattimento odori.

Si tratta di un processo di “bio-essiccazione”, in cui la temperatura delle biocelle arriva fino ad una massimo di 60° -70° C, consentendo che la maggior parte dell'acqua venga evaporata. Lo scopo fondamentale dell'operazione non è quello di produrre compost (6% in peso soltanto), ma eliminare l'umidità dei rifiuti e la materia organica così da essere

autorizzati allo smaltimento in discarica. Infatti, il prodotto finale (compost) prodotto è di qualità scarsa e viene utilizzato principalmente come materiale di copertura della discarica. Il materiale verde (circa 20.000 t/a) viene, invece, trattato per la produzione di compost in una zona all'aperto.

Nel complesso, i quantitativi assoluti trattati dall'impianto Habay-la-Neuve sono riassunti nella Tabella 5.1.

**Tabella 5.1** Quantitativi assoluti trattati dall'impianto di Habay

Tipologia rifiuto	Quantitativo [t/anno]
Frazione secca	60.000
Ingombranti	20.000
Rifiuti industriali	20.000
Materiale verde	20.000
Inerti	25.000

### Il piano di campionamento

Differenti campioni odorigeni (identificati in base alla sorgente emissiva) sono stati prelevati dal centro di trattamento rifiuti di Habay e sottoposti ad analisi al naso elettronico.

I campioni sono stati prelevati con dei sacchetti Tedlar® aventi una capacità di 60 litri. Il prelevamento, tramite campionatore statico, è stato di tipo puntuale presso la sorgente ed effettuato in modo continuo per una durata di circa 5 minuti (Figura 5.8).



**Figura 5.8** Campionamento presso le sorgenti del centro trattamento rifiuti di Habay

I campioni sono stati sottoposti alle misure col naso elettronico ed ad analisi olfattometriche per la determinazione della concentrazione in accordo alla EN13725:2003.

Sono state condotte diverse campagne di monitoraggio con una frequenza di 2 volte a settimana nel periodo Febbraio - Luglio 2011. In particolare, il numero totale di misure effettuate è pari a 42.

A monte della realizzazione del piano di campionamento è stata svolta un'accurata attività di indagine volta ad all'identificazione delle principali sorgenti emissive di odore da analizzare. Tale attività è stata eseguita sia analizzando nello specifico il ciclo di processo e sia tenendo in considerazione le lamentele dei cittadini in merito all'impatto odorigeno provocato dall'impianto trattamento rifiuti e soprattutto delle attività di indagine svolte in precedenza dal gruppo di ricerca del Dipartimento "Scienze Ambientali" dell'Università di Liège, Campus d'Arlon (Belgio).

Due sono state le principali sorgenti odorigene, potenzialmente impattanti, identificate all'interno del sito investigato (Figura 5.9): la zona con i cumuli di compost prodotto dalla frazione verde (P1), la fossa di accumulo della frazione secca (P2).

Simultaneamente al prelievo dei campioni odorigeni, fonti d'aria inodore, situate nei pressi del sito indagato (P3-P4), sono state investigate per avere informazioni in merito allo stato di background del sito. La figura 5.9 mostra i due differenti punti considerati per i campionamenti di aria inodore. Per ogni campagna di monitoraggio l'operatore ha scelto una delle 2 postazioni di aria inodore (P3-P4) in base sia a considerazioni personali (dove non avverte odore) e in base a considerazioni meteorologiche (direzione prevalente del vento).

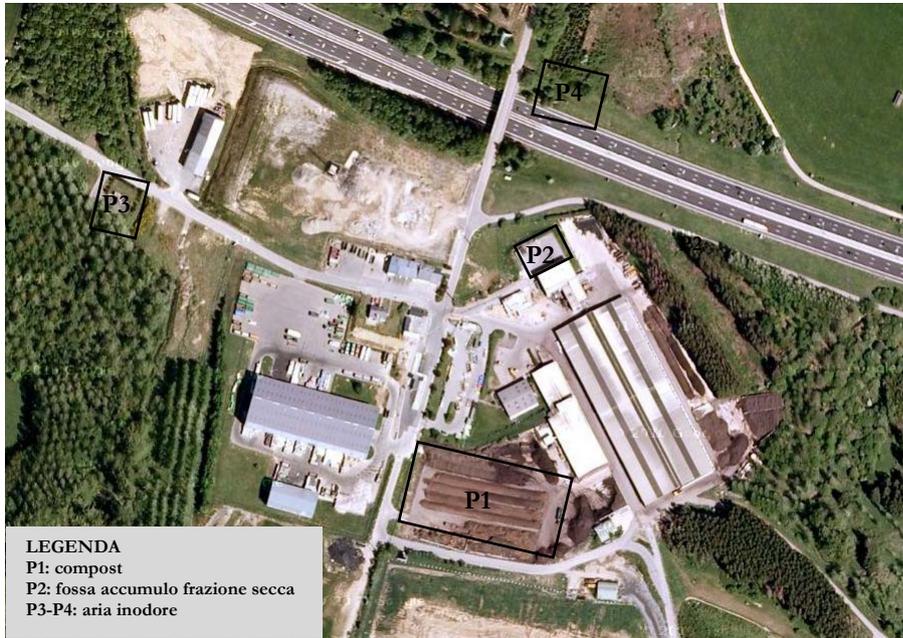


Figura 5.9 Identificazione delle sorgenti odorogene identificate nell'area investigata

### Naso elettronico utilizzato in laboratorio

Il naso elettronico (Figura 5.10) utilizzato in laboratorio si compone di una matrice di 6 sensori di gas ad ossidi metallici semiconduttori (MOS).



Figura 5.10 Naso elettronico

In particolare, i sensori MOS costituenti l'unità di misura sono esplicitati in Tabella 5.2.

**Tabella 5.2 Descrizione dei sensori MOS utilizzati dal naso elettronico**

Sensori	Tipologia
TGS880	Sensore a semiconduttore per composti volatili
TGS822	Sensore a semiconduttore per alcol e solventi organici (etanolo, benzene)
TGS842	Sensore a semiconduttore per gas metano
TGS2610	Sensore a semiconduttore per rivelazione GPL (propano, butano)
TGS2620	Sensore a semiconduttore per rivelazione di alcol e solventi organici
TGS2180	Sensore a semiconduttore per umidità assoluta

Al fine di migliorare la linearità del segnale in funzione della concentrazione, le risposte dei sensori sono state espresse in conduttanza (S) ( $\mu\text{S}$ ) che è l'inverso della resistenza ( $1/R$ ).

Le risposte dei sensori venivano registrate con un tempo di acquisizione pari a 30 secondi. Per l'implementazione dei dati del naso elettronico, al fine della creazione del modello qualitativo e quantitativo, sono stati utilizzati i valori di resistenza e/o di conduttanza stabilizzati dei sensori.

Tali valori sono stati ottenuti sottoponendo al naso elettronico in ambiente di laboratorio i campioni prelevati in sito con modalità di misura alternata di aria inodore – odore. In particolare, per ciascun campione si è calcolato il tempo necessario per la stabilizzazione della risposta dei sensori e anche il tempo di memoria.

L'elaborazione dei valori è stata effettuata eseguendo la normalizzazione delle osservazioni dei 5 sensori: TGS822-TGS842-TGS880-TGS2610 e TGS2620. Le risposte del sensore TGS2180 sono state utilizzate solo per la verifica della bontà del processo andando ad analizzare l'influenza dell'umidità assoluta sulle risposte dei sensori. I valori dei moduli di misura della temperatura ed umidità relativa, presenti all'interno della camera di misura, sono stati, invece, utilizzati al fine di verificare il regolare funzionamento del naso elettronico.

La normalizzazione è consistita nel dividere il valore di ciascun sensore (conduttanza) per la radice quadrata della sommatoria dei valori al quadrato di tutti i sensori secondo la seguente equazione:

$$S_{i \text{ norm}} = \frac{S_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n S_i^2}}$$

dove:

$S_{inorm}$  = osservazione del sensore normalizzata

$S_i$  = valore di ciascun sensore

La normalizzazione ha permesso di ridurre parzialmente l'influenza della concentrazione sulla risposta dei sensori (Gardner et al., 1998).

### **Naso elettronico utilizzato direttamente in campo**

Il naso elettronico utilizzato per le indagini di campo (Figura 5.11) presenta le medesime caratteristiche del naso elettronico "da laboratorio" (stesso array di sensori MOS), al quale però aggiunge un box per il trasporto, una batteria interna di 12 V per l'alimentazione ed un display che permette in real time la visualizzazione delle risposte dei sensori in termini di resistenza (KOhm).



**Figura 5.11 Naso elettronico utilizzato in campo**

Anche in questo caso, l'elaborazione dei valori è stata effettuata eseguendo la normalizzazione delle osservazioni dei 5 sensori: TGS822-TGS842-TGS880-TGS2610 e TGS2620. Prima dell'utilizzo del naso elettronico portatile, si attendeva un tempo di circa 2 ore necessario al raggiungimento delle condizioni ottimali di funzionamento della strumentazione.

Con tale strumentazione sono state condotte diverse campagne di monitoraggio con una frequenza di 1 volta a settimana nel periodo

Aprile - Luglio 2011. In particolare, il numero totale di misure effettuate è pari a 16.

### Olfattometro dinamico

Le misure olfattometriche per la determinazione della concentrazione di odore sono state effettuate presso il Laboratorio Olfattometrico dell'Università di Liège, Campus d'Arlon (Belgio), tramite l'ausilio di un olfattometro dinamico in accordo EN13725:2003 (Figura 5.12). Le caratteristiche dell'olfattometro sono riportate nella Tabella 5.3.

**Tabella 5.3 Caratteristiche dell'olfattometro dinamico**

Caratteristiche	Olfattometro ODILE	Norma EN13725
Numero panelist	6	$\geq 4$
Portata – velocità	20 l/min – 0.2 m/s	20 l/min – 0.2 m/s
Precisione minima	< 20 %	< 20 %
Precisione massima	< 5%	< 5%
Metodologia	Scelta forzata	Scelta forzata – “yes-no”
Materiali	Inox e teflon	PTFE, Nalophane, FEP, inox, teflon, vetro



Figura 5.12 Olfattometro dinamico

### Limite di rilevabilità (detection limit, DL)

La verifica dell'efficienza dell'applicazione del naso elettronico per la classificazione di odori ambientali non può prescindere dalla valutazione del limite di rilevabilità di ciascun sensore impiegato. L'obiettivo di tale attività è stato, quindi, quello di valutare il range di concentrazione rilevabile da ciascun sensore. In letteratura sono presenti pochi studi effettuati in tale ambito. Inoltre, la maggior parte di tali lavori (Zeller et al., 1998; Hsieh et al., 2004; Doleman et al., 2001) è riferita a composti semplici e soprattutto a miscele "non reali" (Nicolas et al., 2004).

Il limite di rilevabilità (DL) è definito come la concentrazione di un composto che genera un segnale tipicamente uguale a 3 volte il rumore di fondo del segnale elettrico. Tale segnale è considerato come la risposta più facilmente rilevabile (Romain et al., 2006).

Il limite di rilevabilità si esprime attraverso la seguente formula (Mermet et al., 1992):

$$DL = \frac{(3\sigma_{base})}{sensibilità}$$

con:

*σ<sub>base</sub>*: deviazione standard della linea di base;

*3σ<sub>base</sub>*: la risposta più facilmente rilevabile;

*sensibilità*: la sensibilità del sensore; si esprime come il rapporto della variazione della sua resistenza (R) per la variazione della concentrazione (C) del composto. È misurata come la derivata "dR/dC": la pendenza della risposta del sensore. Se la risposta è lineare, la sensibilità è costante nell'intervallo di concentrazione.

Nel caso specifico, la linea di base è stata calcolata come il segnale dell'aria inodore prelevata direttamente nel sito investigato. Il rumore di fondo del segnale elettrico è stato calcolato attraverso la deviazione standard della linea di base su un periodo di 30 minuti (60 valori). Si è determinato a partire da n. 35 misure della linea di base stabilizzata ( $R_{aria}$  su 30 minuti). Dall'analisi di queste misure (tra le n. 35), si è preso la massima deviazione standard.

Si è investigato il limite di rilevabilità dei 5 sensori MOS (TGS880, TGS822, TGS842, TGS2610, TGS2620) che costituiscono il naso elettronico utilizzato per la classificazione delle due sorgenti emissive dell'impianto di trattamento rifiuti di Habay (compost – rifiuti)

considerate. I campioni (compost – rifiuti) sono stati diluiti con aria inodore prelevata direttamente in sito al fine di ottenere un numero sufficiente di valori. Le diluizioni sono state effettuate tramite due flussimetri che regolavano la portata della miscela odorigena (rifiuti o compost) e della miscela inodore prelevata in sito (Figura 5.13).

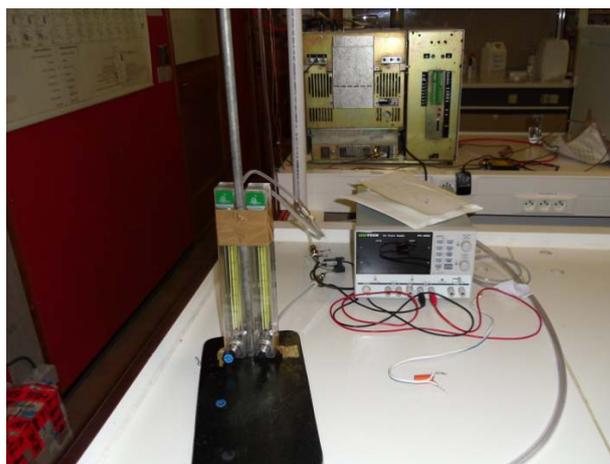


Figura 5.13 Flussimetri per la diluizione dei campioni

I fattori di diluizione utilizzati sono compresi nel range 2 -10. La metodologia implementata in laboratorio è consistita nel sottoporre la miscela diluita (secondo il rapporto di diluizione prescelto) al naso elettronico ed ad analisi olfattometriche per la determinazione della concentrazione di odore ( $\text{OU}/\text{m}^3$ ).

Lo schema implementato in laboratorio per la determinazione del limite di rilevabilità è riportato in Figura 5.14.

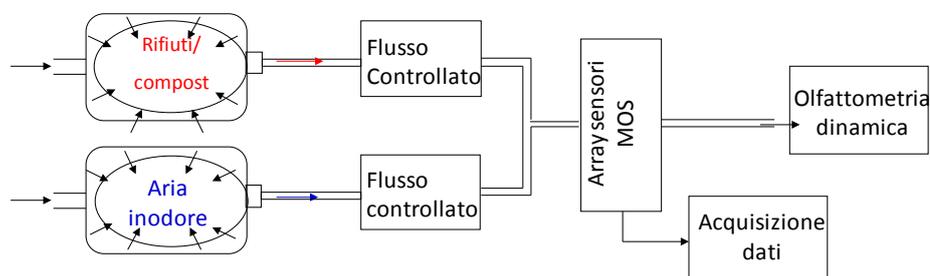


Figura 5.14 Sistema implementato in laboratorio per la determinazione del limite di rilevabilità (LD)

Tale attività sperimentale è stata effettuata nei mesi Maggio – Luglio 2011, ed in particolare sono stati analizzati 20 campioni per la sorgente emissiva rifiuti e 28 per quella relativa al compost.

### **Deriva dei sensori (“drift”)**

La performance di un naso elettronico è funzione non solo delle variabili ambientali esterne (es. temperatura, umidità) ma anche dalla variazione progressiva delle proprietà intrinseche dei sensori nell’arco del tempo. Tale fenomeno noto con il nome di “deriva dei sensori”, inevitabile e irreversibile, è legato alla degradazione e invecchiamento del materiale che costituisce i sensori (Tomic et al., 2002). I sensori ad ossido di metallo (MOS) (utilizzati nell’ambito dell’attività sperimentale) sono considerati i più performanti in tal senso rispetto agli altri sensori presenti in commercio.

La deriva dei sensori influenza i risultati di classificazione e per tale motivo bisogna tenerne conto apportando delle correzioni matematiche al modello creato per il riconoscimento. Infatti, la deriva modifica nel tempo l’intensità dei segnali dei sensori. Di conseguenza, i modelli di riconoscimento basati sull’intensità delle risposte devono essere “ricalibrati”.

Nell’ambito delle attività sperimentali svolte, è stato, quindi, studiato anche tale fenomeno della deriva sui sensori MOS e sono state proposte, alla luce dei risultati di analisi ottenuti, le più idonee soluzioni di compensazione per limitarne le influenze nell’ambito di misure ambientali.

In particolare, è stato adottato il metodo della comparazione. L’idea di compensazione consiste nel correggere il segnale con delle misure effettuate con una miscela standard di etanolo. Tale correzione ipotizza che il segnale dei sensori evolve nel tempo nella stessa maniera sottoposti sia all’etanolo e sia alla miscela gassosa reale. La soluzione standard di etanolo scelto, in particolare, nell’attività sperimentale è l’etanolo 12,5 ppmv. L’etanolo viene diluito con aria ed immagazzinato in un sacchetto Tedlar®, con una capacità di 20 litri, prima di essere sottoposto alla misura dei sensori. La preparazione della miscela standard viene effettuata in condizioni controllate in laboratorio tramite l’ausilio di un sistema di diluizione ed umidificazione (Figura 5.15) al fine di ottenere la medesima miscela standard.



**Figura 5.15** Preparazione della miscela standard di etanolo in laboratorio da sottoporre al naso elettronico

La scelta dell'etanolo 12,5 ppmv è condivisa dalla letteratura tecnico scientifica di settore (Haugen et al., 2000; Romain 2006).

### **Trattamento dati tramite analisi statistica**

L'analisi dei dati è stata effettuata con il software Statistica® al fine della creazione del modello qualitativo e quantitativo.

La tecnica dell'analisi delle componenti principali (PCA) è stata adoperata per l'esplorazione dei dati andando a semplificare il problema di analisi della numerosa mole di dati ottenuti dalle prove condotte in ambiente di laboratorio. In particolare, i dati ottenuti (valori dei sensori normalizzati) sono stati proiettati in un piano bidimensionale e/o tridimensionale al fine di avere una visualizzazione grafica immediata del problema.

La tecnica dell'analisi discriminante lineare (LDA) è stata utilizzata, invece, al fine di creare un modello robusto di classificazione per dimostrare l'efficacia del sistema ad identificare i campioni sconosciuti. Per la classificazione quantitativa, invece, è stata utilizzata, invece, la tecnica dei minimi quadrati lineare (PLS) che mette facilmente in correlazione i valori dei segnali dei sensori con la concentrazione di odore determinata tramite Olfattometria dinamica

### 5.2.3 Risultati e discussioni attività di laboratorio

Le figure 5.16 e 5.17 mostrano rispettivamente le risposte del segnale elettrico in termini di resistenza (R) e conduttanza (S) dei 6 sensori MOS del naso elettronico sottoposto in laboratorio al ciclo di misura aria inodore – odore (rifiuti) – aria ambiente – odore (compost).

In termini di resistenza, la figura mostra un decremento del segnale elettrico quando i sensori vengono a contatto con la miscela prelevata presso le sorgenti compost e rifiuti. Opposto invece è il riscontro in termini di conduttanza. Il sensore TGS822 è quello che mostra una maggiore sensibilità agli odori investigati.

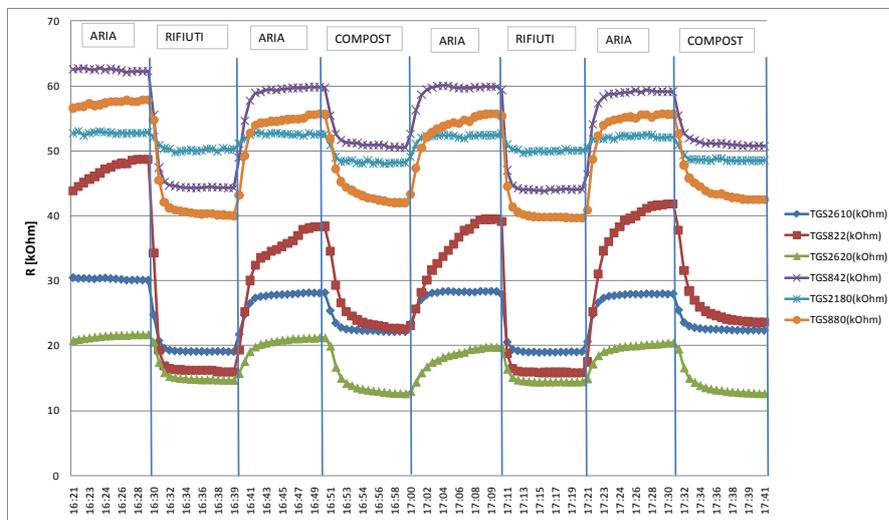


Figura 5.16 Lettura del segnale elettrico dei sensori in termini di resistenza

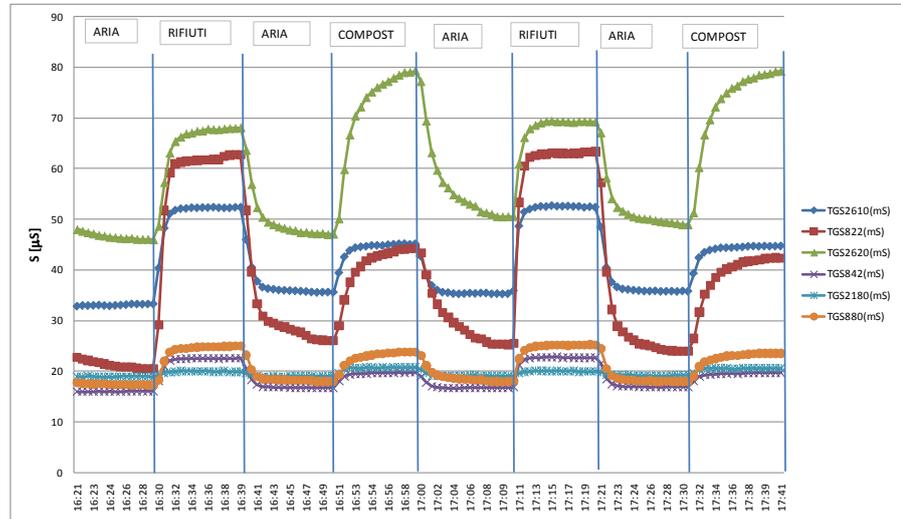


Figura 5.17 Lettura del segnale elettrico dei sensori in termini di conduttanza

Dall'analisi delle misure effettuate si evince come il tempo di stabilizzazione delle risposte risulta pari a circa 10 minuti mentre quello di memoria dei sensori è variabile dai 7 - 13 minuti in base alla concentrazione e tipologia di miscela odorigena.

### Classificazione con analisi delle componenti principali (PCA)

La Figura 5.18 mostra i risultati dell'analisi con PCA ed, in particolare, si evidenzia la buona separazione tra la categoria “odore” (compost – rifiuti) e “non odore”.

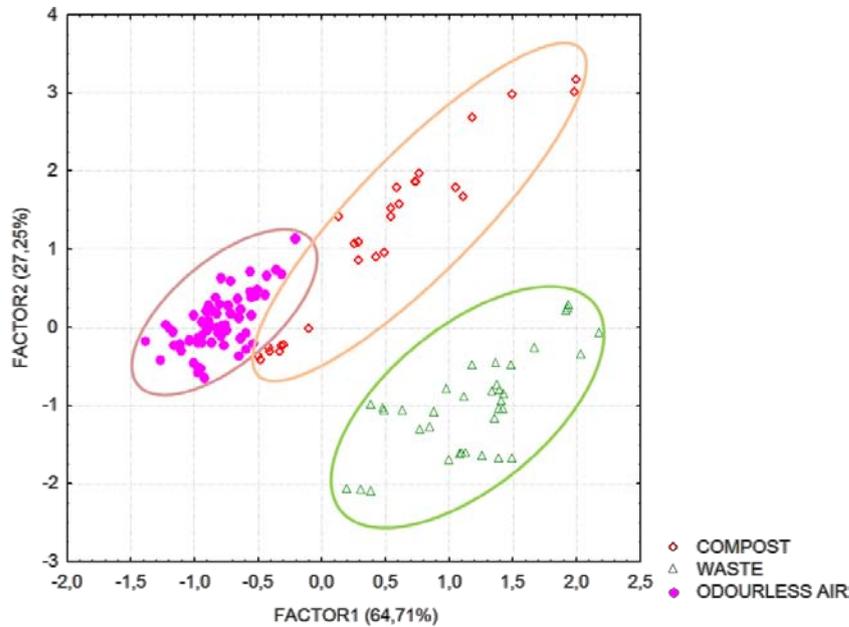


Figura 5.18 Score plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA

Lo “score plot” ottenuto con 200 osservazioni (analisi effettuate in laboratorio) è presentato nel piano delle due prime componenti principali, andando ad esplicitare una varianza totale del 91,96%, rappresentando, dunque, la maggior parte della variabilità dei dati. La Tabella 5.4 riassume i dati utilizzati come input al modello statistico.

Tabella 5.4 Parametri utilizzati per l’implementazione del modello PCA

Variabile caratteristiche	S (conduttanza)	TGS: 822-842-880-2610-2620
Numero di osservazioni	Compost Rifiuti Aria inodore	64 60 76
Normalizzazione	Per osservazione sull’insieme dei sensori	$S_{i\ norm} = \frac{S_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n S_i^2}}$

I valori di varianza dei dati ottenuti sono pari al 64,71% lungo l’asse orizzontale e al 27,25% lungo l’asse verticale. Ciò indica che le differenze esistenti tra i campioni lungo l’asse orizzontale sono maggiormente significativi di quelli esistenti lungo l’asse verticale.

Il “loading plot” presentato nel piano delle due prime componenti principali (Figura 5.19) evidenzia l'importanza di ciascun sensore e la correlazione delle risposte dei singoli sensori. In particolare, la Figura 5.19 evidenzia la maggior sensibilità del sensore TGS822 nel riconoscimento dell'odore “rifiuti”, mentre il sensore TGS 2620 al riconoscimento della classe “compost”.

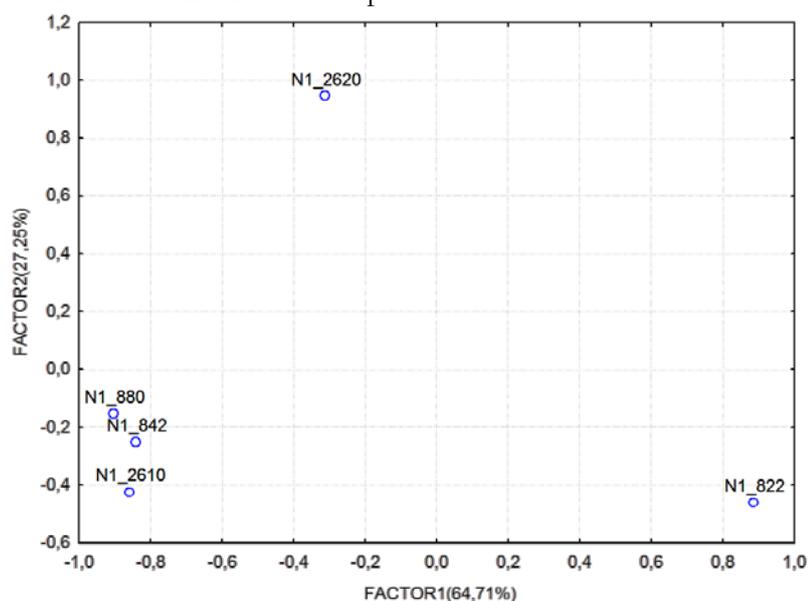


Figura 5.19 Loading plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA

La figura 5.20 mostra in un grafico 3D le tre componenti principali, esplicitando una varianza totale dei dati pari al 97,20%. X, Y e Z rappresentano rispettivamente la prima, seconda e terza componente principale. La terza componente principale consente una migliore distinzione tra i 3 gruppi di odore investigati.

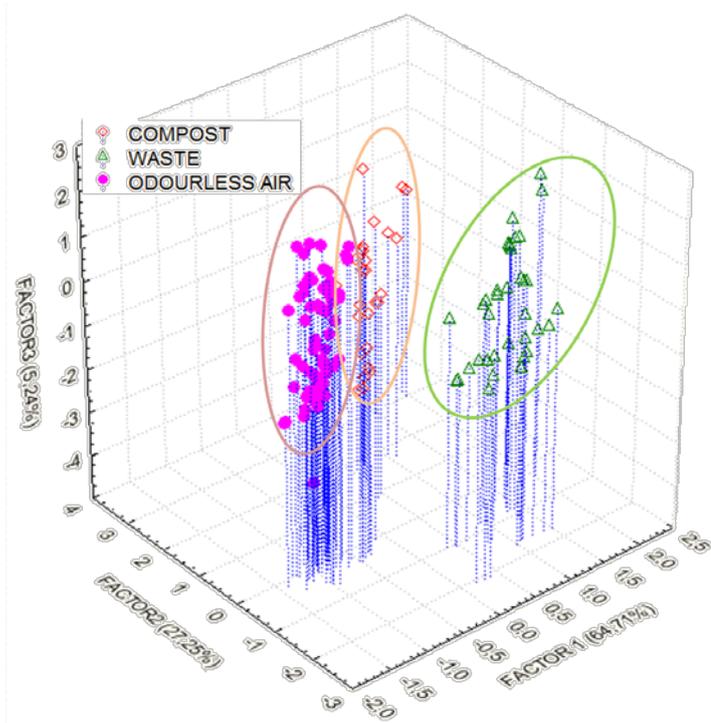


Figura 5.20 Score plot delle 3 componenti principali ottenuto con PCA

Dall'analisi della Figura 5.20, si evidenzia come il naso elettronico ha una buona capacità nel distinguere le diverse classi olfattive investigate. In particolare, si può notare come la classe odore “rifiuti” è ottimamente distinguibile dalle altre mentre non altrettanto buona è la separazione tra la classe odore “compost” e quella “non odore”. Questo è dovuto sia alla diversa composizione chimica delle sorgenti investigate e sia alla concentrazione odorigena ( $\text{OU}/\text{m}^3$ ) differente tra compost e rifiuti.

Infatti, analizzando lo score plot (Figura 5.21) che correla le risposte dei sensori con le analisi olfattometriche si evince come le concentrazioni della miscela “rifiuti” presentano valori maggiori alla miscela “compost”. Inoltre, si può ben vedere che all'aumentare della concentrazione del compost c'è una netta separazione con la classe “inodore”.

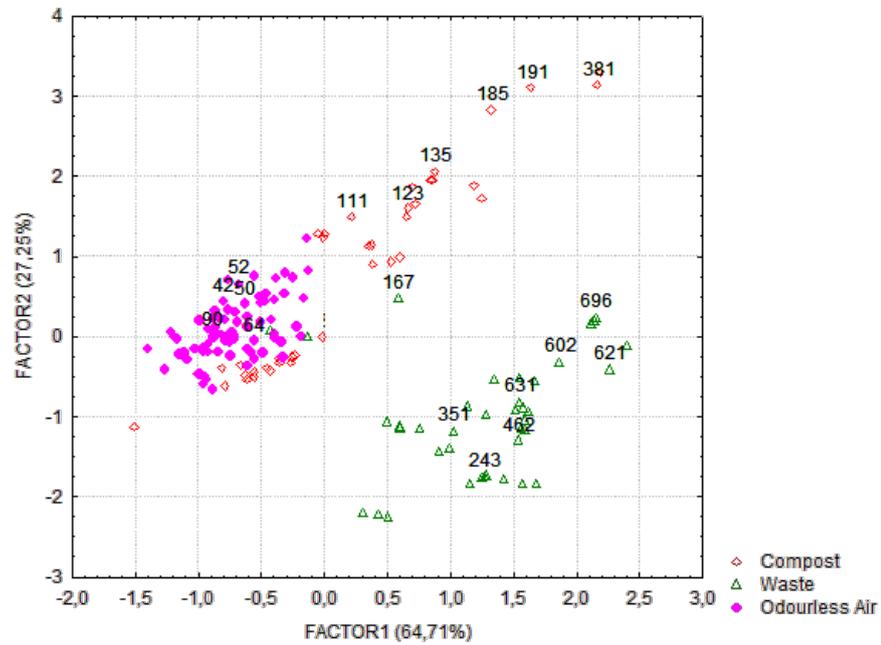
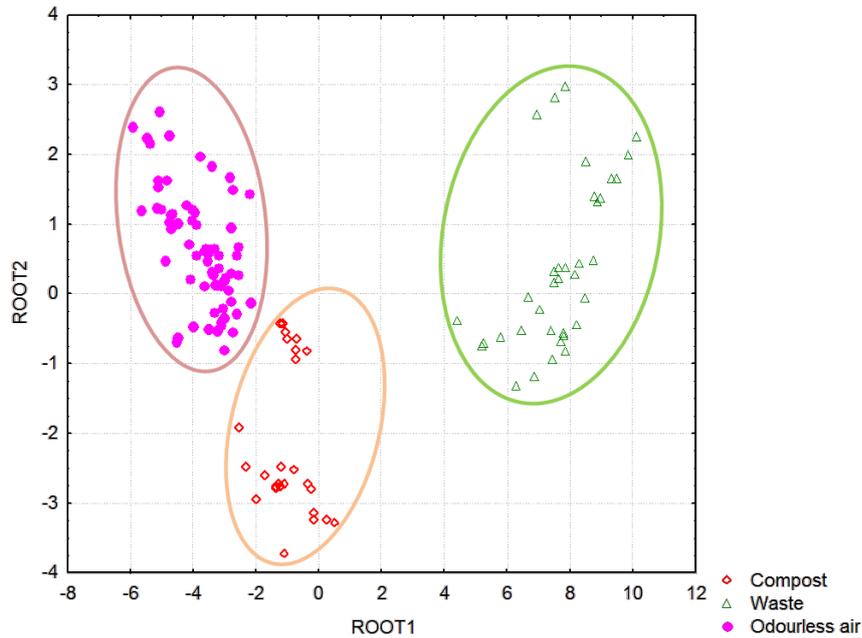


Figura 5.21 Correlazione tra le risposte dei sensori e analisi olfattometriche nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA

Questi risultati ottenuti con la metodologia PCA confermano la bontà del naso elettronico come classificatore delle miscele investigate.

### Classificazione con analisi discriminante lineare (LDA)

La Figura 5.22 mostra i risultati dell'analisi con LDA nel piano delle funzioni lineari discriminanti. Si evince, immediatamente, una migliore separazione delle tre differenti classi investigate.



**Figura 5.22** Rappresentazione grafica delle misure realizzate col naso elettronico tramite LDA

La fase di “training” delle 3 funzioni di classificazione associate alle 3 differenti tipologia di classi è stata realizzata con 160 osservazioni (80% dei dati totali). Le restanti 40 osservazioni (20% del totale) sono state utilizzate per la validazione del modello. Anche in questo caso sono stati utilizzati i valori dei sensori normalizzati in termini di conduttanza. In particolare, le n. 160 osservazioni considerate per la creazione del modello fanno riferimento alle prime n. 160 osservazioni registrate.

La matrice di classificazione ottenuta con i dati di “training” mostra una “precisione della classificazione”, intesa come la percentuale di corretta predizione all’interno dell’insieme dei dati, pari al 100%.

Per la validazione le restanti 40 osservazioni (13 classe “rifiuti”; 13 classe “compost”, 14 classe “non odore”) non utilizzate per l’implementazione del modello, sono state sottoposte a classificazione.

La tabella 5.5 evidenzia la “percentuale di classificazione” delle 40 osservazioni utilizzate per la validazione.

**Tabella 5.5 Validazione modello implementato con LDA**

Classe	Percentuale di classificazione (%)
Rifiuti	100
Compost	100
Aria inodore	100

Dall'analisi dei dati si evince come nessun errore di classificazione è stato registrato nell'applicazione di tale procedura. Le 40 osservazioni sono correttamente associate al loro gruppo di appartenenza. Ne consegue che il modello implementato è soddisfacente, ovvero, il naso elettronico, adoperato nella sua configurazione di analisi, è idoneo per la classificazione di tali sorgenti odorigene investigate.

### Classificazione con la tecnica minimi quadrati lineare (PLS)

La tabella 5.6 riporta i risultati delle analisi olfattometriche effettuate sui campioni prelevati nel centro trattamento rifiuti di Habay nel periodo Marzo – Luglio 2011. In particolare, per ciascun campione si riportano, oltre alla concentrazione di odore ( $\text{OU}/\text{m}^3$ ), le risposte dei sensori in termini di conduttanza (S).

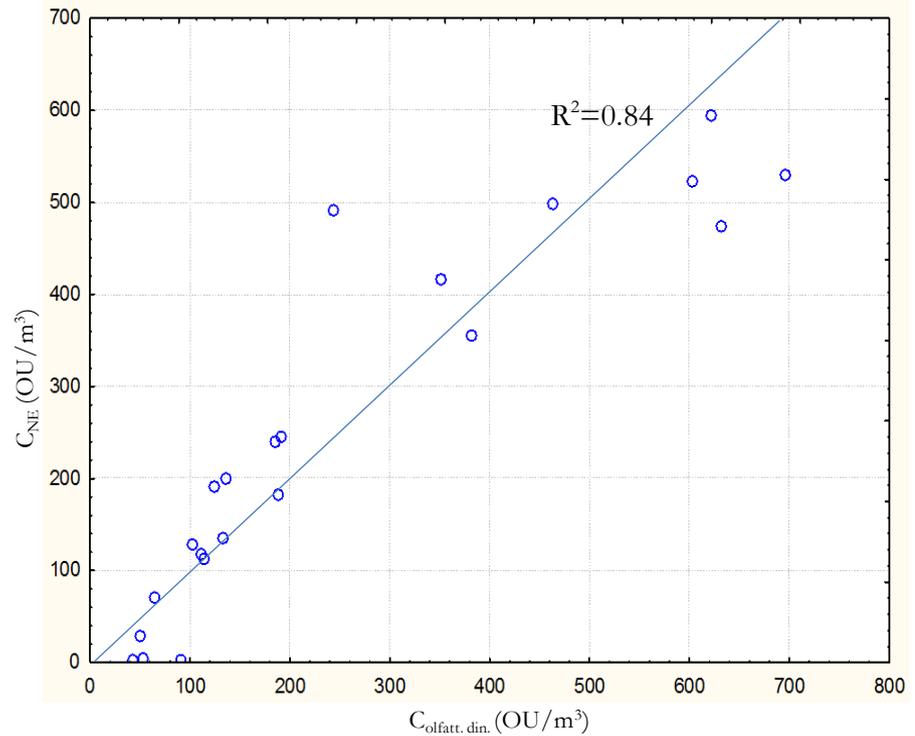
**Tabella 5.6 Valori di concentrazione di odore ( $\text{OU}/\text{m}^3$ ) e risposte dei sensori in termini di conduttanza (S) per le sorgenti investigate del centro trattamento rifiuti di Habay**

Giorno	Tipologia odore	Concentrazione	TGS 2610	TGS 822	TGS 2620	TGS 842	TGS 880
		$[\text{OU}/\text{m}^3]$	S $[\mu\text{S}]$				
15-mar	ARIA INODORE	52	35.17	20.49	50.28	17.51	17.93
25-mar		64	35.55	22.33	54.04	17.12	17.51
29-mar		90	33.48	18.68	45.15	16.38	16.81
31-mar		50	40.16	22.14	52.91	19.48	19.46
05-apr		42	36.02	20.69	50.54	19.01	17.96
15-mar	COMPOST	123	44.65	37.93	75.17	20.26	24.02
25-mar		381	79.24	93.85	179.37	34.14	47.10
29-mar		111	37.19	29.35	62.25	18.12	20.92
31-mar		95	51.06	42.54	89.41	22.26	26.85
05-apr		185	43.61	42.47	89.77	21.90	24.91
14-apr		191	41.88	41.33	86.13	15.02	25.08
19-mag		188	49.12	36.17	66.24	24.21	22.39

25-mag		133	44.54	32.81	58.71	14.45	21.35
14-giu		596	71.762	90.498	83.963	36.503	31.847
16-giu		1174	50.18	37.27	59.42	26.30	20.90
20-giu		359	48.48	32.45	63.11	20.79	21.95
21-giu		324	51.08	39.70	63.55	24.80	22.67
23-giu		268	46.27	28.78	56.49	23.60	20.38
27-giu		316	55.11	45.30	70.57	26.98	24.99
01-lug		229	46.23	28.34	57.65	23.65	20.55
10-mar	RIEPIUTI	351	46.51	50.08	56.40	21.07	24.60
15-mar		696	60.37	86.10	100.60	27.79	33.57
25-mar		621	71.56	95.88	107.82	31.02	32.47
29-mar		462	62.13	84.53	85.76	29.01	35.27
31-mar		549	65.36	83.02	96.43	29.83	31.92
05-apr		165	42.65	37.29	63.29	21.22	20.19
14-apr		631	54.84	63.31	72.49	20.89	26.83
19-mag		243	61.11	72.67	75.11	28.62	29.58
25-mag		553	92.5	143.6	119.0	45.8	57.0
16-giu		799	45.87	34.39	58.33	24.80	21.04
20-giu		675	69.11	80.29	85.95	30.01	33.45
21-giu		960	70.91	35.61	62.64	18.70	22.09
21-giu		200	52.53	38.54	64.14	25.34	22.72
23-giu		652	67.23	31.38	56.34	23.87	20.79
23-giu		222	46.04	28.50	55.48	23.53	20.12
27-giu		2231	108.23	200.27	173.11	56.43	71.23
01-lug		139	46.84	55.56	57.21	33.21	21.66
07-lug		148	45.96	55.37	59.24	33.29	21.65
11-lug		163	47.57	55.77	61.24	32.48	21.85
13-lug		128	44.74	52.63	54.11	32.14	20.76
14-lug	104	43.44	50.18	51.73	31.46	19.70	

Tali valori sono stati analizzati con la tecnica statistica di regressione al fine di trovare una relazione algebrica tra una o più risposte (array dei sensori) ed una o più variabili predittive (concentrazione odorigena in  $\text{OU}/\text{m}^3$ ). I risultati di tale elaborazione, con la tecnica PLS, sono riportati

in Figura 5.23, rappresentando, in particolare sull'asse delle ascisse i valori delle concentrazioni di odore ottenute con olfattometria dinamica e sull'asse delle ordinate le concentrazioni di odore predette dal naso elettronico.



**Figura 5.23** Comparazione dei valori di concentrazione odorigena ottenuti attraverso applicazione dell'Olfattometria dinamica e i valori predetti dal naso elettronico usando il modello PLS

La Figura 5.23 evidenzia come il modello di quantificazione degli odori, utilizzando la tecnica PLS, può predire con un buon livello di probabilità ( $R^2= 0.84$ ) il valore di concentrazione degli odori dall'array dei sensori investigati. Il modello quantitativo è stato realizzato utilizzando il 70% dei dati (n. 30 osservazioni) mentre il restante 30% (n. 11 osservazioni) per la validazione del modello.

#### **Limite di rilevabilità (DL)**

Dall'analisi dell'aria inodore, prelevata direttamente in sito, si è calcolato, per ciascun sensore investigato, la massima deviazione standard della

linea di base ( $\sigma$ ) e la risposta più facilmente rilevabile ( $3\sigma$ ), riportati in Tabella 5.7.

**Tabella 5.7 Deviazione standard della linea di base ( $\sigma$ ) e la risposta più facilmente rilevabile ( $3\sigma$ ) dai sensori investigati**

Sensore	$\sigma_{\max}$ deviazione standard della linea di base	$3\sigma$ risposta più facilmente rilevabile
TGS822	0.45	1.35
TGS842	0.13	0.39
TGS880	0.39	1.17
TGS2610	0.21	0.63
TGS2620	0.42	1.26

La figura 5.24 presenta la risposta del sensore TGS 2620 in termini di conduttanza ( $S-S_0$ ) in funzione della concentrazione della miscela odorigena “compost”. In particolare,  $S$  rappresenta il valore di risposta del sensore alla miscela compost in termini di conduttanza, mentre  $S_0$  è il valore di risposta del sensore sottoposto ad aria inodore prelevato direttamente in sito. I valori di  $S$  e  $S_0$  fanno riferimento alle risposte dei sensori stabilizzate ottenute col naso elettronico in ambito di laboratorio in condizioni controllate.

Sono stati investigati 28 campioni di “compost” a diverse concentrazioni calcolate con analisi olfattometriche.



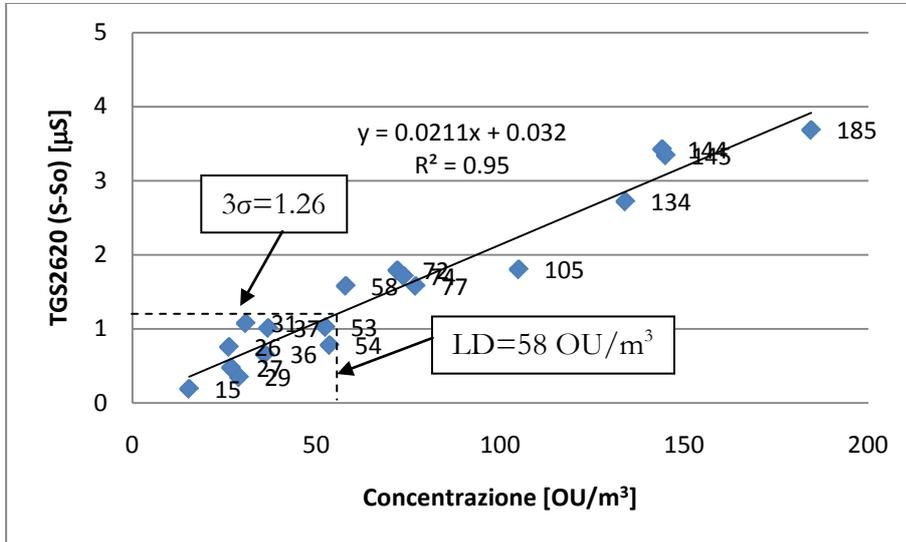


Figura 5.25 Determinazione del limite di rilevabilità per il sensore TGS2620 in funzione della sorgente emissiva “compost”

La procedura è stata ripetuta per tutti gli altri sensori del naso elettronico al fine di determinare il limite di rilevabilità dell’odore compost. I risultati numerici per l’insieme dei sensori sono riportati nella tabella 5.8.

Tabella 5.8 Limite di rilevabilità dei sensori per l’odore “compost”

Sensore	Concentrazione limite di rilevabilità (OU/m³)
TGS822	40
TGS842	40
TGS880	154
TGS2610	45
TGS2620	58

Dall’analisi dei dati si evince come il sensore TGS880 presenta un limite di rilevabilità elevato ( $>150$  OU/m<sup>3</sup>) mentre i sensori TGS822 e TGS 842 sono quelli maggiormente sensibili all’odore compost presentando un limite di rilevabilità pari a 40 OU/m<sup>3</sup>.

Identica procedura è stata applicata per l’odore “rifiuti”. La figura 5.26 presenta la risposta del sensore TGS 842 in termini di conduttanza (S-So) in funzione della concentrazione della miscela odorigena rifiuti. In particolare, S rappresenta il valore di risposta del sensore alla miscela

“rifiuti” in termini di conduttanza, mentre  $S_0$  è il valore di risposta del sensore sottoposto ad aria inodore prelevato direttamente in sito. I valori di  $S$  e  $S_0$  fanno riferimento alle risposte dei sensori stabilizzate ottenute col naso elettronico in ambito di laboratorio in condizioni controllate. Sono stati investigati 20 campioni di “rifiuti” a diverse concentrazioni.

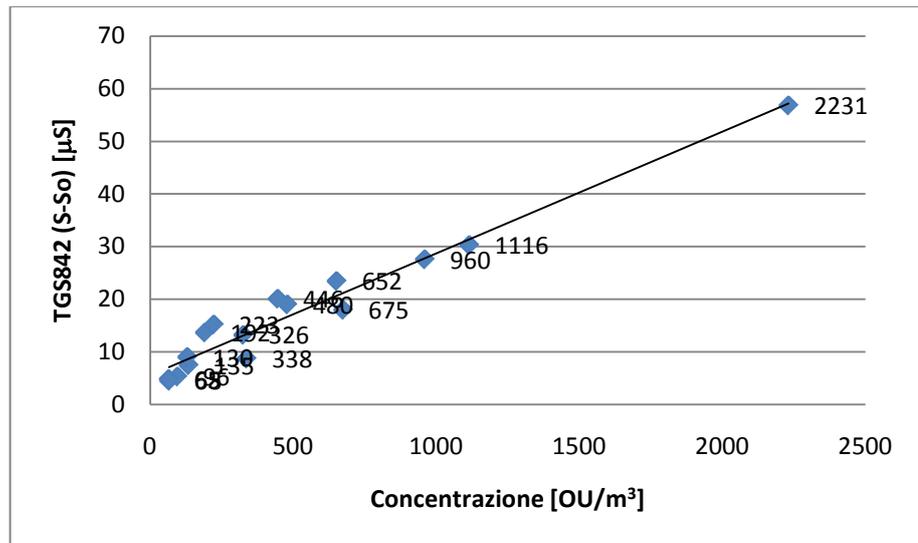


Figura 5.26 Correlazione tra la risposta del sensore TGS842 ( $\mu S$ ) e la concentrazione ( $OU/m^3$ ) dell'odore “rifiuti”

Anche in questo caso per la determinazione del DL sono state considerate le risposte del sensore per concentrazioni basse ( $< 200 OU/m^3$ ). Il modello lineare così ottenuto ha mostrato un'elevata correlazione ( $R^2: 0.94$ ). Il limite di rilevabilità, associato alla risposta più facilmente rilevabile ( $3\sigma$ ) pari ad 0.39, risulta essere pari a  $12 OU/m^3$  (Figura 5.27).

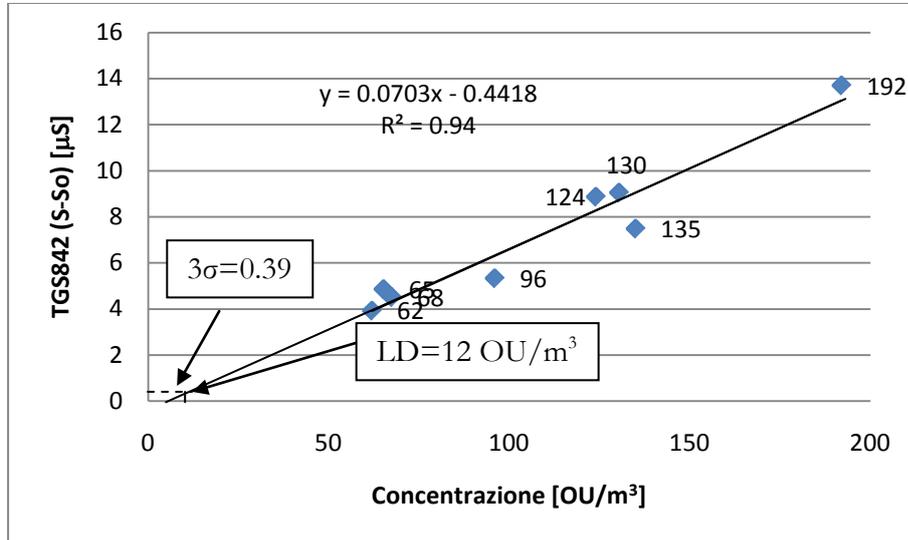


Figura 5.27 Determinazione del limite di rilevabilità per il sensore TGS842 in funzione della sorgente emissiva rifiuti

La procedura è stata ripetuta per tutti gli altri sensori al fine di determinare il limite di rilevabilità dell'odore "rifiuti". I risultati ottenuti per l'insieme dei sensori sono riportati in tabella 5.9.

Tabella 5.9 Limite di rilevabilità dei sensori per l'odore "rifiuti"

Sensore	Concentrazione limite di rilevabilità (OU/m³)
TGS822	7
TGS842	12
TGS880	45
TGS2610	16
TGS2620	22

Dall'analisi dei dati si evince come il sensore TGS822 presenta un limite di rilevabilità molto basso (<10 OU/m³), quindi, risulta molto sensibile all'odore rifiuti, mentre il sensore TGS880 mostra un limite di rilevabilità elevato (> 40 OU/m³).

Lo studio del DL è fondamentale in quanto permette di apprezzare l'attitudine dei sensori a determinare l'odore investigato. La ricerca del limite di rilevabilità è uno studio indispensabile da eseguire per scegliere i più idonei sensori utili al raggiungimento dell'obiettivo dell'attività. Infatti, per il perseguimento dell'obiettivo di riconoscimento degli odori,

risulta necessario valutare da quale concentrazione il naso elettronico riesce a distinguere discretamente le varie classi odorigene.

La tabella 5.10 riassume i limiti di rilevabilità dei sensori per i due differenti odori investigati: “rifiuti” e “compost”.

**Tabella 5.10 Comparazione limite di rilevabilità dei sensori per i due odori investigati presso il centro trattamento rifiuti di Habay: classe “rifiuti” e “compost”**

Sensore	LD (OU/m <sup>3</sup> ) – Rifiuti	LD (OU/m <sup>3</sup> ) - Compost
TGS822	7	40
TGS842	12	40
TGS880	45	154
TGS2610	16	45
TGS2620	22	58

Dall’analisi dei risultati evince chiaramente che i sensori utilizzati presentano una sensibilità maggiore al rilevamento dell’odore “rifiuti”. In particolare, il sensore TGS822 mostra il limite di rilevabilità minore per entrambi gli odori; opposti sono i risultati relativi al sensore TGS 880.

I risultati ottenuti ci forniscono un’interpretazione teorica del problema, visto che sono stati analizzati singolarmente le risposte dei sensori ed in condizioni standardizzate di laboratorio. Al fine di valutare il limite di rilevabilità dell’insieme dei sensori è opportuna la visualizzazione globale dei dati in uno spazio fattoriale. È stata realizzata, a tal fine, un’analisi con la tecnica statistica PCA (Figura 5.28).

La tabella 5.11 riassume i dati utilizzati per l’elaborazione con PCA del limite di rilevabilità.

**Tabella 5.11 Parametri utilizzati con PCA per la valutazione del limite di rilevabilità**

Variabile caratteristiche	S (conduttanza)	TGS: 822-842-880-2610-2620
Numero di osservazioni	Compost	28
	Rifiuti	20
	Aria inodore	20

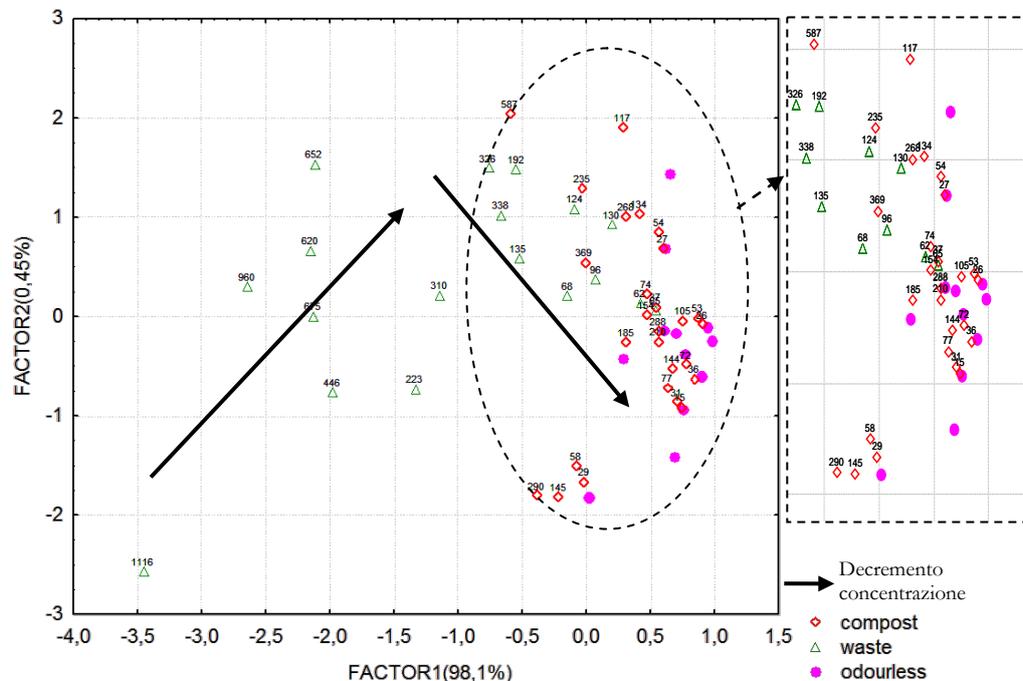


Figura 5.28 Visualizzazione grafica del limite di rilevanza tramite PCA

L'esplorazione dei dati tramite PCA conferma lo studio teorico del limite di rilevanza: in particolare, le principali difficoltà della strumentazione investigata sono riscontrate nel riconoscimento dell'odore compost. Si nota, infatti, chiaramente nello zoom della Figura 5.28 come in molti casi l'odore "compost" si confonde con l'aria inodore. Sulla base di tale rappresentazione è stato possibile stimare un DL dell'intero sistema: in particolare, l'odore "rifiuti" presenta un valore minimo di rilevanza compreso tra i 30 e 40 OU/m<sup>3</sup> mentre l'odore "compost" un valore compreso tra 120 – 140 OU/m<sup>3</sup>.

### Deriva dei sensori ("drift")

La Figura 5.29 presenta l'evoluzione della conduttanza dei sensori del naso elettronico (6 sensori MOS + modulo umidità) sottoposti alla miscela standard di etanolo (12,5 ppmv) utilizzata al fine di verificare il fenomeno di deriva nel tempo.

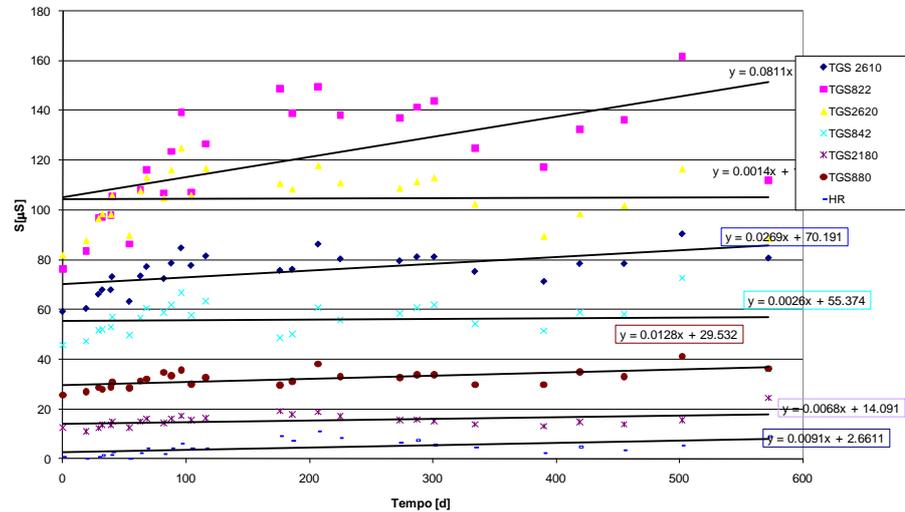


Figura 5.29 Evoluzione nel tempo dei valori di conduttanza dei sensori del naso elettronico sottoposti alla miscela etanolo

L'analisi dei risultati evidenzia come il fenomeno di deriva è proprio di ogni sensore. In particolare, la deriva non è uguale per tutti i sensori, ma per alcuni è maggiormente importante. Il fenomeno può essere modellato nell'arco del tempo attraverso una relazione lineare.

I risultati presentati confermano, dunque, come la deriva dei sensori è inevitabile. Contrariamente alle influenze dovute alla temperatura e umidità, che possono essere controllate all'interno della strumentazione, la deriva è, quindi, una proprietà intrinseca al sensore. Sebbene le ricerche scientifiche negli ultimi anni stanno incentrando la loro attenzione sullo sviluppo di nuovi sensori chimici al fine di migliorare le loro performance in termini di deriva, all'attualità tale fenomeno incide significativamente nel modello di classificazione degli odori. Risulta, dunque, fondamentale compensare tale effetto, nell'ambito delle misure nel tempo, con delle correzioni matematiche. Gli approcci, presenti attualmente in letteratura scientifica, sono 2 e sono di seguito riportati.

La prima procedura consiste nel modellare il segnale di ciascun sensore in funzione del tempo sulla base di misure precedenti con una miscela standardizzata (ad es. etanolo). Le misure sulle miscele gassose saranno sistematicamente corrette tramite l'applicazione dell'equazione di correzione di deriva:

$$Y'(t) = Y(t) * q_{\text{mod}}(t) = Y(t) * [YS_{\text{id}}(t_0)/Y_{\text{mod,Std}}(t)]$$

dove:

$Y'(t)$  : segnale corretto

$Y(t)$  : segnale registrato

$q_{\text{mod}}(t)$ ; fattore correttivo

$YS_{\text{id}}(t_0)$ : segnale sottoposto al composto standard al tempo “zero”

$Y_{\text{mod,Std}}(t)$  : segnale modellato al tempo “t”

La correzione consiste nel moltiplicare il segnale per un fattore correttivo “ $q_{\text{mod}}(t)$ ”. Quest’ultimo è ottenuto come rapporto del segnale del sensore sottoposto al composto standard al tempo “zero” ( $YS_{\text{id}}(t_0)$ ) per il segnale modellato al tempo “t” della misura attuale ( $Y_{\text{mod,Std}}(t)$ ). Un’alternativa consiste nel modellare direttamente il fattore in funzione del tempo (Haugen et al., 2000).

Tale procedura impone di realizzare numerose misure con lo standard prima di utilizzare il naso elettronico con le miscele reali. Il periodo necessario per la creazione del modello per il fattore correttivo deve essere sufficientemente lungo al fine di valutare la deriva che idealmente dovrebbe essere di tipo lineare.

La seconda alternativa consiste nel misurare il segnale dei sensori con lo standard successivamente alle misure sulle miscele reali al tempo t. quest’ultima presenta il vantaggio di compensare le variazioni a breve termine del segnale e dà conseguentemente migliori risultati dei valori modellati.

Nel caso dell’attività sperimentale, è stato applicato questo secondo approccio. In particolare, è stata realizzata direttamente in campo, con frequenza mensile, una misura con la miscela standard etanolo.

Il valore di misura così ottenuto è stato utilizzato per la correlazione delle successive campagne di misura.

La Tabella 5.12 e la Figura 5.30 riportano i valori di deriva dei differenti sensori utilizzati nell’attività di ricerca implementata per il riconoscimento degli odori emessi dal centro trattamento rifiuti di Habay-la-Neuve, sottoposti a misure nel tempo di etanolo in concentrazione standard.

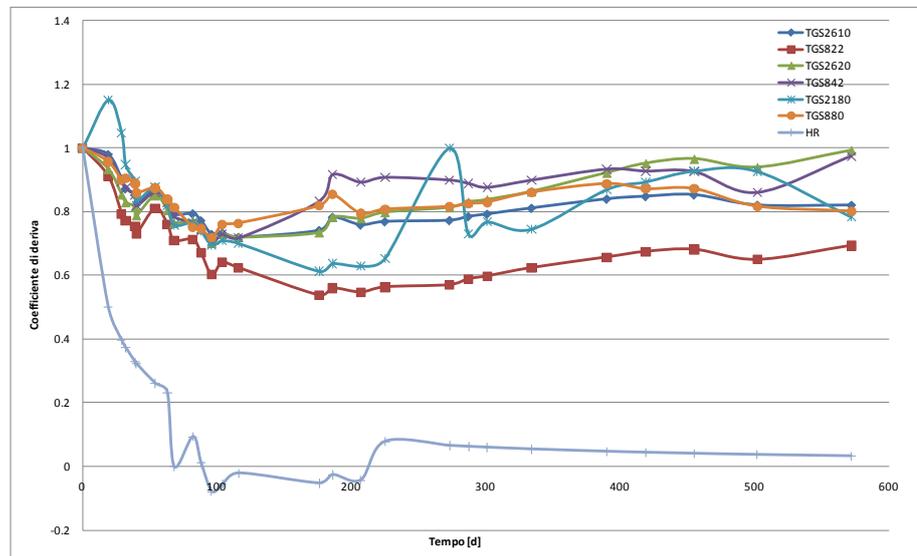


Figura 5.30 Evoluzione del coefficiente di deriva dei sensori in funzione del tempo

Tabella 5.12 Risultati del coefficiente di deriva per ciascun sensore del naso elettronico in funzione del tempo

Giorni	Coefficiente di deriva						
	TGS2610	TGS822	TGS2620	TGS842	TGS2180	TGS880	HR
0	1	1	1	1	1	1	1
19	0.9793	0.9109	0.9338	0.9688	1.1516	0.9564	0.5000
29	0.9023	0.7932	0.8534	0.8942	1.0470	0.8997	0.3958
32	0.8722	0.7716	0.8293	0.8736	0.9474	0.9055	0.3725
39	0.8532	0.7539	0.8147	0.8514	0.8960	0.8889	0.3276
40	0.8214	0.7300	0.7881	0.8188	0.8348	0.8591	0.3220
54	0.8714	0.8108	0.8507	0.8619	0.8779	0.8738	0.2603
63	0.8308	0.7607	0.8046	0.8290	0.8188	0.8378	0.2317
68	0.7917	0.7099	0.7643	0.7853	0.7586	0.8135	-0.0012
82	0.7936	0.7124	0.7710	0.7659	0.7662	0.7516	0.0930
88	0.7715	0.6705	0.7450	0.7463	0.7397	0.7462	0.0121
96	0.7285	0.6019	0.7010	0.7061	0.6959	0.7178	-0.0787
104	0.7325	0.6411	0.7291	0.7302	0.7094	0.7591	-0.0565

116	0.7196	0.6234	0.7193	0.7183	0.7008	0.7637	-0.0216
176	0.7410	0.5372	0.7343	0.8329	0.6128	0.8182	-0.0528
186	0.7823	0.5596	0.7827	0.9162	0.6371	0.8535	-0.0266
207	0.7585	0.5467	0.7788	0.8923	0.6287	0.7936	-0.0433
225	0.7688	0.5631	0.7980	0.9075	0.6532	0.8070	0.0779
273	0.7724	0.5699	0.8133	0.8992	1.0000	0.8156	0.0651
287	0.7845	0.5884	0.8301	0.8888	0.7305	0.8247	0.0621
301	0.7922	0.5976	0.8376	0.8764	0.7678	0.8296	0.0594
334	0.8110	0.6235	0.8633	0.8987	0.7451	0.8605	0.0538
390	0.8397	0.6569	0.9221	0.9331	0.8698	0.8876	0.0465
419	0.8479	0.6743	0.9516	0.9271	0.8938	0.8713	0.0434
455	0.8529	0.6811	0.9660	0.9257	0.9278	0.8718	0.0401
502	0.8205	0.6493	0.9394	0.8605	0.9269	0.8165	0.0365
572	0.8202	0.6934	0.9924	0.9738	0.7837	0.8013	0.0321

Dall'analisi dei dati si evince come un'evoluzione continua dei fattori di correzioni è registrata. Tale evoluzione, naturalmente, è maggiormente marcata tanto è importante la deriva del sensore.

Da sottolineare che il periodo di due misure successive non deve essere necessariamente costante ma dipende dallo svolgimento delle campagne di misura.

#### 5.2.4 Risultati e discussioni attività di campo

L'interesse principale del naso elettronico è quello di misurare in continuo ed in real time la molestia olfattiva provocata da un impianto.

Nel funzionamento continuo in sito, la misura non è più effettuata nell'ambiente di laboratorio in modalità ciclica di misura "aria inodore – odore". Inoltre, il segnale dei sensori che si considera per l'elaborazione non è più il valore stabilizzato ( $S_0$ : valore di conduttanza per l'aria inodore;  $S$ : valore di conduttanza per la miscela gassosa odorigena) ma è variabile nel tempo. La Figura 5.31 mostra l'andamento del segnale dei sensori del naso elettronico in ambiente esterno, in funzione del tempo. Tali misure sono state ottenute utilizzando il naso elettronico all'interno del centro di trattamento rifiuti di Habay-la-Neuve. In particolare, la strumentazione è stata continuamente spostata all'interno dell'impianto da un operatore "addestrato". L'operatore, durante le misure, registrava

su apposita scheda le proprie sensazioni di odore avvertite oltre a tutti gli eventi accaduti nel sito.

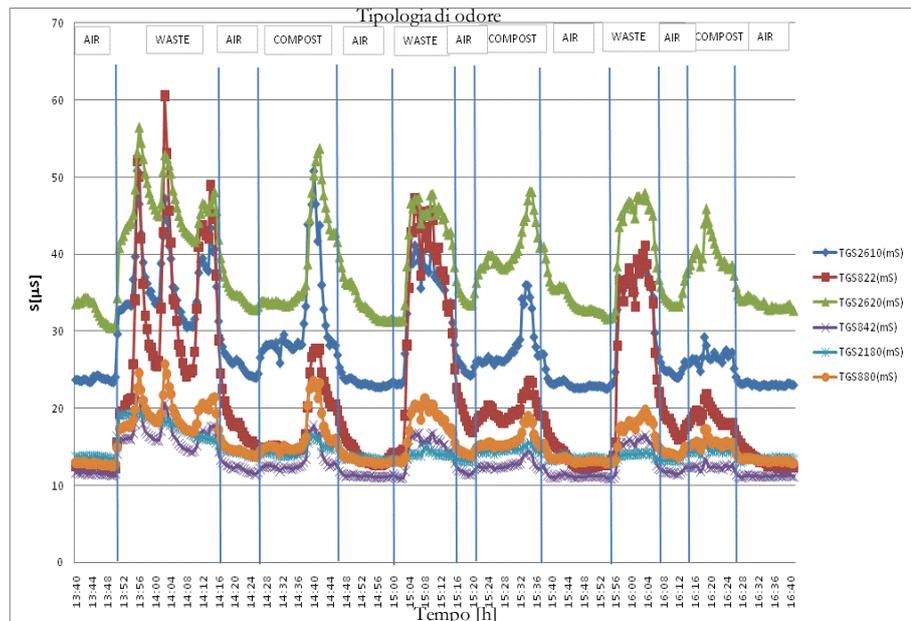


Figura 5.31 Misura in continuo in ambiente esterno

La figura mostra l'evoluzione della risposta in termini di conduttanza dei 6 sensori MOS nell'arco di una misura della durata di 3 ore. In base alle osservazioni dell'operatore registrate contemporaneamente all'utilizzo del naso elettronico, sono stati individuati i diversi intervalli temporali in cui il naso elettronico è stato esposto alle miscele gassose: aria inodore – rifiuti – compost.

Le principali conclusioni alle quali si è giunti, correlando le informazioni di misura dello strumento con le osservazioni in campo dell'operatore, sono le seguenti:

- i picchi dei segnali della categoria "rifiuti" sono stati registrati quando i camion svuotavano la frazione secca all'interno della fossa di accumulo (Figura 5.32).



**Figura 5.32** Svuotamento frazione secca all'interno della fossa di accumulo

- i picchi dei segnali della categoria “compost” sono stati, invece, registrati all'atto delle operazioni meccaniche di rivoltamento dei cumuli (Figura 5.33).



**Figura 5.33** Rivoltamento dei cumuli di compost

I risultati di tali campagne di monitoraggio sono stati, quindi, utilizzati per l'implementazione di una nuova metodologia di creazione del modello di riconoscimento degli odori, diversa da quella classica analizzata nei paragrafi precedenti.

La Figura 5.34 mostra i risultati preliminari (esplorazione dei dati), di tale nuova implementazione, tramite analisi effettuata con PCA ed, in particolare, evidenzia una buona separazione tra la categoria “odore” e “non odore”.

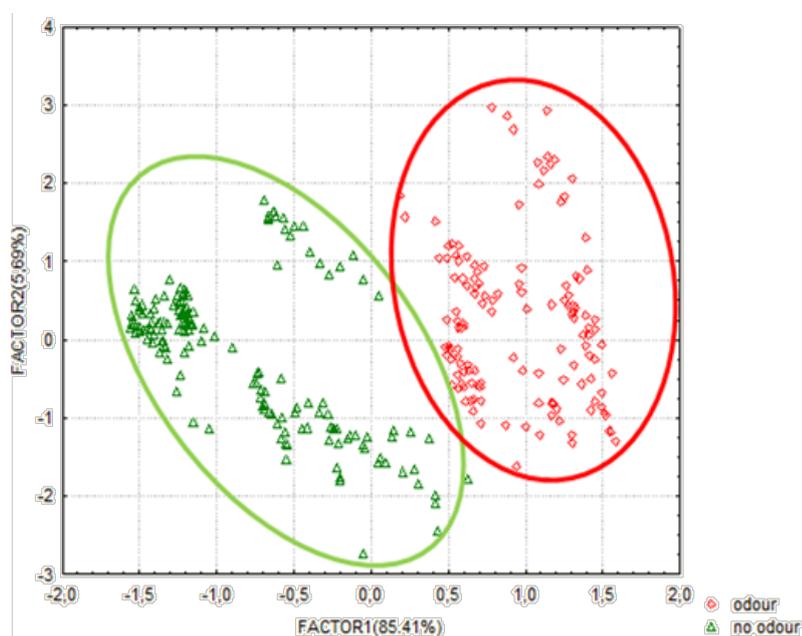


Figura 5.34 Score plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA

Analizzando nello specifico la categoria “odore”, in base alle considerazioni registrate dall'operatore durante l'attività di monitoraggio, è stato possibile identificare 3 sottoclassi:

- Classe “Rifiuti”: dati rilevati con il naso elettronico posizionato presso la fossa di accumulo della frazione secca;
- Classe “Rifiuti1”: dati rilevati con il naso elettronico posizionato ad una distanza di circa 100 m dalla fossa di accumulo della frazione secca;

- Classe “Compost”: dati rilevati con il naso elettronico posizionato presso l’area adibita alla produzione di compost.

La Figura 5.35 mostra, quindi, i risultati dell’analisi effettuata con PCA esplicitando le 3 sottoclassi della categoria “odore” individuati. Si può notare una dispersione dei dati relativi alle osservazioni “rifiuti1” - “rifiuti”, nonostante la qualità di odore percepito dall’operatore sia lo stesso. Ciò è dovuto molto probabilmente alla loro differente intensità di odore e non alla loro composizione chimica.

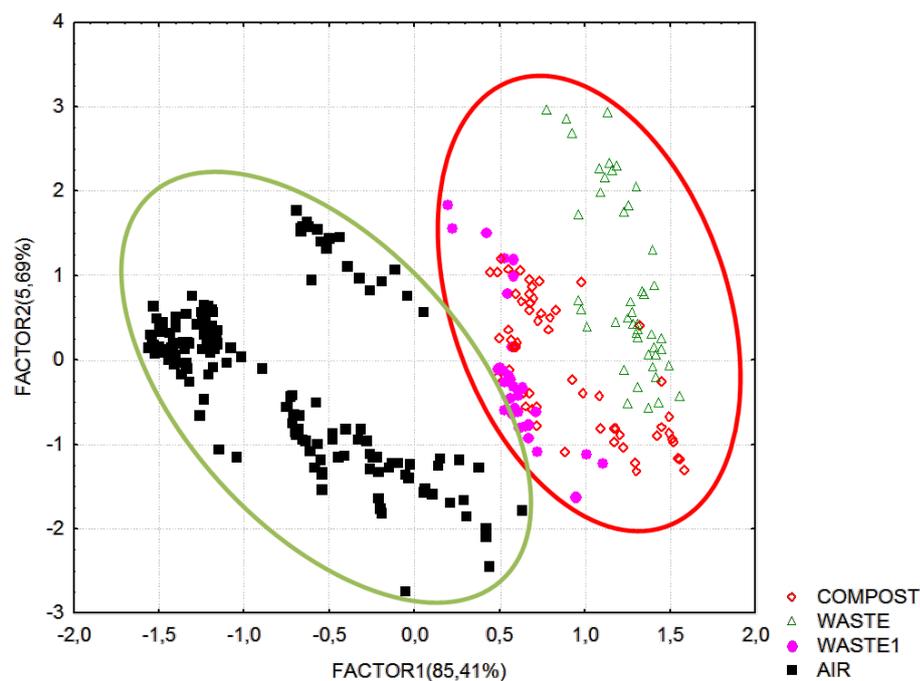


Figura 5.35 Dettaglio delle classi odorogene nello score plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA

Lo “score plot” ottenuto con 376 osservazioni (analisi riferite a 4 campagne di monitoraggio effettuate direttamente in sito) è presentato nel piano delle due prime componenti principali, andando ad esplicitare una varianza totale del 91,1% (rappresenta la maggior parte della variabilità dei dati). La Tabella 5.13 riassume i dettagli dei dati utilizzati.

Tabella 5.13 Parametri utilizzati per l'implementazione del modello PCA

Variabile caratteristiche	S (conduttanza)	TGS: 822-842-880-2610-2620
Numero di osservazioni	Rifiuti	87
	Rifiuti1	46
	Compost	79
	Aria inodore	154
Normalizzazione	Per osservazione sull'insieme dei sensori	$S_{i\ norm} = \frac{S_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n S_i^2}}$

I valori di varianza dei dati ottenuti sono pari al 85,41% lungo l'asse orizzontale e al 5,69% lungo l'asse verticale. Ciò indica che le differenze esistenti tra i campioni lungo l'asse orizzontale sono sicuramente maggiormente significativi di quelli esistenti lungo l'asse verticale.

Il “loading plot” presentato nel piano delle due prime componenti principali (Figura 5.36) evidenzia che il sensore maggiormente correlato alle osservazioni della classe odorigena è il TGS822, confermando i risultati delle attività di laboratorio precedentemente svolte.

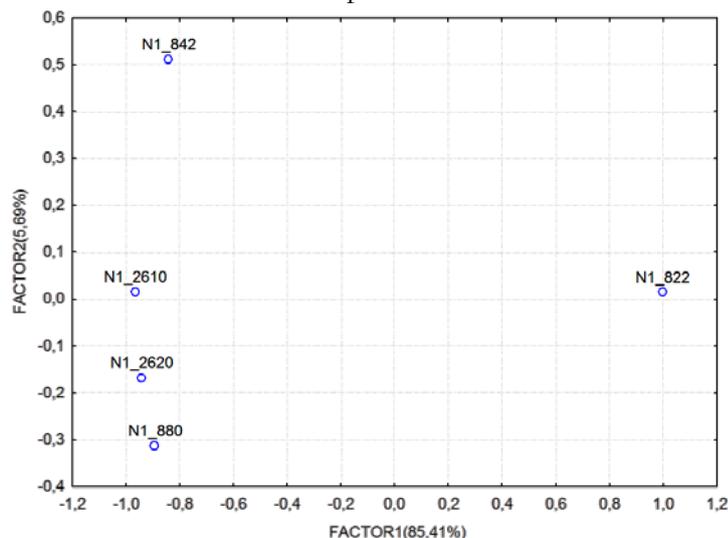
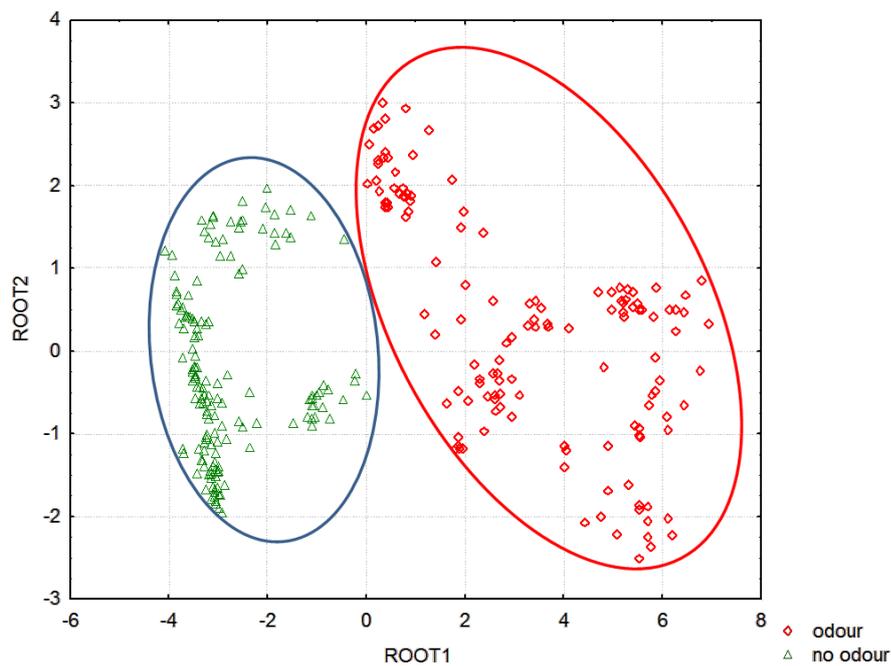


Figura 5.36 Loading plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA

La proiezione delle osservazioni precedenti, nel piano delle funzioni lineari discriminanti, è presentata nella figura 5.37. L'obiettivo con la tecnica di LDA è, dunque, verificare l'efficienza del naso elettronico di identificare la presenza o l'assenza di odore per ciascuna misura

effettuata direttamente in sito. Per tale motivo, un modello di classificazione a 2 gruppi “odore” e “non odore” è stato implementato. Per la fase di “training” del modello, sono state considerate le misure di 4 campagne di monitoraggio effettuate direttamente in sito. Due funzioni di classificazione sono state ottenute. In particolare, dopo l’eliminazione dei dati aberranti, il modello ha fornito una percentuale corretta di classificazione pari al 100%.



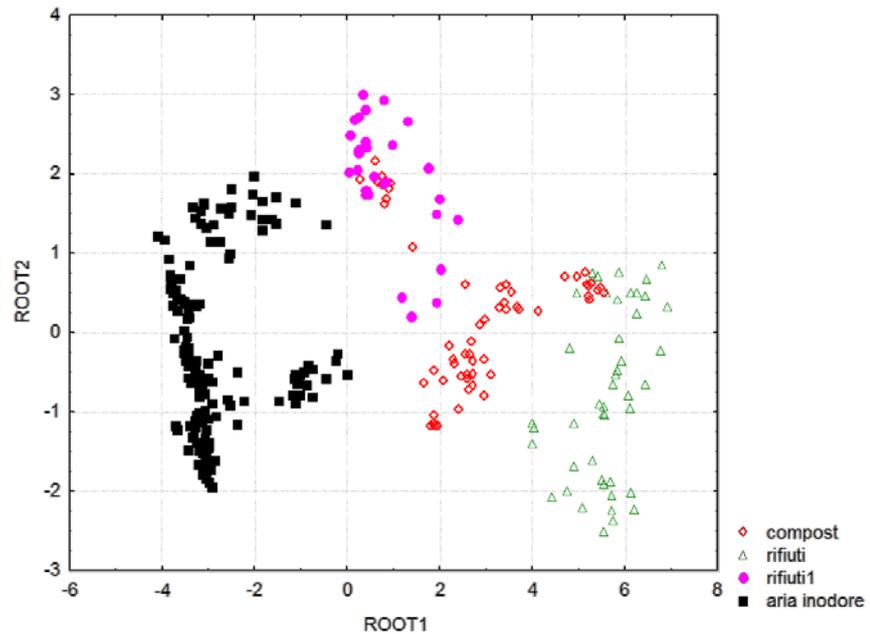
**Figura 5.37 Rappresentazione grafica del modello di classificazione a 2 gruppi ottenuto col naso elettronico tramite LDA**

La matrice di classificazione ottenuta con i dati di “training” ha mostrato un’ottima precisione di classificazione.

Successivamente si è provveduto alla validazione del modello tramite l’analisi di 3 misure effettuate direttamente in sito. Anche in tal caso la matrice di classificazione ha fornito un risultato pari al 100% di corretta classificazione dei dati. Tale metodologia permette, quindi, l’identificazione in tempo reale della presenza o meno di odore.

Analogamente all’analisi effettuata in precedenza con PCA, anche la classe odore è stata divisa in 3 sottoclassi: “rifiuti” – “rifiuti1” –

“compost”. Conseguentemente, utilizzando le stesse osservazioni precedenti, è stato sviluppato un modello di riconoscimento a 4 classi con la tecnica LDA (Figura 5.38).



**Figura 5.38** Rappresentazione grafica del modello di classificazione a 4 gruppi ottenuto col naso elettronico tramite LDA

Dall’analisi dei dati si evince come le misure relative ai 2 gruppi “rifiuti” sono molto differenti per costituire un solo gruppo di odore. La differenza riscontrata è stata fondamentale per la creazione di 2 gruppi differenti al fine di avere una corretta classificazione dei dati. Si è notato, anche, una piccola dispersione delle osservazioni relative al compost. Anche in questo caso si è proceduto alla validazione del modello.

La tabella 5.14, presenta la percentuale di corretta classificazione delle osservazioni utilizzate per la validazione.

**Tabella 5.14** Validazione modello implementato con LDA

Classe	Percentuale di corretta classificazione (%)
Rifiuti	100
Rifiuti1	88
Compost	92
Aria inodore	100

Rispetto alla classificazione con solo 2 classi: “odore” e “non odore” si è riscontrato qualche errore di classificazione per le classi “rifiuti1” e “compost”, in particolare, quando le miscele presentano una bassa intensità odorigena.

Ciò nonostante, il modello implementato si è dimostrato affidabile e permette di affermare che il naso elettronico, utilizzato nella sua configurazione di misura, è idoneo per l'identificazione della presenza o meno di odore, nel caso specifico di analisi, presentando un'ottima percentuale di precisione ed una buona probabilità di distinguere le diversi sottoclassi odorigene identificate.

La metodologia innovativa proposta, al fine della creazione del modello di classificazione degli odori tramite utilizzo dei dati ottenuti da un naso elettronico direttamente in campo, ha presentato un'ottima efficienza e soprattutto presenta dei vantaggi sostanziali in termini di riduzione di tempo e massimizzazione della capacità operativa della strumentazione utilizzata.

### **Comparazione dati dell'attività di monitoraggio effettuata da 2 nasi elettronici direttamente in campo**

Di seguito si riporta l'analisi di una campagna di monitoraggio, della durata di 2 ore, effettuata il 25 maggio 2011 con 2 nasi elettronici simili: n1 (Figura 5.39) e n2 (Figura 5.40), direttamente applicati in campo, al fine di attuare una comparazione dei dati.

I 2 nasi elettronici utilizzati (Figura 5.41) sono stati continuamente spostati all'interno dell'impianto di trattamento rifiuti di Habay da un operatore “addestrato”. L'operatore durante le misure ha registrato su apposita scheda le proprie sensazioni di odore avvertite oltre a tutti gli eventi accaduti nel sito, utili per la successiva fase di elaborazione dei dati.

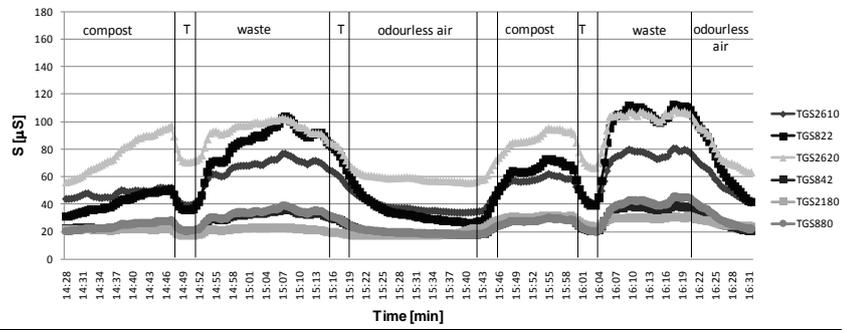


Figura 5.39 Risposte dei sensori del naso elettronico n1 utilizzato direttamente in campo nella campagna di misura del 25 Maggio 2011

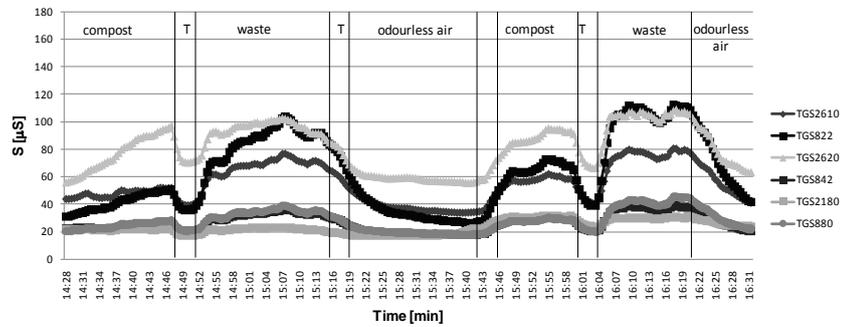


Figura 5.40 Risposte dei sensori del naso elettronico n2 utilizzato direttamente in campo nella campagna di misura del 25 Maggio 2011



Figura 5.41 2 nasi elettronici utilizzati in campo ai fini della comparazione dei dati di misura

Le principali risultanze ottenute dalla comparazione dei dati di misura, durante l'attività di monitoraggio in campo, sono state le seguenti:

- periodo compreso tra le ore 14:28-14:47: registrazione in continuo dei dati presso la sorgente compost; nessun evento particolare è stato riscontrato;
- periodo compreso tra le ore 14:47-14:51: trasporto (T) dei 2 nasi elettronici presso la fossa di accumulo. Si può osservare una diminuzione in termini di conduttanza per tutti i sensori;
- periodo compreso tra le ore 14:51-15:16: registrazione in continuo dei dati presso la fossa di accumulo della frazione secca. Il massimo valore di conduttanza per tutti i sensori dei 2 nasi elettronici (n1-n2) è stato registrato alle 15:08, in occasione dello svuotamento nella fossa di accumulo da parte di un camion di rifiuti;
- periodo compreso tra le ore 15:16-15:19: trasporto (T) dei 2 nasi elettronici presso un'area in cui non si avvertiva la presenza di odore;
- periodo compreso tra le ore 15:19-15:43: si osserva una stabilizzazione dei segnali dei sensori all'aria ambiente inodore dopo circa 10 minuti. Ciò è dovuto all'effetto memoria dei sensori che in precedenza sono stati sottoposti ad un flusso gassoso odorigeno molto intenso;
- periodo compreso tra le ore 15:43-15:45: trasporto (T) dei 2 nasi elettronici presso la sorgente compost;
- periodo compreso tra le ore 15:45-15:59: registrazione in continuo dei dati presso la sorgente compost; nessun evento particolare è stato riscontrato;
- periodo compreso tra le ore 16:00-16:04 : trasporto (T) dei 2 nasi elettronici presso la fossa di accumulo della frazione secca;
- periodo compreso tra le ore 16:04-16:20: registrazione in continuo dei dati presso la fossa di accumulo della frazione secca;
- periodo compreso tra le ore 16:20-16:31: allontanamento dei nasi dalla fossa di accumulo. Fine attività di monitoraggio alle 16:31.

Ne consegue come l'andamento delle risposte dei sensori dei 2 nasi elettronici sono simili ma i valori assoluti di ciascun sensore sono estremamente differenti. In particolare, le risposte dei sensori (n1) presso

la sorgente “rifiuti” presentano i massimi valori, mentre situazione opposta si verifica presso la sorgente “compost”.

Al fine di poter comparare i risultati di ogni sensore simile per i 2 nasi elettronici, ciascuna osservazione registrata è stata, quindi, normalizzata con la specifica conduttanza della linea di base  $S_o$  tramite l'equazione:

$$S_{i\text{norm}} = \frac{S_i - S_o}{S_o}$$

con:

$S_{i\text{norm}}$ : osservazione normalizzata relativa a ciascun sensore [ $\mu\text{S}$ ];

$S_i$ : osservazione registrata in sito [ $\mu\text{S}$ ];

$S_o$ : linea di base relativa all'aria inodore, calcolata direttamente in sito per ciascun sensore [ $\mu\text{S}$ ].

Le Figure 5.42 – 5.43 - 5.44 - 5.45 - 5.46 mostrano le differenze delle risposte normalizzate dei sensori dei 2 nasi elettronici.

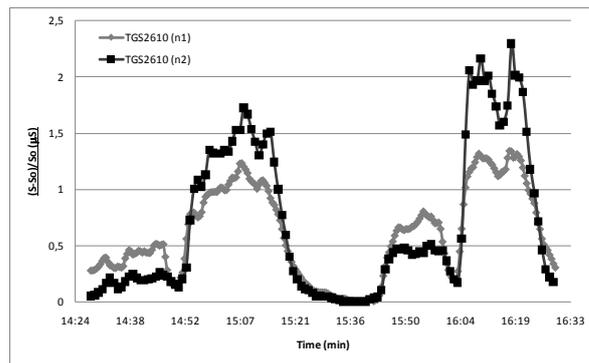


Figura 5.42 Comparazione delle risposte del sensore TGS2610 normalizzato

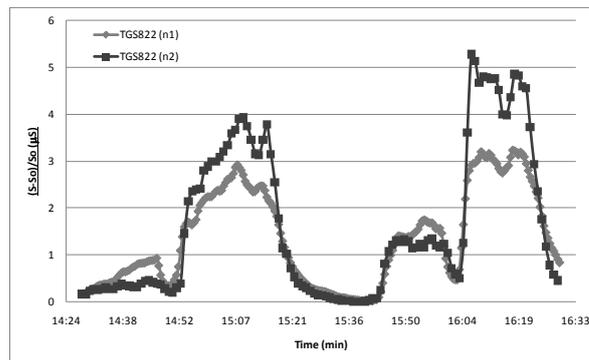


Figura 5.43 Comparazione delle risposte del sensore TGS822 normalizzato

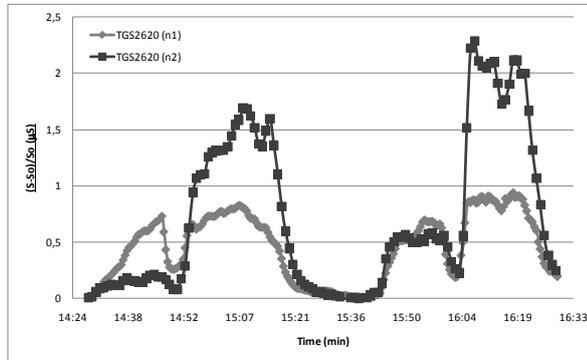


Figura 5.44 Comparazione delle risposte del sensore TGS2620 normalizzato

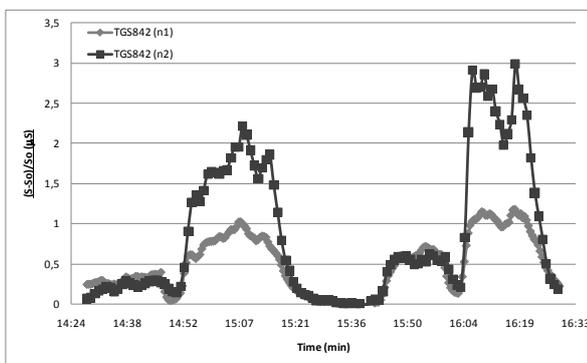


Figura 5.45 Comparazione delle risposte del sensore TGS842 normalizzato

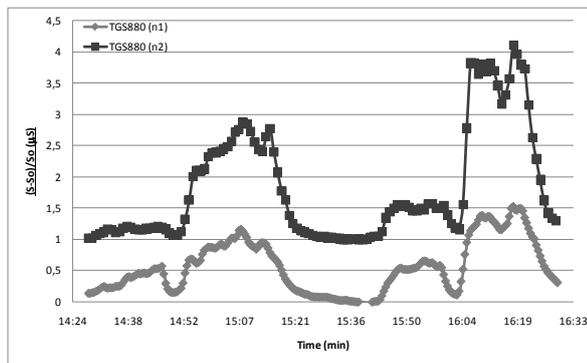
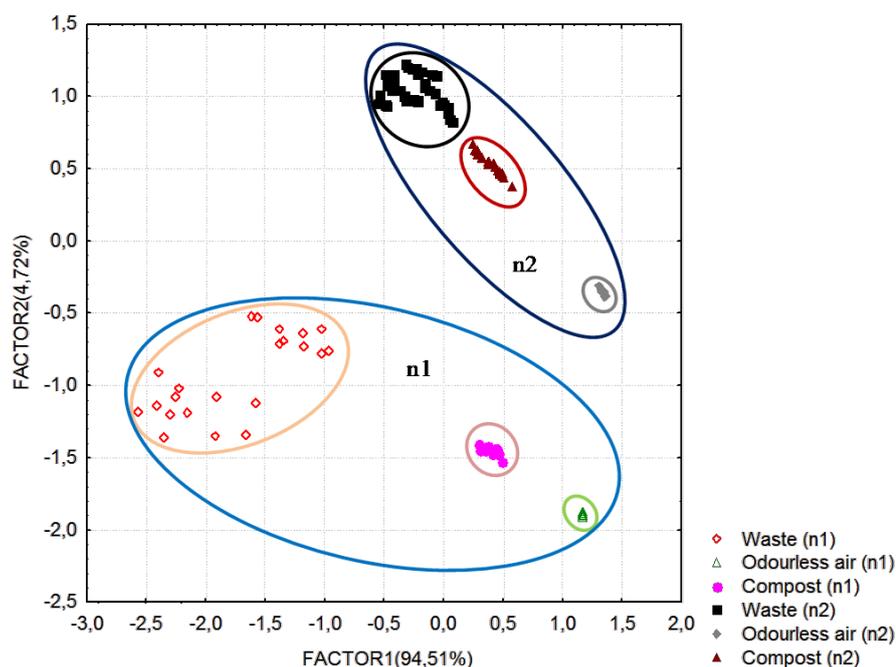


Figura 5.46 Comparazione delle risposte del sensore TGS880 normalizzato

Dall'analisi dei risultati si evince come i sensori (TGS2610, TGS822, TGS2620, TGS842) del naso elettronico (n1) hanno registrato il massimo valore assoluto presso la sorgente compost mentre i sensori del naso (n2) hanno presentato un comportamento opposto. Il sensore

TG880 del naso (n2), ancora, ha presentato sempre valori maggiori rispetto a quello del naso (n1).

Per un'analisi globale dell'attività di monitoraggio è stata, quindi, effettuata l'analisi dei dati con la tecnica statistica PCA. In particolare, la Figura 5.47 mostra lo score plot in PCA delle osservazioni registrate durante la campagna di misura del 25 Maggio.



**Figura 5.47 Separazione degli odori con i 2 nasi elettronici, utilizzati direttamente in campo, tramite analisi PCA**

I valori di varianza dei dati ottenuti sono pari al 94,51% lungo l'asse orizzontale e al 4,72% lungo l'asse verticale. Ciò indica che le differenze esistenti tra i campioni lungo l'asse orizzontale sono maggiormente significativi di quelli esistenti lungo l'asse verticale. Le classi odorigene sono ben distinguibili. I 2 nasi elettronici, nonostante costituiti dai medesimi sensori, presentano modelli di classificazione completamente differenti. Ne consegue come pur utilizzando nasi elettronici uguali, ciascun naso elettronico necessita di una specifica fase di addestramento per ciascun sito specifico da monitorare essendo le misure

intrinsecamente dipendenti da variabili proprie e specifiche del naso adoperato.

## **5.3 IMPIANTO DI DEPURAZIONE (SALERNO, ITALIA)**

### **5.3.1 Obiettivi dell'attività sperimentale**

Scopo dell'attività sperimentale è stato quello di testare il funzionamento del sistema multisensore seedOA® e la procedura integrata di utilizzo elaborata. In particolare, le applicazioni sono state eseguite al fine di effettuare la classificazione degli odori ed il monitoraggio dell'impatto indotto con riferimento ad un impianto di depurazione delle acque reflue.

### **5.3.2 Materiali e metodi**

#### **Impianto di depurazione di Salerno (Italia)**

L'impianto di trattamento delle acque reflue oggetto di studio è stato quello localizzato nel Comune di Salerno (Regione Campania, Italia), in un'area densamente urbanizzata. Esso è contraddistinto da uno schema convenzionale di trattamento a fanghi attivi ed ha una potenzialità di progetto di 700000 abitanti equivalenti e tratta portate medie giornaliere pari a circa 106000 m<sup>3</sup>/d. Lo schema di processo è rappresentato in Figura 5.48.

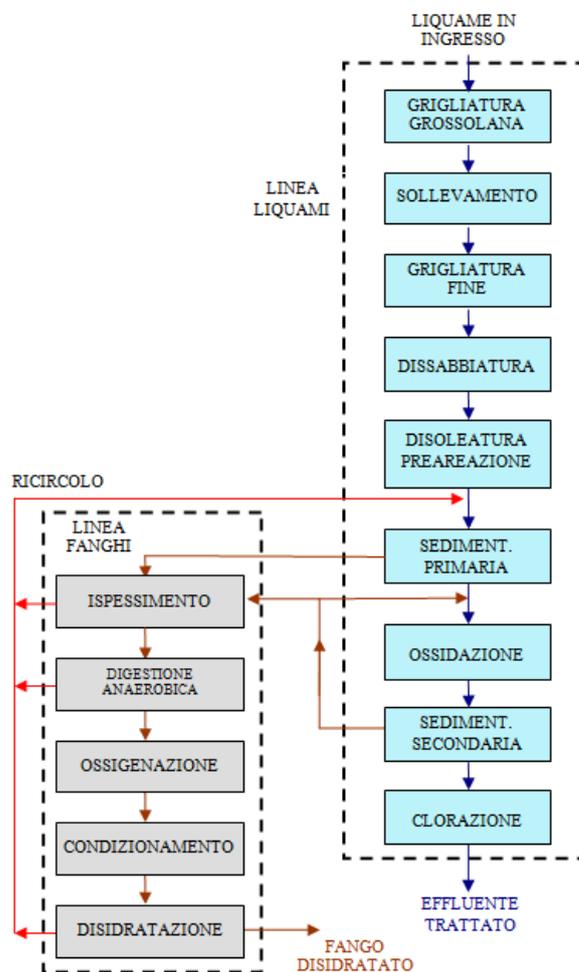


Figura 5.48 Schema di processo dell'impianto di depurazione di Salerno (Regione Campania, Italia).

In Tabella 5.15 sono riassunti i principali dati di progetto e carichi trattati nell'impianto di depurazione relativi all'anno 2010.

Tabella 5.15 Dati di progetto e gestionali dell'impianto di depurazione di Salerno

Parametro	Valore
Abitanti equivalenti *	700 000
Carico idraulico *	280 l/ab d

Carico organico *	80 g BOD <sub>5</sub> /ab d
Portata media giornaliera **	106 000 m <sup>3</sup> /d
BOD <sub>5</sub> **	350 mg/L
COD **	780 mg/L
SST **	580 mg/L
Estrazione giornaliera di fanghi primari **	680 m <sup>3</sup> /d
Estrazione giornaliera di fanghi secondari **	2100 m <sup>3</sup> /d
Produzione giornaliera di fanghi disidratati **	44 m <sup>3</sup> /d

\* dati di progetto; \*\* dato medio di esercizio

### Il piano di campionamento

Differenti campioni odorigeni (identificati in base alla sorgente emissiva) sono stati prelevati dall'impianto di depurazione di Salerno e sottoposti ad analisi al sistema SEEDO A® in ambiente di laboratorio.

Il campionamento, di tipo puntuale presso la sorgente è avvenuto in modo continuo tramite il campionatore statico ad effetto polmone di tipo long principle prodotto dall'ECOMA (Germania), avente lunghezza pari a 685mm e diametro di 152mm, con all'interno dei sacchetti inodore e incolore di Nalophan® di volume pari a 7 litri (Figura 5.49).



Figura 5.49 Campionatore statico (sx); sacchetto Nalophan® (dx)

Le campagne di monitoraggio sono state effettuate con una frequenza di 1 volta a settimana per un periodo complessivo di 2 mesi. In particolare, il numero totale di misure effettuate è pari a 10.

A monte della realizzazione del piano di campionamento è stata svolta un'accurata attività preliminare di indagine volta ad all'identificazione delle principali sorgenti emmissive di odore da analizzare, ritenute di

criticità odorigena. Tale attività è stata eseguita analizzando sia nello specifico il ciclo di processo e sia i risultati ottenuti dalle diverse attività di monitoraggio della molestia olfattiva svolte nell'area industriale di Salerno, dove è localizzato l'impianto di depurazione, dal gruppo di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università di Salerno (Zarra et al., 2008; Zarra et al., 2009; Zarra et al., 2010; Zarra et al., 2011).

Le principali sorgenti odorigene, potenzialmente impattanti, identificate all'interno dell'impianto di depurazione sono state (Figura 5.50): Grigliatura (P1), Sedimentazione primaria (P2), Ossidazione (P3) per la linea liquami mentre Disidratazione (P4) e Ispessimento (P5) per la linea fanghi. Simultaneamente al prelevamento dei campioni odorigeni, fonti d'aria inodore, situate nei pressi del sito indagano Zona Uffici (P6), sono state investigate per avere informazioni in merito allo stato di background del sito.

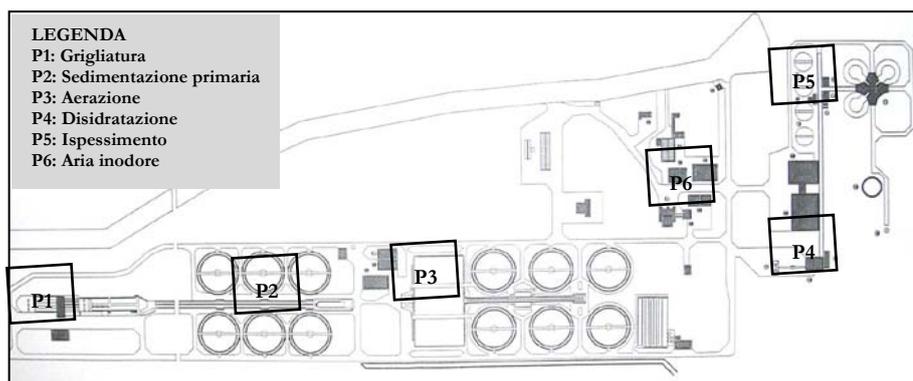


Figura 5.50 Identificazione sorgenti odorigene all'interno dell'impianto di depurazione di Salerno

### Olfattometro dinamico “TO8 Ecoma”

La determinazione delle concentrazioni delle emissioni odorigene è stata effettuata utilizzando l'olfattometro dinamico della serie TO8 (Ecoma GmbH, D) (Figura 5.51) in accordo alla norma EN 13725:2003, in dotazione al Laboratorio Olfattometrico del centro di ricerca SEED dell'Università degli Studi di Salerno.



Figura 5.51 Olfattometro TO8 Ecoma

L'olfattometro TO 8 è dotato di un sistema automatico che consente una diluizione compresa nel range da  $2^2$  a  $2^{16}$ , garantendo un flusso volumetrico costante di  $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$  per tutti gli intervalli di diluizione. Le parti strutturali a contatto con l'aria sono realizzate in vetro, PTFE ed acciaio raffinato. Il sistema di diluizione è riscaldato per motivi di pulizia e per la misura della temperatura critica dei campioni. La gestione dello strumento è affidata ad un software di controllo e valutazione che registra i dati delle presentazioni e le risposte, in ordine cronologico in modo da consentire il controllo diretto delle reazioni del panelist sul monitor del Pc ad esso collegato.

La determinazione della concentrazione odorigena avviene mediante il metodo si/no (yes/no mode). Secondo tale metodologia, durante l'analisi olfattometrica l'aria osmogena campione, dopo essere stata opportunamente diluita con aria deodorizzata, viene presentata ad un panel di giudici selezionati ai quali viene chiesto di indicare se il gas uscente dall'apposita apertura ("sniffing port") presenta o meno odore (risposta forzata SI/NO). Partendo da una diluizione del campione iniziale prestabilita, la concentrazione della miscela gassosa viene aumentata diminuendo progressivamente il rapporto di diluizione. La prova ha termine quando tutti i membri del panel rispondono SI correttamente per almeno 2 volte di seguito.

I risultati forniti dai giudici vengono considerati ai fini della determinazione finale del  $C_{od}$ . In particolare, devono essere verificati i seguenti criteri di accettabilità previsti dalla norma tecnica:

- errori su bianco (aria neutra) < 20%;
- $|\Delta Z| < 5$ .

La concentrazione di odore del campione sottoposto ad analisi viene calcolata secondo la seguente formula:

$$C_{od} = z_{ITE, med} \times 1 \text{ OU}_E/\text{m}^3$$

dove:

$1 \text{ OU}_E/\text{m}^3$ : corrisponde per definizione alla concentrazione di odore alla soglia olfattiva (50% di riconoscimento);

$z_{ITE}$ : “Individual Threshold Estimate”, stima della soglia individuale relativa al campione, equivalente al numero di diluizioni necessarie per raggiungere la soglia olfattiva, cioè la concentrazione alla quale l’odore è percepito dal 50% dei giudici;

$z_{ITE, med}$ : media geometrica di tutti i valori  $z_{ITE}$  determinati in una sessione;

$$\Delta Z: = z_{ITE} / z_{ITE, med} \text{ se } z_{ITE} > z_{ITE, med} \\ = z_{ITE, med} / z_{ITE} \text{ se } z_{ITE} < z_{ITE, med}$$

criterio di accettabilità dei risultati:  $-5 < \Delta Z < 5$

$|\Delta Z_{max}|$ : valore assoluto massimo di  $\Delta Z$  ottenuto per ogni panelist nell’intera serie di misure

$C_{od}$ : concentrazione dell’odore del campione esaminato espresso in Unità Odorimetriche Europee per metro cubo di aria ( $\text{OU}_E/\text{m}^3$ )

### Sistema multisensore seedOA®

La strumentazione seedOA® utilizza un array di 14 sensori di gas ad ossidi metallici semiconduttori (MOS). Le specifiche dei sensori e della strumentazione sono riportate nel IV Capitolo.

La risposta dei sensori è misurata in resistenza elettrica (R) (KOhm). Tale segnale è una funzione di potenza secondo la concentrazione di un gas o di un odore. Al fine di migliorare la linearità del segnale in funzione della concentrazione, le risposte dei sensori sono espressi in conduttanza (S) ( $\mu\text{S}$ ) che è l’inverso della resistenza ( $1/R$ ).

Le risposte dei sensori sono state registrate con un tempo di acquisizione pari a 2 secondi. Per l'implementazione dei dati, al fine della creazione del modello, i valori di resistenza e/o di conduttanza stabilizzati dei sensori sono stati utilizzati.

Tali valori sono stati ottenuti sottoponendo al sistema seedOA® i campioni prelevati in sito con modalità di misura alternata di aria inodore – odore.

L'elaborazione dei valori è stato effettuato eseguendo la normalizzazione delle osservazioni di tutti i sensori del sistema escludendo il TGS2620. Le risposte di quest'ultimo sono state utilizzate solo come verifica della bontà del processo andando ad analizzare l'influenza dell'umidità assoluta sulle risposte dei sensori. I valori, invece, dei moduli di misura della temperatura ed umidità relativa, presenti all'interno della camera di misura, sono stati analizzati come verifica del regolare funzionamento.

### **Trattamento dati tramite analisi statistica**

I dati acquisiti dal sistema seedOA® sono stati trasferiti in un primo momento nel programma Excel al fine di avere una visualizzazione grafica dei sensori e dei parametri del sistema (temperatura, umidità) e verificare l'affidabilità della misura con conseguenza assenza di problemi sperimentali.

Le differenti variabili, cioè i segnali dei sensori oltre le misure di temperatura ed umidità, sono state posizionate in colonna mentre le osservazioni nelle righe. Per ciascuna osservazione è stata riportata la data e l'ora della misura. Le variabili di calibrazione relative all'identificazione della miscela odorigena (tipologia) e ove presente l'intensità (concentrazione di odore) hanno completano i dati.

L'analisi dei dati è stata, quindi, effettuata con il software Statistica®.

La tecnica dell'analisi delle componenti principali (PCA) è stata adoperata per l'esplorazione dei dati andando a semplificare il problema di analisi della numerosa mole di dati ottenuti dalle prove condotte in ambiente di laboratorio. In particolare, i dati ottenuti (valori dei sensori normalizzati) sono stati proiettati in un piano bidimensionale e/o tridimensionale al fine di avere una visualizzazione grafica immediata del problema.

La tecnica dell'analisi discriminante lineare (LDA) è stata utilizzata, invece, al fine di creare un modello robusto di classificazione per dimostrare l'efficacia del sistema ad identificare i campioni sconosciuti.

Le due tecniche impiegate, PCA e LDA, hanno il vantaggio di generare algoritmi semplici (equazioni lineari) che sono facilmente implementate nel software di gestione del sistema seedOA®.

### 5.3.3 Risultati e discussioni

#### Classificazione con analisi delle componenti principali (PCA)

La Figura 5.52 mostra i risultati dell'analisi con PCA relativa alle osservazioni registrate dal sistema seedOA®, testato nella configurazione in esame, ed, in particolare, si evidenzia una buona separazione tra le differenti 5 classi odorigene investigate e la classe “non odore”.

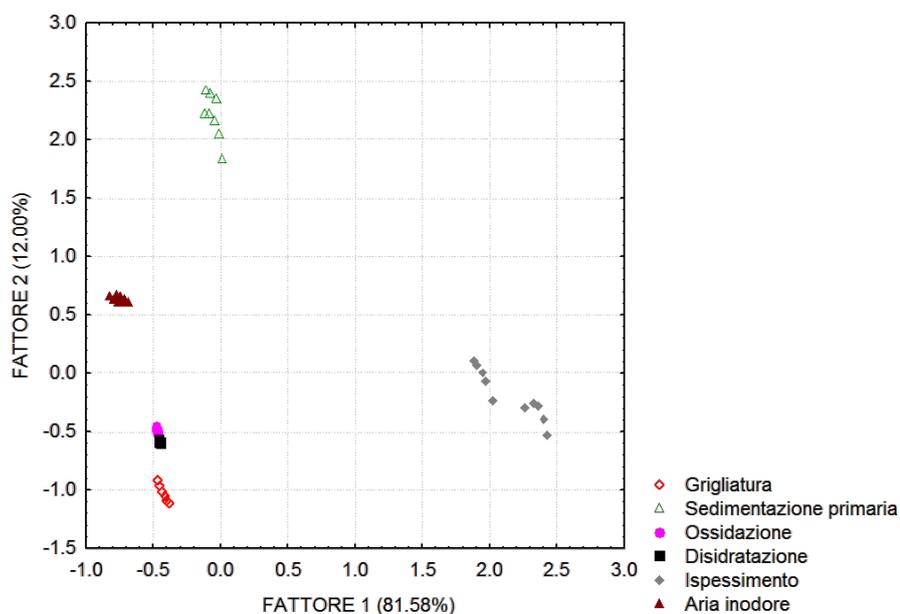


Figura 5.52 Score plot nel piano delle 2 componenti principali ottenuto con elaborazione PCA relativo alle osservazioni registrate dal sistema seedOA®

Lo “score plot” ottenuto con 60 osservazioni in ambito di laboratorio è presentato nel piano delle due prime componenti principali, andando ad esplicitare una varianza totale del 93,58%, rappresentando, dunque, la maggior parte della variabilità dei dati. La Tabella 5.16 riassume i dati utilizzati come input al modello statistico.

**Tabella 5.16 Parametri utilizzati per l'implementazione del modello PCA relativo alle osservazioni registrate dal sistema seedOA®**

Variabile caratteristiche	S (conduttanza)	14 sensori
Numero di osservazioni	Grigliatura	8
	Sedimentazione primaria	8
	Ossidazione	10
	Disidratazione	9
	Ispessimento	13
	Aria inodore	12
Normalizzazione	Per osservazione sull'insieme dei sensori	$S_{i\ norm} = \frac{S_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n S_i^2}}$

I valori di varianza dei dati ottenuti sono pari al 81,58% lungo l'asse orizzontale e al 12,00% lungo l'asse verticale. Ciò indica che le differenze esistenti tra i campioni lungo l'asse orizzontale sono maggiormente significativi di quelli esistenti lungo l'asse verticale.

La figura 5.53 mostra in un grafico 3D le tre componenti principali, esplicitando una varianza totale dei dati pari al 97,39%. X, Y e Z rappresentano rispettivamente la prima, seconda e terza componente principale. La terza componente principale consente una migliore distinzione tra i 6 gruppi di odore investigati.

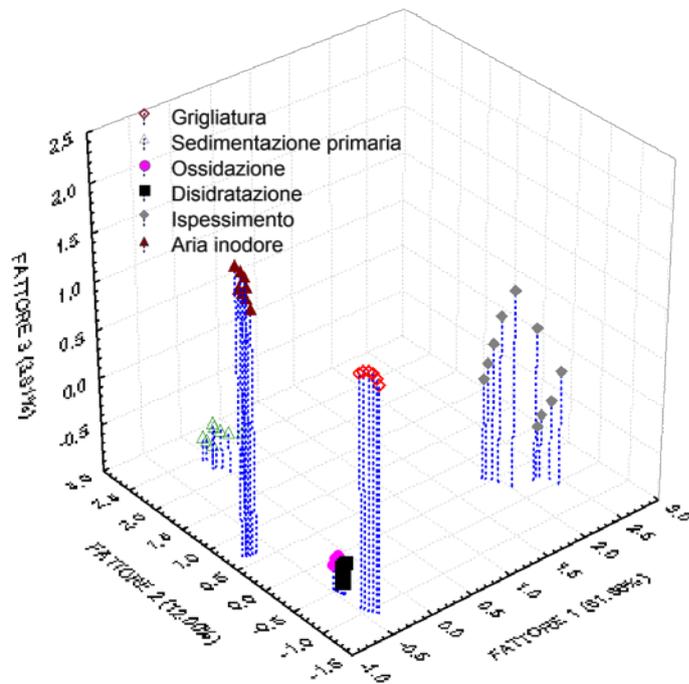
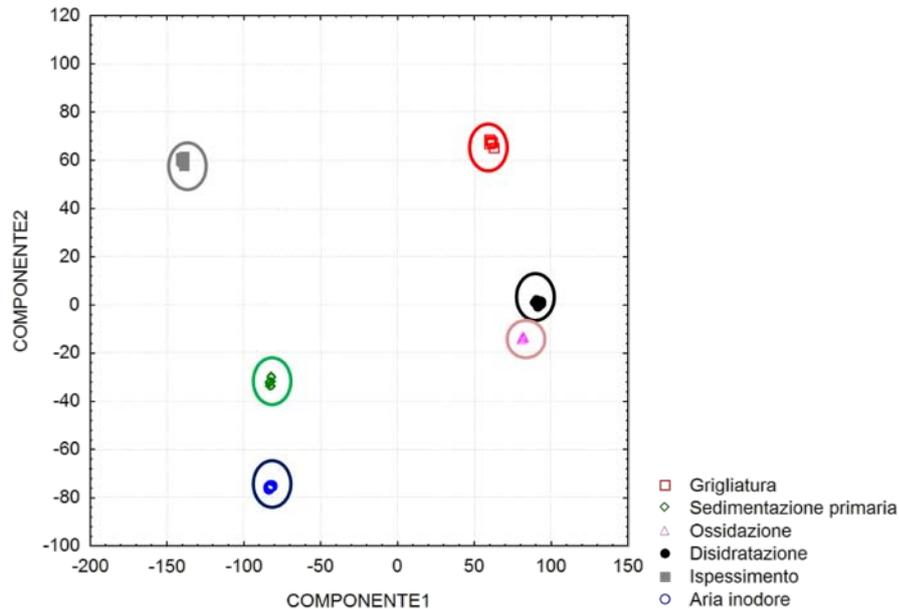


Figura 5.53 Score plot delle 3 componenti principali ottenuto con PCA relativo alle osservazioni registrate dal sistema seedOA®

Dall'analisi della Figura 5.53 si evidenzia come il sistema seedOA® ha un'ottima capacità nel distinguere le diverse classi olfattive investigate. I risultati ottenuti con la metodologia PCA dimostrano un'ottima capacità del sistema seedOA® a distinguere le diverse classi odorigene investigate.

#### **Classificazione con analisi discriminante lineare (LDA)**

La Figura 5.54 mostra i risultati dell'analisi con LDA nel piano delle funzioni lineari discriminanti. Si constata un'ottima separazione delle differenti classi investigate.



**Figura 5.54** Rappresentazione grafica delle misure realizzate col seedOA® tramite LDA

La fase di “training” delle 6 funzioni di classificazione associate alle 6 differenti tipologia di classi è stata realizzata con 48 osservazioni (80% dei dati totali). Le restanti 12 (20% del totale) sono state utilizzate per la validazione del modello. Anche in questo caso sono stati utilizzati i valori dei sensori normalizzati in termini di conduttanza.

In particolare, le n. 48 osservazioni considerate per la creazione del modello fanno riferimento alle prime n. 48 osservazioni registrate.

La matrice di classificazione ottenuta con i dati di “training” mostra una “precisione della classificazione”, intesa come la percentuale di corretta predizione all’interno dell’insieme dei dati, pari al 100%.

Per la validazione le restanti 12 osservazioni (2 classe “grigliatura”; 2 classe “sedimentazione primaria”; 2 classe “ossidazione”; 2 classe “disidratazione”; 2 classe “ispessimento” e 2 classe “non odore”) non utilizzate per l’implementazione del modello, sono state sottoposte a classificazione.

La tabella 5.17 evidenzia la “percentuale di classificazione” delle 12 osservazioni utilizzate per la validazione.

**Tabella 5.17 Validazione del modello qualitativo implementato con LDA**

<b>Classe</b>	<b>Percentuale di corretta classificazione (%)</b>
Grigliatura	100
Sedimentazione primaria	100
Ossidazione	100
Disidratazione	100
Ispessimento	100
Aria inodore	100

Dall'analisi dei dati si evince come nessun errore di classificazione è stato registrato nell'applicazione di tale procedura. Le 12 osservazioni sono correttamente associate al loro gruppo di appartenenza. Ne consegue che il modello implementato è soddisfacente, ovvero, il sistema seedOA®, adoperato nella sua configurazione di analisi, è idoneo per la classificazione delle emissioni odorigene prodotte dall'impianto di depurazione di Salerno.



## 6 CONCLUSIONI

Gli odori costituiscono uno dei principali aspetti negativi di impatto ambientale degli insediamenti produttivi e degli impianti di trattamento dei rifiuti e delle acque reflue. Sebbene, in generale, alle emissioni odorogene non sono associabili effetti diretti sulla salute, gli odori emessi da impianti industriali e da impianti di ingegneria sanitaria ambientale sono causa di indubbio e persistente fastidio per la popolazione residente nelle vicinanze, diventando elemento di conflitto sia nel caso di impianti esistenti, sia nella scelta del sito di localizzazione di nuovi impianti.

Da tempo è stata quindi avvertita la necessità di monitorare la qualità dell'aria in relazione ai livelli ambientali di odore. Quindi, risulta indispensabile quantificare le emissioni odorogene.

I metodi presenti allo stato dell'arte nella letteratura scientifica per la misura degli odori si raggruppano in 3 classi: metodi sensoriali (olfattometria dinamica, questionari sociologici ed investigazioni di campo); metodi analitici (gascromatografia/spettrometria di massa, fiale colorimetriche e rilevatori multigas); senso – strumentali (GC/MS con porta ODP, naso elettronico).

I metodi sensoriali considerano la miscela nel suo insieme, indipendentemente dai singoli componenti al contrario delle tecniche analitiche.

I sistemi misti, invece, sono di recente sperimentazione ed applicazione nell'ambito dell'ingegneria sanitaria ambientale. Tra questi ultimi, notevole importanza sta assumendo l'utilizzo del naso elettronico, uno strumento in grado di caratterizzare e memorizzare l'impronta olfattiva di una miscela gassosa ed offrire il sostanziale vantaggio di poter effettuare misure in continuo rispetto agli altri metodi.

Attualmente, però, in letteratura scientifica sono evidenziate le numerose difficoltà di applicazione del naso elettronico nel settore ambientale ed, infatti, reali applicazioni di monitoraggio di odori con tale strumentazione sono limitate.

L'attenzione del mondo scientifico è, pertanto, volta conseguentemente all'implementazione di nuovi sistemi che permettano il monitoraggio in continuo degli odori.

Obiettivo dell'attività di ricerca è stato quello di studiare ed individuare gli aspetti innovativi dell'utilizzo del naso elettronico nel settore ambientale. Le attività sperimentali di campo, invece, hanno consentito l'investigazione di soluzioni originali per l'effettiva applicabilità di tale strumentazione.

Il lavoro di ricerca svolto ha voluto, quindi, dare un sostanziale contributo alla risoluzione di un annoso e difficile problema quale è la misura in continuo degli odori da impianti di ingegneria sanitaria ambientale.

In particolare, l'attività di ricerca è stata svolta presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università degli Studi di Salerno e presso il Dipartimento di "Scienze Ambientali" dell'Università di Liège, Campus d'Arlon (Belgio).

Le attività sperimentali con il naso elettronico, attraverso prove in laboratorio e in campo presso la stazione di trattamento dei rifiuti solidi urbani di Habay-la-Neuve (Belgio), hanno investigato le capacità di tale strumentazione a riconoscere gli odori ambientali ed, in particolare, confrontare le risposte del naso sottoposto a differenti odori variabili nella loro composizione ma sufficientemente distinti. È stata valutata, inoltre, la performance del naso elettronico ottenuta sia in termini di limite di rilevabilità di ciascun sensore agli odori ambientali e sia valutando nel tempo il fenomeno di deriva.

Inoltre, è stata implementata una nuova metodologia innovativa per la creazione del modello di classificazione degli odori tramite utilizzo dei dati ottenuti durante le campagne di monitoraggio con un naso elettronico direttamente in campo. Tale metodologia originale proposta ha presentato, in particolare, un'ottima efficienza e soprattutto sono stati riscontrati dei vantaggi sostanziali in termini di riduzione di tempo e massimizzazione della capacità operativa della strumentazione utilizzata.

Le attività sperimentali, con l'utilizzo del naso elettronico, hanno evidenziato le problematiche presenti dovute sia alle interferenze delle condizioni atmosferiche (temperatura, umidità) con i sensori chimici, sia al fenomeno di "deriva" dei sensori e sia anche all'assenza di procedure standardizzate per la fase di addestramento, acquisizione ed elaborazione dei dati.

Alla luce dello stato dell'arte sui sistemi di misura in continuo degli odori e dell'attività sperimentale, è stata progettata e realizzata una strumentazione multisensore selettiva per il monitoraggio in continuo

degli odori nel settore ambientale, denominata seedOA® (Sanitary environmental electronic device for odour application).

Tale strumentazione innovativa, rispetto a quanto finora esistente in letteratura, garantisce una maggiore flessibilità di utilizzo e permette il completo controllo della sua componentistica.

Gli aspetti di particolare innovatività della strumentazione brevettata hanno riguardato il numero e la tipologia dei sensori utilizzati, specificamente individuati per gli impianti di ingegneria sanitaria ambientale, la progettazione fluidodinamica della camera di misura. Tali innovazioni sono state realizzate curando la nuova strumentazione anche in riferimento ai potenziali aspetti commerciali quali: la robustezza, le ridotte dimensioni, la facile trasportabilità, l'affidabilità e la semplicità di utilizzo che ne fanno prevedere una possibile diffusione.

La camera di misura è stata progettata ottimizzando il percorso del flusso di gas in entrata ed in uscita, attraverso la realizzazione di un diffusore posto al centro della camera, mediante uno studio fluidodinamico.

L'attività svolta si è poi completata con la definizione di una procedura integrata innovativa particolarmente rivolta al monitoraggio degli odori prodotti dagli impianti di ingegneria sanitaria ambientale. Le attività sperimentali svolte, con riferimento all'impianto di depurazione delle acque reflue di Salerno, hanno consentito la validazione della strumentazione progettata e del modello implementato.

I risultati raggiunti contribuiscono alla conoscenza tecnico-scientifica dei problemi di quantificazione delle emissioni odorigene, rappresentando un approccio oggettivo, scientificamente basato, utile ad assicurare la rilevabilità dell'odore e la sua caratterizzazione quali quantitativa con modalità imparziali e ripetibili e fornendo un apporto sostanziale per una loro risoluzione.

Ulteriori spazi di approfondimento scientifico nel controllo degli odori si rendono comunque necessari. Particolare attenzione nel futuro dovrà essere portata nell'approfondimento ed investigazione dell'utilizzo di tali sistemi di misura in continuo degli odori alle immissioni, cioè presso i bersagli sensibili, per la valutazione ed il controllo degli impatti da odore indotti, al fine di fronteggiare le lamentele da parte delle comunità esposte e, quindi, garantire una maggiore tutela della salute umana e benessere della popolazione.



## BIBLIOGRAFIA

- Abdollahi, A.; Jiang, Z.; Arabshahi, S.A. Evaluation on mass sensitivity of SAW sensors for different piezoelectric materials using finite-element analysis. *IEEE Trans.* 2007, 54, 2446-2455.
- Abe, H., Kanaya, S., Takahashi, Y., and Sasaki, S. (1988). Extended studies of the automated odor-sensing system based on plural semiconductor gas sensors with computerized pattern recognition techniques. *Anal. Chim. Acta*, 215, 155-168.
- Abom, A. E., Comini, E., Sberveglieri, G., Hultman, L., Eriksson, M., Thin oxide films as surface modifiers of MIS field effect gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 85, 1-2 (2002) 109-119.
- Abom, A.E.; Persson, P.; Hultman, L.; Eriksson, M. Influence of gate metal film growth parameters on the properties of gas sensitive field-effect devices. *Thin Solid Films* 2002, 409, 233-242.
- Agostinelli S. (2005). Inquinamento odorigeno. *Regioni e Ambiente*, n. 06, pp. 29-31.
- Aishima, T. (1991). Aroma discrimination by pattern recognition analysis of responses from semiconductor gas sensor array. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 752-756.
- Aishima, T. (1991). Discrimination of liqueur aromas by pattern recognition analysis of responses from a gas sensor array. *Anal. Chim. Acta*, 243, 293-300.
- Aishima, T. (1991). Discrimination of varieties and roasting levels in coffee beans by pattern recognition analysis of responses from a semiconductor gas sensor array. 14th Colloque Scientifique Internationale sur la Cafe, San Francisco, 137-145.
- Albert, K. J., Lewis, N. S., Cross-reactive chemical sensor array, *Chem. Rev.*, 100, (2000) 2595-2626.
- Ampuero S., Bosset J.O. (2003). The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sensors and Actuators B*, 94: 1-12.
- Ampuero, S.; Zesiger, T.; Gustafsson, V.; Lunden, A.; Bosset, J.O. Determination of trimethylamine in milk using an MS based electronic nose. *Eur. Food Res. Techn.* 2002, 214, 163-167.
- Amrani, M. E. H, Payne, P. A., Persaud, K. C, Multi-frequency measurements of organic conducting polymers for sensing of gases and vapours, *Sens, actuators, B, Chem.*, 33,1-3 (1996) 137-141.

- Amrani, M. E. H, Persaud, K. C, Payne, P. A., High-frequency measurements of conducting polymers development of a new technique for sensing volatile chemicals, *Meas. Sci. Technol.*, 1995.
- Angerosa F. (2002). Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104: 639–660.
- Ankara, Z., Kammerer, T., Gramm, A., Schutze, A., Low power virtual sensor array based on a micromachined gas sensor for fast discrimination between H<sub>2</sub>, CO and relative humidity, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100, 1-2 (2004) 240-245.
- Aparicio R., Rocha S.M., Delgadillo I., Morales M.T. (2000). Detection of Rancid Defect in Virgin Olive Oil by the Electronic Nose. *J. Agric. Food Chemistry*, 48: 853-860.
- APAT (2003). Metodi di misura delle emissioni olfattive. Quadro normativo e campagne di misura. Manuali e Linee guida 19/2003.
- Archer, P.B.M.; Chadwick, A.V.; Miasik, J.J.; Tamizi, M.; Wright, J.D. Kinetic factors in the response of organometallic semiconductor gas sensors. *Sens. Actuat.* 1989, 16, 379-392.
- Arthur C.L., Pawliszyn J. (1990). Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Anal. Chem.* 62: 2145-2148.
- Azzeri R. (2004). La Rimozione Biologica degli Inquinanti Gassosi. *Biologia Ambientale* n. 06.
- Bai, H.; Li, C.; Chen, F.; Shi, G. Aligned three-dimensional microstructures of conducting polymer composites. *Polymer* 2007, 48, 5259-5267.
- Bailey T.P., Hammond R. V., Persaud K. C. (1995). Application for an electronic aroma detector in the analysis of beer and raw materials. *Journal of American Society of Brewing Chemists*, 53: 39–42.
- Ballantine, D. S., Rose, S. L., Grate, J. W., and Wohltjen, H. (1986). Correlation of SAW device coating responses with solubility properties and chemical structure using pattern recognition. *Anal. Chem.*, 58, 3058-66.
- Barker, P. S., Chen, J. R., Agbor, N. E., Monkman, A. P., Mars, P., and Petty, M. C. (1994). Vapour recognition using organic films and artificial neural networks. *Sens. Actuators*. 17, 143-147.
- Bartlett, P.N.; Elliott, J.M.; Gardner, J.W. Electronic noses and their applications in the food industry. *Food Technol.* 1997, 51, 44-48.
- Bednarczyk, D. and deWeerth, S. (1995). Smart chemical sensing arrays using tin oxide sensors and analog winner-take-all signal processing. *Sens. Actuators B*, 26-27, 271-274
- Beeley, J. M., Mills, C, Hammond, P. A., Glidle, A., Cooper, J. M., Wang, L., Cumming, D. R. S., All-digital interface ASIC for a QCM-based electronic nose, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103,1-2 (2004) 31-36.

- Belgiorno V., Naddeo V., Zarra T. (2009). *Caratterizzazione degli odori per la valutazione d'impatto ambientale*. Fisciano (SA): ISBN: 978-1-4452-3343-7.
- Bender, F., Barie, N., Romoudis, G., Voigt, A., Rapp, M., Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93, 1-3 (2003) 135-141.
- Benedetti, S.; Toppino, P.M.; Riva, M. Study of the shelf life of manufactured Taleggio cheese: 2. Applications of the electronic nose. *Sci. Tech. Lattiero-Casearia* 2002, 53, 259-282.
- Berdagué, J.L.; Talou, T. Examples of applications for meat products of semiconductor gas sensors. *Sci. Alim.* 1993, 13, 141-148.
- Berichte 1995, "Gerüche in der Umwelt", 13-14 Novembre 2007, Bad Kissingen (D), ISBN: 978-3-18-091995-9.
- Bertoni D., Mazzali P., Vignali A. *Analisi e controllo degli odori*. Pitagora Editrice Bologna, 1993.
- Biolatto, A.; Grigioni, G.; Irurueta, M.; Rancho, A.M.; Taverna, M.; Pensel, N. Seasonal variation in the odour characteristics of whole milk powder. *Food Chem.* 2007, 103, 960-967.
- Bliss P.J., Jiang J.K., Schulz T.J. (1995). The development of a sampling system for determining odor emission rates from area surfaces: part II. Mathematical model. *Journal of the Air & Waste Management Association* 45, 989-994.
- Boothe D.H., Arnold J.W. (2002). Electronic nose analysis of volatile compounds from poultry meat samples, fresh and after refrigerated storage. *J. Sci. Food Agric.* 82: 315-322.
- Borjesson T., Eklov, T., Jonsson, A., Sundgren, H., and Schnurer, J. (1996). Electron nose for odor classification of grains. *Anal. Tech. Instrument.*, 73, 457-461.
- Bourgeois W., Gardey G., Servieres M., Stuetz R.M. A chemical sensor array-based system for protecting wastewater treatment plants, *Sens. Actuators B* 91 (2003) 109-116.
- Bourrounet B., Talou T., and Gaset A. (1995). Application of a multigas sensor device in the meat industry for boar-taint detection. *Sens. Actuators B*, 26-27, 250-254.
- Brattoli, De Gennaro (2008). *Ecoevent 2008 "Monitoraggio Ambientale in Discarica"*.
- Brennan B. (1993). Odour nuisance. *Water and Waste Treatment*, 36, 30-33.
- Bretzmes J., Cabré P., Rojo S., Llobet E., Vilanova X., Correig X. (2005). Discrimination Between Different Samples of Olive Oil Using Variable Selection Techniques and Modified Fuzzy Artmap Neural Networks. *Ieee Sensors Journal*. 5: 463-470.

- Buck T.M.; Allen F.G.; Dalton M. Detection of chemical species by surface effects on metals and semiconductors. In *Surface effects in detection*; Bregmand, J.I., Dravnieks, A., Eds.; Spartan Books Inc.: Washington, D.C., USA, 1965; pp. 1-27.
- Burl M. C, Doleman B. J., Schaffer, A., Lewis, N. S., Assessing the ability to predict human percepts of odor quality from the detector responses of a conducting polymer composite-based electronic nose, *Sens, actuators, B, Chem.*, 72, 2 (2001) 149-159.
- Camurati F., Cristofanilli G., Bonadonna M., Colle E., Dalcanale E. (2003). Riconoscimento dei difetti negli oli vergini di oliva: confronto fra panel test e sistemi olfattivi artificiali. *Riv. Ita. Sos. Grasse* 80: 65-70.
- Capelli L., Sironi S. (2010). Studio previsionale di impatto mediante simulazione della dispersione atmosferica. Impianto di digestione anaerobica e compostaggio di FORSU e verde. Milano.
- Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Céntola P., Il Grande M. (2008). A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmospheric Environment* 42, 7050–7058.
- Capone S., Epifani M., Quaranta F., Siciliano P., Taurino A., Vasanelli L. (2001). Monitoring of rancidity of milk by means of an electronic nose and a dynamic PCA analysis. *Sensors and Actuators B* 78: 174-179.
- Casalinuovo, I.A.; Di Pierro, D.; Coletta, M.; Di Francesco, P. Application of electronic noses for disease diagnosis and food spoilage detection. *Sensors* 2006, 6, 1428-1439.
- Castano P., Cocco L., De Barbieri A., D'Este L., Gheri G., Mondello M.R., Papa S., Petriglieri P., Pizzini G., Ricola C, Rossi S., Sacchi G, Sirigu P., Spinella S. — *Anatomia Umana - Edi-Ermes Milano* 1992
- Castro, R.; Mandal, M.K.; Ajemba, P.; Istihad, M.A. *IEEE Transact.* 2003, 49, 1431-1437.
- Centola P., Sironi S., Capelli L., Del Rosso R. (2004). Valutazione di impatto odorigeno di una realtà industriale. AIDIC Servizi Srl.
- Cerrato Oliveros M. C., Pérez Pavón J. L., Pinto C. M, Laespada M. F., Cordero B. M., Forina M. (2002). Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils. *Analytica Chimica Acta* 459: 219–228.
- Chandrasekhar P. (1999). *Conducting Polyerms, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers.
- Chantarachoti J., Oliveira A.C.M., Himelbloom B.H., Crapo C.A. McLachlan, D.G. Portable electronic nose for detection of spoiling Alaska pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*). *J. Food Sci.* 2006, 71, S414-S421.
- Cheeke, J.D.N.; Wang, Z. Acoustic wave gas sensors. *Sens. Actuat. B: Chem.* 1999, 59, 146-153.

- Cimato A., Dello Monaco D., Distante C., Epifani M., Siciliano P., Taurino A.M., Zuppa M., Sani G. (2006). Analysis of single-cultivar extra virgin olive oils by means of an Electronic Nose and HS-SPME/GC-MS methods. *Sensors and actuators B* 114: 674-680.
- Clifford P., Tuma D. (1983). Characteristic of semiconducting gas sensors, *Sens. and Actuators B*, 3 (1983), pp 233-254
- Cosio M. S., Ballabio D., Benedetti S., Gigliotti C. (2006). Geographical origin and authentication of extra virgin olive oils by an electronic nose in combination with artificial neural networks. *Analytica Chimica Acta* 567: 202–210.
- Costa, G.; Noferini, M.; Montefiori, M.; Brigati, S. Non-destructive assessment methods of kiwifruit quality. *Acta. Hort.* 2003, 610, 179-189.
- D'Amico, A.; Di Natale, C.; Paolesse, R.; Macagnano, A.; Martinelli, E.; Pennazza, G.; Santonico, M.; Bernabei, M.; Roscioni, C.; Galluccio, G.; Bono, R.; Finazzi Agro, E.; Rullo, S. Olfactory systems for medical applications. *Sens. Actuat. B: Chem.* 2008, 130, 458-465.
- Dalton P. (2002), *Olfaction in Yantis. Handbook of Experimental Psychology*, Edizioni S. Stevens.
- D'Amico, A., Di Natale, C., Martinelli, E., Sandro, L., Baccarani, G., *Sensors small and numerous: always a winning strategy?*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106, 1 (2005) 144-152.
- Davide, F.A.M.; Di Natale, C.; D'Amico, A. Self-organizing sensory maps in odour classification mimicking. *Biosens. Bioelectron.* 1995, 10, 203-218.
- Davoli E. (2004). I recenti sviluppi nella caratterizzazione dell'inquinamento olfattivo. *Tutto sugli odori, Rapporti GSISR.*
- Davoli E., Gangai M. L., Morselli L., Tonelli D. (2003). Characterisation of odorants emissions from landfills bt SPME and GC/MS. *Chemosphere*, 51, 357 – 358.
- Davoli E., Rotilio D., Desiderio M. (2001). Campionamento e spiaciazione degli odori. *Quaderni della Ricerca n.74, Regione Lombardia.*
- De Melo, C. P., Neto, B. B., De Lima, E. G., De Lira, L. F. B., De Souza, J. E. G., Use of conducting polypyrrole blends as gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109, 2 (2005)
- Demarne, V.; Grisel, A.; Sanjinks, R.; Rosenfeld, D.; Lévy, F. Electrical transport properties of thin polycrystalline SnO<sub>2</sub> film sensors. *Sens. Actuat. B: Chem.* 1992, 7, 704-708.
- Deng, Z.; Stone, D.C.; Thompson, M. Characterization of polymer films of pyrrole derivatives for chemical sensing by cyclic voltammetry, X-ray photoelectron spectroscopy and vapour sorption studies. *Analyst* 1997, 122, 1129-1138.

- Deng, Z.; Stone, D.C.; Thompson, M. Poly N-(2cyanoethyl) pyrrole as a selective film for the thickness-shear mode acoustic wave sensor. *Can. J. Chem.* 1995, 73, 1427-1435.
- Di Natale C., Olafsdottir G., Einarsson S., Martinelli E., Paolesse R., D'Amico A. (2001). Comparison and integration of different electronic noses for freshness evaluation of cod-fish fillets. *Sensors and actuators B* 77: 572-578.
- Di Natale, C, Davide, F., D'amico, A., Pattern recognition in gas sensing: well-stated techniques and advances, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 23, 2-3 (1995) 111-118.
- Di Natale, C, Davide, F., Faglia, G., Nelli, P., Study of the effect of the sensor operating temperature on SnO<sub>2</sub>-based sensor-array performance, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 23, 2-3 (1995) 187-191.
- Di Natale, C.; Brunink, J.A.J.; Bungaro, F. Recognition of fish storage time by a metalloporphyrins-coated QMB sensor array. *Meas. Sci. Technol.* 1996, 7, 1103-1114.
- Di Natale, C.; Davide, F.A.M.; D'Amico, A.; Sberveglieri, G.; Nelli, P.; Faglia, G.; Perego, C. Complex chemical pattern recognition with sensor array: the discrimination of vintage years of wine. *Sens. Actuat.* 1995, 25, 801-804.
- Doleman, B. J., Lewis, N. S., Comparison of odor detection thresholds and odor discriminabilities of a conducting polymer/composite electronic nose versus mammalian olfaction, *Sens, actuators, B, Chem.*, 72, 1 (2001) 41-50.
- Doleman, B. J., Severin, E. J., Lewis, N. S., Trends in odor intensity for human and electronic noses : relative roles of odorant vapor pressure vs. molecular specificity odorant binding, *Proc. Natl. Acad. Sci., Chemistry, Neurobiology*, 95, (1998) 5442- 5447.
- Draft, B. Acoustic wave technology sensors. *IEEE Trans.* 2001, 49, 795-802.
- Dravnieks, A.; Trotter, P.J. Polar vapour detector based on thermal modulation of contact potential. *J. Sci. Instrum.* 1965, 42, 624-627.
- Dutta, R.; Hines, E.L.; Gardner, J.W.; Boilot, P. Bacteria classification using Cyranose 320 electronic nose. *Biomed. Eng. Online* 2002, 1, 1-4.
- Dutta, R.; Morgan, D.; Baker, N.; Gardner, J.W.; Hines, E.L. Identification of *Staphylococcus aureus* infections in hospital environment: electronic nose based approach. *Sens. Actuat. B: Chem.* 2005, 109, 335-362.
- Echeverria, G.; Graell, J.; Lopez, M.L.; Brezmes, J.; Correig, X. Volatile production in "Fuji" apples stored under different atmospheres measured by headspace/gas chromatography and electronic nose. *Acta Hort.* 2005, 682, 1465-1470.
- Egashira, M. Functional design of semiconductor gas sensors for measurement of smell and freshness. In *Proceedings of the International Conference on*

- Solid-State Sensors and Actuators; IEEE: Chicago, IL, USA, 1997; pp. 1385-1388.
- Egashira, M.; Shimizu, Y. Odor sensing by semiconductor metal oxides. *Sens. Actuat.* 1993, 14, 443-446.
- EN (European Norm) 13725, Air quality—determination of odour concentration by dynamic olfactometry.
- Eranna, G., Joshi, B. C., Runthala, D. P., Gupta, R. P., Oxide materials for development of integrated gassensors—A comprehensive review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29, 3-4 (2004) 111-188.
- Falasconi, M.; Pardo, M.; Sberveglieri, G.; Riccò, I.; Bresciani, A. The novel EOS835 electronic nose and data analysis for evaluating coffee ripening. *Sens. Actuat. B: Chem.* 2005, 110, 73-80.
- Fanizzi L., Miscelo S., Piscitelli G. (2001). Qualità, misura e dispersione degli odori nell'ambiente da impianti di depurazione acque reflue. *Scienza e inquinamento*.
- Favoino E. (2002). Gli odori negli impianti di compostaggio. La prevenzione e la gestione del problema, *Emissioni: Gas e odori nel trattamento dei rifiuti. Rapporti GSISR*.
- Finzi G. (2001). *La qualità dell'aria: modelli previsionali e gestionali*. Roma: McGraw-Hill Editore.
- Firestein, S. How the olfactory system makes sense of scents. *Nature* 2001, 413, 211-218.
- Flow Sciences Inc. *Flow-3D User Manual*, release 9.4, Santa Fe, NM, USA, 2009.
- Fort A., Rocchi S., Ulivieri N., Vignoli V. (2003). Sistemi olfattivi artificiali. *Mondo Digitale*, 2: 64-70.
- Frechen F.B., Koster W. (1998). Odour emission capacity of wastewater. Standardization of measurement method and application. *Water Science Technology*, 38: 61-69.
- Freeman T., Cudmore R. (2002). *Review of Odour Management in New Zealand*. Air quality Technical Report n. 24.
- Freeman T., Needham C., Schulz T. (2000). *Analysis of options for odour evaluation for industrial or trade processes*. Auckland Regional Council, CH2M BECA Ltd., Auckland, New Zealand.
- Freund, M.S.; Lewis, N.S. A chemically diverse conducting polymer-based electronic nose. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1995, 92, 2652-2656.
- Fukui, K., Katsuki, A., Improvement of humidity dependence in gas sensor based on SnO<sub>2</sub>, *Sens, actuators, B, Chem.*, 65,1-3 (2000) 316-318.
- Fuoco E. (2005). Sviluppo di una metodologia integrata per la valutazione della molestia olfattiva. Applicazione al caso della discarica di Legoli, Comune di Peccioli (PI).

- Garcia-Gonzalez D.L., Aparicio R. (2002). Detection of vinegary defect in virgin olive oils by metal oxide sensors. *J. Agric. Food. Chem.* 50: 1809-1814.
- Garcia-Gonzalez D.L., Aparicio R. (2003). Virgin olive oil quality classification combining neural network and MOS sensors. *J. Agric. Food. Chem.* 51: 3515-3519.
- Garcia-Gonzalez D.L., Aparicio R. (2004). Classification of different quality virgin olive oils by metal-oxide sensors. *Eur. Food. Res. Technol.* 218: 484-487.
- Gardner J. W. and Bartlett, P. N. (1991). Pattern recognition in gas sensing. In *Techniques and mechanisms in gas sensing* (ed. P. Moseley, J. Norris, and D. Williams), pp. 347-380. Adam-Hilger, Bristol.
- Gardner J. W. (1991). Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition. Part 1. Principal component and cluster analysis. *Sens. Actuators B*, 4, 109-115.
- Gardner J. W. and Bartlett, P. N. (1994). Intelligent ChemSADs for artificial odor-sensing of coffees and lager beers. In *Olfaction and Taste XI* (ed. K. Kurihara, N. Suzuki, and H. Ogawa), pp. 690-693. Springer-Verlag, Tokyo.
- Gardner J.W., Craven M., Dow C., Hines E. L. (1998). The prediction of bacteria type and culture growth phase by an electronic nose with a multi-layer perception network. *Measurement Science and Technology*, 9:120-127.
- Gardner J.W; Bartlett P.N. (1994). Brief history of electronic nose. *Sensor and actuator B*. 18: 211-220.
- Gardner J.W; Bartlett P.N. (1999). *Electronic Noses: principles and applications*. Oxford University.
- Gardner, J. W., Bartlett, P. N, *Sensors and sensory systems for an electronic nose*, 212, Kluwer Academic, London, 1991.
- Gardner, J. W., *Microsensors, principles and applications*, Gardner, J.W, Chichester, Wiley ed., 1994.
- Gardner, J.W. Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition: principal component and cluster analysis. *Sens. Actuat.* 1991, 4, 109-115.
- Gardner, J.W.; Craven, M.; Dow, C.; Hines, E.L. The prediction of bacteria type and culture growth phase by an electronic nose with a multi-layer perceptron network. *Meas. Sci. Technol.* 1998, 9, 120-127.
- Gardner, J.W.; Pearce, T.C.; Friel, S.; Bartlett, P.N.; Blair, N.A. Multisensor system for beer flavour monitoring using an array of conducting polymers and predictive classifiers. *Sens. Actuat. B: Chem.* 1994, 18, 240-243.
- Gardner, J.W.; Shurmer, H.V. Odour discrimination with an electronic nose. *Sens. Actuat.* 1992, 8, 1-11.

- Gardner, J.W.; Shurmer, H.V.; Tan, T.T. Application of an artificial electronic nose to the discrimination of coffee. *Sens. Actuat. B: Chem.* 1992, 6, 71-75.
- Gibson T. D., Prosser O., Hulbert J. N., Marshall R. W., Corcoran P., Lowery P., Ruckkeene E. A., Heron S. (1997). Detection and simultaneous identification of microorganisms from headspace samples using an electronic nose. *Sensors and Actuators B*, 44: 413–422.
- Gómez, A.H.; Hu, G.; Wang, J.; Pereira, A.G. Evaluation of tomato maturity by electronic nose. *Computers Electr. Agric.* 2006, 54, 44-52.
- Göpel W.. Chemical imaging: I. Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses *Sens. Actuators, B, Chem.* 52 (1998) 125-142.
- Gopel, W., Schierbaum, K. D., SnO<sub>2</sub> sensors: Current status and future prospects, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26,1-3 (1995) 1-12.
- Gostelow P., and Parsons S. A. (2000). Sewage treatment works odour measurement. *Water Sci. Technol.* 41 (6), 33±40.
- Gostelow P., Parsons S.A., and Stuetz R.M. (2001). Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research*, Vol. 35, Nr.3, 579-597.
- Gostelow P., Parsons S.A., Stuetz R.M. (2001). Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research* 35, 579–597.
- Grate, J.W.; Patrash, S.J.; Abraham, M.H. Method for estimating polymer-coated acoustic wave vapour sensor responses. *Anal. Chem.* 1995, 34, 2162-2169.
- Guadamarra A., Rodriguez-Méndez M. L., Sanz C., Rios J. L., de Saja J. A. (2001). Electronic nose based on conducting polymers for the quality control of the olive oil aroma discrimination of quality, variety of olive and geographic origin. *Analytica Chimica Acta* 432: 283-292.
- Guadamarra A., Rodriguez-Mendez M.L., de Saja J.A., Rios J.L., Olias J.M. (2000). Array of sensors based on conducting polymers for the quality control of the aroma of the virgin olive oil. *Sensors and actuators B* 69: 276-282.
- Guadarrama, A., Rodriguez-Mendez, M. L., De Saja, J. A., Rios, J. L., Olias, J. M.. Array of sensors based on conducting polymers for the quality control of the aroma of the virgin olive oil, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69, 3 (2000) 276-282.
- Guideline on odour in ambient air, GOAA. Determination and assessment of odour in ambient air, 1998.
- Hanaki, S.; Nakamoto, T.; Moriizumi, T. Artificial odor recognition system using neural network for estimating sensory quantities of blended fragrance. *Sens. Actuat.* 1996, 57, 65-71.
- Harper, J. (1996). Comparison of three electronic noses for the analysis of aromas of selected dairy products, 3rd International Symposium on

- Olfaction and Electronic Noses, Miami, USA, 4-6 November 1996. Alpha MOS, France
- Hatfield, J. V., Neaves, P., Hicks, P. I., Persuad, K. C, and Travers, P. (1994). Towards an integrated electronic nose using conducting polymer sensors. *Sens. Actuators B*, 18-19, 221-228.
- Haugen, J.-E., Tomic, O., Kvaal, K., A calibration method for handling the temporal \ drift of solid state gas-sensors, *Analytica chimica acta*, (2000) 23-29.
- Haugen, J.E.; Chanie, E.; Westad, F.; Jonsdottir, R.; Bazzo, S.; Labreche, S.; Marcq, P.; Lundby, F.; Olafsdottir, G. Rapid control of smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) quality by electronic nose: correlation with classical evaluation methods. *Sens. Actuat. B: Chem.* 2005, 116, 72-77.
- Hines, E. L. and Gardner J. W. (1994). An artificial neural emulator for an odour sensor. *Sens. Actuators B*, 19, 661-664.
- Hirt, C.W., Sicilian, J.M., 1985. A Porosity Technique for the Definition of Obstacles in Rectangular Cell Meshes. *Proceedings of 4th International Conference on Numerical Ship Hydrodynamics*, Washington, 1-19.
- Hobbs, B.S.; Tantrum, A.D.S.; Chan-Henry, R. Liquid electrolyte fuel cells. In *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*; Moseley, P.T., Norris, I.O.W., Williams, D.E., Eds.; Adam Hilger: Bristol, UK, 1991; pp. 161-188.
- Hodgins, D. The electronic nose: sensor array-based instruments that emulate the human nose. In *Techniques for analyzing food aroma*; Marsili, R., Ed., Marcel Dekker Inc.: New York, USA, 1997; pp. 331-371.
- Hsieh, M.-D., Zellers, E. T., Limits of Recognition for Simple Vapor Mixtures Determined with a Microsensor Array, *Anal. Chem*, 76, 7 (2004) 1885 - 1895.
- Ihokura, K., Watson, J., *The stannic oxide gas sensor*, Boca raton, CRC ed., 1994.
- Ikegami, A.; Kaneyasu, M. Olfactory detection using integrated sensors. In *Proceedings of the 3rd international conference on solid-state sensors and actuators*, New York, NY, USA, 1985; pp. 136-139.
- Ionescu, R., Vancu, A., Tomescu, A., Time-dependent humidity calibration for drift corrections in electronic noses equipped with SnO<sub>2</sub> gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69, 3 (2000) 283-286.
- Irmmler, S.; Heusler, M.L.; Raboud, S.; Schlichtherle-Cerny, H.; Casey, M.G.; Eugster-Meier, E. Rapid volatile metabolite profiling of *Lactobacillus casei* strains: selection of flavour producing cultures. *Austral. J. Dairy Techn.* 2006, 61, 123-127.
- Ito, K. Hydrogen-sensitive Schottky barrier diodes. *Surf. Sci.* 1979, 86, 345-352.

- Jellum, E.; Stokke, O.; Eldjam, L. Application of gas chromatography, mass spectrometry and computer methods in clinical biochemistry. *Anal. Chem.* 1973, 46, 1099-1166.
- Jiang J. K. (1996). Concentration measurement by dynamic olfactometer. *Water Environ. Technol.* 8, 55±58.
- Jiang J., Kaye R. (2001). Sampling techniques for odour measurement. *Odours in wastewater Treatment: Measurement, Modelling and Control*. Eds. Stuetz R. and Frechen F. B., IWA Publishing, pp. 98-117.
- Jianping, L., Yue, W. X., G., Qing, M., Li, W., Jinghong, H., H<sub>2</sub>S sensing properties of the SnO<sub>2</sub>-based thin films, *Sens, actuators, B, Chem.*, 65, 1-3 (2000) 111-113.
- Jonda, S., Fleischer, M., Meixner, H., Temperature control of semiconductor metal-oxide gas sensors by means of fuzzy logic, *Sens, actuators, B, Chem.*, 34, (1996) 396- 400.
- Jonsdottir, R.; Olafsdottir, G.; Martinsdottir, E.; Stefansson, G. Flavor characterization of ripened cod roe by gas chromatography; sensory analysis; and electronic nose. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 6250-6256.
- Kamionka, M., Breuil, P., Pijolat, C, Atmospheric pollution measurement with a multi-materials sensing device, *Materials Science and Engineering: C*, In Press, Corrected Proof.
- Kato, Y., Yoshikawa, K., Kitora, M., Temperature-dependent dynamic response enables the qualification and quantification of gases by a single sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 40, 1 (1997) 33-37.
- Kehoe J., Harcus J., Smith M., and Warren M. (1996). Acquisition, review and correlation of odour literature for the air & waste management association. EE-6 odour committee, University of Windsor.
- Kiesele, H.; Wittich, M.H. Electrochemical gas sensors for use under extreme climatic conditions. *Dräger Rev.* 2000, 85, 10-13.
- Kobayashia, H.; Kishimotoa, K.; Nakatoa, Y. Reactions of hydrogen at the interface of palladium-titanium dioxide Schottky diodes as hydrogen sensors, studied by work function and electrical characteristic measurements. *Surf. Sci.* 1994, 306, 393-405.
- Koe L. C. C. (1989). Sewage odors quantification. In *Encyclopedia of Environmental Control Technology, Wastewater Treatment Technology*, Vol. 3, cd P. N. Cheremisinoff, pp. 423±446. Gulf Publishing Company, Houston.
- Kohl, D., *Chemical sensing with solid state devices* : Marc J. Madou and S. Roy Morrison, published by Academic Press, Inc., Boston, 1989, 556 pp., ISBN 0-12- 464965-3, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2, 1 (1990) 90.
- Kohl, D., The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1, 1-6 (1990) 158-165.

- Koster E. P. (1985). *Limitations Imposed on Olfactometry Measurement by the Human Factor*. Elsevier Applied Science Publisher.
- Kowaiski, B.R.; Bender, C.F. Pattern recognition: a powerful approach to interpreting chemical data. *J. Amer. Chem. Soc.* 1972, 94, 5632-5639.
- Kuse, T., Takahashi, S., Transitional behavior of tin oxide semiconductor under a steplike humidity change, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 67, 1-2 (2000) 36-42.
- Labreche, S; Bazzo, S.; Cade, S.; Chanie, E. Shelf life determination by electronic nose: application to milk. *Sens. Actuat. B: Chem.* 2005, 106, 199-206.
- Lachlan, G. Mc. (1992). *Discriminant analysis and statistical pattern recognition*. New York: Wiley.
- Lampe, U., New metal oxide sensors : materials and properties, in *Sensors - update*, Vol. 2 (Eds.: H. Baltés, W. Göpel, J. Hesse), 1996.
- Lechuga, L.M.; Calle, A.; Golmayo, D.; Briones, F. Hydrogen sensor based on a Pt/GaAs Schottky diode. *Sens. Actuat. B: Chem.* 1991, 4, 515-518.
- Lee, A. P., Reedy, B. J., Temperature modulation in semiconductor gas sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 60, 1 (1999) 35-42.
- Lisovac A.M., Shooter D. Volatiles from sheep wool and the modification of wool odour. *Small Ruminant Research* 49, 2003.
- Lonergan, M.C.; Severin, E.J.; Doleman, B.J.; Beaver, S.A.; Grubbs, R.H.; Lewis, N.S. Arraybased vapor sensing using chemically sensitive, carbon black-polymer resistors. *Chem. Mater.* 1996, 8, 2298-2312.
- Lundström, I.; Shivaraman, M.S.; Svenson, C.S.; Lundkvist, L. Hydrogen sensitive MOSFET. *Appl. Phys. Lett.* 1975, 26, 55-57.
- Lundström, K.I.; Shivaraman, M.S.; Svenson, C.M. A hydrogen-sensitive Pd gate MOS transistor. *J. App. Phys.* 1975, 46, 3876-3881.
- McCulloch, M.; Jezierski, T.; Broffman, M.; Hubbard, A.; Turner, K.; Janecki, T. Diagnostic accuracy of canine scent detection in early- and late-stage lung and breast cancers. *Integr. Cancer Ther.* 2006, 5, 1-10.
- McGinley C.N., McGinley MA. *Odour Testing Biosolids for Decision Making*. St. Croix Inc./McGinley Associates PA., 2002.
- McGinley, C.M.; McGinley, M.A. Odor quantification methods & practices at MSW landfills. In *Proceedings of the Air & Waste Management Association 91st Annual Meeting and Exhibition*, Stillwater, MN, USA, 1998; pp. 1-12.
- Mermet, J. M., Poussel, E., *Techniques de l'ingenieur*, 2720, (1992) 1-11.
- Mielle, P. Electronic noses: towards the objective instrumental characterization of food aroma. *Trends Food Sci. Technol.* 1996, 7, 432-438.
- Misselbrook, T. H., Hobbs, P. J., Persaud, K. C, Use of an electronic nose to measure odour concentration following application of cattle slurry to grassland, *J. Agric. Engng Res.*, 66(1997)213-220.

- Moens, L.; Van Hoeyveld, E.; Peetermans, W.E.; De Boeck, C.; Verhaegen, J.; Bossuyt, X. Mannose-binding lectin genotype and invasive pneumococcal infection. *Human Immunol.* 2006, 67, 605-611.
- Moncrieff, R. W., An instrument for measuring and classifying odors, *J. Appl. Physiol.*, 16,(1961)742-749.
- Morgan, M., Talou, T., Beziau, J.-F., MOS-MOSFET gas sensors array measurements versus sensory and chemical characterisation of VOC's emissions from car seat foams, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 95, 1-3 (2003) 212-223.
- Moriizumi, T. Langmuir-Blodgett films as chemical sensors. *Thin Solid Films* 1988, 160, 413-429.
- Nagle, H.T.; Schiffman, S.S.; Gutierrez-Osuna, R. How and why of electronic noses. *IEEE Spectrum* 1998, 35, 22-34.
- Nakagomi, S., Fukumura, A., Kokubun, Y., Savage, S., Wingbrant, H., Andersson, M., Lundstrom, I., Lofdahl, M., Spetz, A. L., Influence of gate bias of MISiC-FET gas sensor device on the sensing properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108, 1-2 (2005)501-507.
- Nanto, H.; Sokooshi, H.; Kawai, T. Aluminum-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting freshness of sea foods. *Sens. Actuat.* 1993, 14, 715-717.
- National Research Council Committee on Odors, 1979. *Odors from Stationary and Mobile Sources*. Board on Toxicology and Environmental Hazards, Assembly of Life Sciences. National Research Council, National Academy of Sciences, Washington, DC.
- Navràtil, M.; Cimander, C.; Mandenius, C.F. On-line multisensor monitoring of yogurt and Filjolk fermentations of production scale. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 415-420.
- Nicell J.A. (2009). Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment* 43, 196–206.
- Nicolas J., Romain Anne-Claude. Establishing the limit of detection and the resolution limits of odorous sources in the environment for an array of metal oxide gas sensors. *Sensors and Actuators B: 99* (2004) 384–392
- NIMBY forum 04/05 pubblicato a cura di Bianchetti E., Conti E.
- Niruntasuk, K.; Innawong, B.; Parakulsulsatid, P. Shelf life determination of vacuum fried mango chips using electronic nose. In *The Proceedings of the 44th Kasetsart University Annual Conference*, Kasetsart University, Kasetsart, Thailand, 2006; pp. 200-209.
- Nollet (2000). *Handbook of Water Analysis*.
- Nylander, C.; Armgarth, M.; Lundström, I. An ammonia detector based on a conducting polymer. *Anal. Chem. Symp. Ser.* 1983, 17, 203-207.
- Olafsdottir, G.; Chanie, E.; Westad, F.; Jonsdottir, R.; Thalmann, C.R.; Bazzo, S.; Labreche, S.; Marcq, P.; Lunby, F.; Haugen, J.E. Prediction of microbial

- and sensory quality of cold smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) by electronic nose. *J. Food Sci.* 2005, 70, S563-S574.
- Ólafsson, R.; Martinsdóttir, E.; Ólafsdóttir, G.; Sigfússon, T.I.; Gardner, J.W. Monitoring of fish freshness using tin oxide sensors. In *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*; Gardner, J.W., Bartlett, P.N., Eds.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 1992; pp. 257-272.
- Ortega, A., Marco, S., Perera, A., Sundic, T., Pardo, A., Samitier, J., An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78, 1-3 (2001) 32-39.
- Oshita, S.; Shima, K.; Haruta, T.; Seo, Y.; Kawagoe, Y.; Nakayama, S.; Takahara, H. Discrimination of odors emanating from “La France” pear by semi-conducting polymer sensors. *Computers Electr. Agric.* 2000, 26, 209-216.
- Ouellette, J. Electronic noses sniff our new markets. *Indust. Physic.* 1999, 5, 26-29.
- Park J. W., Shin H. C. (2001). Surface Emission of Landfill Gas from Solid Waste Landfill. *Atmospheric Environment*.
- Pathange, L.P.; Mallikarjunan, P.; Marini, R.P.; O’Keefe, S.; Vaughan, D. Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system. *J. Food Engin.* 2006, 77, 1018-1023.
- Pavlou, A.; Turner, A.P.F.; Magan, N. Recognition of anaerobic bacterial isolates in vitro using electronic nose technology. *Lett. Appl. Microbiol.* 2002, 35, 366-369.
- Pavlou, A.K.; Magan, N.; Sharp, D.; Brown, J.; Barr, H.; Turner, A.P. An intelligent rapid odour recognition model in discrimination of *Helicobacter pylori* and other gastroesophageal isolates in vitro. *Biosens. Bioelectron.* 2000, 15, 333-342.
- Pearce, T. C. Odor to sensor space transformations in biological and artificial noses, *Neurocomputing*, 32-33, (2000) 941-952.
- Pearce, T. C, Schiffman, S. S., Nagle, H. T., Gardner, J. W., *Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology*, Wiley Europe, 2003.
- Pelosi, P.; Persaud, K.C. Gas sensors: towards an artificial nose. In *Sensors and Sensory Systems for Advanced Robotics*; Dario, P., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1988; pp. 361-381.
- Penza, M., Cassano, G., Application of principal component analysis and artificial neural networks to recognize the individual VOCs of methanol/2-propanol in a binary mixture by SAW multi-sensor array, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 89, 3 (2003) 269-284.
- Perin P. – I sensi chimici (2002) – Dipartimento di Scienze Fisiologiche, Farmacologiche, Cellulari, Molecolari, Università degli Studi di Pavia.

- Persaud K. C, Dodd, G., Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose, *Nature*, 299, (1982) 352-355.
- Persaud, K. C, Electronic gas and odour detectors that mimic chemoreception in animals, *Trends in analytical chemistry*, 11,2 (1992) 61-67.
- Persaud, K. C, Khaffaf, S., Hobbs, P. J., Sneath, R., Assessment of conducting polymer odour sensors for agricultural malodour measurements, *Chemical Senses*, 21, (1996) 495-505.
- Persaud, K. C. and Travers, P. J. (1996). Arrays of broad specificity films for sensing volatile chemicals. In *Handbook of biosensors and electronic noses: medicine, food and the environment* (ed. E. Kress-Rogers), pp. 563-592. CRC Press, Ohio
- Persaud, K.C.; Bartlett, J.; Pelosi, P. Design strategies for gas and odour sensors which mimic the olfactory system. In *Robots and Biological Systems: Towards a New Bionics?* Dario, P., Sandini, G., Aebischer, P., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1993; pp. 579-602.
- Persaud, K.C.; Khaffaf, S.M.; Hobbs, P.J.; Misselbrook, T.H.; Sneath, R.G. Application of conducting polymer odor sensing arrays to agricultural malodour monitoring. In *Proceedings of the International Conference on Air Pollution from Agricultural Operations*; Midwest Plan Service: Kansas City, KS, USA, 1996; pp. 249-253.
- Persaud, K.C.; Qutob, A.A.; Travers, P.; Pisanelli, A.M.; Szyszko, S. Odor evaluation of foods using conducting polymer arrays and neural net pattern recognition. In *Olfaction and Taste XI*; Kurihara, K., Suzuki, N., Ogawa, H., Eds.; Springer-Verlag: Tokyo, Japan, 1994; pp. 708-710.
- Piccinini S. (2002). *Il compostaggio in Italia*, Maggioli Editore, ISBN 88 387 2438 5.
- Pickel, D.; Manucy, G.; Walker, D.; Hall, S.; Walker, J. Evidence for canine olfactory detection of melanoma. *Appl. Anim. Behav. Sci.* 2004, 89, 107-116.
- Pisanelli, A.M.; Qutob, A.A.; Travers, P.; Szyszko, S.; Persaud, K.C. Applications of multi-array polymer sensors to food industries. *Life Chem. Rep.* 1994, 11, 303-308.
- Rajamäki, T.; Alatom, H.; Titvanen, T.; Skyttä, E.; Smolander, M.; Ahvenainen, R. Application of an electronic nose for quality assessment of modified atmosphere packaged poultry meat. *Food Contr.* 2004, 17, 5-13.
- Regione Lombardia (2010). *Linea guida per la caratterizzazione e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno*.
- Reibel, J., Stahl, U., Wessa, T., Rapp, M., Gas analysis with SAW sensor systems, *Sens, actuators, B, Chem.*, 65, 1-3 (2000) 173-175.

- Riva, M.; Benedetti, S.; Mannino, S. Shelf life of fresh cut vegetables as measured by an electronic nose: preliminary study. *Ital. Food Techn.* 2002, 27, 5-11.
- Riva, M.; Benedetti, S.; Sinelli, N. Combined techniques of NIRS and Electronic Nose for the study of the shelf life of lattiero-caseari products. *Ingred. Aliment.* 2004, 3, 19-23.
- Rivera, D., Alam, M. K., Yelton, W. G., Staton, A. W., Simonson, R. J., Use of classical least squares/partial least squares (CLS/PLS) hybrid algorithm for calibration and calibration maintenance of surface acoustic wave (SAW) devices, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99, 2-3 (2004) 480-490.
- Röck, F.; Barsan, N.; Weimar, U. Electronic nose: Current status and future trends. *Chem. Rev.* 2008, 108, 705-725.
- Romain A.-C., J. Delva, J. Nicolas. Complementary approaches to measure environmental odours emitted by landfill areas, *Sens. Actuators B: Chem.* 131 (1) (2008) 18–23.
- Romain A.C., J. Nicolas. Monitoring an odour in the environment with an electronic nose: requirements for the signal processing, in: A. Gutierrez, S. Marco (Eds.), *Biologically Inspired Signal Processing for Chemical Sensing*, vol. 188, Springer, Berlin, 2009, pp. 121–134.
- Romain Anne-Claude Nicolas J. (2010). Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview. *Sensors and Actuators B: 146* (2010) 502 - 506
- Romain, A.-C, Nicolas, J., Three years experiment with the same tin oxide sensor arrays for the identification of malodorous sources in the environment, *Sens, actuators, B, Chem.*, 84 (2002) 271-277.
- Roscioni, C.; De Ritis, G. On the possibilities to using odors as a diagnostic test of disease (preliminary note). *Ann. Carlo Forlanini* 1968, 28, 457-461.
- Russell, P. Sensory analysis. *Milk Ind. Int.* 1995, 97, 11-12.
- Saevels, S., Berna, A. Z., Lammertyn, J., Natale, C. D., Nicolai, B. M., Characterisation of QMB sensors by means of the BET adsorption isotherm, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101, 1-2 (2004) 242-251.
- Schaller, E., Bosset, J. O., Escher, F., Instability of conducting polymer sensors in an electronic nose system, *Analisis*, 28, 3 (2000) 217-227.
- Schaller, E.; Bosset, J.O.; Esher F. Electronic noses and their application to food. *Lebensm.-Wiss.Ul.-Technol.* 1998, 31, 305-316.
- Schweizer-Berberich M., S. Vaihinger, W. Göpel, Characterisation of food freshness with sensor arrays, *Sensors and Actuators B* 18–19 (1994) 282–290.
- Shafiqul Islam, A. K. M., Ismail, Z., Ahmad, M. N., Saad, B., Othman, A. R., Shakaff, A. Y. M., Daud, A., Ishak, Z., Transient parameters of a coated quartz crystal microbalance sensor for the detection of volatile organic

- compounds (VOCs), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109, 2 (2005) 238-243.
- Shirley, S.G.; Persaud, K.C. The biochemistry of vertebrate olfaction and taste. *Sernm. Neurosci.* 1990, 2, 59-68.
- Shurmer, H.V. An electronic nose: a sensitive and discrimination substitute for a mammalian olfactory system. *Intern. Electric. Eng. Proc.* 1990, 137, 197-204.
- Shurmer, H.V.; Gardner, J.W.; Chan, H.T. The application of discrimination techniques to alcohols and tobacco using tin oxide sensors. *Sens. Actuat.* 1989, 18, 359-369.
- Simon, J.E.; Hetzroni, A.; Bordelon, B.; Miles, G.E.; Charles, D.J. Electronic sensing of aromatic volatiles for quality sorting of blueberries. *J. Food Sci.* 1996, 61, 967-972.
- Singh, S.; Hines, E.L.; Garner, J.W. Fuzzy neural computing of coffee and tainted-water data from an electronic nose. *Sens. Actuat. B: Chem.* 1996, 6, 185-190.
- Siripatrawan, U. Rapid differentiation between *E. coli* and *Salmonella typhimurium* using metal oxide sensors integrated with pattern recognition. *Sens. Actuat. B: Chem.* 2008, 133, 414-419.
- Sironi S., Il Grande M, Centola P. (2006). La misura olfattometrica. *Atti della conferenza Environmental Park "Odori molesti: normativa, metodiche di determinazione e sistemi di abbattimento"*.
- Slater, J.M.; Esther, J.W.; Freeman, N.; May, I.P.; Weir, D.J. Gas and vapour detection with poly(pyrrole) gas sensors. *Analyst* 1992, 117, 1265-1270.
- Sneath R.W. (2001). *Olfactometry and the CEN Standard EN13725. Odours in Wastewater Treatment: Measurement, Modelling and Control.* Eds Stuetz R. and Frechen B.F., IWA Publishing.
- Sohn J. H., N. Hudson, E. Gallagher, M. Dunlop, L. Zeller, M. Atzeni, Implementation of an electronic nose for continuous odour monitoring in a poultry shed. *Sens. Actuators B: 133* (2008) 60–69.
- Staples, E.J. Electronic nose simulation of olfactory response containing 500 orthogonal sensors in 10 seconds. In *Proceedings of the 1999 IEEE Ultrasonics Frequency Control and Ferroelectrics Symposium, Lake Tahoe, CA, USA, 2000*; pp. 307-313.
- Sterrer J.R., Penrose W.R., Yao S. (2003). Sensor, chemical sensors, electrochemical sensors and ECS; *J. of the Electrochemical Society*, 150 (2), 2003, S11-S16.
- Strassburger, K.J. Electronic nose evaluation in the flavor industry: it really works! *Food Test. Anal.* 1996, 2, 22-37.
- Strike, D.J.; Meijerink, M.G.H.; Koudelka-Hep, M. Electronic noses – A mini-review. *Fres. J. Anal. Chem.* 1999, 364, 499-505.

- Stuetz R. M., Engin G., and Fenner R. A. (1998). Sewage odour measurements using a sensory panel and an electronic nose. *Water Sci. Technol.* 38, 331±335.
- Stuetz R., Frechen F.B. (2001). *Odours in wastewater treatment: measurement, modelling and control*. IWA Publishing, ISBN 1 900222 46 9.
- Stull R.B. (1989). *An introduction to boundary layer meteorology*. Kluwer Academic Publishers.
- Supriyadi, S.; Shimuzu, K.; Suzuki, M.; Yoshida, K.; Muto, T.; Fujita, A.; Tomita, N.; Watanabe, N. Maturity discrimination of snake fruit (*Salacca edulis* Reinw.) cv. Pondoh based on volatiles analysis using an electronic nose device equipped with a sensor array and fingerprint mass spectrometry. *Flavour & Fragr. J.* 2004, 19, 44-50.
- Tomic, O., Ulmer, H., Haugen, J.-E., Standardization methods for handling instruments related signal shift in gas-sensor array measurement data, *Analytica Chimica Acta*, 472, 1-2(2002)99-111
- Trihaas, J.; Nielsen, V. Electronic nose technology in quality assessment: monitoring the ripening process of Danish Blue cheese. *J. Food Sci.* 2005, 70, E44-E49.
- Trincavelli M., S. Coradeschi, A. Loutfi. Odour classification system for continuous monitoring applications. *Sensors and Actuators, B, Chem.* 139 (2009) 265–273
- Tsakova V., Milchev A., Schultze J.W., *Electroanal J. Chem* 346 (1993) 85
- Ulmer, H.; Mitrovics, J.; Noetzel, G.; Wiemar, U.; Gopel, W. Odours and flavours identified with hybrid modular sensor systems. *Sens. Actuat. B: Chem.* 1992, 43, 24-33.
- Valli L. (2004). Prevenzione dell’impatto olfattivo producibile dagli impianti di trattamento dei rifiuti. Metodi di misura degli odori: l’olfattometria dinamica. C.R.P.A. Reggio Emilia.
- Van Harreveld A. P. (2002). Scent-Smell-Stink-Stech: How to Draw the Nuisance Line? *Proceedings of Environment Odour Conference*, April 7-12, Melbourne.
- Van Harreveld A.Ph. (2004). Odor Regulation and the History of Odor Measurement in Europe. *Odour Meas. Rev.* (2003), pp. 54–61.
- Vanneste, E.: Commercial e-nose instruments, in *Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology* (Eds.: T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J. W. Gardner), Wiley Europe, 2003.
- VDI 3940. Measurement of odour impact by field inspection, Measurement of the impactfrequency of recognisable odours Grid Measurement, 2006
- Vernat-Rossi, V.; Vernat, G.; Berdagué, J.L. Discrimination of agroalimentary products by gas sensors with semiconductors functioning with ambient air of the laboratory. Various approaches of signal treatment. *Analysis* 1996, 24, 309-315.

- Vestergaard, J.S.; Martens, M.; Turkky, P. Application of an electronic nose system for prediction of sensory quality changes of a meat product (pizza topping) during storage. *LWT - Food Sci. Technol.* 2007, 40, 1095-1101.
- Von. Linnaeus, C. *Odores medicamentorum*. In *Amoenitates academicae*; Arno Press: New York, NY, USA, 1756; Volume 3, pp. 183-201.
- Welch, J.E., Harlow, F.H., Shannon, J.P., Daly, B.J., 1966. The MAC Method: A Computing Technique for Solving Viscous, Incompressible, Transient Fluid Flow Problems Involving Free-Surfaces. Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-3425.
- Williams, D. E., Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57, 1-3 (1999) 1-16.
- Willis, C.M.; Church, S.M.; Guest, C.M.; Cook, W.A.; McCarthy, N.; Bransbury, A.J.; Church, M.R.T.; Church, J.C.T.; Cole, T.J. Olfactory detection of human bladder cancer by dogs: proof of principle study. *Brit. Med. J.* 2004, 329, 712-715.
- Wilson A.D.; Lester D.G.; Oberle C.S. Development of conductive polymer analysis for the rapid detection and identification of phytopathogenic microbes. *Phytopathology* 2004, 94, 419-431.
- Wilson G.E., Huang Y.C., and Schroepfer W. (1980). Atmospheric sublayer transport and odor control. *J. Environ. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.*, 106, 389-401.
- Wilson, A. D., Lester, D. G., Oberle, C. S., Application of conductive polymer analysis for wood and woody plant identifications, *Forest Ecology and Management*, 209, 3 (2005) 207-224.
- Winqvist, F., Bjorklund, R., Krantz-Rulcker, C, Lundstrom, I., Ostergren, K., Skoglund, T., An electronic tongue in the dairy industry, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 111-112, (2005) 299-304.
- Winqvist, F.; Hornsten, E.G.; Sundgren, H.; Lundstrom, I. Performance of an electronic nose for quality estimation of ground meat. *Meas. Sci. Technol.* 1993, 4, 1493-1500.
- Winqvist, F.; Spetz, A.; Armgarth, M.; Lundström, I.; Danielsson, B. Biosensors based on ammonia sensitive metal-oxide-semiconductor structures. *Sens. Actuat.* 1985, 8, 91-100.
- Winqvist, F.; Sundgren, H.; Lundstrom, I. A practical use of electronic nose: quality estimation of cod fillet bought over the counter. In *Digest of Technical Papers, 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators and Eurosensors IX*; Royal Swedish Academy of Engineering Sciences: Stockholm, Sweden, 1995; Volume 1, pp. 695-698.
- Wohltjen, H.; Dessy, R. Surface acoustic wave probe for chemical analysis. *Anal. Chem.* 1979, 51, 1458-1475.
- Yamazoe, N.; Kurokuwa, Y.; Seiyama, T. Effects of additives on semiconductor gas sensors. *Sens. Actuat.* 1983, 4, 283-289.

- Yea, B.; Konishi, R.; Osaki, T.; Sugahara, K. The discrimination of many kinds of odor species using fuzzy reasoning and neural networks. *Sens. Actuat.* 1994, 45, 159-165.
- Yim, H.S.; Kibbey, C.E.; Ma, S.C.; Kliza, D.M.; Liu, D.; Park, S.B.; Torre, C.E.; Meyerhoff, M.E. Polymer membrane-based ion-, gas-, and bio-selective potentiometric sensors. *Biosens. Bioelectron.* 1993, 8, 1-38.
- Yoshii, F.; Yamada, Y.; Hoshi, T.; Hagiwara, H. The creation of a database of odorous compounds focused on molecular rigidity and analysis of the molecular features of the compounds in the database. *Chem. Senses* 2002, 27, 399-405.
- Yuwono, A.S.; Lammers, P.S. Performance test of a sensor array – based odor detection instrument. *CIGR J. Sci. Res. Dev.* 2004, 6, 1-16.
- Zarra T. (2007). Procedures for detection and modelling of odours impact from sanitary environmental engineering plants. PhD Thesis, University of Salerno, Italy.
- Zarra T., Giuliani S., Naddeo V., Belgiorio V. (2010). Odour impact evaluation from sanitary environmental engineering plants (2010). Third international symposium on Energy from biomass and WASTE. 8-11 November 2010. Venice, Italy.
- Zarra T., Giuliani S., Naddeo V., Belgiorio V. (2010). Valutazione dell'impatto da odori da impianti di ingegneria sanitaria ambientale. Terzo convegno internazionale per l'energia da biomasse e rifiuti. Venezia, 8-11 Novembre 2010.
- Zarra T., Giuliani S., Naddeo V., Belgiorio V. (2011). Control of odour emission in wastewater treatment plants by direct and undirected measurement of odour emission capacity. 12th international conference on odours and VOCs. Emissions, control techniques, dispersion, measurements and impact. Vitoria (Brazil). October 17-21, 2011.
- Zarra T., Giuliani S., Naddeo V., Belgiorio V. (2011). Odour impact evaluation from wastewater treatment plant. 12th international conference on environmental science and technology. Rhodes. September 8–10, 2011.
- Zarra T., Naddeo V., Belgiorio V., Reiser M., Kranert M. (2009). Instrumental characterization of odour: a combination of olfactory and analytical methods. *Water Science and Technology*, Vol. 59 (8), 1603-1609.
- Zarra T., Naddeo V., Giuliani S., Belgiorio V. (2010). Optimization of field inspection method for odour impact assessment. *Chemical Engineering Transactions*, 23, 93-98.
- Zellers, E. T., Park, J., Hsu, T., Groves, W. A., Establishing a Limit of Recognition for a Vapor Sensor Array, *Anal. Chem*, 70,19 (1998) 4191-4201.
- Zondevan, C.; Muresan, S.; de Jonge, H.G.; Thoden van Velzen, E.U.; Wilkinson, C.; Nijhus, H.H.; Leguijt, T. Controlling Maillard reactions in

the heating process of blockmilk using an electronic nose. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 4746-4749.

Zwaardemaker, H.; Hogewind, F. On spray-electricity and waterfall-electricity. In *KNAW Proceedings, Amsterdam, Netherlands, 1920; Volume 22*, pp. 429-437.

## Bibliografia

---

## APPENDICE

### Sensore TGS822

TGS822 (Figura 6.1) è un sensore a semiconduttore per alcol e solventi organici a 6 pin. Nella Figura 6.2 sono riportate le dimensioni e la struttura del sensore.



Figura 6.1 TGS822

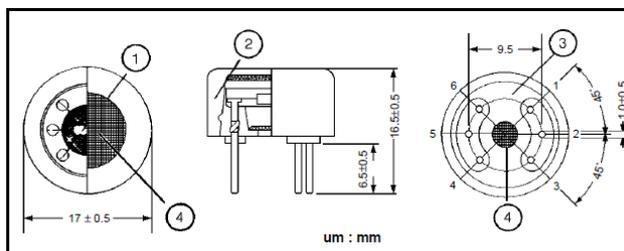


Figura 6.2 Dimensioni e struttura del sensore TGS822

Le caratteristiche tecniche relative alla condizioni di circuito ed elettriche, invece, sono riportate in Tabella 6.1

Tabella 6.1. Caratteristiche tecniche del sensore TGS822

Grandezza	ID	Valori
Tensione di alimentazione riscaldatore	$V_H$	$5.0 \pm 0.2V$
Tensione di alimentazione dell'elemento sensibile	$V_C$	24V AC/DC
Resistenza di carico	$R_L$	Variabile
Resistenza del sensore	$R_S$	1k – 10k (etanolo a 300ppm/aria)
Consumo Riscaldatore	C	$660 \text{ mW} \pm 55\text{mW}$

### Sensore TGS842

TGS842 (Figura 6.3) è sensore a semiconduttore per gas metano a 6 pin. Nella Figura 6.4 sono riportate le dimensioni e la struttura del sensore.



Figura 6.3 TGS842

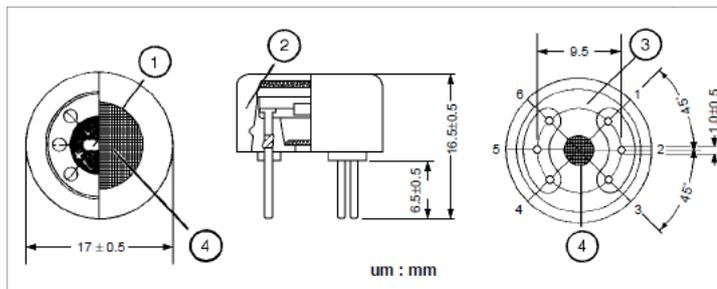


Figura 6.4 Dimensioni e struttura del sensore TGS842

Le caratteristiche tecniche relative alle condizioni di circuito ed elettriche, invece, sono riportate in Tabella 6.2.

Tabella 6.2. Caratteristiche tecniche del sensore TGS842

Grandezza	ID	Valori
Tensione di alimentazione riscaldatore	$V_H$	$5.0 \pm 0.2V$
Tensione di alimentazione dell'elemento sensibile	$V_C$	24V AC/DC
Resistenza di carico	$R_L$	Variabile
Resistenza del sensore	$R_S$	$3k\Omega - 15k\Omega$ (metano a 1000ppm/aria)
Consumo Riscaldatore	C	$835 mW \pm 90 mW$

### Sensore TGS825

TGS825 (Figura 6.5) è sensore a semiconduttore per acido solfidrico a 6 pin, con base in ceramica. Nella Figura 6.6 sono riportate le dimensioni e la struttura del sensore.

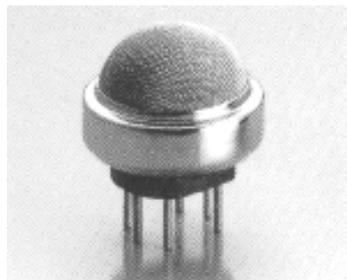


Figura 6.5 TGS825

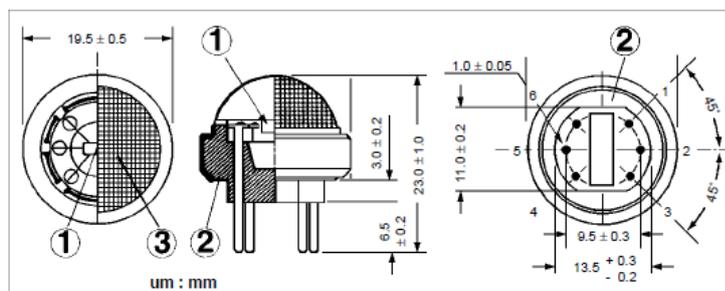


Figura 6.6 Dimensioni e struttura del sensore TGS825

Le caratteristiche tecniche relative alle condizioni di circuito ed elettriche, invece, sono riportate in Tabella 6.3

Tabella 6.3. Caratteristiche tecniche del sensore TGS825

Grandezza	ID	Valori
Tensione di alimentazione riscaldatore	$V_H$	$5.0 \pm 0.2V$
Tensione di alimentazione dell'elemento sensibile	$V_C$	24V AC/DC
Resistenza di carico	$R_L$	Variabile
Resistenza del sensore	$R_S$	$3k\Omega - 30k\Omega$
Consumo Riscaldatore	C	660 mW

### Sensore TGS826

TGS826 (Figura 6.7) è sensore a semiconduttore specifico per ammoniacca a 6 pin, con base in ceramica. Nella Figura 6.8 sono riportate le dimensioni e la struttura del sensore.

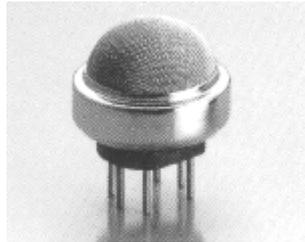


Figura 6.7 TGS826

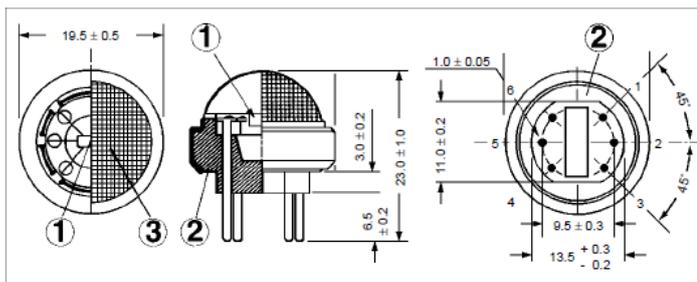


Figura 6.8 Dimensioni e struttura del sensore TGS826

Le caratteristiche tecniche relative alle condizioni di circuito ed elettriche, invece, sono riportate in Tabella 6.4.

Tabella 6.4. Caratteristiche tecniche del sensore TGS826

Grandezza	ID	Valori
Tensione di alimentazione riscaldatore	$V_H$	$5.0 \pm 0.2V$
Tensione di alimentazione dell'elemento sensibile	$V_C$	24V AC/DC
Resistenza di carico	$R_L$	Variabile
Resistenza del sensore	$R_S$	$20k\Omega - 100k\Omega$ (in 50ppm ammoniacca)
Consumo Riscaldatore	C	833 mW

### Sensore TGS880

TGS880 (Figura 6.9) è sensore a semiconduttore a 6 pin sensibile ai vapori alcolici e al vapore acqueo. Nella Figura 6.10 sono riportate le dimensioni e la struttura del sensore.



Figura 6.9 TGS880

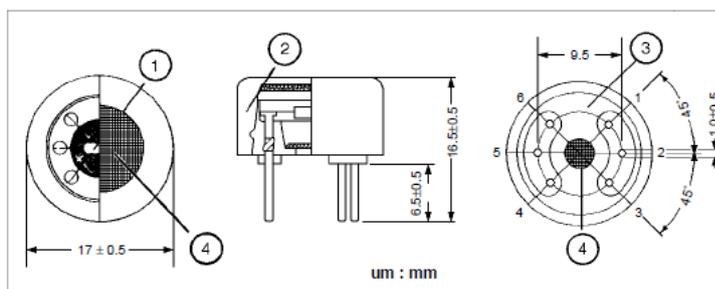


Figura 6.10 Dimensioni e struttura del sensore TGS880

Le caratteristiche tecniche relative alla condizioni di circuito ed elettriche, invece, sono riportate in Tabella 6.5.

**Tabella 6.5. Caratteristiche tecniche del sensore TGS880**

Grandezza	ID	Valori
Tensione di alimentazione riscaldatore	$V_H$	$5.0 \pm 0.2V$
Tensione di alimentazione dell'elemento sensibile	$V_C$	24V AC/DC
Resistenza di carico	$R_L$	Variabile
Resistenza del sensore	$R_S$	20k $\Omega$ – 70k $\Omega$
Consumo Riscaldatore	C	835 mW

### Sensore TGS2611

TGS2611 (Figura 6.11) è sensore a semiconduttore per rivelazione metano a 4 pin. Nella Figura 6.12 sono riportate le dimensioni e la struttura del sensore.

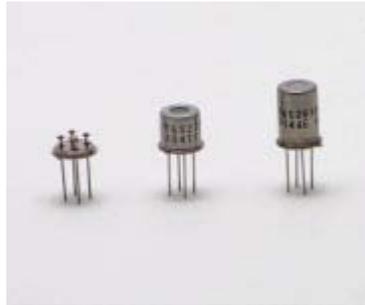


Figura 6.11 TGS2611

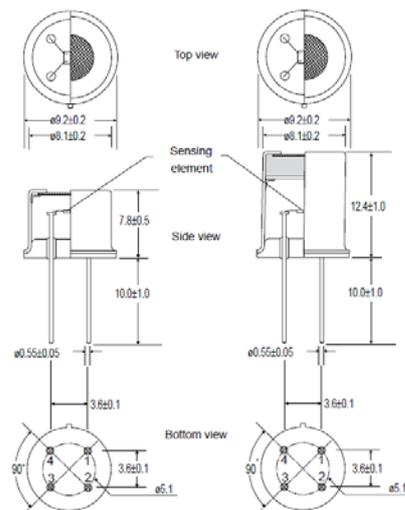


Figura 6.12 Dimensioni e struttura del sensore TGS2611

Le caratteristiche tecniche relative alla condizioni di circuito ed elettriche, invece, sono riportate in Tabella 6.6.

Tabella 6.6. Caratteristiche tecniche del sensore TGS2611

Grandezza	ID	Valori
Tensione di alimentazione riscaldatore	$V_H$	$5.0 \pm 0.2V$
Tensione di alimentazione dell'elemento sensibile	$V_C$	24V AC/DC
Resistenza di carico	$R_L$	Variabile
Resistenza del sensore	$R_S$	$0.68k\Omega - 6.8k\Omega$ (in 5000ppm metano)
Consumo Riscaldatore	$C$	$280 \pm 25$ mW

### Sensore TGS2602

TGS2602 (Figura 6.13) è sensore a semiconduttore per rivelazione VOC a 4 pin. Nella Figura 6.14 sono riportate le dimensioni e la struttura del sensore.

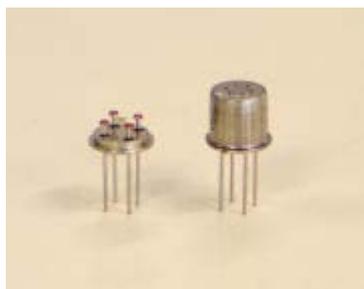


Figura 6.13 TGS2602

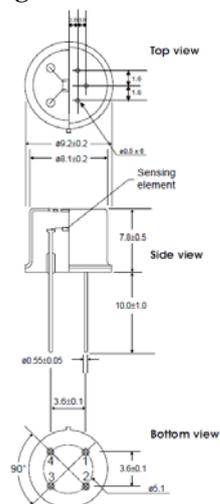


Figura 6.14 Dimensioni e struttura del sensore TGS2602

Le caratteristiche tecniche relative alle condizioni di circuito ed elettriche, invece, sono riportate in Tabella 6.7.

Tabella 6.7. Caratteristiche tecniche del sensore TGS2602

Grandezza	ID	Valori
Tensione di alimentazione riscaldatore	$V_H$	$5.0 \pm 0.2V$
Tensione di alimentazione dell'elemento sensibile	$V_C$	$5.0 \pm 0.2V$ DC
Resistenza di carico	$R_L$	Variabile
Resistenza del sensore	$R_S$	$10k \sim 100kW$ in aria
Consumo Riscaldatore	$C$	280 mW

- **Sensore TGS2620**

TGS2620 (Figura 6.15) è sensore a semiconduttore per il rilevamento di una vasta gamma di solventi organici e vapori alcolici (come etere etilico, etilene, tricloroetile) a 4 pin. Nella Figura 6.16 sono riportate le dimensioni e la struttura del sensore.

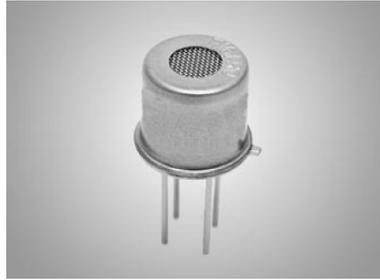


Figura 6.15 TGS2620

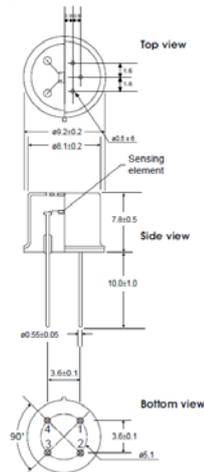


Figura 6.16 Dimensioni e struttura del sensore TGS2620

Le caratteristiche tecniche relative alla condizioni di circuito ed elettriche, invece, sono riportate in Tabella 6.8.

**Tabella 6.8. Caratteristiche tecniche del sensore TGS2620**

Grandezza	ID	Valori
Tensione di alimentazione riscaldatore	$V_H$	$5.0 \pm 0.2V$
Tensione di alimentazione dell'elemento sensibile	$V_C$	$5.0 \pm 0.2V$ DC
Resistenza di carico	$R_L$	Variabile
Resistenza del sensore	$R_S$	1k~5kW (in 300 ppm etanolo)
Consumo Riscaldatore	C	210 mW

### Sensore TGS2180

TGS2180 (Figura 6.17) è sensore a semiconduttore per la misura dell'umidità assoluta presente nell'aria a 3 pin. Nella Figura 6.18 sono riportate le dimensioni e la struttura del sensore.



Figura 6.17 TGS2180

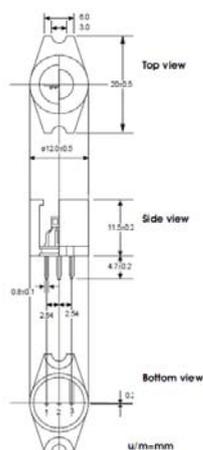


Figura 6.18 Dimensioni e struttura del sensore TGS2180

Le caratteristiche tecniche relative alla condizioni di circuito ed elettriche, invece, sono riportate in Tabella 6.9.

Tabella 6.9. Caratteristiche tecniche del sensore TGS2180

Grandezza	ID	Valori
Tensione di alimentazione riscaldatore	$V_H$	$5.0 \pm 0.2V$
Tensione di alimentazione dell'elemento sensibile	$V_C$	$5.0 \pm 0.2V$ DC
Resistenza di carico	$R_L$	Variabile
Resistenza del sensore	$R_S$	23k~145k $\Omega$ in aria