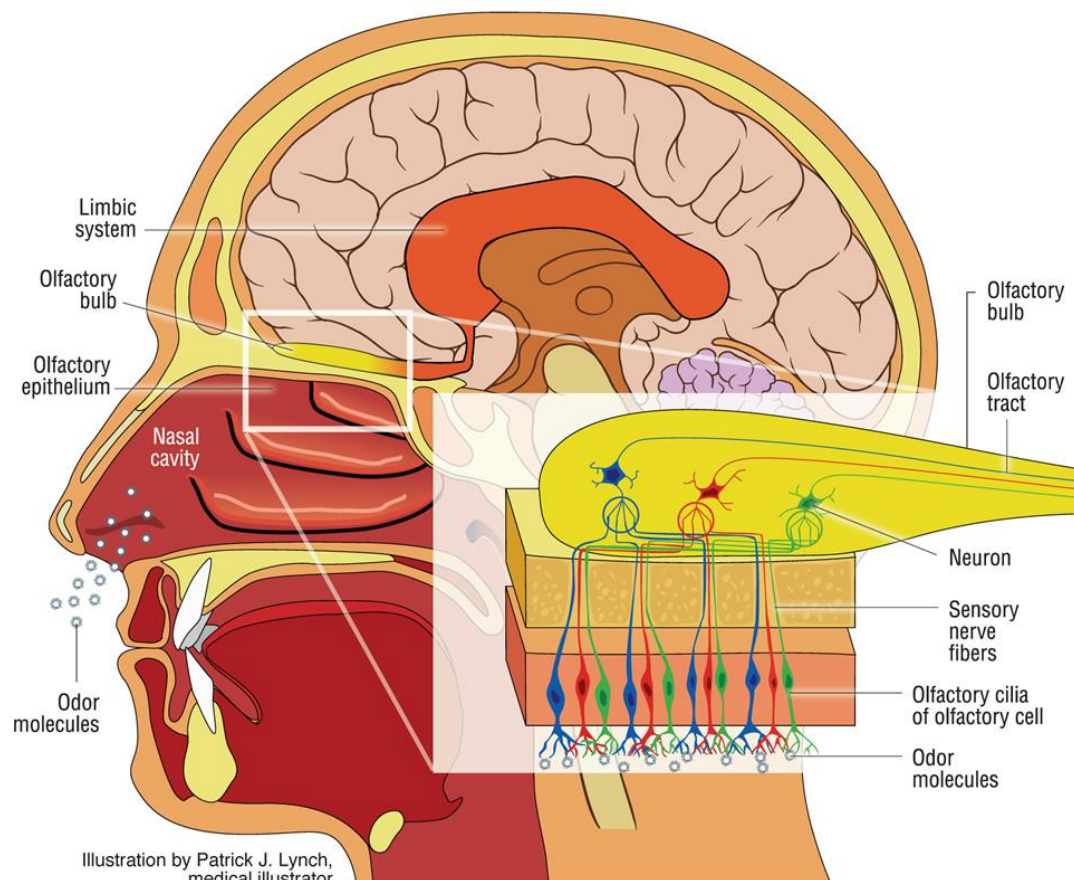


Caratterizzazione di curve di calibrazione di IOMS nella depurazione delle acque

C. Franchina, A. M. Cefalì, M. Gianotti, A. Frugis, C. Corradi, G. De Prosperis,
D. Ronzio, L. Ferrero, E. Bolzacchini, D. Cipriano

SCUOLA ODORI 2024 – 06/12/2024



L' odore è il risultato dell'**interazione** tra composti chimici **volatili** e il naso umano.

Il processo olfattivo è reso possibile dai **chemiorecettori**, rispondenti allo stimolo chimico prodotto dai composti odorosi. Il segnale prodotto dai nervi olfattivi si dirama al cervello, attivando la percezione dell'odore.

Per esposizioni prolungate o intense a sostanze odorigene si può verificare la **desensibilizzazione olfattiva**.

La **percezione** gradevole/sgradevole, intensa/debole è del tutto **soggettiva**.

- Bonasoni, P.; Gilardoni, S.; Barbieri, P.; Moraca, S.; De Gennaro, G. Molestie Olfattive-Studi Metodi e Strumenti per Il Controllo; Edizioni ETS: Pisa, Italy, 2022.
- Cipriano, D.; Cefali, A.M.; Allegrini, M. Experimenting with Odour Proficiency Tests Implementation Using Synthetic Bench Loops. Atmosphere 2021, 12, 761.
- CEN TC264 EN 13725; Stationary Source Emissions—Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry and Odour Emission Rate. CEN: Brussels, Belgium, 2022.
- Delplanque, S.; Chrea, C.; Grandjean, D.; Ferdenzi, C.; Cayeux, I.; Porcherot, C.; Le Calvé, B.; Sander, D.; Scherer, K.R. How to Map the Affective Semantic Space of Scents. Cogn. Emot. **2012**, 26, 885–898.



Secondo l'OMS, la **salute** non è solo l'assenza di malattia, ma uno **stato di completo benessere fisico, mentale e sociale**.

La **qualità dell'aria** è un parametro ampiamente riconosciuto come essenziale per determinare la **qualità della vita**.

Negli ultimi anni, il crescente numero di lamentele da parte dei cittadini verso le autorità sanitarie suggerisce che gli **odori non siano semplicemente un segnale di potenziali rischi per la salute**, ma che le sensazioni olfattive stesse possano causare problemi di salute, quali:

- irritazione agli occhi, al naso e alla gola;
- mal di testa;
- nausea;
- diarrea;
- senso di oppressione toracica;
- difficoltà respiratorie;
- impatti negativi sul benessere mentale e fisico, come ansia e stress.



La **concentrazione di odore** (C_{OD}^C) viene calcolata mettendo in relazione le concentrazioni chimiche misurate (C_i) con i rispettivi valori soglia olfattiva (OTV_i), che rappresentano la concentrazione minima rilevabile di una sostanza odorosa nell'aria (OU_E/m^3).

$$C_{OD}^C = k_C (\sum C_i / OTV_i)$$

Questa relazione incorpora una **costante di proporzionalità** (k_C), solitamente determinata attraverso misurazioni olfattometriche e analisi di regressione lineare.

Sebbene le soglie olfattive di molte sostanze chimiche siano state sperimentalmente stabilite per composti puri, le miscele possono presentare **interazioni complesse** come **indipendenza, additività, sinergia o antagonismo**, che possono influenzare l'accuratezza del calcolo.

- Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R.; Guillot, J.M. Measuring Odours in the Environment vs. Dispersion Modelling: A Review. Atmos. Environ. 2013, 79, 731–743.
- Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R.; Céntola, P.; Il Grande, M. A Comparative and Critical Evaluation of Odour Assessment Methods on a Landfill Site. Atmos. Environ. **2008**, 42, 7050–7058.
- Kubíckovááand, J.; Grosch, K.W. Quantification of Potent Odorants in Camembert Cheese and Calculation of Their Odour Activity Values. Int. Dairy J. **1998**, 8, 17–23.

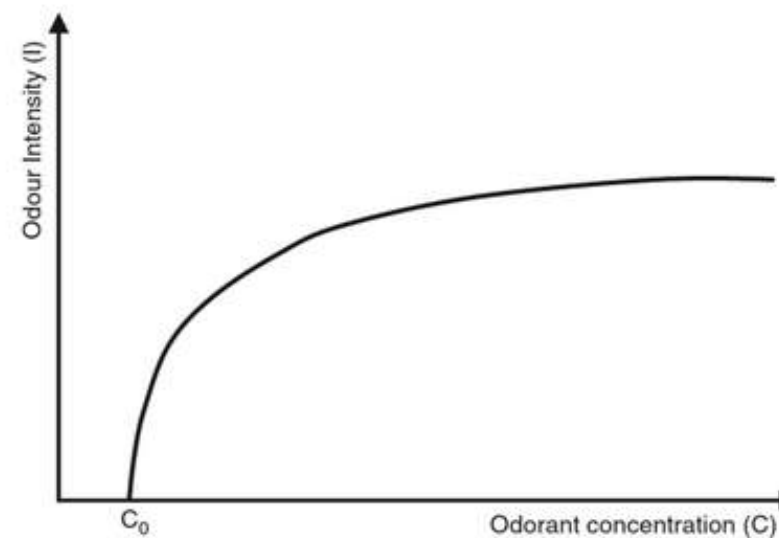
L'**intensità** (I) fornisce informazioni **complementari** alla concentrazione odorigena: misura la 'grandezza' della sensazione generata dallo stimolo, percepita e interpretata dal sistema olfattivo.

Quest'ultima varia a seconda dell'odorante e dell'individuo.

In generale, **maggiore è la concentrazione dell'odorante, più intensa è la sensazione prodotta.**

RELAZIONE DI WEBER-FECHNER:

$$I = k * \log (C_{OD}^C) + 0.5$$



- McGinley, C.M.; McGinley, M.A. Odor Testing Biosolids for Decision Making. Proc. Water Environ. Fed. 2002, 1055–1072.
- Chen, Y.; Bundy, D.S.; Hoff, S.J. Using Olfactometry to Measure Intensity and Threshold Dilution Ratio for Evaluating Swine Odor. J. Air Waste Manag. Assoc. 1999, 49, 847–853.
- Wu, C.; Liu, J.; Zhao, P.; Piringer, M.; Schauburger, G. Conversion of the Chemical Concentration of Odorous Mixtures into Odour Concentration and Odour Intensity: A Comparison of Methods. Atmos. Environ. 2016, 127, 283–292.

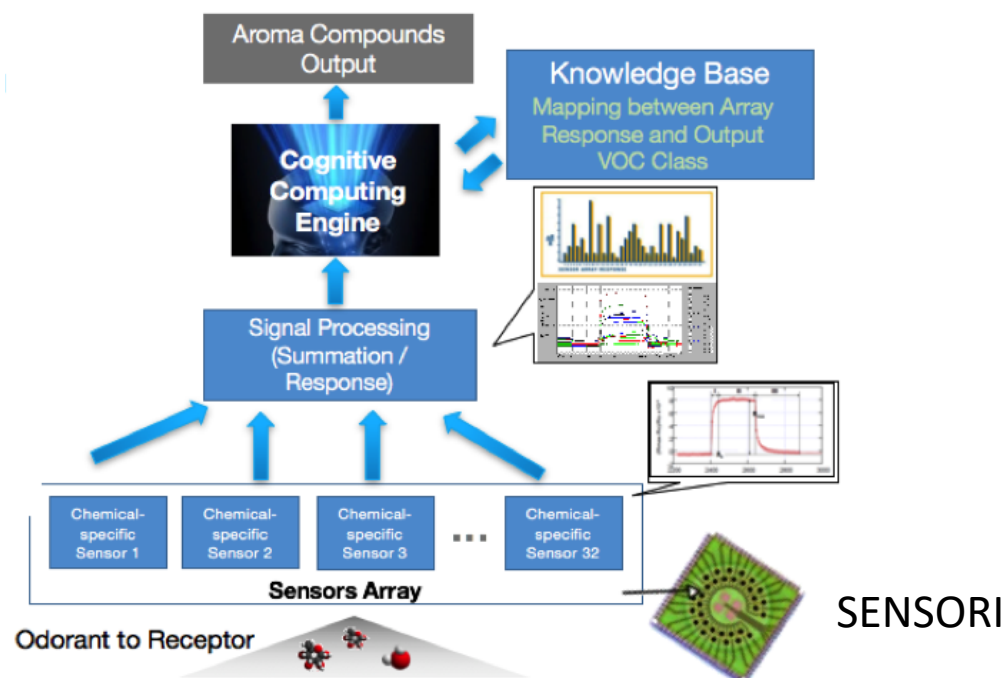
E-nose è sviluppato per riprodurre la percezione dell'olfatto tipica del sistema olfattivo.

È composto da:

PROCESSAMENTO
FINALE E
IDENTIFICAZIONE
ODORIGENA

RILEVAZIONE
SEGNALE
ELETTRICO

ATTIVAZIONE DEI
RECETTORI
OLFATTIVI E INVIO
DEL RELATIVO
SEGNALE
ELETTRICO



- **Sistema di campionamento che convoglia l'aria nello strumento;**
- **Sistema di sensori di diversa natura che codificano in un segnale elettrico l'avvenuto contatto con miscele di sostanze odorifere;**
- **Sistema di elaborazione del segnale per ottenere informazioni sulla miscela odorigena in esame.**

- Cipriano, D.; Capelli, L. Evolution of Electronic Noses from Research Objects to Engineered Environmental Odour Monitoring Systems: A Review of Standardization Approaches. *Biosensors* 2019, 9, 75.
- Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R. Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications. *Sensors* 2014, 14, 19979–20007.
- Gardner, J.W.; Barlett, P.N. A Brief History of Electronic Noses. *Sens. Actuators B Chem.* 1994, 18, 211–220.
- Nagle, H.T.; Schiffman, S.S.; Gutierrez-Osuna, R. The how and why of electronic noses. *Spectrum* 1998, 35, 22–34.
- Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R.; Guillot, J.M. Measuring Odours in the Environment vs. Dispersion Modelling: A Review. *Atmos. Environ.* 2013, 79, 731–743. Scott, S.M.;
- James, D.; Ali, Z. Data Analysis for Electronic Nose Systems. *Microchim. Acta* 2006, 156, 183–207.
- Bax, C., Li Voti, M., Sironi, S., & Capelli, L. (2019). Application and performance verification of electronic noses for landfill odour monitoring. In *SARDINIA...* (pp. 1-13). Eurowaste srl.

Attività considerata	Fasi del processo e fonti emissive	Inquinanti odorigeni
Trattamento reflui liquidi	Arrivo e sollevamento refluo urbano e scarico bottini o autobotti	- solfuro di idrogeno;
	Pretrattamenti	- ammoniacca;
	Sedimentazione primaria	- composti organici contenuti zolfo;
	Ossidazione biologica	- composti organici ridotti dello zolfo;
	Nitrificazione	- ammine;
	Denitrificazione	- indolo e scatolo;
	Sedimentazione secondaria	- acidi grassi volatili;
	Trattamenti finali	- altri composti organici.
Trattamento fanghi e produzione di energia	Ispessimento	
	Trattamenti meccanici (nastro/filtro pressatura, centrifugazione)	
	Trattamenti termici (essiccazione)	
	Digestione anaerobica	
	Adduzione trattamento biogas	



Fasi del processo	Valore medio di c_{od} (ou_E/m^3)	Range di c_{od} (ou_E/m^3)	OEF medio ($ou_E/(m^3 \text{ di refluo})$)
Arrivo reflui	2'300	100 – 100'000	11'000
Pre-trattamenti	3'800	200 – 100'000	110'000
Sedimentazione primaria	1'500	200 – 20'000	190'000
Denitrificazione	230	50 – 1'500	9'200
Nitrificazione	130	50 – 200	7'400
Ossidazione	200	50 – 1'000	12'000
Sedimentazione secondaria	120	50 – 500	13'000
Trattamenti chimico-fisici	600	200 – 3'000	8'300
Ispessimento fanghi	1'900	200 – 40'000	43'000
Stoccaggio fanghi	850	100 – 5'000	8'300

- Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R.; Céntola, P. Predicting Odour Emissions from Wastewater Treatment Plants by Means of Odour Emission Factors. Water Res. 2009, 43, 1977–1985.
- Stellacci, P.; Liberti, L.; Notarnicola, M.; Haas, C.N. Hygienic Sustainability of Site Location of Wastewater Treatment Plants. A Case Study. I. Estimating Odour Emission Impact. Desalination 2010, 253, 51–56.
- Li, R.; Han, Z.; Shen, H.; Qi, F.; Ding, M.; Song, C.; Sun, D. Emission Characteristics of Odorous Volatile Sulfur Compound from a Full-Scale Sequencing Batch Reactor Wastewater Treatment Plant. Sci. Total Environ. 2021, 776, 145991.
- Zarra, T.; Reiser, M.; Naddeo, V.; Belgiorno, V.; Kranert, M. Odour Emissions Characterization from Wastewater Treatment Plants by Different Measurement Methods. Chem. Eng. Trans. 2014, 40, 37–42.

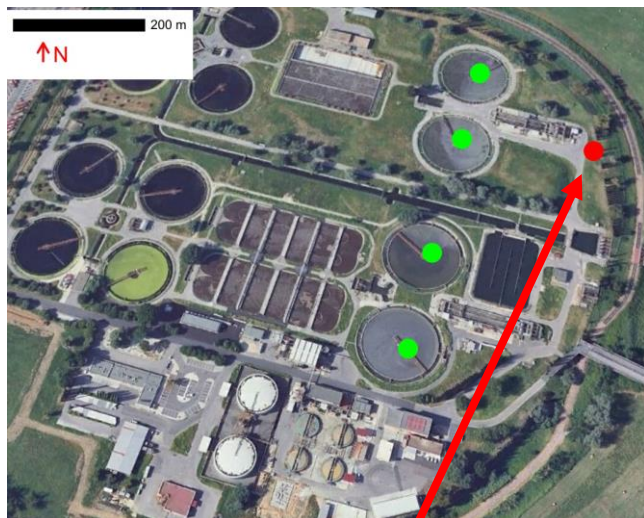
Misurare le concentrazioni di odore vicino a un impianto di trattamento delle acque reflue, una fonte di odori diffusi e passivi.



Analizzando le misurazioni dell'aria ambiente, lo studio cerca di convalidare i dati sulle concentrazioni di odore raccolti da un naso elettronico.



MATERIALI E METODI - 1



L'e-Nose è il modello ETL3000,
ETL3000 stato impostato per eseguire una misurazione ogni 10 minuti durante la campagna di un mese.

L'e-Nose ha registrato:

- **velocità del vento** (m/s), **direzione del vento** (°), **temperatura** (°C), **pressione** (Pa), **precipitazioni** (mm), **umidità** (%) e **indice UV**.
- I **COV** sono stati misurati con un sensore SENS-IT **PID** e un sensore **elettrochimico** SENS-IT, **H₂S** con un sensore **elettrochimico** SENS-IT, **C₆H₆** con un sensore **MOS** SENS-IT.

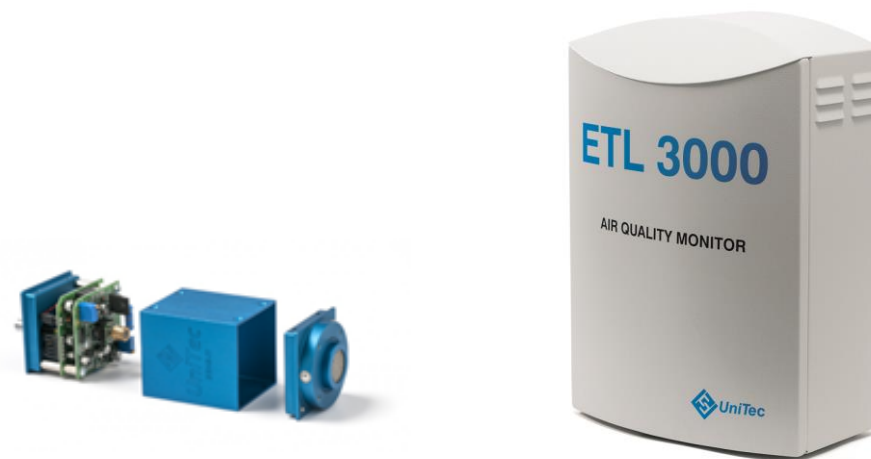
L'analisi ha impiegato l'algoritmo Random Forest (RF) dopo un processo di smoothing. L'importanza delle variabili in RF è stata valutata per identificare i principali predittori della concentrazione di odori.

La relazione tra le concentrazioni chimiche e la concentrazione di odori è stata valutata utilizzando il modello della letteratura.

La concentrazione di odore varia da 2.2 ou_E/m³ a 18.972,2 ou_E/m³, con un valore medio di 519.76 ou_E/m³. I dati al 98° percentile raggiungono 4.868 ou_E/m³.



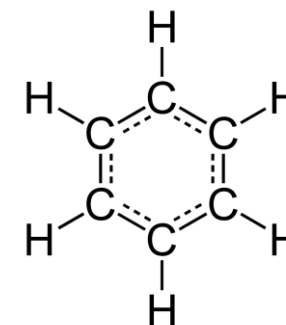
La calibrazione e l'addestramento hanno previsto l'esposizione controllata a odori di riferimento selezionati per generare curve di risposta per ciascun sensore.



Semiconduttori a Ossido di Metallo (MOS)
per il rilevamento di molecole organiche e inorganiche.

Quando il sensore viene esposto a un gas target, il semiconduttore assorbe il gas, causando una reazione chimica che altera le sue proprietà elettriche. La variazione della resistenza del semiconduttore è proporzionale alla concentrazione del gas.

- Benzene (C_6H_6): TF-MOS (0-30 ppb).

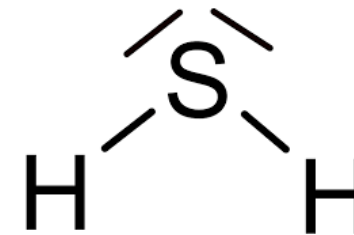




Sensori Elettrochimici (EC)

per il monitoraggio di composti organici volatili (COV) e solfuro di idrogeno (H₂S), che misurano le variazioni delle proprietà elettriche dovute a interazioni chimiche proporzionali alla concentrazione delle molecole target.

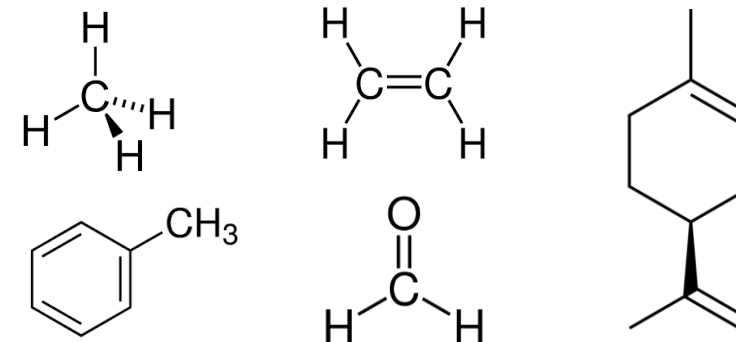
- Solfuro di idrogeno (H₂S): EC (0-3000 ppb).



PID

per misurare la concentrazione di COV, che coinvolge l'ionizzazione delle molecole di COV con luce UV, generando una corrente elettrica che è correlata alla concentrazione di COV.

- Composti organici volatili COV: PID (0-25 ppm).



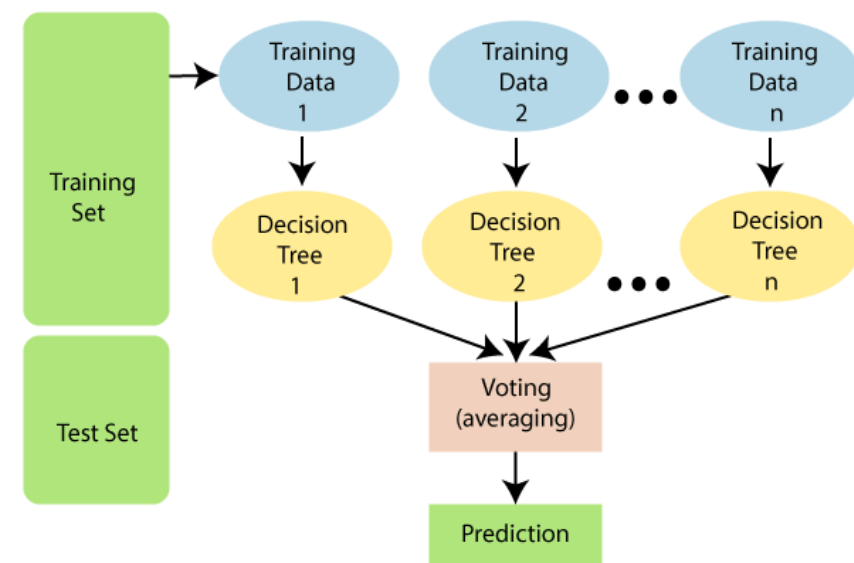
Il **Random Forest** è un algoritmo di apprendimento ensemble che combina più alberi decisionali per migliorare l'accuratezza predittiva. Utilizza il metodo del *bagging* e la casualità delle caratteristiche per creare alberi diversi: usa campioni casuali con reinserimento dal dataset originale e, a ogni divisione, considera solo un sottoinsieme casuale di variabili. Combina quindi gli output di tutti gli alberi.

Vantaggi:

- **Robustezza:** Riduce il rischio di *overfitting* rispetto ai singoli alberi decisionali.
- **Accuratezza:** Spesso supera molti altri modelli nei compiti predittivi.
- **Versatilità:** Adatto sia per attività di classificazione che di regressione.
- **Importanza delle variabili:** Fornisce stime sull'importanza di ciascuna variabile nel modello.

Svantaggi

- **Interpretabilità:** È più complesso e difficile da interpretare rispetto a modelli più semplici.
- **Costo computazionale:** Richiede risorse computazionali significative per dataset di grandi dimensioni.





Ogni albero decisionale viene addestrato su un diverso campione bootstrap, un campione casuale con ripetizione dal dataset originale.



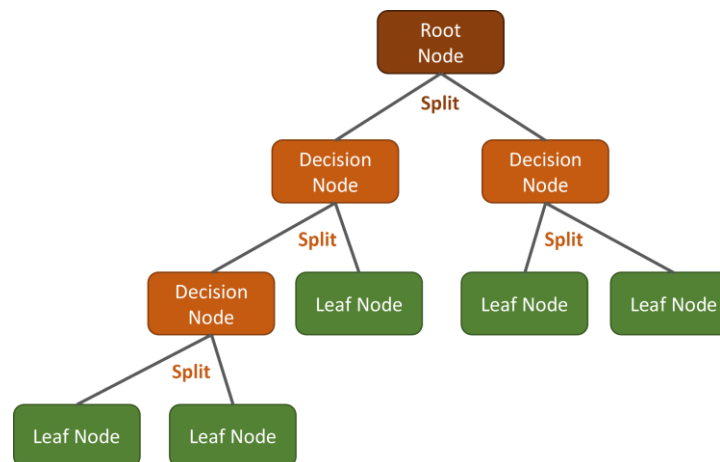
Per aumentare la diversità tra gli alberi, il Random Forest seleziona casualmente un sottoinsieme di caratteristiche ad ogni divisione del nodo, riducendo la probabilità di *overfitting*.



La previsione finale viene ottenuta aggregando i risultati di tutti gli alberi individuali.



I principali iperparametri includono il numero di alberi, il numero di caratteristiche considerate per ogni divisione e il numero minimo di campioni richiesti per dividere un nodo.





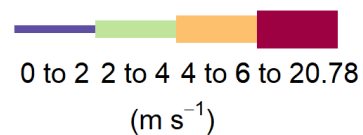
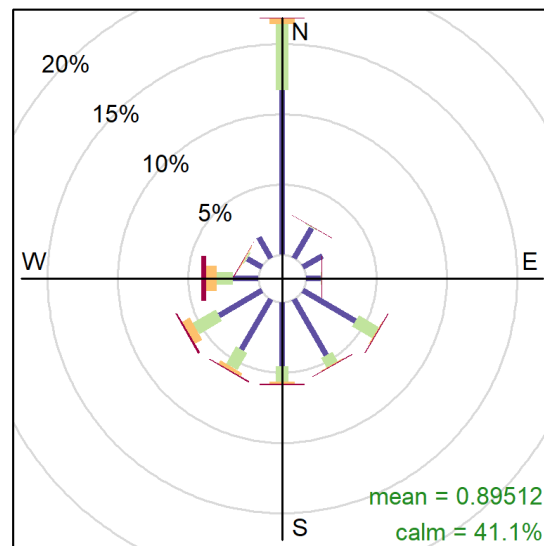
• ntree:	Numero di alberi (2000)
• mtry:	Numero di variabili campionate (2)
• sampsize:	Numero di campioni di addestramento (30%)
• nodesize:	Dimensione minima dei nodi terminali (1)
• Parallel Processing:	Ncore = 8 utilizzati per accelerare i calcoli.
• Seed:	Impostato per garantire la riproducibilità dei risultati (set.seed(12345)).
• Sel.ID:	Seleziona il 30% dei dati per l'addestramento del modello (train).
• Valid:	Contiene il restante 70% dei dati (set di test).
• Valobs:	Contiene le misurazioni effettive.

L'attributo **Importance** del modello viene utilizzato per **ottenere l'importanza basata sull'impurità di ciascuna variabile**.

Questo misura l'importanza di ogni variabile valutando quanto ciascuna variabile riduce l'impurità dei nodi che essa divide. **La riduzione dell'impurità viene sommata per ogni variabile attraverso tutti gli alberi nella «foresta».** Più una variabile contribuisce a ridurre l'impurità, maggiore sarà la sua importanza.

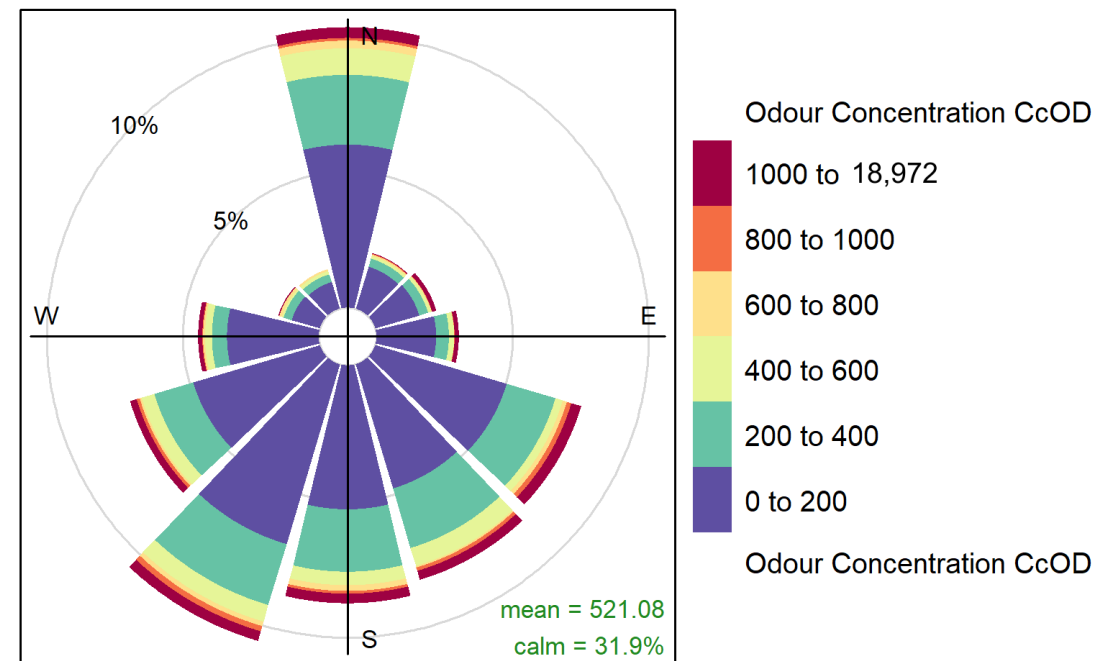


Rose Chart

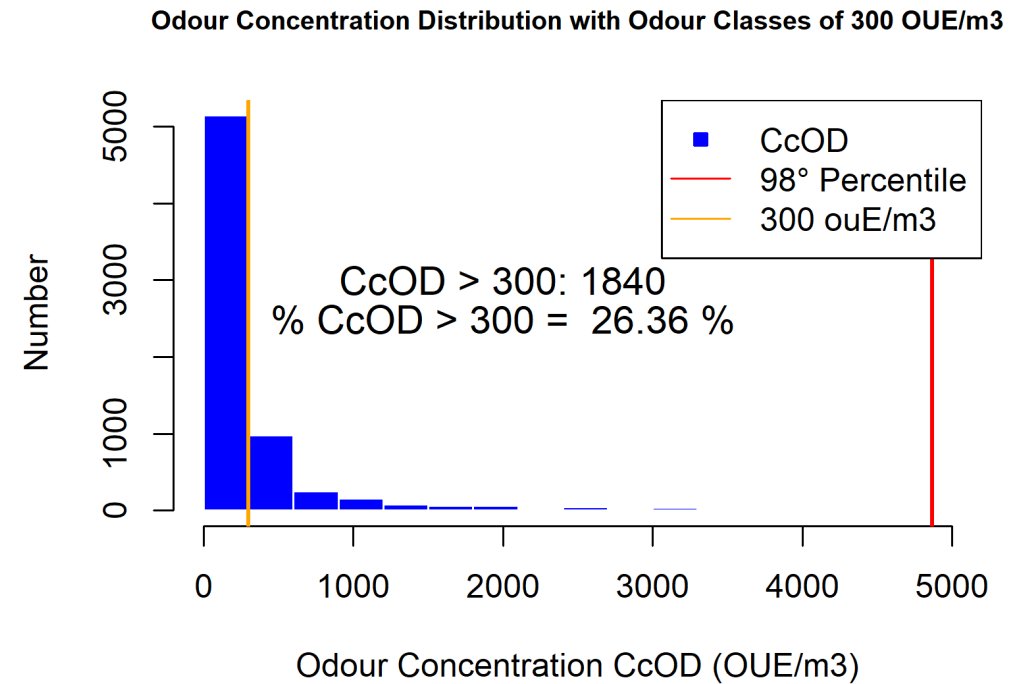
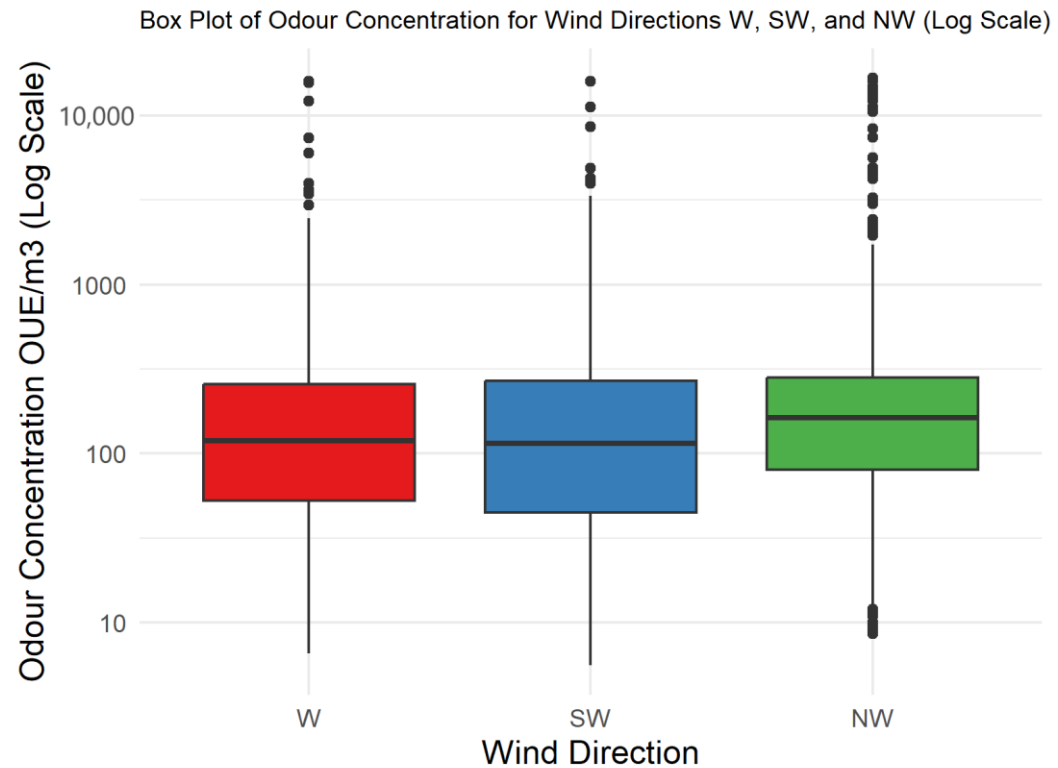


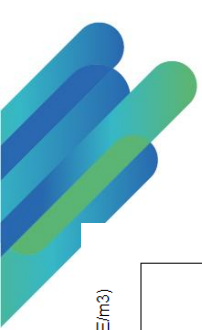
Frequency of counts by wind direction (%)

Wind Rose Chart in Relation with Odour Concentration

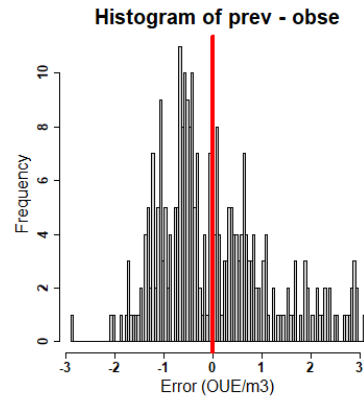
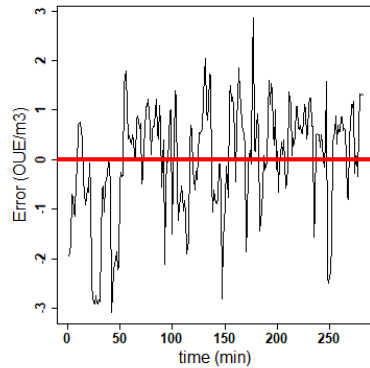
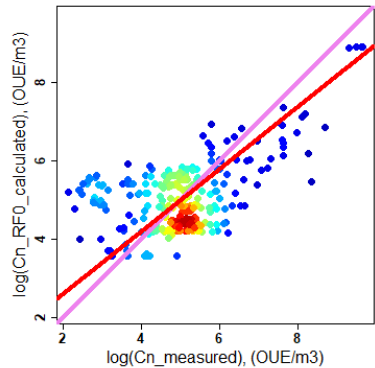


Frequency of counts by wind direction (%)

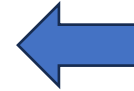




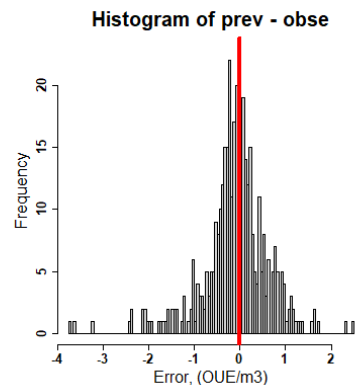
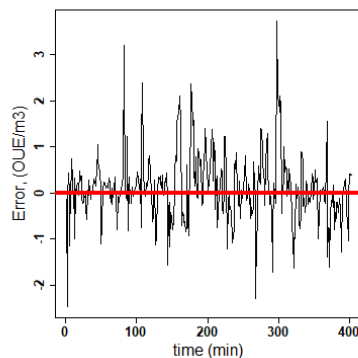
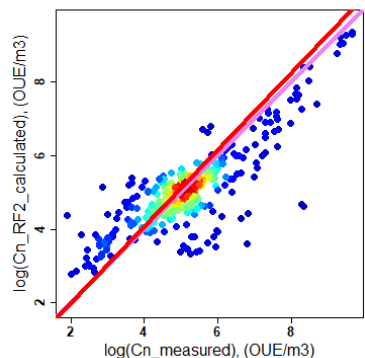
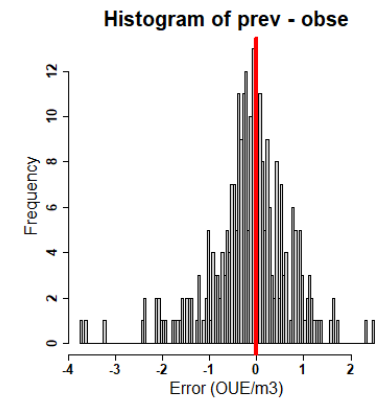
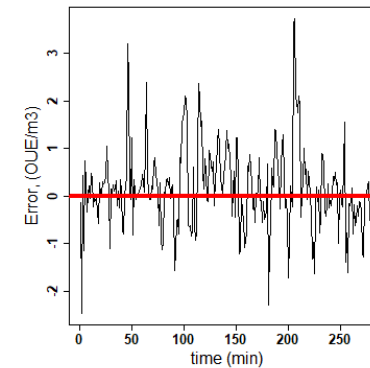
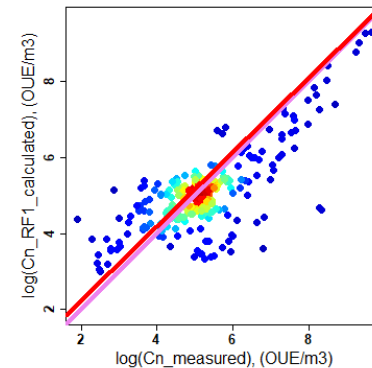
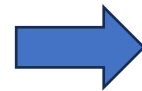
RISULTATI E DISCUSSIONE - 3



RF0: Utilizza il primo 30% dei dati per l'addestramento. Mostra picchi di errore significativi e un valore di R-quadrato più basso (0.31).



RF1: Utilizza un 30% casuale dei dati per l'addestramento. Fornisce la migliore performance con un R-quadrato (0,70), indicando una maggiore precisione predittiva.



RF2: Utilizza un 30% casuale dei dati per l'addestramento e rivaluta sull'intero dataset. Mostra un R-quadrato ancora più alto (0,75), ma include i dati di addestramento nelle previsioni.





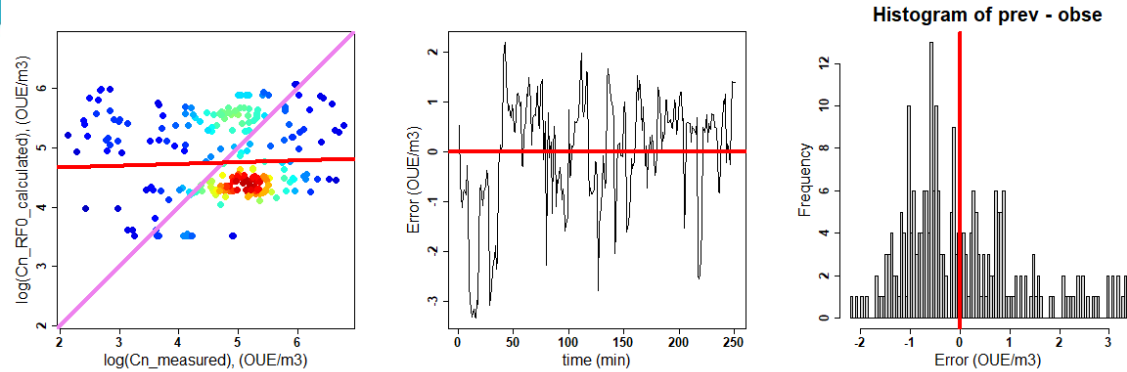
METRICHE RELATIVE AI 3 MODELLI DI RANDOM FOREST

Models	Intercept	Slope Coefficient	R-Squared	RMSE
RF0	1.037	0.792	0.31	1.125
RF1	0.297	0.975	0.7	0.87
RF2	-0.0837	1.0393	0.75	0.75

IMPORTANZA DELLE VARIABILI CHIMICHE NELLA PRODUZIONE DEL MODELLO

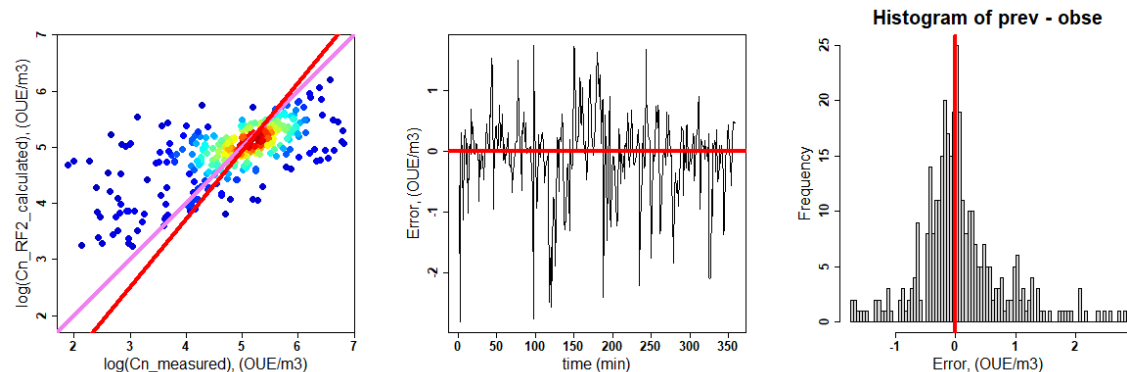
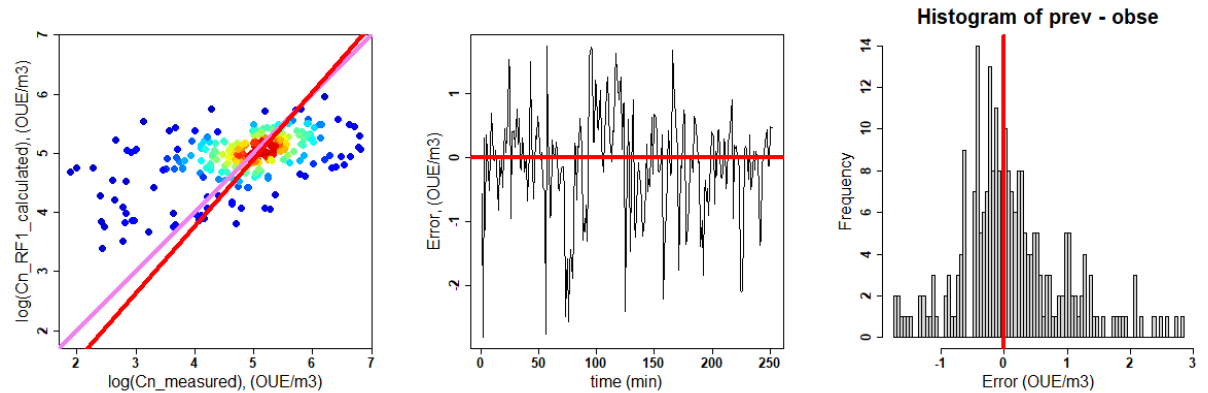
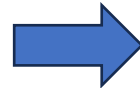
Models	VEC Importance	VPID Importance	VH ₂ S Importance	VC ₆ H ₆ Importance
RF0	0.8%	22.4%	40.8%	36%
RF1	1%	19.5%	49.5%	30%
RF2	1%	19.5%	49.5%	30%

RISULTATI E DISCUSSIONE - 5



RF0: Utilizza il primo 30% dei dati per l'addestramento. DATASET LIMITATO ALLE C < 1000 UNITA' ODORIMETRICHE.

RF1: Utilizza un 30% casuale dei dati per l'addestramento. DATASET LIMITATO ALLE C < 1000 UNITA' ODORIMETRICHE.



RF2: Utilizza un 30% casuale dei dati per l'addestramento e rivaluta sull'intero dataset. TASET LIMITATO ALLE C < 1000 UNITA' ODORIMETRICHE.



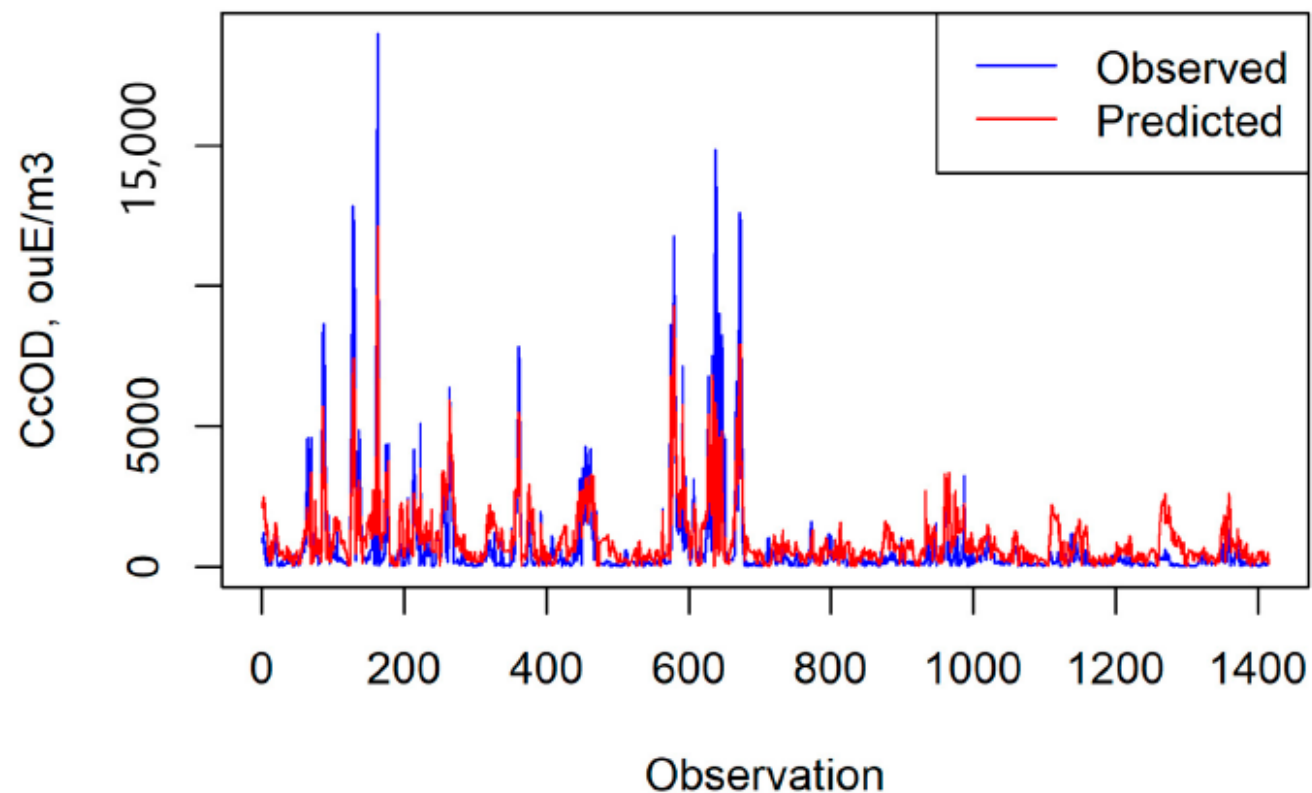
CROSS-VALIDAZIONE

- **Suddivisione dei Dati:** L'intero dataset è stato suddiviso in 5 sottoinsiemi (fold) di uguali dimensioni (insieme, i 5 fold, coprono l'intero dataset).
- **Cicli di Addestramento e Validazione:** per ogni iterazione della cross-validation (5 iterazioni in totale)
- **Addestramento:** Il modello è stato addestrato 5 volte diverse, utilizzando 4 dei fold.
- **Validazione:** Il fold rimanente è stato utilizzato per testare il modello. Questo processo è stato ripetuto 5 volte, ruotando il fold di validazione in modo che ogni fold fosse utilizzato una volta per la validazione.
- **Aggregazione dei Risultati:** Dopo 5 iterazioni, le performance del modello su ogni fold sono state aggregate per fornire metriche di valutazione complessive.

Questo approccio di cross-validation fornisce una stima più robusta delle performance del modello.



Filtered Comparison between observed and predicted values

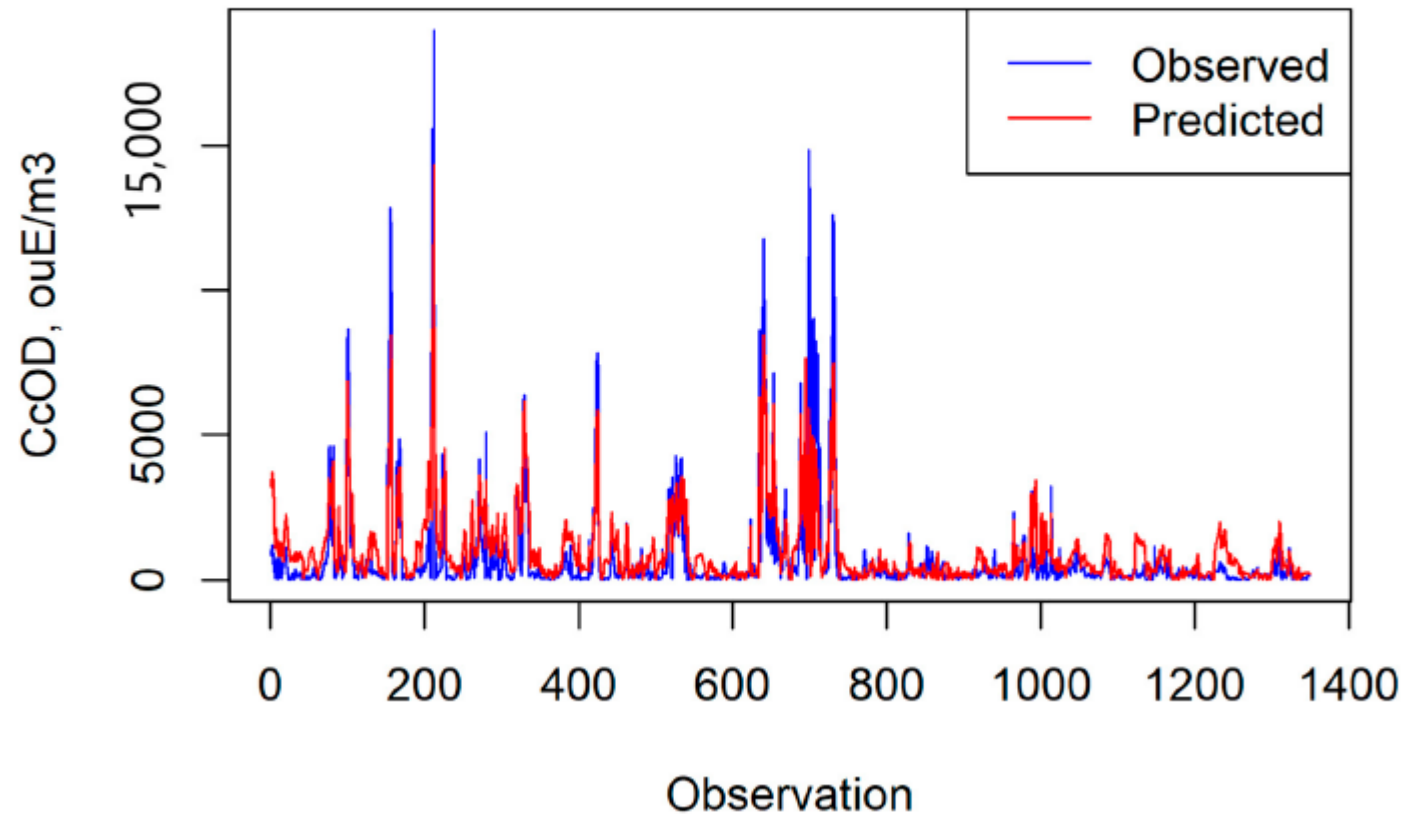


$$C_{OD}^C = k_0 + k_1 (VH_2S/OTVH_2S + VC_6H_6/OTVC_6H_6)$$

Coefficients	Estimate	Std. Error	t-Value	Pr(> t)	Confidence Ranges
k_0	-1.18×10^3	2.34×10^2	-5.05×10	$<2 \times 10^{-16}$	$1.168 \times 10^3; 1.078 \times 10^3$
k_1	3.47	2.5×10^{-2}	8.77×10	$<2 \times 10^{-16}$	3.26; 3.41



Filtered Comparison between observed and predicted values



$$C_{OD}^C = k_0 + k_3 \times VH_2S + k_4 \times VC_6H_6$$

Coefficients	Estimate	Std. Error	t Value	Pr(> t)	Confidence Range
k ₀	-1.39 × 10 ³	2.19 × 10	-63.3	<2 × 10 ⁻¹⁶	-1.37 × 10 ³ ; -1.29 × 10 ³
k ₃	2.64	4.31 × 10 ⁻²	61.2	<2 × 10 ⁻¹⁶	2.46; 2.63
k ₄	1.99 × 10 ⁵	5.83 × 10 ³	34.1	<2 × 10 ⁻¹⁶	1.8 × 10 ⁵ ; 2.1 × 10 ⁵

Obiettivo: Valutare l'affidabilità dei dati del naso elettronico in un impianto di trattamento acque reflue e correlare le letture chimiche con la concentrazione di odori tramite l'utilizzo del modello Random Forest.

Variabili significative: H_2S e C_6H_6 sono stati identificati come i fattori principali che influenzano la concentrazione di odori.

Approccio: Un modello lineare ha confermato che H_2S e C_6H_6 sono predittori significativi della concentrazione di odori, con un R^2 di 0.70, spiegando il 70% della variabilità.






Limiti: presenza di errori di previsione (specialmente al di sotto delle $1000 \text{ ou}_E/\text{m}^3$), difficoltà a correlare concentrazioni di odori estreme.

In questo caso studio il naso elettronico può essere utile nella gestione delle emergenze relative agli odori industriali, ma con limitazioni nei dati e nella correlazione con l'intensità percepita dell'odore.



Article

Innovative Approaches to Industrial Odour Monitoring: From Chemical Analysis to Predictive Models

Claudia Franchina ^{1,2}, Amedeo Manuel Cefali ^{1,2,*}, Martina Gianotti ^{1,2}, Alessandro Frugis ³, Corrado Corradi ³, Giulio De Prosperis ³, Dario Ronzio ¹, Luca Ferrero ², Ezio Bolzacchini ² and Domenico Cipriano ¹