



POLITECHNIKA GDAŃSKA

Nowe sposoby instrumentalnego określania wybranych cech
zapachu za pomocą technik czujnikowych

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Bartosz Szulczyński
Gdańsk 2021



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Bartosz Szulczyński
Dyscyplina naukowa: nauki chemiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Nowe sposoby instrumentalnego określania wybranych cech zapachu za pomocą technik czujnikowych.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: New methods of instrumental determination of selected odour properties using sensor techniques.

Promotor

podpis

dr hab. inż. Jacek Gębicki, prof. uczelni

Gdańsk, rok 2021







OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Bartosz Szulczyński

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody*~~ na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

Nowe sposoby instrumentalnego określania wybranych cech zapachu za pomocą technik czujnikowych

do celów naukowych lub dydaktycznych.¹

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

Świadomy odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),² a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr. hab. inż. Jackiem Gębickim.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody*~~ na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

*) niepotrzebne skreślić

¹ Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

² Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.







OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Bartosz Szulczyński

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Nowe sposoby instrumentalnego określania wybranych cech zapachu za pomocą technik czujnikowych.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: New methods of instrumental determination of selected odour properties using sensor techniques.

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Jacek Gębicki, prof. uczelni

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: intensywność zapachu, jakość hedoniczna zapachu, elektroniczny nos, gazowe czujniki chemiczne

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: odour intensity, odour hedonic tone, electronic nose, chemical gas sensors

Streszczenie rozprawy w języku polskim: Rozprawa doktorska zawiera opis rozwoju nowych metody instrumentalnego określania wybranych cech zapachu za pomocą technik czujnikowych (elektronicznych nosów). Jest ona oparta na sześciu artykułach opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych. Głównym celem tej pracy było określenie możliwości wykorzystania elektronicznego nosa do instrumentalizacji pomiaru wybranych cech zapachu – intensywności i jakości hedonicznej, z uwzględnieniem występujących w badanych mieszaninach interakcji zapachowych. Badania prowadzono z wykorzystaniem samodzielnie zaprojektowanych i skonstruowanych prototypów elektronicznych nosów, a uzyskane wyniki porównywano z wynikami analizy sensorycznej oraz wartościami teoretycznymi obliczonymi z wykorzystaniem modeli percepcyjnych i psychofizycznych. Jako metody analizy danych stosowano regresję głównych składowych, sztuczne sieci neuronowe oraz logikę rozmytą. Zastosowanie tych metod pozwoliło również określać interakcje zapachowe występujące w badanych próbkach, które pokrywają się w ponad 75% ze wskazaniami panelu sensorycznego. Opracowaną sztuczną sieć neuronową wykorzystano do monitorowania procesu dezodoryzacji powietrza metodą biofiltracji ze złożem zraszanym.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: This dissertation is a description of the New methods of instrumental determination of selected odour properties using sensor techniques (electronic noses). It is based on six articles published in peer-reviewed scientific journals. The main aim of the doctoral dissertation was to determine the possibility of using the electronic nose as an instrument for assessing the value of selected odour parameters – odour intensity and hedonic tone, from tables in the tested paper substances, taking into account the odour interactions occurring in the tested mixtures. The research was carried out with the use of self-designed and constructed prototypes of electronic noses, and the obtained results were compared with the results of sensory analysis and theoretical values calculated using perceptual and psychophysical models. Principal component regression, artificial neural networks and fuzzy logic were used as data analysis methods. The use of these methods also allowed to determine the odour interactions occurring in the tested samples, which overlap in more than 75% with the results of the sensory panel. The developed artificial neural network was used to monitor the air deodorization process – biotrickling filtration.





Pragnę podziękować mojemu Promotorowi - dr. hab. inż. Jackowi Gębickiemu,
za opiekę merytoryczną, wsparcie, poświęcony czas i zaufanie.

Dziękuję również wszystkim przyjaciołom i współpracownikom z Katedry Inżynierii
Procesowej i Technologii Chemicznej za wspaniałą atmosferę
oraz okazaną mi nieocenioną pomoc.

Dziękuję mojej żonie Julicie oraz Rodzicom za cierpliwość, wyrozumiałość i wsparcie -
dziękuję, że jesteście i zawsze we mnie wierzycie.

Wykaz skrótów i akronimów

ANN	sztuczna sieć neuronowa (ang. Artificial Neural Network)
ANOVA	analiza wariancji (ang. ANalysis Of VAriance)
CA	analiza skupień (ang. Cluster Analysis)
CP	czujniki konduktometryczne z warstwą z organicznych polimerów przewodzących (ang. Conducting Polmers)
DA	analiza dyskryminacyjna (ang. Discriminant Analysis)
DFA	funkcyjna analiza dyskryminacyjna (ang. Discriminant Aunction Analysis)
EC	czujniki elektrochemiczne (ang. Electrochemical Sensors)
FL	logika rozmyta (ang. Fuzzy Logic)
GRM	sieć uogólnionej regresji (ang. General Regression Network)
HT	jakość hedoniczna (ang. Hedonic Tone)
IR	podczerwień (ang. InfraRed)
LDA	liniowa analiza dyskryminacyjna (ang. Linear Discriminant Analysis)
LR	regresja liniowa (ang. Linear Regression)
LZO	lotne związki organiczne
MLR	wieloparametrowa regresja liniowa (ang. Multiple Linear Regression)
MOS	czujniki półprzewodnikowe (ang. Metal Oxide Semiconductor)
OI	intensywność zapachu (ang. Odour Intensity)
PCA	analiza głównych składowych (ang. Principal Component Analysis)
PCR	regresja gównych składowych (ang. Principal Component Regression)
PID	czujniki fotojonizacyjne (ang. PhotoIonization Detector)
PLS/PLSR	regresja częściowych najmniejszych kwadratów (ang. Partial Least Squares Regression)
QCM	czujniki mikrowagowe (ang. Quartz Crystal Microbalance)
RTA	analiza w czasie rzeczywistym (ang. Real Time Analysis)
SAW	czujniki z powierzchniową falą akustyczną (ang. Surface Acoustic Wave)
SVD	rozkład według wartości osobliwych (ang. Singular Value Decomposition)



Spis treści

1	Wprowadzenie	15
1.1	Zapach i jego cechy	15
1.2	Modele percepcyjne i psychofizyczne	20
1.3	Metody pomiaru zapachu	23
2	Cele badawcze	34
3	Opis badań	35
4	Dyskusja	45
5	Podsumowanie i wnioski	47
	Literatura	49
	Publikacje	55
	Determination of Odour Interactions of Three-Component Gas Mixtures Using an Electronic Nose	55
	Determination of Odour Interactions in Gaseous Mixtures Using Electronic Nose Methods with Artificial Neural Networks	74
	Analysis of odour interactions in model gas mixtures using electronic nose and fuzzy logic	91
	Determination of Odor Intensity of Binary Gas Mixtures Using Perceptual Models and an Electronic Nose Combined with Fuzzy Logic	97
	Biotrickling filtration of n-butanol vapors: process monitoring using electronic nose and artificial neural network	112
	Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air	119
	Dorobek naukowy	134
	Oświadczenia współautorów	142

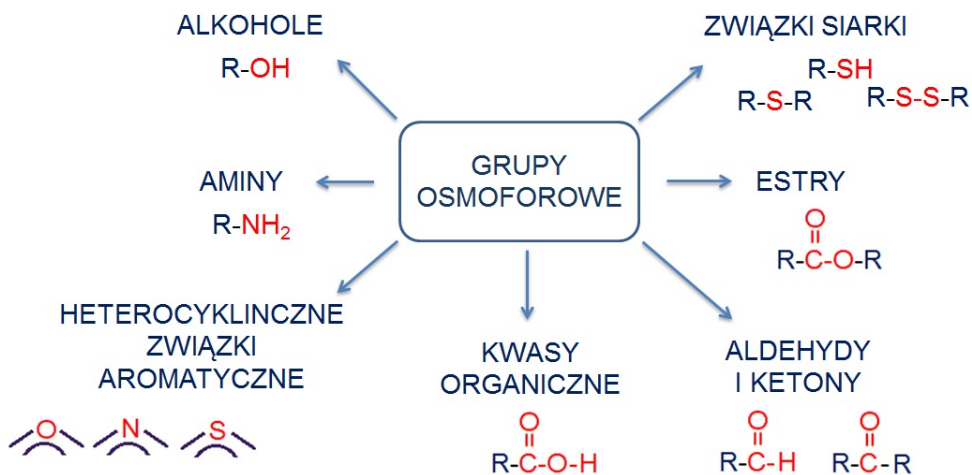


1 Wprowadzenie

1.1 Zapach i jego cechy

Zapach jest złożoną mieszaniną lotnych związków chemicznych obecnych w powietrzu, który występuje w stężeniu mogącym być wykrytym za pomocą zmysłu węchu [1]. Może on składać się z pojedynczego związku chemicznego lub kilku składników [2]. Jednak zapachy, z którymi mamy styczność na co dzień, w większości przypadków złożone są z setek różnych składników, które przyczyniają się do unikalnych cech i właściwości danego zapachu. Nawet niewielkie zmiany ilości związków chemicznych w mieszaninie mogą być rozpoznawane przez ludzki nos, jednak należy pamiętać, że jest to cecha osobnicza.

Związki zapachowe, to związki nieorganiczne (takie jak amoniak, siarkowodór, tlenki azotu i siarki) lub substancje organiczne, zbudowane głównie ze związków alifatycznych, aromatycznych czy acyklicznych. Ich zapach zależy od budowy łańcucha węglowodoru, obecności pierścienia, występowania wiązań nienasyconych czy heteroatomów. Największy wpływ na zapach ma występowanie w cząsteczce grup funkcyjnych, tzw. grup osmoforowych (Rysunek 1). Są to grupy atomów w cząsteczce związku chemicznego, które decydują o progu wyczuwalności zapachowej. Odpowiadają one również za jakość hedoniczną odczuwanego zapachu: w składnikach zapachów przyjemnych można m.in. znaleźć grupy hydroksylowe, eterowe, aldehydowe, estrowe, natomiast w nieprzyjemnych zapachach dominują grupy: tiolowa (merkaptanowa), tioeterowa, tioformylowa, tiokarbonylowa i aminowa [3].



Rysunek 1: Grupy osmoforowe.

Na przestrzeni lat wielu badaczy próbowało zrozumieć co wpływa na rozpoznawanie zapachów, opierając się na charakterystycznych strukturach i stereochemicznych właściwościach związków zapachowych. Teoriami, które zyskały uznanie w nauce była teoria stereochemiczna Amoore'a oraz wibracyjna teoria Wrighta (i jej późniejsze rozwinięcie



zwane teorią Turina [4]).

W 1952 roku badania Johna Earnesta Amoore'a doprowadziły do zaproponowania stereochemicznej teorii percepcji zapachu [5]. Amoore poprzez przegląd literaturowy, poszukiwał informacji o zapachu różnych związków chemicznych. W kolejnym kroku określał podobieństwo stereochemiczne struktury cząsteczek, których zapach był określany tak samo. W wyniku swoich badań wyodrębnił 7 zapachów podstawowych: kamforowy, piżmowy, kwiatowy, miętowy, eteryczny, ostry i gnilny. Stwierdził także, że każdemu zapachowi podstawowemu odpowiada komplementarny receptor węchowy. Amoore uznał, że charakterystyczną cechą siedmiu różnych chemoreceptorów węchowych jest istnienie „gniazd molekularnych”, których kształt i wielkość odpowiadają kształtom i wymiarom cząsteczek odorantów [6, 7].

Badania Roberta Wrighta dotyczyły wibracyjnej teorii percepcji zapachu, czyli powiązania właściwości zapachowych od drgań cząsteczek w zakresie liczb falowych $50\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (widmo wibracyjne). Taki zakres liczby falowej uważany był za tzw. „częstości osmiczne”. Według teorii Wrighta rozpoznawanie zapachów odbywa się za pomocą komórek receptorowych, zawierających pigment znajdujący się w metastabilnym stanie wzbudzonym. Oddziaływania drgań wibracyjnych cząsteczki związku zapachowego z pigmentem powodują drgania rezonansowe, dzięki czemu następuje przejście pigmentu do stanu podstawowego. Wówczas błona komórkowa jest depolaryzowana, a do mózgu wysyłany jest impuls nerwowy [8]. Wright w swoich artykułach postulował występowanie około 20 rodzajów pigmentów w nabłonku węchowym. Są one odpowiedzialne za istnienie ok. 20 zapachów podstawowych, analogicznych do trzech podstawowych barw.

W latach 90. XX wieku Luca Turin znacząco rozwinął koncepcję Wrighta. Wskazał teoretyczne oraz biofizyczne podstawy odbierania wibracji cząsteczek przez receptory węchowe, twierdząc przy tym, że mieszaninę o zapachu dowolnego wzorca można sporządzać na podstawie katalogów widm IR tak, aby widma IR mieszaniny i wzorca były jednakowe [4]. Turin rozpoczął badania naukowe od prób rozwiązania problemu intensywnego zapachu związków o bardzo małych cząsteczkach w stosunku do cząsteczek białek receptorowych. Zachowania takich układów receptor-odorant nie objaśnia stereochemiczna teoria Amoore'a. Turin założył, że intensywny i bardzo charakterystyczny zapach siarkowodoru jest związany z obecnością w cząsteczce rzadko spotykanych drgań o liczbie falowej 2500 cm^{-1} . Taka sama liczba falowa występuje również w widmie borowodorów. Poprzez swoje badania potwierdził, że zapach dekaboranu ($B_{10}H_{14}$) przypomina zapach zepsutych jaj, mimo że kształt jego cząsteczki nie jest podobny do kształtu cząsteczki siarkowodoru.

Turin postulował również, że między dwoma fragmentami białkowego receptora elektronu mogą przepływać tylko wtedy, kiedy znajdzie się między nimi cząsteczka odoranta, o odpowiedniej częstotliwości oscylacji. Takie podejście przedstawiało zmysł węchu jako spektroskop, wzorowany na założeniach skaningowej spektroskopii tunelowej. Tunelowanie elektronu w receptorze węchowym powoduje zmianę jego stanu i w konsekwencji pobudzenie neuronu. Turin potwierdził swoją teorię na przykładzie karwonu, w którym poprzez uzupełnienie widma oscylacyjnego (-)karwonu o drgania grupy ketonowej uzyskał charak-



terystyczny, kminkowy zapach (+)-karwonu.

Przeciw teorii stereochemicznej i wibracyjnej przemawiają wyniki doświadczeń innych badaczy, np. K. Buijsa [9], który w swojej pracy dowodzi o braku korelacji między zapachem a widmem oscylacyjnym cząsteczek. Należy również zauważyć, że izotopowe wymiany atomów w cząsteczkach odorantów nie powodują zmian zapachu, mimo że wpływają na częstości drgań cząsteczki. Ponadto proponowana hipoteza nie pozwala wyjaśnić różnic między zapachem enancjomerów, które mają identyczne widma rotacyjne i oscylacyjne (np. różne enancjomery linalolu posiadają różne zapachy: jeden ma zapach słodki, kwiatowy, drugi natomiast posiada zapach drewna).

Badania i rozwój biologii molekularnej i genetyki pozwoliły zrozumieć proces węchowy u ludzi. W 1991 roku Linda Buck i Richard Axel przedstawili w jaki sposób nos człowieka rozpoznaje, a jego mózg zapamiętuje około 10 tysięcy różnych zapachów [10]. W swoim przełomowym artykule przedstawili kod setek genów dla receptorów węchowych zlokalizowanych w ludzkich nosach. Każdy receptor jest białkiem, które zmienia się, gdy cząsteczka odoranta łączy się receptorem, powodując wysłanie sygnału elektrycznego do mózgu. Różnice w budowie receptorów oznaczają, że określone zapachy powodują uwolnienie sygnału tylko z określonego receptora. Specyficzne zapachy rozpoznajemy poprzez wzór pobudzenia określonych receptorów. Aby potwierdzić to założenie, Buck i Axel sklonowali receptory węchowe, pokazując, że należą one do rodziny receptorów sprzężonych z białkiem G. Analizując szczurze DNA, oszacowali, że istnieje około 1000 różnych genów receptorów węchowych w genomie ssaków. Badania te otworzyły drzwi do genetycznej i molekularnej analizy mechanizmów węchu. Buck i Axel wykazali również, że każdy neuron receptora węchowego w znaczący sposób pobudza tylko jeden rodzaj białka receptora węchowego i że dane wejściowe ze wszystkich neuronów wyrażających ten sam receptor są zbierane przez pojedynczy dedykowany kłębuszek opuszki węchowej. W 2004 roku naukowcy otrzymali Nagrodę Nobla za swoje osiągnięcia w badaniach nad receptorami węchowymi i układem węchowym.

Zapach, który jest wrażeniem zmysłowym jest stosunkowo trudny do opisu jakościowego ilościowego. W badaniach nad związkami odorowymi oraz w próbach mierzących do opisu wrażenia zapachowego określone są zazwyczaj cztery podstawowe cechy zapachu: próg wyczuwalności zapachowej, stężenie zapachowe, intensywność zapachu i jakość hedoniczna.

Za próg wyczuwalności zapachowej pojedynczej substancji (*c_{OT}*, *c_{PWZ}*) uważamy takie stężenie odoranta, które wywołuje wrażenie węchowe u połowy ogółu osób poddanych oddziaływaniu danego odoranta. Próg wyczuwalności, którym możemy się posługiwać, powszechnie musi być zatem wartością uśrednioną, reprezentatywną dla danej populacji. Z tego powodu, jeżeli jest to możliwe, zaleca się podawanie zakresu progu wyczuwalności zapachowej dla danej substancji. Przykładowe właściwości wybranych związków zapachowych wraz z ich wartościami progów wyczuwalności zapachowej przedstawiono w Tabeli 2.



Tabela 2: Przykłady związków odorowych.

Związek chemiczny	Grupa związków	Rodzaj zapachu	Próg wyczuwalności zapachowej [ppm v/v]
aceton	ketony	ostry	0,4 - 42
amoniak	nieorganiczne	ostry	46,8
formaldehyd	aldehydy	podobny do siana	1,0
trietyloamina	aminy	rybi	0,0054 – 0,37
siarczek dimetylu	siarczki	zgniły	0,0001 – 0,5
styren	związki aromatyczne	nieprzyjemny	0,035 – 0,047
metanol	alkohole	słodki	100,0
toluen	związki aromatyczne	przyjemny, intensywny	0,021 – 2,8
siarkowódór	nieorganiczne	zgniłe jaja	0,0047
α -pinen	terpeny	leśny	0,0029 – 0,9
cykloheksan	alkany	charakterystyczny	0,41 – 2,5
benzen	związki aromatyczne	rozpuszczalnikowy	4,68
dimetyloamina	aminy	rybi	0,047
kwas masłowy	kwasy organiczne	kwaśny	0,001
fenol	fenole	szpitalny	0,047
trimetyloamina	aminy	rybi	0,00021

Znając próg wyczuwalności zapachowej oraz stężenie substancji w badanej próbce możliwe jest określenie jego stężenia zapachowego (c_{od}), które dla pojedynczych substancji definiowane jest jako iloraz stężenia odoranta (c) przez wartość jego progu wyczuwalności zapachowej (c_{OT}):

$$c_{od} = \frac{c}{c_{OT}} \quad (1)$$

W przypadku mieszanin korzystanie ze wzoru (1) nie jest możliwe, ze względu na brak możliwości określenia wartości progu wyczuwalności zapachowej dla mieszaniny. W tym przypadku stężenie zapachowej określa się jako krotność rozcieńczenia badanej próbki bezwonnym powietrzem potrzebną do osiągnięcia progu wyczuwalności zapachowej przez osoby oceniające zapach:

$$c_{od} = \frac{V_p + V_{pr}}{V_{pr}} \quad (2)$$

gdzie: V_p – objętość próbki, V_{pr} – objętość powietrza rozcieńczającego.

Jednostką stężenia zapachowego są jednostki zapachowe (ang. odour units) w metrze sześciennym [ou/m^3]. Odniesienie wartości jednostek zapachowych do jednego metra sześciennego jest zabiegiem czysto formalnym, umożliwiającym docelowo obliczanie strumienia emisji zapachu z danego emitora.

Norma PN-EN 13725:2007 „Jakość powietrza - Oznaczanie stężenia zapachowego



metodą olfaktometrii dynamicznej” [11] wprowadza również pojęcie europejskiej jednostki zapachowej w metrze sześciennym [ou_E/m^3]. Definiowana jest ona jako takie stężenie odoranta lub mieszaniny odorantów, które odpowiada zespołowemu progowi wyczuwalności zapachu, natomiast stężenie zapachowe c_{od} [ou_E/m^3] jest wielokrotnością progów. Mierzy się je określając stopień rozcieńczenia próbki (Z), konieczny dla jego osiągnięcia. Do rozcieńczania badanych próbek wykorzystuje się olfaktometrię dynamiczną. Osiągnięcie progów wyczuwalności (prawdopodobieństwo wycucia zapachu wynoszące 50%, czyli rozcieńczenie $Z_{50\%}$) jest stwierdzane przez „zespół” (nie mniej niż 4 osoby). Członkowie zespołu muszą spełniać kryteria sprawności sensorycznej, które są określone w normie [11]. Określono w niej również, że jednej jednostce zapachowej odpowiada masa $123 \mu g$ n-butanolu w $1 m^3$ powietrza, uznanego za związek odniesienia (1 EROM-European Reference Odour Mass).

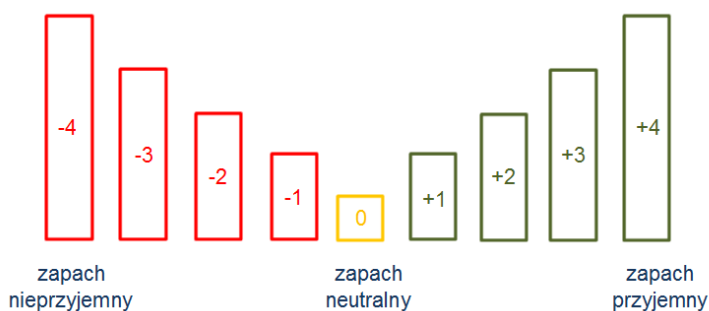
Intensywność zapachu jest parametrem, który zależy od liczby cząsteczek substancji zapachowej, które kontaktują się z receptorami węchowymi, czyli od jej stężenia we wdychanym powietrzu [12]. Intensywność zapachu określana jest jako „siła odczuwania zapachu”, która jest wywoływana przez określony bodziec zapachowy. W celu określenia przez ludzi intensywności odczuwanego zapachu stosowane są najczęściej skale punktowe werbalne lub skale wzorców. Przykładem skali werbalnej może być 7-stopniowa skala zalecana w niemieckich wytycznych VDI 3940 Part 3: Measurement of Odour Impact by Field Inspection - Determination of Odour Intensity and Hedonic Odour Tone [13], gdzie wartość 0 oznacza brak zapachu, a wartość 6 oznacza skrajnie mocny zapach (Tabela 3).

Tabela 3: Skala intensywności zapachowej według VDI 3940.

Wartość wg skali	Opis
0	Brak zapachu
1	Bardzo słaby zapach
2	Słaby zapach
3	Wyraźny zapach
4	Mocny zapach
5	Bardzo mocny zapach
6	Skrajnie mocny zapach

Jakość hedoniczna zapachu to oddziaływanie odoranta, które w następstwie oceny danego wrażenia zapachowego zostaje przyporządkowane wartości, która mieści się w zakresie: od skrajnie przyjemny do krańcowo nieprzyjemny. Można stwierdzić, że jakość hedoniczna jest miarą przyjemności zapachu. W praktyce, określa się ją podobnie jak w przypadku intensywności zapachowej. Mają tutaj również zastosowanie skale jednowymiarowe (werbalne, graficzne czy punktowe). Przykład takiej skali przedstawiono na Rysunku 2. Wartości ujemne skali werbalnej opisują wrażenia zapachowe nieprzyjemne, wartości dodatnie tej skali określają wrażenia przyjemne, natomiast wartość 0 opisuje neutralne wrażenie zapachowe.





Rysunek 2: Przykładowa skala werbalna do oceny jakości hedonicznej zapachu.

Należy jednak podkreślić, że w przypadku mieszanin gazowych, których składnikami są związki odorowe, występuje rozbieżność pomiędzy odczuwanym zapachem a zapachem sumarycznym (będącym sumą zapachów poszczególnych składników) [14]. Również zestawienia wartości progów wyczuwalności zapachowej czystych związków chemicznych nie pozwalają na przewidywanie zapachu ich mieszanin z innymi związkami. Cechy zapachu nie są wielkościami addytywnymi. Spowodowane jest to występowaniem tzw. interakcji zapachowych - wzajemnym oddziaływaniem cząsteczek odorantów na receptory węchowe ludzkiego nosa. Wyróżnia się trzy mechanizmy interakcji zapachowych: synergizm, maskowanie oraz neutralizacja zapachów.

Synergizm to wzajemne wzmacnianie oddziaływania dwóch lub większej liczby bodźców, natomiast maskowanie rozumiane jest jako zastępowanie zapachu uciążliwego, zapachem przyjemniejszym. Inaczej mówiąc, stosowanie dodatkowej substancji zapachowej powoduje, że zapach jest bardziej akceptowany lub staje się nierozpoznawalny. W przypadku neutralizacji mówi się o efekcie polegającym na zmianie reakcji pomiędzy receptorami węchowymi w jamie nosowej a cząsteczkami substancji zapachowej w wyniku czego następuje modyfikacja odczuwanego wrażenia węchowego.

1.2 Modele percepcyjne i psychofizyczne

Badania rodzajów interakcji zapachowych są prowadzone od bardzo dawna, jednak dotychczas nie doprowadziły do wyjaśnienia ogólnego mechanizmu powstawania i opisu tych zjawisk. Obiektami badań doświadczalnych są najczęściej próbki powietrza zawierające zaledwie dwa lub trzy rodzaje odorantów [15, 16]. Zależnościami pomiędzy fizycznymi bodźcami działającymi na zmysły a odczuciami psychicznymi zajmuje się dziedzina zwana psychofizyką. W przypadku występowania interakcji węchowych rozpatruje się modele interakcji zapachowej, które opisują zależność intensywności zapachu powietrza zawierającego mieszaniny zanieczyszczeń od:

- intensywności zapachu, który wywołałyby składniki mieszaniny, gdyby występowały pojedynczo (modele percepcyjne),



- stężenia składników mieszaniny i ich psychofizycznych charakterystyk (modele psychofizyczne).

Żaden z licznych opracowanych modeli nie ma charakteru ogólnego i zarazem uniwersalnego. W przypadku indywidualnych substancji związek między intensywnością zapachu a stężeniem substancji zapachowej można opisać w prawem Webera-Fechnera (3) lub Stevensa (4):

$$OI = k_{WF} \cdot \log \frac{c}{c_{OT}} \quad (3)$$

$$OI = k_S \cdot c^n \quad (4)$$

gdzie OI – intensywność zapachu, k_{WF} , k_S , n – empiryczne wartości stałe wyznaczone dla danej substancji, c – stężenie substancji, c_{OT} – próg wyczuwalności zapachowej.

Percepcyjne modele interakcji wiążą intensywność zapachu mieszaniny (OI_{AB}) i jej składników występujących pojedynczo (OI_A , OI_B). Najbardziej znane równanie empiryczne wiążące intensywność zapachu mieszaniny dwuskładnikowej z intensywnościami pojedynczych składników to równanie Zwaardemakera z 1908, nazywane często sumowaniem wektorowym intensywności (5):

$$OI_{ab}^2 = OI_a^2 + OI_b^2 + 2[OI_a OI_b \cos(\alpha_{ab})] \quad (5)$$

Współczynnik występujący w równaniu - współczynnik interakcji (α) w przybliżeniu jest stały dla jednej pary składników mieszaniny. Badania nad wyznaczeniem tego współczynnika dla związków z grupy aldehydów, estrów czy węglowodorów aromatycznych prowadzone wskazują na jego wartość oscylującą wokół 0,1 dla aldehydów, 0,2 dla estrów, 0,3 dla węglowodorów aromatycznych [17, 18]. Generalnie cosinus współczynnika interakcji zapachowej mieści się w zakresie od -0,15 do -0,42. Opracowano kilka innych modeli percepcyjnych między innymi: model Berglunda, Patte i Lafforta czy model U [19, 20, 21]. Ich przykłady przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4: Przykłady modeli percepcyjnych.

Model	Autorzy
$OI_{ab} = \sqrt{OI_a^2 + OI_b^2 + 2 \cdot OI_a \cdot OI_b \cdot \cos \alpha_{ab}}$	Zwaardemaker
$OI_{ab} = k(OI_a + OI_b)$	Berglund, Lindvall
$OI_{ab} = \sqrt{OI_a^2 + OI_b^2}$	Patte, Laffort
$OI_{ab} = OI_a + OI_b + 2 \cdot \cos \alpha_{ab} \cdot \sqrt{OI_a \cdot OI_b}$	Patte, Laffort (model U)

Model wektorowy

Forma modelu została zaproponowana przez Zwaardemakera w 1908 roku 5. Jednak obejmowała ona tylko mieszaniny dwuskładnikowe. W 1974 roku Berglund opisał teoretycz-



nie postać modelu wektorowego dla większej liczby składników mieszaniny zapachowej. Równanie 6 przedstawia postać modelu wektorowego dla mieszaniny dwuskładnikowej, natomiast 7 dla mieszaniny trójskładnikowej.

$$OI_{ab} = \sqrt{OI_a^2 + OI_b^2 + 2 \cdot OI_a \cdot OI_b \cdot \cos \alpha_{ab}} \quad (6)$$

$$OI_{abc} = \sqrt{OI_a^2 + OI_b^2 + OI_c^2 + 2[OI_a OI_b \cos(\alpha_{ab}) + OI_b OI_c \cos(\alpha_{bc}) + OI_a OI_c \cos(\alpha_{ac})]} \quad (7)$$

Występujący w obu równaniach $\cos \alpha_{ab}$ jest współczynnikiem interakcji między substancją zapachową A i substancją zapachową B. W celu właściwego oszacowania wartości intensywności zapachowej konieczne jest eksperymentalne określenie wartości współczynnika interakcji z wykorzystaniem wzoru (8):

$$\cos \alpha_{ab} = \frac{OI_{ab}^2 - OI_a^2 - OI_b^2}{2 \cdot OI_a \cdot OI_b} \quad (8)$$

Model addytywności euklidesowej

Model addytywności euklidesowej jest szczególnym przypadkiem modelu wektorowego, w którym zakłada się, że nie występują wzajemne interakcje między składnikami mieszaniny $\cos \alpha_{ab} = 0$:

$$OI_{ab} = \sqrt{OI_a^2 + OI_b^2} \quad (9)$$

W prezentowanych badaniach model ten zazwyczaj stosowano jako model odniesienia dla wzajemnego porównania uzyskanych wyników.

Model U

Patte i Laffort zaproponowali model U dla mieszanin dwuskładnikowych w 1979 roku. Opiera się on na wzorze (10):

$$OI_{ab} = OI_a + OI_b + 2 \cdot \cos \alpha_{ab} \cdot \sqrt{OI_a \cdot OI_b} \quad (10)$$

Podobnie jak w przypadku modelu wektorowego, współczynnik interakcji należy określić eksperymentalnie, stosując następujący wzór (11):

$$\cos \alpha_{ab} = \frac{OI_{ab} - OI_a - OI_b}{2 \cdot \sqrt{OI_a \cdot OI_b}} \quad (11)$$

Model UPL

Model UPL to modyfikacja modelu U (10) zaproponowana w 1982 r. Przez Lafforta i Dravnieksa. Modyfikacja obejmuje współczynnik interakcji. W tym przypadku $\cos \alpha_{ab}$ odzwierciedla wpływ prawa Stevensa określony dla pojedynczego składnika. Pierwszym krokiem do ustalenia współczynnika interakcji w mieszaninie dwuskładnikowej jest określenie współczynnika dla każdego pojedynczego składnika za pomocą wzoru (12):

$$\cos \alpha_a = 2^{n_a - 1} - 1 \quad (12)$$



gdzie n_a – stała empiryczna z równania Stevensa dla składnika A.

Równanie (12) jest ściśle poprawne tylko wtedy, gdy $OI_a = OI_b$. W następnym kroku możliwe jest określenie współczynnika interakcji między składnikami mieszaniny (13):

$$\cos \alpha_{ab} = \frac{OI_a \cdot \cos \alpha_a + OI_b \cdot \cos \alpha_b}{OI_a + OI_b} \quad (13)$$

Przedstawione modele w sposób teoretyczny umożliwiają określenie charakteru interakcji zapachowej występującej w danej mieszaninie odorantów. Proste modele percepcyjne są stosunkowo ogólne i bazują na eksperymentalnym wyznaczeniu współczynników interakcji zapachowych na podstawie badań sensorycznych lub olfaktometrycznych. Z kolei model psychofizyczny (model UPL) pozwala na obliczenie współczynników interakcji z wykorzystaniem współczynnika równania Stevensa (który wyznaczany jest dla pojedynczej substancji).

W celu wyznaczenia współczynników interakcji wszystkie opisane modele wymagają zbioru danych eksperymentalnych, które opisują cechy zapachu danej mieszaniny. W kolejnym podrozdziale przedstawione zostaną metody pomiarowe umożliwiające pomiary cech zapachu.

1.3 Metody pomiaru zapachu

Olfaktometria dynamiczna

Techniką pomiarową najczęściej wykorzystywaną do oceny próbek gazowych pod kątem intensywności zapachowej, jakości hedonicznej czy stężenia odorantów jest olfaktometria dynamiczna. O popularności tej techniki, może świadczyć to, że jest najczęściej proponowaną techniką w krajach, które podejmują się rozwiązywania problemów związanych z uciążliwością zapachową [22]. Do głównych zalet tej techniki można zaliczyć znormalizowanie pomiaru stężenia substancji/mieszaniny zapachowej. Wprowadzona w Polsce norma PN-EN 13725:2007 [11] określa zasady doboru zespołu oceniającego oraz sposób prowadzenia badań: od pobierania, przez rozcieńczanie, pomiar oraz analizę uzyskanych wyników. Definiuje ona również jednostkę zapachową ($1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$), która jest równa ilości substancji zapachowej (lub mieszaniny związków zapachowych) wprowadzonej do 1 m^3 gazu obojętnego (powietrze, azot) tak, aby prawdopodobieństwo wykrycia zapachu przez grupę osób oceniających wynosiło 50%.

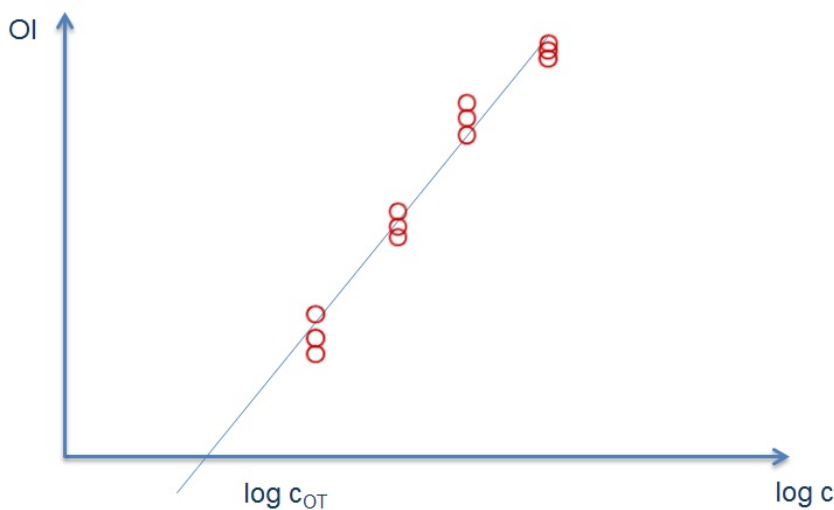
Analiza sensoryczna

Metody oceny zapachu oparte na analizie sensorycznej nie są, w przeciwieństwie do olfaktometrii dynamicznej, metodami znormalizowanymi w Polsce. Jednak za ich stosowaniem przemawiają: niski koszt, prostota oraz szybkość przeprowadzenia analizy. Pomiary zapachu przeprowadza się z wykorzystaniem wielu metod. Jedną z nich jest metoda ekstrapolacyjna polegająca na sporządzeniu serii rozcieńczeń badanych próbek. Wykonuje się je w taki sposób, aby można było uzyskać wyraźne różnice intensywności zapachów występujących po sobie. Ważne jest także, aby stężenia substancji stanowiły ciągi geometryczne. Często zalecane jest stosowanie kolejnych rozcieńczeń dwukrotnych. Metodę



ekstrapolacyjną pomiaru stężeń zapachów można zastosować prawie w każdym laboratorium analitycznym. Nie wymaga ona zakupu drogiego sprzętu analitycznego jakim są olfaktometry, a wykonanie dokładnych rozcieńczeń jest możliwe metodą statyczną. Po przygotowaniu serii rozcieńczeń zespół oceniający ma za zadanie przypisanie subiektywnej liczby wartości ze skali punktowej do wszystkich próbek zaczynając od tych najbardziej rozcieńczonych do tych o najwyższych stężeniach. Ważne jest by po każdym zapachu robić przerwy w celu uzyskania rzetelnych wyników. Badanie trzeba powtórzyć trzykrotnie w powtarzalnych warunkach temperatury i wilgotności powietrza [23].

W przypadku metody ekstrapolacyjnej oszacowanie stężenia zapachowego polega na wykorzystaniu prawa Webera-Fechnera (3). Określa ono zależność pomiędzy fizyczną miarą bodźca (zmysły bodźców świetlnych, dźwiękowych, mechanicznych lub cieplnych oraz zmysły chemiczne: smak i węch), a reakcją układu biologicznego [12]. Korzystając z tego prawa można wyznaczyć dwa parametry: współczynnik Webera-Fechnera oraz próg wyczuwalności zapachowej - c_{OT} (Rysunek 3).



Rysunek 3: Wykres zależności intensywności zapachowej od wielkości bodźca obrazujący prawo Webera-Fechnera.

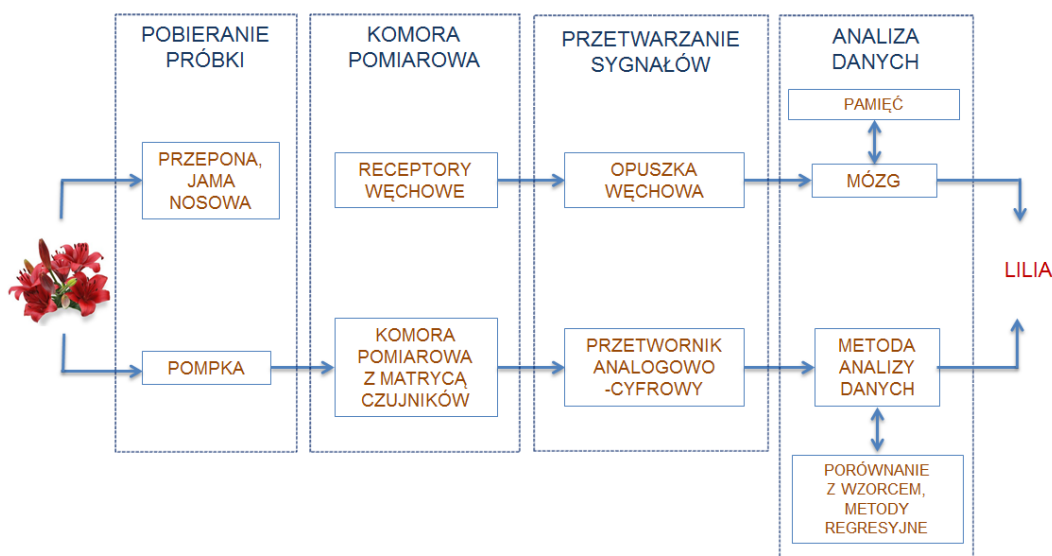
Dla przygotowanej serii próbek (o stężeniach tworzących ciąg geometryczny) wykonuje się pomiary sensoryczne. Następnie wyniki pomiarów przedstawia się na wykresie intensywności zapachu w funkcji logarytmu ze stężenia substancji w próbce. Metodą regresji liniowej wyznacza się parametry: współczynnika kierunkowego prostej (który jest współczynnikiem Webera-Fechnera) oraz punktu przecięcia linii z osią odciętych (który zgodnie ze wzorem (3) odpowiada wartości $\log c_{OT}$).

Metody oparte o techniki czujnikowe (elektroniczne nosy)

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania tematyką wykorzystania sztucznych zmysłów w analityce chemicznej. Szczególną pozycję zajmują urządzenia,

mające naśladować zmysł węchu - elektroniczne nosy. Są to instrumenty umożliwiające holistyczną analizę składu mieszaniny gazowej, bez rozdzielania jej na poszczególne składniki (tak jak ma to miejsce w przypadku metod chromatograficznych). Pod względem budowy są to urządzenia wyposażone w zestaw (matrycę) kilku/kilkunastu gazowych czujników chemicznych oraz w odpowiedni system obliczeniowy porównywania otrzymanych wyników z wzorcem zdolny do rozpoznawania (identyfikacji) prostych i złożonych zapachów. Taką definicję zaproponowali w 1994 roku Gardner i Bartlett, którzy jako pierwsi podjęli próbę zdefiniowania elektronicznego nosa (e-nosa) [24]. Jednak obecnie elektroniczne nosy nie tylko korzystają z możliwości rozpoznawania wzorca (analiza jakościowa), ale również, dzięki zastosowaniu odpowiednich metod i modeli regresyjnych, dają użytkownikowi możliwość uzyskania wyniku w postaci ilościowej.

Inspiracją do stworzenia elektronicznych nosów była chęć instrumentalnego naśladowania ludzkich zmysłów. Z tego powodu budowa e-nosów została zainspirowana neurofizjologią zmysłu węchu (Rysunek 4).



Rysunek 4: Schemat działania elektronicznego nosa wraz z jego naturalnym odpowiednikiem.

Pierwsze próby skonstruowania tego typu urządzeń podjęto w latach 80. XX wieku. Głównym zadaniem, stawianym tym urządzeniom, było automatyczne rozróżnianie próbek na podstawie różnic w składzie ich frakcji lotnej (profilu zapachowym). To zadanie determinowało analityczną przydatność opisywanych instrumentów-były one głównie stosowane do szybkiej analizy jakościowej. Jednak na przestrzeni lat, poprzez stosowanie nowych, coraz bardziej skomplikowanych metod analizy danych wielowymiarowych oraz dostępności nowych rozwiązań aparaturowych, poczyniono bardzo duży postęp w konstruowaniu i zastosowaniu tych urządzeń. Obecnie, na rynku, możliwy jest zakup komercyj-



nych elektronicznych nosów, które mogą być wykorzystane do zastosowań laboratoryjnych, badawczo-rozwojowych czy nawet przemysłowych. Należy również podkreślić, że istnieją odmiany tych urządzeń, w których matrycę czujników zastąpiono kolumnami chromatograficznymi lub bioczujnikami.

Elektroniczne nosy (w ich standardowej konfiguracji) to urządzenia wyposażone w systemy: pobierania próbki, detekcji (zestaw kilku/kilkunastu gazowych czujników chemicznych, tworzący matrycę czujników), przetwarzania sygnałów i zbierania danych pomiarowych oraz w odpowiedni system matematyczno-statystyczny umożliwiający dyskryminację badanych próbek lub określanie parametrów ilościowych.

Pierwszy moduł umożliwia przepływ próbki do komory pomiarowej. Eliminuje on wszystkie niepożądane czynniki, mogące wpływać na odpowiedź czujników oraz zapewnia stabilne i powtarzalne warunki pomiarowe. Stabilność ta zależy przede wszystkim od takich parametrów jak: temperatura i wilgotność, które powinny być stale kontrolowane, zarówno w komorze próbki, jak i w komorze czujników. Ponadto komora próbki musi być wykonana z materiałów nieadsorbujących i chemicznie obojętnych, aby zminimalizować tzw. efekt pamięci ścianki. Z tego względu najczęściej wykonuje się ją z teflonu. Ważne jest również zapewnienie odpowiedniego przygotowania gazu nośnego, którym zazwyczaj jest powietrze. W przypadku używania powietrza sprężonego należy zapewnić odpowiednią redukcję ciśnienia oraz zminimalizować zawartość substancji niepożądanych poprzez używanie filtrów oraz adsorbentów. Ważnym elementem modułu pobierania jest również rotometr lub inny kontroler przepływu, który zapewnia stałe natężenie przepływu próbki przez komorę pomiarową.

W kolejnym module, który składa się z komory pomiarowej wraz z umieszczonymi w niej czujnikami chemicznymi, następuje zamiana sygnału chemicznego na sygnał elektryczny (zazwyczaj jest to sygnał analogowy), wytwarzany przez czujniki. Z założenia każdy z czujników wykazuje różną selektywność i czułość na poszczególne składniki próbki, jednak jako całość generują one charakterystyczny obraz chemiczny mieszaniny gazowej (tzw. „odcisk palca”) w postaci wielowymiarowego zbioru danych.

Moduł trzeci umożliwia przetworzenie i odpowiednie przygotowanie sygnału do dalszej analizy. Jego głównym elementem jest przetwornik analogowo-cyfrowy, zamieniający sygnał analogowy generowany przez czujniki na jego dyskretną, cyfrową reprezentację.

Zadaniem ostatniego modułu jest analiza i w końcowym efekcie klasyfikacja uzyskanego wzoru odpowiedzi do odpowiedniego zbioru wzorów poznanych wcześniej. U człowieka rolę tę pełni mózg, który porównuje otrzymane z opuszki węchowej impulsy nerwowe do zawartej w pamięci bazy poznanych w ciągu życia zapachów. W przypadku elektronicznego nosa otrzymany wzór przypisywany jest do zbiorów znajdujących się w bazie danych lub klasyfikuje je na podstawie matematycznych funkcji dyskryminacyjnych.

Określenie cech zapachu, takich jak intensywności zapachowej czy jakości hedonicznej przy zastosowaniu elektronicznego nosa wymaga zastosowania techniki uczenia z nadzorem. Techniki te (uczenie z nadzorem) w zależności od problemu badawczego stosuje się do konstrukcji modeli kalibracyjnych. Do budowy wymienionych modeli używa się



zbioru zmiennych objaśniających (wartości sygnałów z czujników będących elementem elektronicznego nosa) i zbioru zmiennych zależnych (wartości intensywności zapachowej czy jakości hedonicznej wyrażonej w skali werbalnej). Zadaniem metod kalibracji jest konstrukcja modelu, który pozwoli ilościowo ocenić określoną cechę zapachu bazując na zbiorze zmiennych objaśniających. Jednymi z najbardziej popularnych technik kalibracyjnych są: wieloparametrowa regresja liniowa (MLR), regresja głównych składowych (PCR), regresja metodą częściowych najmniejszych kwadratów (PLS) oraz sztuczne sieci neuronowe (ANN). Konieczność pracy z dużą liczbą skorelowanych zmiennych powoduje, że modele MLR mają ograniczone zastosowanie, dlatego głównymi metodami stosowanymi do konstrukcji modeli kalibracyjnych, które dobrze radzą sobie ze skorelowanymi zmiennymi są metody PCR, PLS i ANN. Metody te z powodzeniem znalazły zastosowanie do monitorowania zmian stężenia zapachowego w takich procesach jak: biofiltracja czy oczyszczanie ścieków, jak również do wsparcia pomiarów dokonywanych za pomocą olfaktometrii dynamicznej [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32].

Podstawowym założeniem budowy elektronicznego nosa (e-nosa) jest wykorzystanie połączenia dużej ilości czujników chemicznych z użyciem systemu rozpoznawania wzorca. Takie rozwiązanie zapewnia wysoką selektywność prowadzonych analiz zapachów. Obecnie najczęściej wykorzystywanymi czujnikami są czujniki elektrochemiczne i elektryczne dedykowane do analizy lotnych związków organicznych (LZO). To właśnie ten typ czujników znalazł zastosowanie w matrycach wykorzystywanych w elektronicznych nosach.

W strukturze czujników chemicznych możemy wyodrębnić dwie podstawowe części:

- część receptorowa – chemoczuła warstwa, wykazująca wysoką selektywność względem danego indywiduum chemicznego,
- część przetwornikowa – generująca sygnał użyteczny analitycznie.

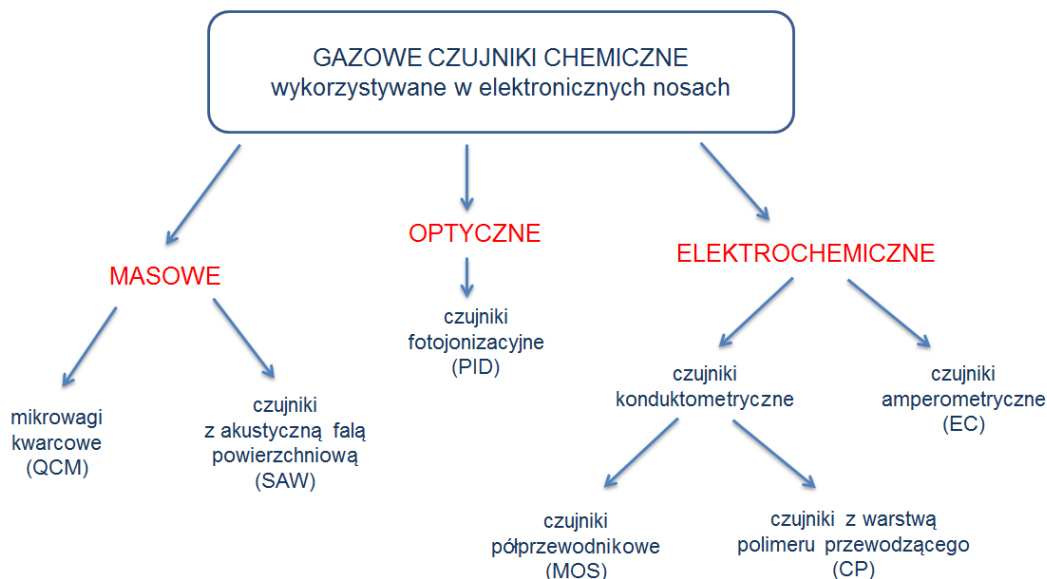
Cząsteczki lotnych związków chemicznych oddziałują z częścią receptorową głównie za pomocą mechanizmów: absorpcji, adsorpcji, chemisorpcji oraz wiązań koordynacyjnych. Wykazano, że mechanizm powstawania sygnału czujników w największym stopniu zależy od zjawiska dyfuzji oraz adsorpcji [33]. Połączenie części receptorowej z przetwornikową powoduje zmianę wyjściowych parametrów elektrycznych czujnika związaną z występującymi zjawiskami fizycznymi i/lub chemicznymi w części receptorowej.

Czujniki gazowe charakteryzują się tzw. selektywnością częściową. Oznacza to, że ich sygnał wyjściowy zależy nie od jednej substancji chemicznej, lecz od wielu związków znajdujących się w badanej próbce. Ta właściwość, szczególnie w przypadku aplikacji wieloczujnikowych, jest ogromną zaletą, gdyż powoduje bliższe odwzorowanie naturalnego zmysłu węchu oraz stosunkowo duży wzrost uniwersalności elektronicznego nosa.

Po opublikowaniu w 1982 roku pierwszej pracy opisującej działanie prototypowego elektronicznego nosa przez Persauda i Dodda [34] nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania tą techniką badań. Równocześnie wzrastało zainteresowanie gazowymi czujnikami chemicznymi, co doprowadziło do stworzenia ich wielu różnorodnych typów. Konstruktorzy e-nosów coraz częściej sięgali po coraz to nowe typy czujników, jednak do najczęściej



wykorzystywanych w technice e-nosa należą typy przedstawione na Rysunku 5.



Rysunek 5: Schemat przedstawiający rodzaje gazowych czujników chemicznych najczęściej wykorzystywanych przy konstruowaniu matryc elektronicznego nosa.

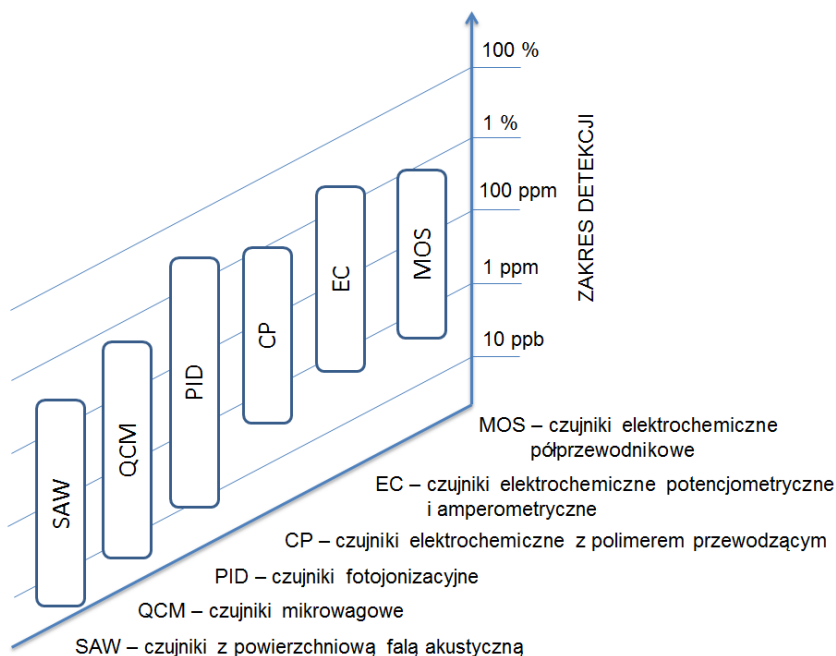
Przez lata badań wytypowano również odpowiednie kryteria, którymi powinny charakteryzować się idealne czujniki gazowe, które mają być zastosowane w e-nosach [35]. Można tutaj wskazać cechy czujników takie jak: granica wykrywalności związków chemicznych porównywalna z granicą wykrywalności ludzkiego zmysłu węchu (10-12 ng/ml), niska czułość na wilgoć oraz zmiany temperatury, średnia selektywność (odpowiedź powinna zależeć od obecności wielu substancji chemicznych w badanej próbce), wysoka stabilność sygnału, dobra powtarzalność, krótki czas odpowiedzi i regeneracji, a także uniwersalność sygnału wyjściowego i niewielkie wymiary.

Uwzględniając wymienione warunki, z całej gamy dostępnych czujników gazowych, tylko sześć rodzajów czujników najczęściej wykorzystywanych jest w matrycach czujników przeznaczonych do pracy w elektronicznych nosach. Są to:

- czujniki półprzewodnikowe (Metal Oxide Semiconductor – MOS),
- czujniki konduktometryczne z warstwą chemoczułą z organicznych polimerów przewodzących (Conducting Polymer – CP),
- czujniki elektrochemiczne - głównie amperometryczne (Electrochemical Sensors – EC)
- czujniki mikrowagowe (Quartz Crystal Microbalance – QCM),
- czujniki z powierzchniową falą akustyczną (Surface Acoustic Wave – SAW),

- czujniki fotojonizacyjne (Photoionization detector – PID).

Na Rysunku 6 przedstawiono porównanie najczęściej używanych typów czujników po względem ich zakresu detekcji.



Rysunek 6: Zakresy detekcji wybranych rodzajów czujników wykorzystywanych w e-nosach.

Grupy czujników przedstawione na Rysunku 6 można charakteryzować również po względem temperatury pracy: czujniki gorące (MOS) oraz zimne (EC, PID, CP, QMB oraz SAW). Te pierwsze pracują w bardzo wysokiej temperaturze, dlatego też są uważane za mniej wrażliwe na działanie wilgoci. Dodatkową ich zaletą jest najniższą spośród wszystkich wartość dryftu sygnału oraz najdłuższy czas użytkowania, tzw. czas życia. Zestawienie właściwości wybranych typów czujników stosowanych w matrycach elektronicznych nosów przedstawia Tabela 5.

Tabela 5: Wybrane parametry czujników wykorzystywanych w matrycach elektronicznych nosów.

Cecha czujnika	EC	PID	MOS	CP	QCM	SAW
Temperatura pracy [$^{\circ}C$]	20 - 50	20 - 50	300 - 400	20 - 50	20 - 50	20 - 50
Powtarzalność wyników	dobra	dobra	niska	dobra	średnia	średnia
Stabilność temperaturowa sygnału	mała	dobra	mała	duża	średnia	duża
Stabilność sygnału przy zmianach wilgotności	średnia	dobra	duża	mała	duża	duża
Wymaga obecności tlenu	nie	nie	tak	nie	nie	nie
Czas odpowiedzi [s]	30-180	<60	0,5 - 5	20 - 50	20 - 50	20 - 50
Czas regeneracji	długi	krótki	krótki	długi	długi	długi
Czas życia	1 - 2 lata	1 - 2 lata	3 - 5 lat	1 - 2 lata	< 2 lata	< 2 lata

Próby rozróżniania zapachów z wykorzystaniem elektronicznego nosa prowadzone były od początku zainteresowania tą techniką pomiarową. Początkowo elektroniczne nosy wykorzystywane były do rozróżniania próbek gazowych (dyskryminacji) lub klasyfikacji nieznannej próbki do uprzednio zdefiniowanych wzorców. W tego typu badaniach nie wymagano ścisłego odwzorowania ludzkiego zmysłu węchu. Kluczowe było występowanie różnicy w składzie lub poziomie stężeń substancji pomiędzy rozróżnianymi próbkami, które mogło być zarejestrowane przez czujniki. Możliwe było również wykrywanie różnic pomiędzy próbkami, które ludzki zmysł węchu klasyfikował jako nierozróżnialne. Przykładowe zastosowania e-nosa w dyskryminacji i klasyfikacji zapachów przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6: Przykładowe zastosowania elektronicznego nosa do analizy próbek zapachowych.

Opis zastosowania	Rodzaj e-nosa	Metoda analizy danych	Literatura
rozróżnianie 5 substancji zapachowych	9 czujników TGS	PCA, ANN	[36]
rozróżnianie 6 substancji zapachowych	6 bioczujników QCM	wykres radarowy	[37]
klasyfikacja jadalnych olejów roślinnych	komercyjny FOX2000	LDA	[38]
analiza mięsa wołowego	komercyjny aroma-Scan A32	PCA	[39]
emisja z materiałów tekstylnych (przemysł samochodowy)	10 czujników MOS-FET	PCA	[40]
czynnik R134a w powietrzu wewnętrznym	6 czujników TGS	DFA	[41]
identyfikacja <i>Helicobacter pylori</i> i innych izolatów żołądkowo-przełykowych in vitro	komercyjny BH-114	ANN	[42]
jakość przechowywanych jabłek	21 czujników MOS	PCA, ANN	[43]

określanie aromatu oliwy	16 czujników CP	PCA, Wykres radarowy	[44]
zapach przetwarzanych elementów plastikowych	12 czujników CP	PCA, CA	[45]
monitorowanie reakcji Millarda	10 czujników MOS	RTA	[46]
określanie jakości herbaty	4 czujniki TGS	PCA, kNN, ANN	[47]
rozdzielanie substancji zapachowych w przemyśle perfumierskim	11 czujników MOS	PCA, ANN	[48]
klasyfikacja próbek mleka	7 czujników TGS	PCA, SVM-ANN	[49]
monitorowanie procesu dializy	komercyjny Bloodhound BH-114	PCA, CA	[50]
rozdzielanie płynu mózgowo-rdzeniowego i surowicy krwi	komercyjny Cyrano-se 320	PCA	[51]
określanie aromatu pomidorów	komercyjny 'enQbe' 8 QMC	PCA	[52]
wykrywanie <i>Streptomyces</i> w wodzie	komercyjny Bloodhound BH-114	PCA, DFA	[53]
zakażenia grzybowe ziaren zbóż	komercyjny Libranose	PCA, PLS-DA	[54]
sezonowe zróżnicowanie właściwości zapachowych pełnego mleka w proszku	28 czujników CP	DFA	[55]
dyskryminacja in vitro linii komórek nowotworowych	komercyjny Cyrano-se 320	PCA	[56]
wczesna diagnoza raka dróg moczowych	8 czujników QCM	PCA-DA	[57]
rozdzielanie próbek alkoholi	8 czujników TGS	PCA, ANN	[58]
wykrywanie zgnilizny łądygi	komercyjny Cyrano-se 320	PCA	[59]
rozdzielanie próbek ryżu	komercyjny Cyrano-se 320	PCA, DA	[60]

Początkowo, ze względu na niskie poziomy stężenia i wysokie wartości granicy wykrywalności czujników nie wykorzystywano elektronicznych nosów do analizy związków odorowych występujących w powietrzu. Jednak naturalnym było, że urządzenia te powinny być wykorzystywane również do monitorowania odorów i występowania uciążliwości zapachowych w powietrzu atmosferycznym. W Tabeli 7 przedstawiono zestawienie wybranych prac traktujących o określaniu parametrów zapachu z wykorzystaniem elektronicznego nosa.

Tabela 7: Przykładowe zastosowania elektronicznego nosa do określania cech zapachu.

Określany parametr	Próbka	Rodzaj e-nosa	Metoda analizy danych	Literatura
Stężenie zapachowe	zapach ścieków z chlewni	AromaScan	ANN	[61]
Stężenie zapachowe	zastosowanie gnojowicy bydlęcej na użytkach zielonych	AromaScan	LR, PCA	[62]
Stężenie zapachowe	ciągłe monitorowanie odorów z oczyszczalni ścieków	6 czujników MOS	PCA	[63]
Stężenie zapachowe	odory z 10 oczyszczalni ścieków	Neotronic NOSE D	PCA	[64]
Stężenie zapachowe	powietrze z kurników	3 modele: 6,6,12 czujników MOS	PLS	[65]
Stężenie zapachowe	powietrze z kompostowni	6 czujników MOS	PCA	[66]
Intensywność zapachu	przemysł papierniczy	czujniki MOS	SVD	[67]
Intensywność zapachu	lotne związki z polipropylenu samochodowego	10 czujników MOS	SVM	[68]
Intensywność zapachu	próbki toluenu i octanu etylu	5 czujników TGS	GRN	[69]
Intensywność zapachu	materiały budowlane w powietrzu wewnętrznym	38 czujników CP	LDA	[70]
Jakość hedoniczna	Próbki stałe z operacji mleczarskich	Cyranose 320	ANN	[71]
Interakcje zapachowe	Zapach herbaty	Fox4000	ANOVA	[72]

W wyżej wymienionych pracach wykazano, że elektroniczny nos może być wykorzystywany do analizy związków odorowych, co pozwala zakładać, że potrafi identyfikować zapachy podobnie jak zmysł węchu człowieka. Podobnie jak ludzki nos, jego sztuczny odpowiednik dokonuje holistycznej analizy badanej próbki. Ta niewątpliwa zaleta nie zapewnia pełnej analogii do zmysłu naturalnego – należy zwrócić uwagę na występowanie interakcji zapachowych w mieszaninach, co powoduje brak addytywności cech zapachu dla mieszanin wieloskładnikowych.

Jedną z pierwszych prac dotyczącą określania intensywności zapachowej z wykorzystaniem elektronicznego nosa przedstawili G. Hudon, C. Guy i J. Hermia w 2000 roku [73]. Porównali oni wskazania trzech modeli elektronicznych nosów (dwóch komercyjnych: Aromascan A32S i Alpha MOS Fox 300 oraz jednego prototypowego opartego o czujniki półprzewodnikowe) z wartościami analizy sensorycznej. Wśród najważniejszych wniosków



tej pracy należy wskazać, że w przypadku dwuskładnikowych mieszanin związków zapachowych (w tym wypadku acetonu i n-butanolu) elektroniczny nos można wyszkolić w zakresie dokładnego przewidywania intensywności zapachu na podstawie odpowiedzi czujników. W badaniach, jako metodę analizy danych, wykorzystano sztuczną sieć neuronową. Wskazano również, na brak addytywności badanej cechy zapachu (zarówno w przypadku panelu sensorycznego jak i elektronicznych nosów), jednak nie wyjaśniono przyczyny jej braku.

W pracach przedstawionych w Tabeli 7 skupiano się na znalezieniu odpowiedniego aparatu matematycznego, umożliwiającego jak najlepsze skorelowanie wyników sensorycznych (lub olfaktometrycznych) z sygnałami czujników elektronicznego nosa. Nie określano, czy różnice wskazań urządzenia wynikają z niedostatecznej dokładności modelu, czy z faktu występowania wzajemnych interakcji pomiędzy składnikami mieszaniny zapachowej. Dlatego też w niniejszej rozprawie doktorskiej problemem badawczym było sprawdzenie czy elektroniczny nos (wraz z odpowiednio dobraną metodą analizy danych) potrafi w zadowalającym stopniu również te interakcje analizować i wykrywać. Dopiero wówczas możliwe byłoby doskonalsze odwzorowanie ludzkiego zmysłu węchu przez elektroniczny nos. Ta idea była niejako inspiracją do określania cech zapachu z wykorzystaniem elektronicznego nosa z jednoczesnym uwzględnieniem występujących interakcji zapachowych pomiędzy składnikami mieszaniny.

2 Cele badawcze

Opracowanie nowych narzędzi analitycznych do określania wybranych cech zapachu (takich jak intensywność i jakość hedoniczna) wymaga wieloaspektowego podejścia, jak wskazano w poprzednim rozdziale niniejszej pracy. Obejmuje ono dwa główne kierunki: część aparaturowo-pomiarową oraz zastosowanie odpowiednich metod chemometrycznych. Głównym celem tej pracy było określenie możliwości wykorzystania elektronicznego nosa do instrumentalizacji pomiaru wybranych cech zapachu – intensywności i jakości hedonicznej, z uwzględnieniem występujących w badanych mieszaninach interakcji zapachowych. Przydatność opracowanych rozwiązań sprawdzono wykorzystując opracowane elektroniczne nosy do monitorowania przebiegu procesu biofiltracji powietrza, prowadzonego w skali laboratoryjnej. Realizacja głównych założeń niniejszej pracy obejmowała realizację następujących celów badawczych:

- zaprojektowanie, skonstruowanie oraz modernizację prototypów elektronicznych nosów, przeznaczonych do analizy próbek mieszanin zapachowych,
- opracowanie wielowymiarowej analizy statystycznej i metod uczenia maszynowego do określania intensywności i jakości hedonicznej wieloskładnikowych mieszanin zapachowych wybranych związków odorowych,
- określenie interakcji zapachowych występujących w wieloskładnikowych mieszaninach zapachowych wybranych związków odorowych z wykorzystaniem elektronicznego nosa oraz porównanie ich z wnioskami z analizy sensorycznej,
- wykorzystanie opracowanej metody uczenia maszynowego do monitorowania procesu dezodoryzacji powietrza metodą biofiltracji ze złożem zraszanym.

3 Opis badań

Realizacja przedstawionych celów badawczych została przedstawiona w publikacjach naukowych będących podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej. Rozprawa oparta jest na pięciu publikacjach (1-5), w których przedstawione zostały wyniki i wnioski z przeprowadzonych badań oraz jednej publikacji przeglądowej (6):

1. Szulczyński, Bartosz, Namieśnik, Jacek, Gębicki, Jacek. (2017). Determination of Odour Interactions of Three-Component Gas Mixtures Using an Electronic Nose. *Sensors*, 17, 1-18.
doi:10.3390/s17102380
2. Szulczyński, Bartosz, Armiński, Krzysztof, Namieśnik, Jacek, Gębicki, Jacek. (2018). Determination of Odour Interactions in Gaseous Mixtures Using Electronic Nose Methods with Artificial Neural Networks. *Sensors*, 18(2), 1-17.
doi:10.3390/s18020519
3. Szulczyński, Bartosz, Namieśnik, Jacek, Gębicki, Jacek. (2018). Analysis of odour interactions in model gas mixtures using electronic nose and fuzzy logic. *Chemical Engineering Transactions*, (68), 259-264.
doi:10.3303/cet1868044
4. Szulczyński, Bartosz, Gębicki, Jacek. (2019). Determination of Odor Intensity of Binary Gas Mixtures Using Perceptual Models and an Electronic Nose Combined with Fuzzy Logic. *Sensors*, 19, 1-15.
doi:10.3390/s19163473
5. Szulczyński, Bartosz, Rybarczyk, Piotr, Gospodarek, Milena, Gębicki, Jacek. (2019). Biotrickling filtration of n-butanol vapors: process monitoring using electronic nose and artificial neural network. *Monatshefte Fur Chemie*, 150, 1667-1673.
doi:10.1007/s00706-019-02456-w
6. Szulczyński, Bartosz, Gębicki, Jacek. (2017). Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air. *Environments*, 4(1), 1-15.
doi:10.3390/environments4010021,

Wymienione wyżej publikacje naukowe załączone są zgodnie z powyższą numeracją w Rozdziale 4.

We wszystkich badaniach, będących podstawą niniejszej rozprawy, do badań instrumentalnych wykorzystano samodzielnie zaprojektowane i skonstruowane prototypy elektronicznego nosa. W początkowej fazie badań wykorzystywano urządzenie wyposażone w 7 czujników półprzewodnikowych (modele TGS) oraz 1 czujnik fotojonizacyjny. Wszystkie wykorzystywane czujniki były komercyjnie dostępne. Dlatego też w trakcie badań przystąpiono do projektowania nowego prototypu, z matrycą czujników przeznaczoną do oceny



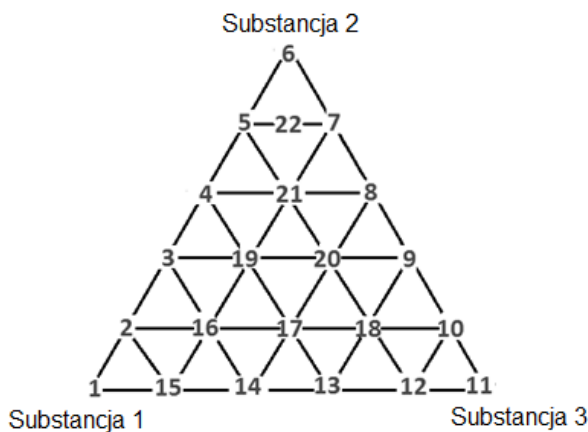
parametrów zapachu powietrza atmosferycznego (uwzględniającego jego podstawowe zanieczyszczenia emitowane z branży komunalnej – składowiska odpadów czy oczyszczalnie ścieków). Ze względu na bogaty wybór czujników, dokonano przeglądu oferowanych na rynku czujników, który został opublikowany na łamach czasopisma *Environments* i jest obecnie najlepiej cytowanym artykułem w tym czasopiśmie (Publikacja 6). Prace dotyczące konstruowania elektronicznych nosów prowadzone były w ramach grantu NCN „Instrumentalizacja pomiaru zapachu z zastosowaniem elektronicznego nosa”, w którym brałem udział jako wykonawca.

Pierwsza część prowadzonych badań obejmowała sprawdzenie wzajemnej korelacji wyników analizy sensorycznej z wynikami uzyskanymi za pomocą e-nosa przy określaniu wzajemnych interakcji zapachowych występujących w trójskładnikowych mieszaninach zapachowych. Opracowano model matematyczny oparty o metodę regresji głównych składowych (PCR) umożliwiającą powiązanie cech zapachu: intensywności zapachowej oraz jakości hedonicznej (określanych przez panel sensoryczny) z sygnałami czujników elektronicznego nosa. Wyniki badań przedstawiono w Publikacji nr 1.

Do badań wykorzystano czyste substancje oraz mieszaniny trójskładnikowe takich związków jak: toluen, aceton, trietyloamina (zestaw A i B) oraz formaldehyd, kwas masłowy, α -pinen (zestaw C i D). Zaproponowane do badań mieszaniny trójskładnikowe składały się z typowych związków zapachowych które występują na składowiskach odpadów komunalnych czy oczyszczalniach ścieków. Dla każdej z badanych substancji sporządzono po pięć roztworów wodnych charakteryzujących się krokiem rozcieńczeń równym dwa. Dla acetonu i formaldehydu były to stężenia w następującym szeregu: 200, 400, 800, 1600, 3200 ppm v/v w wodzie dejonizowanej. Dla toluenu, trietyloaminy, kwasu masłowego były to stężenia w następującym szeregu: 5, 10, 20, 40, 80 ppm v/v w wodzie dejonizowanej. W przypadku pinenu były to stężenia w następującym szeregu: 1, 2, 4, 8, 16 ppm v/v w wodzie dejonizowanej. Sporządzone roztwory posłużyły do wyznaczenia intensywności zapachowej oraz jakości hedonicznej każdej przygotowanej próbki poprzez zespół oceniający (panel sensoryczny). Na podstawie uzyskanych wyników wykreślano dwa wykresy: intensywność zapachowa w funkcji logarytmu ze stężenia danej substancji zapachowej w wodzie oraz wykres jakości hedonicznej w funkcji logarytmu ze stężenia danej substancji zapachowej w wodzie. Na podstawie uzyskanych wykresów oszacowano progi wyczuwalności zapachowej danych substancji w roztworze wodnym celem porównania ich z wartościami teoretycznymi. Na podstawie uzyskanych wykresów określono stężenia poszczególnych substancji w wodzie dejonizowanej charakteryzującej się intensywnością zapachową wynoszącą 1 i 2 wg skali zaproponowanej w wytycznych VDI 3940. Trójkąt przedstawiający rozkład próbek mieszanin trójskładnikowych przedstawiono na Rysunku 7.

Próbki znajdujące się w wierzchołkach trójkąta (1, 6 i 11) składały się wyłącznie z czystych substancji charakteryzujących się intensywnością zapachową równą 1 lub intensywnością zapachową równą 2. Punkty mieszczące się na bokach trójkąta to mieszaniny dwuskładnikowe odpowiednich związków, zaś we wnętrzu trójkąta występowały mieszaniny trójskładnikowe. W badaniach udział wzięła grupa probantów, których zadaniem była





Rysunek 7: Trójkąt reprezentujący składy badanych próbek.

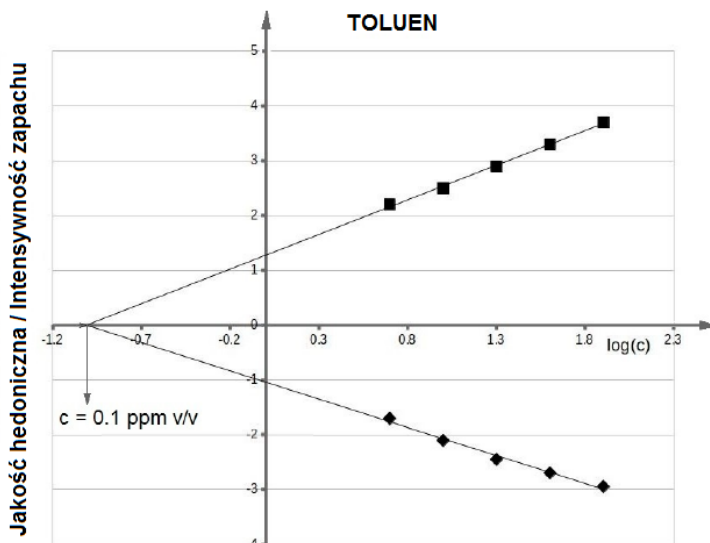
ocena zapachowa przygotowanych próbek. Grupa ta składa się z pięciu osób wcześniej przeszkolonych z użyciem opracowanej procedury przez firmę St. Croix Sensory, Inc. (St Croix Sensory 2006).

Uczestnicy badań również znali i stosowali zasady dotyczące badań olfaktometrycznych, które zawarte są w normie PN-EN 13 725 „Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej”. Zadaniem każdego probanta było określenie intensywności zapachowej oraz jakości hedonicznej przygotowanych próbek roztworów wodnych. Każdej próbce przypisywano intensywność zapachową z zakresu skali od 0 do 6, a w przypadku jakości hedonicznej z zakresu od -4 do 4. Sumarycznie grupa probantów przebadala 880 próbek w przypadku określania interakcji zapachowych w trójkącie zapachowym oraz 450 próbek w przypadku określenia zależności funkcyjnych: intensywność zapachowa od logarytmu ze stężenia danej substancji zapachowej w wodzie oraz jakości hedonicznej w funkcji logarytmu ze stężenia danej substancji zapachowej w wodzie.

Na Rysunku 8 przedstawiono przykładową zależność funkcyjną intensywności zapachowej oraz jakości hedonicznej wodnych próbek toluenu od logarytmu stężenia toluenu w wodzie dejonizowanej. Można zauważyć, że wartość progu wyczuwalności zapachowej wynosi 0,1 ppm v/v. Również linia przedstawiająca zależność jakości hedonicznej od logarytmu ze stężenia toluenu w wodzie dejonizowanej, przecina oś x w punkcie w którym nie wyczuwa się zapachu. Wartość ta jest w granicach błędu przypadkowego równa wartości progu wyczuwalności zapachowej. Postępując analogicznie wyznaczono wartości progów wyczuwalności zapachowej pozostałych próbek związków zapachowych w roztworach wodnych.

Na podstawie uzyskanych zależności funkcyjnych wyznaczano stężenia poszczególnych związków zapachowych dla których intensywność zapachowa posiadała wartość 1 oraz wartość 2. Przy pomocy wykresów jakości hedonicznej od logarytmu ze stężenia danego związku w wodzie dejonizowanej wyznaczano wartości jakości hedonicznej przy których





Rysunek 8: Średnia intensywność zapachowa oraz średnia jakość hedoniczna w funkcji logarytmu ze stężenia toluenu w roztworze wodnym.

intensywność zapachowa wynosiła 1 oraz 2. Analogicznie postępowano przy wyznaczeniu pozostałych wartości intensywności zapachowej i jakości hedonicznej, gdzie stężenia danych próbek stanowiły 80%, 60%, 40%, 20%, 10% stężenia przy którym wartość intensywności zapachowej wynosiła 1 czy 2. W ten sposób przygotowano 22 próbki składające się na rozkład próbek w trójkącie zapachowym mieszaniny trójskładnikowej (zestaw A i B- toluen, aceton, trietyloamina o intensywności zapachowej ok. 1 i ok. 2 oraz zestaw C i D - formaldehyd, kwas masłowy, pinen o intensywności zapachowej ok. 1 i ok. 2).

W przypadku wyznaczania teoretycznej intensywności zapachowej 22 próbek mieszanin trójskładnikowych czterech zestawów A, B, C, D posługiwano się modelem Patte i Lafforta, którego postać matematyczna przedstawiona jest poniżej (13):

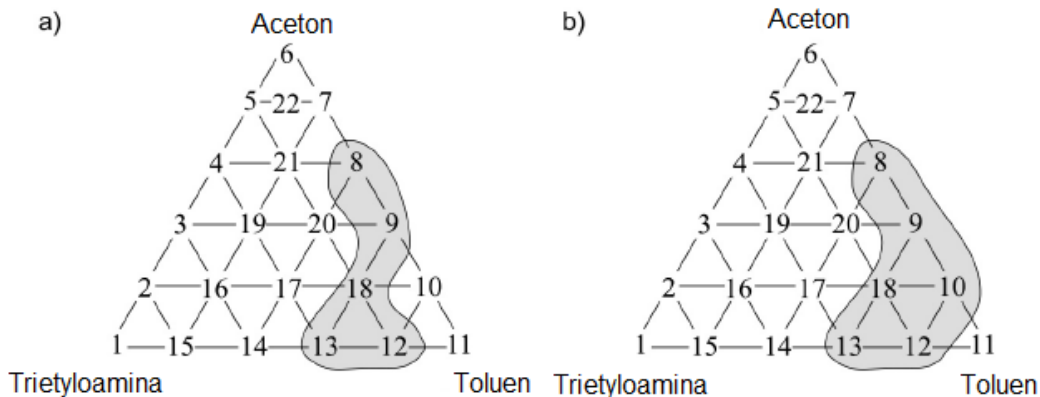
$$OI_{mix1,2,3} = \sqrt{OI_1^2 + OI_2^2 + OI_3^2} \quad (14)$$

Dla wyznaczenia teoretycznych wartości jakości hedonicznej 22 próbek mieszanin trójskładnikowych czterech zestawów A, B, C, D posłużono się sumowaniem algebraicznym, którego postać matematyczna przedstawiona jest poniżej (14):

$$HT_{mix1,2,3} = \sum_{i=1}^3 HT_i \quad (15)$$

W ten sposób wyznaczono rozkład wartości teoretycznych intensywności zapachowej i jakości hedonicznej 22 próbek składających się na zmienność zapachu w trójkącie zapachowym wszystkich czterech badanych zestawów pomiarowych. Niezależnie od wyznaczonych wartości teoretycznych grupa probantów przeprowadziła badania w celu określenia

wartości intensywności zapachowej i jakości hedonicznej 22 próbek czterech badanych zestawów mieszanin trójskładnikowych. Na tej podstawie możliwe było wyznaczenie punktów pomiarowych (próbek) w trójkącie zapachowym, gdzie nastąpiło zjawisko interakcji zapachowej. Do wyznaczenia punktów pomiarowych w trójkącie zapachowym różniących się statystycznie od wartości teoretycznych na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ posłużono się testem statystycznym Manna-Whitneya.



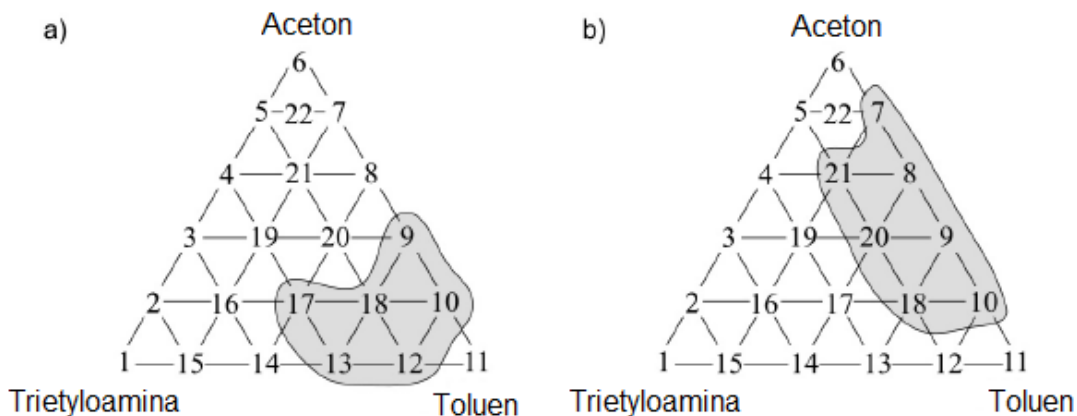
Rysunek 9: Trójkąt przedstawiający miejsca występowania wzmocnień (a) intensywności zapachowej, (b) jakości hedonicznej wyznaczone na podstawie analizy sensorycznej.

Na podstawie przeprowadzonego testu statystycznego określono miejsca w trójkącie zapachowym gdzie wartości intensywności zapachowej oraz jakości hedonicznej różniły się statystycznie istotnie od wartości teoretycznych. Na Rysunku 9a przedstawiono trójkąt zapachowy mieszaniny toluen-aceton-trietyloamina (gdzie wartość intensywności zapachowej próbek 1,6,11 wynosiła 1, zestaw A) w którym można zaobserwować 5 punktów pomiarowych w którym nastąpiło wzmocnienia intensywności zapachowej czyli zjawisko synergizmu zapachu. Natomiast na Rysunku 9b przedstawiono trójkąt zapachowy tej samej mieszaniny trójskładnikowej w którym można zaobserwować 6 punktów pomiarowych w których wystąpiło wzmocnienie jakości hedonicznej (zestaw A).

Następne przeprowadzono analogiczne badania wykorzystując prototyp elektronicznego nosa wraz z opracowanym modelem PCR jako narzędzie do przewidywania wystąpienia interakcji zapachowych. Na Rysunku 10a przedstawiono trójkąt zapachowy mieszaniny toluen-aceton-trietyloamina (gdzie wartość intensywności zapachowej próbek 1,6,11 wynosiła 1, zestaw A) w którym można zaobserwować 6 punktów pomiarowych w których nastąpiło wzmocnienie intensywności zapachowej. Natomiast dla tej samej mieszaniny na Rysunku 10b zaobserwowano 7 punktów pomiarowych, w których nastąpiło wzmocnienie jakości hedonicznej.

Dla pozostałych zestawów próbek wykonano analogiczne zestawienia. Do najczę-





Rysunek 10: Trójkąt przedstawiający miejsca występowania wzmocnień (a) intensywności zapachowej, (b) jakości hedonicznej wyznaczone na podstawie obliczeń metodą PCR.

ściej stosowanych sposobów wizualnej oceny modeli kalibracyjnych służą wykresy wartości przewidzianej zmiennej zależnej (w tym przypadku intensywności zapachowej lub jakości hedonicznej określonej za pomocą metody PCR) względem zmiennej eksperymentalnej (wartości intensywności zapachowej i jakości hedonicznej określonej przez grupę probantów) – tzw. wykresy korelacyjne. W publikacji przedstawiono zależność przewidzianej intensywności zapachowej na podstawie modelu PCR od intensywności obserwowanej eksperymentalnie odpowiednio dla zestawu pomiarowego A, B, C, D.

Na podstawie uzyskanych wyników zarówno poprzez grupę probantów jaki i za pomocą elektronicznego nosa, zaobserwowano, że w wybranych trójskładnikowych mieszaninach dochodzi do zjawiska wzmocnienia zapachu. Efekt ten bardziej widoczny był przy mieszaninach które charakteryzowały się intensywnością zapachową na poziomie wartości około 2 w porównaniu do mieszanin które charakteryzowały się intensywnością zapachowa na poziomie około 1. Zaobserwowano również, że użycie modelu PCR lepiej sprawdziło się przy określaniu interakcji zapachowych gdzie określano i przewidywano wartość intensywności zapachowej niż przy przewidywaniu wartości jakości hedonicznej. Poprawność określania interakcji zapachowych przy użyciu elektronicznego nosa z zastosowaniem modelu PCR była średnio na poziomie 75% w przypadku intensywności zapachowej i średnio 60% w przypadku jakości hedonicznej.

W kolejnym etapie badań przedstawionym w Publikacji 2 zaproponowano wykorzystanie prototypu elektronicznego nosa jako narzędzia instrumentalnego w celu sprawdzenia, czy możliwe było zaobserwowanie zjawiska interakcji zapachowej w dwu-, trój-, cztero- i pięcioskładnikowych mieszaninach zapachowych. Do badań wybrano następujące substancje: toluen (5-80 ppm v/v), aceton (200-3200 ppm v/v), trietyloamina (5-80 ppm v/v), α -pinen (1-16 ppm v/v) oraz n-butanol (20-320 ppm v/v).

Próbki zostały poddane analizie sensorycznej przez zespół oceniający oraz poddano je badaniom za pomocą prototypu elektronicznego nosa. Informacje uzyskane z obu badań



wykorzystano podczas szkolenia sztucznej sieci neuronowej dla różnych schematów jej architektury i funkcji aktywacji w celu wybrania struktury charakteryzującej się najniższymi wartościami błędu kwadratowego walidacji krzyżowej (RMSECV) i najwyższą wartością współczynnika determinacji (R^2).

W przypadku oceny intensywności zapachu próbek zastosowano sztuczną sieć neuronową o strukturze 8-3-3-1 i funkcję aktywacyjną tanh. Sztuczną sieć neuronową o strukturze 8-3-2-1 i funkcję aktywacyjną LeakyReLU o parametrze charakterystycznym $a = 0,03$ wykorzystano do oceny jakości hedonicznej badanych próbek. Wyniki dostarczone przez grupę osób oceniających, a także pomiary e-nosa wykazały, że w wybranych mieszaninach wieloskładnikowych występują interakcje zapachowe. Im większa liczba składników mieszaniny, tym silniejsze interakcje miały miejsce. Zauważono również, że zastosowanie sztucznej sieci neuronowej o odpowiedniej strukturze i funkcji aktywacyjnej było bardziej skuteczne w określaniu oddziaływań zapachowych, gdy oceniano intensywność zapachu, niż gdy przewidywano jakość hedoniczną. Średnia poprawność wyznaczania interakcji zapachowej za pomocą elektronicznego nosa i odpowiedniej struktury sztucznej sieci neuronowej była na poziomie 88% dla intensywności zapachowej i 74% dla jakości hedonicznej.

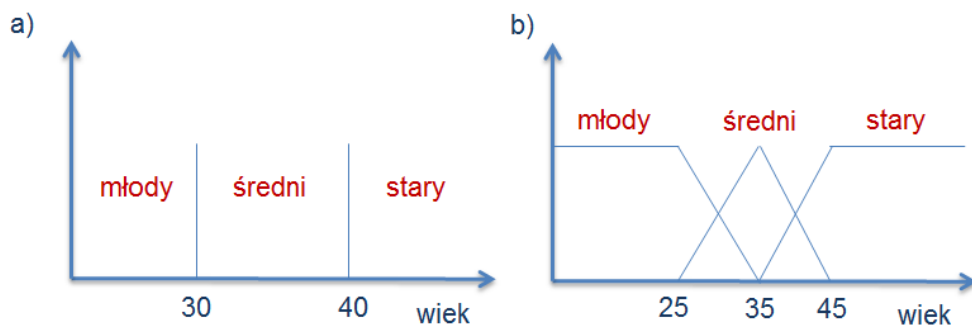
Mieszaniny związków zapachowych wchodzących w skład badań obejmowały typowe związki chemiczne, które są obecne w okolicach miejskich składowisk odpadów lub oczyszczalniach ścieków. Selekcja mieszanin zapachowych była losowa, a intencją autorów było wykazanie, że można zaobserwować interakcje zapachowe narzędziem instrumentalnym, takim jak elektroniczny nos.

W kolejnym etapie badań (Publikacje 3 oraz 4), jako metodę analizy danych wykorzystano algorytmy logiki rozmytej, które są jednym z interesujących podejść, w obszarze analizy wielowymiarowej.

Klasyczna logika bazuje na dwóch wartościach reprezentowanych najczęściej przez: 0 i 1 lub prawda i fałsz. Granica między nimi jest jednoznacznie określona i niezmienna. Logika rozmyta stanowi rozszerzenie klasycznego rozumowania na rozumowanie bliższe ludzkiemu. Wprowadza ona wartości pomiędzy standardowe 0 i 1; „rozmywa” granice pomiędzy nimi dając możliwość zaistnienia wartościom z pomiędzy tego przedziału (np.: prawie fałsz, w połowie prawda). Przykład zbiorów rozmytych i nierozmytych przedstawiono na Rysunku 11.

Logika rozmyta umożliwia rozmyty opis systemów rzeczywistych i jest alternatywą dla opisu systemów z zastosowaniem klasycznej logiki binarnej. Podstawy teorii zbiorów rozmytych przedstawił L. Zadeh w 1965r. Od tego momentu metody opracowywane na podstawie teorii wzbudzają duże zainteresowanie. Ich rozwój idzie w parze z rosnącą liczbą zastosowań logiki rozmyte w praktyce.

W Publikacji 3 przedstawiono wykorzystanie prototypu elektronicznego nosa do oceny występowania interakcji zapachowych w pięcioskładnikowych mieszaninach zapachowych, składających się z acetonu, α -pinenu, formaldehydu, toluenu oraz trietyloaminy. Wszystkie substancje występowały na dwóch poziomach stężeń. Ocenę intensywności zapachowej dokonano z wykorzystaniem panelu sensorycznego oraz prototypu elektroniczne-



Rysunek 11: Graficzna reprezentacja zbiorów (a) nierozmytych, (b) rozmytych.

go nosa. Jako metodę analizy danych wykorzystano logikę rozmytą. Wyniki sensoryczne oraz instrumentalne porównano z przewidywanymi wartościami teoretycznymi.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zarówno w panelu sensorycznym, jak i w analizie z wykorzystaniem elektronicznego nosa stwierdzono statystycznie różne wartości intensywności zapachu od przewidywanych teoretycznie. Fakt ten wskazuje na występowanie interakcji zapachowych w badanych pięcioskładnikowych mieszaninach gazowych oraz na niedoskonałości przewidywania oddziaływań zapachów za pomocą zastosowanego modelu teoretycznego. Stwierdzono, że zarówno wyniki sensoryczne, jak e-nosa zwiększają odczuwaną intensywność zapachu (efekt synergii). Należy zwrócić uwagę, że interakcje zapachowe obserwowano tylko w przypadku próbek o wyższym stężeniu α -pinenu i toluenu. Może to wynikać z charakterystycznego, przyjemnego zapachu toluenu oraz sosnowego, żywicznego zapachu α -pinenu, który sprawia, że zapach jest przyjemniejszy. Wyniki uzyskane za pomocą panelu sensorycznego wskazują na obecność 10 charakterystycznych wartości, co stanowi około 31% badanych próbek. Jednak wyniki uzyskane przy użyciu elektronicznego nosa w połączeniu z logiką rozmytą pokrywają się z odczuciami panelu sensorycznego w 80% (8/10 próbek). Korelacja między wynikami analizy sensorycznej a wartościami zmierzonymi przez elektroniczny nos wynosi 0,89, co wskazuje na bardzo dobrą dodatnią korelację między uzyskanymi wynikami. Tak wysoka wartość pokrycia wyników pozwala stwierdzić, że zastosowanie elektronicznego nosa do określania oddziaływań zapachowych w badanych pięcioskładnikowych mieszaninach gazowych wraz z logiką rozmytą jest uzasadnione i celowe. Fakt ten daje możliwość wykorzystania nosów elektronicznych jako urządzeń mogących w przyszłości zastąpić tradycyjne olfaktometry, głównie ze względu na znacznie krótszy czas analizy i możliwości zautomatyzowanych pomiarów.

W Publikacji 4 przedstawiono możliwości zastosowania logiki rozmytej do określenia intensywności zapachowej modelowych dwuskładnikowych mieszanin gazowych z wykorzystaniem prototypu elektronicznego nosa. Jako składniki mieszanin wybrano następujące substancje zapachowe: n-heksan, cykloheksan, toluen, o-ksylen, trimetyloaminę, trietylo-



aminę, α -pinen oraz β -pinen. Substancje te mają stosunkowo niskie progi wyczuwalności zapachowej i zostały zidentyfikowane w otoczeniu oczyszczalni ścieków i na składowiska odpadów. Wyniki uzyskane przy użyciu algorytmów logiki rozmytej zostały porównane z wartościami uzyskanymi przy użyciu teoretycznych modeli percepcyjnych.

W prezentowanych badaniach porównano cztery teoretyczne modele percepcyjne z wynikami uzyskanymi za pomocą elektronicznego nosa, w których logika rozmyta została zastosowana jako metoda analizy danych pomiarowych. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że zastosowanie elektronicznego nosa jako narzędzia do oceny zapachu dwuskładnikowych mieszanin gazowych jest w pełni uzasadnione i celowe. Jednak w przypadku bardziej złożonych mieszanin zastosowanie elektronicznego nosa może być problematyczne, głównie ze względu na występowanie wzajemnych interakcji między składnikami mieszaniny. W rozwiązaniu problemu z pewnością pomoże rozwój technik sensorycznych związanych z budowaniem bardziej czułych, specyficznych i selektywnych czujników o niższych granicach wykrywalności. Innym podejściem jest zastosowanie bardziej wyrafinowanych metod analizy danych, które umożliwiają ocenę interakcji zapachów poprzez analizę sygnałów uzyskanych z czujników e-nosa.

Wzajemne porównanie percepcyjnych modeli teoretycznych pozwoliło wykazać przydatność modeli opartych na współczynnikach interakcji określonych za pomocą analizy sensorycznej (tj. Modelu wektorowego i modelu U). Model UPL uwzględnia jedynie wykładniki prawa Stevensa określone poszczególnych składników. Oznacza to, że ocena interakcji między dwoma składnikami mieszaniny przy użyciu modelu UPL jest w większości przypadków niepoprawna.

Zastosowanie elektronicznego nosa w połączeniu z proponowanym algorytmem logiki rozmytej daje zadowalające wyniki, które w większości mieszanin są podobne do modeli: wektorowego i U (średni błąd kwadratowy prognozowania wyniósł odpowiednio 0,54 i 0,53). Najgorsze dopasowanie prezentuje model UPL, w którym błąd ten wynosi 3,77. Rozbieżności między wartościami występują dla mieszanin zawierających trimetyloaminę lub trietyloaminę. Jest to spowodowane bardzo niskimi progami zapachowymi tych substancji. Przy niskich stężeniach tych substancji ich zapach może być odczuwany jako silny, podczas gdy substancja nie jest wykrywana przez czujniki zainstalowane w elektronicznym nosie. Proponowana metoda analizy danych oparta na logice rozmytej bardzo dobrze odzwierciedla odczucia panelu sensorycznego, szczególnie w przypadku niskich wartości intensywności zapachu. Jednak przedstawione wyniki pokazują jedynie odniesienie do określenia intensywności zapachu mieszanin dwuskładnikowych, które są bardzo rzadko spotykane w rzeczywistych warunkach.

W ostatnim etapie badań (Publikacja 5) zaproponowano wykorzystanie prototypu elektronicznego nosa oraz sztucznej sieci neuronowej do monitorowania procesu dezodoryzacji powietrza metodą biofiltracji pod względem efektywności usuwania wyznaczanej za pomocą intensywności zapachu.

Biofiltracja ze złożem zraszanym jest jedną z technik stosowanych do redukcji substancji odorowych w powietrzu. Opiera się na tlenowej degradacji zanieczyszczeń przez



mikroorganizmy znajdujące się w złożu filtracyjnym. W pracy przedstawiono możliwość zastosowania prototypu elektronicznego nosa w połączeniu ze sztuczną siecią neuronową do monitorowania procesu biofiltracji pod kątem zmniejszenia stężenia n-butanolu i intensywności zapachu oczyszczanego powietrza. Badania przeprowadzono z użyciem dwusekcyjnego biofiltra wypełnionego dostępną w handlu mieszaniną torfu i perlitu przez 42 dni z różnymi stężeniami wlotowymi n-butanolu, tj. 100, 200, 400 i 800 ppm. Podczas badań uzyskano skuteczność usuwania stężenia i intensywności zapachu odpowiednio około 90% i 20%. Wykazano, że najwyższe wartości uzyskano dla stężenia n-butanolu wynoszącego na wlocie 200–400 ppm.

W wyniku badań stwierdzono, że prototyp elektronicznego nosa wraz z proponowaną sztuczną siecią neuronową można z powodzeniem wykorzystać do oszacowania intensywności zapachu próbek powietrza zanieczyszczonego n-butanolem poddawanych procesowi biofiltracji. Przedstawione wyniki wskazują, że pary n-butanolu można skutecznie usunąć z powietrza w biofiltrze wypełnionym mieszaniną torfu i perlitu. Skuteczność usuwania n-butanolu przekraczająca 90% została osiągnięta po 20 dniach biofiltracji. Takie wartości odpowiadają 20-30% w usuwaniu intensywności zapachu. W 23 dniu trwania procesu zaobserwowano najwyższą efektywność procesu (98,6%). Wysokie wartości usunięcia n-butanolu zaobserwowano dla stężeń na wlocie równych 200 i 400 ppm. Pozwala to stwierdzić, że dla tego biofiltra wartości tych stężeń są optymalne.

Wybór n-butanolu jako związku docelowego jest również uzasadniony wcześniejszymi badaniami, dotyczącymi konwencjonalnej biofiltracji powietrza zanieczyszczonego oparami n-butanolu. Zatem eksperymentalne porównanie wydajności procesu (konwencjonalna biofiltracja kontra filtracja ze złożem zraszonym) jest interesujące zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia. Wyniki te wskazują, że biofiltracja n-butanolu z wykorzystaniem biofiltra ze złożem zraszonym uzyskuje znacznie wyższe wydajności (95–99%), utrzymując wysoką skuteczność usuwania nawet przy zwiększonych obciążeniach wlotowych, w porównaniu do konwencjonalnej biofiltracji, której maksymalne wartości usunięcia mieszczą się w przedziale 80–90%.

Wykorzystanie elektronicznego nosa pozwoliło na monitorowanie przebiegu procesu pod względem redukcji intensywności zapachu. Jest to innowacyjne podejście, które pozwala oceniać efektywność procesu nie tylko pod względem redukcji stężenia substancji odorowej w strumieniu gazu, ale także redukcji intensywności zapachu oczyszczanej mieszaniny. Taki rodzaj oceny procesu jest bardziej zasadny ze względu na charakter procesów dezodoryzacji – mają one w swoim założeniu prowadzić do usunięcia zapachu. Uzyskane wyniki pokazały, że redukcja stężenia n-butanolu na poziomie 90% prowadzi do redukcji intensywności zapachu oczyszczanej mieszaniny tylko o 20-30%.

4 Dyskusja

Zastosowania elektronicznego nosa w monitorowaniu środowiska cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem ze względu na udowodnioną zdolność tych urządzeń do rozpoznawania i rozróżniania różnych gazów i zapachów przy użyciu nawet niewielkiej liczby czujników. Takie zastosowania obejmują analizę parametrów związanych z jakością środowiska, sterowanie procesami i weryfikację skuteczności systemów kontroli emisji odorów. Przeprowadzane od wielu lat badania dowodzą, że elektroniczne nosy nadają się głównie do wspomnianych zastosowań, zwłaszcza jeśli instrumenty te są odpowiednio opracowane pod względem konstrukcyjnym i wyposażone w odpowiedni aparat matematyczno-statystyczny. Jednak obecnie głównym ograniczeniem dla rozpowszechnienia nosów elektronicznych jako narzędzi monitorowania jakości powietrza atmosferycznego pod względem odorowym jest złożoność i zmienność składu badanych próbek i brak szczegółowych regulacji dotyczących ich standaryzacji, ponieważ ich stosowanie wiąże się z dużą liczbą stopni swobody, dotyczących na przykład uczenia i przetwarzania danych.

Od kilku lat w Unii Europejskiej trwają prace nad przygotowaniem prawnych uregulowań problemu uciążliwości zapachowej. Unia Europejska nie wydała żadnych dyspozycji dotyczących uregulowań prawnych dotyczących przygotowywanych ustaw „antyodorowych”, tym samym pozostawiając państwom członkowskim całkowitą dowolność w tym zakresie. Jedyną normą, obowiązującą na terenie całej Unii Europejskiej, jest dokument EN 13725:2003 „Determination of odour concentration by dynamic olfactometry”. Dokument ten reguluje kwestie pomiarów emisji zapachu.

Obecnie jedenaście państw europejskich posiada regulacje prawne dotyczące zapachowych standardów jakości powietrza [74, 75]. Prawo regulujące kwestie zanieczyszczenia zapachami różni się w każdym państwie. W wielu przypadkach określone są wyłącznie wytyczne regulujące działanie władz państwa w przypadku pojawienia się skarg na dokuczliwe odory. Państwami posiadającymi prawo odorowe są m.in. Holandia, Niemcy, Francja, Belgia, Czechy, Turcja, Wielka Brytania, Australia, Japonia, Nowa Zelandia, USA oraz Kanada.

Dotychczas, w badaniach i ocenie uciążliwości zapachowych korzystano przede wszystkim z pomocy odpowiednio wyszkolonych zespołów specjalistów. Węchowa ocena próbek powietrza wykonywana przez członków tych zespołów stanowiła podstawę do wydania opinii. Taki sposób prowadzenia badań był kosztowny i wymagał posiadania odpowiedniego laboratorium oraz wyszkolonego personelu. Ponadto, w przypadku badań olfaktometrycznych, mamy do czynienia z brakiem pomiarów epizodycznych, co jest związane z długim czasem dotarcia personelu do źródła emisji. Te istotne wady przyczyniły się do podjęcia prac nad instrumentalnymi metodami pomiaru zapachów. Do analizy mieszanin substancji odorotwórczych szczególnie dobrze nadaje się chromatografia gazowa. Instrumenty działające w oparciu o tę metodę wymagają jednak zapewnienia odpowiednich warunków do wykonywania oznaczeń.

Alternatywnym rozwiązaniem w tej dziedzinie pomiarowej mogą być przyrządy na-



zywane elektronicznymi nosami, których zaletą jest relatywnie niska cena, możliwość pracy w trybie online i niewielkie wymagania użytkowe. Z tych powodów urządzenia te wzbudzają duże zainteresowanie w praktyce pomiarowej. Obecnie na świecie prowadzi się badania nad udoskonaleniem tej techniki do identyfikacji odorów. Niektóre kraje (takie jak np. Francja) wprowadziły do swojego prawodawstwa elektroniczne nosy jako urządzenia wskaźnikowe przy ocenianiu uciążliwości zapachowych.

W Polsce od lat toczy się dyskusja społeczna dotycząca wprowadzenia ustawy antyodorowej. W 2016 roku Ministerstwo Środowiska opublikowało kodeks przeciwdziałania uciążliwości zapachowej, w którym wskazuje wieloaspektowość problemu uciążliwości zapachowej jako przyczynę braku jednolitego prawodawstwa unijnego w tym zakresie. Ministerstwo wskazuje również, że kodeks zostanie wykorzystany przez samorządowców szczebla wojewódzkiego i lokalnego oraz przedsiębiorców w celu ograniczenia uciążliwości zapachowej prowadzonej działalności gospodarczej. Kodeks niestety nie jest obowiązującym aktem prawnym, przez co jego stosowanie nie jest obligatoryjne, a jedynie wskazane. W roku 2019 rozpoczęły się prace legislacyjne nad projektem ustawy o minimalnej odległości dla planowanego przedsięwzięcia sektora rolnictwa, którego funkcjonowanie może wiązać się z ryzykiem powstawania uciążliwości zapachowej. Jednak nawet to rozwiązanie nie wprowadzało ustawowych metod pomiaru odorów – mówiło tylko o minimalnej odległości planowanych inwestycji w sektorze rolnictwa, których funkcjonowanie może wiązać się z ryzykiem powstawania uciążliwości zapachowej, a przez które rozumie się przedsięwzięcia, które stanowi chów i hodowla zwierząt. Według założeń projekt ustawy miał zostać przyjęty w III kwartale 2019 roku, jednak prace nad projektem ustawy zostały wstrzymane.

Należy jednak przewidywać, że presja społeczna dotycząca zapobiegania uciążliwościom zapachowym będzie coraz bardziej nasiloną, przez co nieuniknione będzie wprowadzenie uregulowań dotyczących odorów na poziomie krajowym. Wówczas, biorąc pod uwagę rozwiązania stosowane w innych krajach europejskich, elektroniczne nosy mogą zostać dopuszczone jako urządzenia wskaźnikowe. Będzie to jednak możliwe tylko pod warunkiem uzyskiwania wyników o odpowiedniej jakości, czyli zgodnych ze wskazaniami metody referencyjnej, którą niewątpliwie jest i będzie olfaktometria dynamiczna. Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki badań przyczyniają się do udoskonalenia możliwości pomiarowych elektronicznego nosa, szczególnie w zakresie określania intensywności i jakości hedonicznej wieloskładnikowych mieszanin zapachowych, czyli zbliżonych do rzeczywistych. Niniejsza praca całkowicie nie rozwiązuje problemu opracowania elektronicznego nosa idealnie odwzorowującego zmysł węchu człowieka, ze względu na większą złożoność rzeczywistych mieszanin zapachowych (mogą składać się one nawet z kilkuset składników) oraz subiektywną ocenę zapachu przez człowieka. Wskazuje jednak na bardzo ważną cechę – elektroniczny nos, dzięki holistycznej analizie badanej próbki, daje możliwość uwzględnienia interakcji zapachowych, co dowodzi, że jego stosowanie do pomiaru cech zapachu jest w pełni zasadne i celowe.



5 Podsumowanie i wnioski

Głównym problemem instrumentalnego określania cech zapachów, jest ich wieloskładnikowość. Brak addytywności cech zapachu i występowanie zjawiska interakcji zapachowych, powoduje, że instrumentalne określanie parametrów zapachu mieszanin wieloskładnikowych jest skomplikowanym analitycznie problemem, który zdecydowano się podjąć i rozwiązać w wybranym zakresie. Obiecującym podejściem było wykorzystanie elektronicznego nosa, który w swym działaniu ma naśladować ludzki zmysł węchu. Jako urządzenie wykonuje holistyczną analizę składu próbki, podobnie jak ma to miejsce w przypadku ludzkiego węchu. Jednak opracowanie odpowiedniej metody analitycznej, pozwalającej na szacowanie cech zapachu opiera się przede wszystkim na dwóch filarach: części konstrukcyjnej urządzenia (a w zasadzie ilości i typach wykorzystywanych czujników) oraz na części obliczeniowej, w której odpowiednie algorytmy spośród wielowymiarowych zbiorów danych są w stanie określić użyteczną analitycznie informację.

W prezentowanych badaniach, będących podstawą niniejszej rozprawy, poruszono obie kwestie. W trakcie prac projektowano, konstruowano oraz przebudowywano prototypy elektronicznych nosów, które z powodzeniem były wykorzystywane w kolejnych etapach prowadzonych badań. Opracowano i przetestowano trzy metody analizy danych, uzyskanych z matrycy elektronicznego nosa: metodą regresji głównych składowych (PCR), sztuczne sieci neuronowe (ANN) oraz logikę rozmytą (FL). Prowadząc badania w odniesieniu do panelu sensorycznego wykazano, że elektroniczne nosy umożliwiają szacowanie cech zapachu takich jak intensywność i jakość hedoniczna na zadowalającym poziomie korelacji nawet dla pięcioskładnikowych mieszanin zapachowych. Najważniejszym wnioskiem płynącym z przeprowadzonych badań jest wykazanie zgodności pomiędzy wskazywaniem interakcji zapachowych przez elektroniczny nos i panel sensoryczny. Wykazano, że we wszystkich badanych przypadkach zdecydowanie lepsze poziomy korelacji uzyskuje się przy określaniu intensywności zapachowej niż jakości hedonicznej.

W ramach prac będących podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej:

- zaprojektowano i skonstruowano prototyp elektronicznego nosa, wyposażony w zestaw 8 czujników (5 półprzewodnikowych, 2 elektrochemiczne oraz 1 fotojonizacyjny) umożliwiający powtarzalne analizy próbek gazowych pod kątem odorowym,
- opracowano i wykorzystano sieć neuronową oraz metodę regresji głównych składowych przeznaczoną do określania intensywności i jakości hedonicznej wieloskładnikowych mieszanin zapachowych wybranych związków odorowych. Porównanie obu metod przedstawiono w Tabeli 8 wykorzystując średni błąd kwadratowy predykcji jako parametr porównawczy.



Tabela 8: Porównanie metody PCR i ANN w określaniu intensywności zapachu (OI) i jakości hedonicznej (HT) z wykorzystaniem elektronicznego nosa.

Ilość składników mieszaniny	PCR		ANN	
	OI	HT	OI	HT
2	-	-	0,13	0,28
3	0,03-0,06	0,07-0,34	0,16	0,33
4	-	-	0,19	0,36
5	-	-	0,20	0,47

- określono interakcje zapachowych występujących w wieloskładnikowych mieszaninach zapachowych wybranych związków odorowych z wykorzystaniem elektronicznego nosa połączonego z logiką rozmytą, siecią neuronową oraz metodą regresji głównych składowych. Porównano uzyskane wyniki z wynikami analizy sensorycznej. Wyniki uzyskane z wykorzystaniem zastosowanych metod pokrywają się w ponad 75% ze wskazaniami panelu sensorycznego (w przypadku pomiarów intensywności zapachu badanych próbek).
- wykorzystano opracowaną metodę uczenia maszynowego (sieć neuronową) do monitorowania procesu dezodoryzacji powietrza metodą biofiltracji ze złożem zraszanym.

Na podstawie uzyskanych wyników można przypuszczać, że e-nosy mogą być wykorzystywane w zastosowaniach, w których wymagany jest monitoring procesu prowadzony w trybie ciągłym, a złożoność matrycy próbki nie zmienia się w dużym zakresie. Przypuszczenie to potwierdzono również badając efektywność prowadzenia procesu biofiltracji powietrza zanieczyszczonego parami n-butanolu z wykorzystaniem biofiltra ze złożem zraszanym, gdzie uzyskane wyniki były bardzo zadowalające. Pozwala to również wnioskować, że elektroniczne nosy mogą być z powodzeniem wykorzystywane w innych procesach, w których potrzebny jest pomiar i określanie parametrów zapachu, takich jak np. absorpcyjne, adsorpcyjne, termiczne lub membranowe metody dezodoryzacji.

Literatura

- [1] N. Hudson and G.A. Ayoko. Odour sampling 1: Physical chemistry considerations. *Bioresource Technology*, 99(10):3982–3992, 2008.
- [2] P. Gostelow, S.A. Parsons, and R.M. Stuetz. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research*, 35(3):579–597, 2001.
- [3] W. Malinka. *Zarys chemii kosmetycznej*. Seria Specjalistyczna. VOLUMED, 1999.
- [4] L. TURIN. A method for the calculation of odor character from molecular structure. *Journal of Theoretical Biology*, 216(3):367–385, 2002.
- [5] J.E. Amoore. The stereochemical specificities of human olfactory receptors. *Perfumery Essential Oil Record*, 43:321–330, 1952.
- [6] John E. Amoore. Current status of the steric theory of odor. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 116(2):457–476, 1964.
- [7] John E. Amoore. Stereochemical theory of olfaction. *Nature*, 199:912–913, 1963.
- [8] R.H. Wright. Odour and molecular vibration. *Nature*, 190:1101–1102, 1961.
- [9] K. Buijs, C.J.H. Schutte, and F. Verster. Absence of correlation between odour and molecular vibration. *Nature*, 192:751–752, 1961.
- [10] Linda Buck and Richard Axel. A novel multigene family may encode odorant receptors: A molecular basis for odor recognition. *Cell*, 65(1):175–187, 1991.
- [11] Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN 13725:2007. Jakość powietrza - oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej. 2007.
- [12] J. Kośmider, B. Mazur-Chrzanowska, and B. Wyszynski. *Odory*. PWN, 2002.
- [13] Verein Deutscher Ingenieure VDI 3940 Part 3: Measurement of odour impact by field inspection - determination of odour intensity and hedonic odour tone. 2006.
- [14] Zhihua Zou and Linda B. Buck. Combinatorial effects of odorant mixes in olfactory cortex. *Science*, 311(5766):1477–1481, 2006.
- [15] D. T. Hill and C. L. Barth. Quantitative prediction of odor intensity. *Transactions of the ASAE*, 19:0939–0944, 1976.
- [16] Timothy C. Pearce and Julian W. Gardner. Predicting organoleptic scores of sub-ppm flavour notes. part 1. theoretical and experimental details. *Analyst*, 123:2047–2055, 1998.
- [17] Luchun Yan, Jiemin Liu, and Di Fang. Use of a modified vector model for odor intensity prediction of odorant mixtures. *Sensors*, 15(3):5697–5709, 2015.

- [18] Luchun Yan, Jiemin Liu, Shen Jiang, Chuandong Wu, and Kewei Gao. The regular interaction pattern among odorants of the same type and its application in odor intensity assessment. *Sensors*, 17(7), 2017.
- [19] P. Laffort. The application of synergy and inhibition phenomena to odor reduction. In S. Vigneron, J. Hermia, and J. Chaouki, editors, *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*, volume 61 of *Studies in Environmental Science*, pages 105–117. Elsevier, 1994.
- [20] Paul Laffort and Andrew Dravnieks. Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures *. *Chemical Senses*, 7(2):153–174, 04 1982.
- [21] T Lindvall and LT Svensson. A quantitative principle of perceived intensity summation in odor mixtures. *Journal of experimental psychology*, 100(1):29–38, September 1973.
- [22] A.P. (Ton) van Harreveld, Paul Heeres, and Hendrik Harssema. A review of 20 years of standardization of odor concentration measurement by dynamic olfactometry in europe. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49(6):705–715, 1999. PMID: 29073832.
- [23] J. Kośmider and B. Wyszynski. Ocena skuteczności dezodoryzacji. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 22:363–381, 2001.
- [24] Julian W. Gardner and Philip N. Bartlett. A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 18(1):210–211, 1994.
- [25] R. López, I.O. Cabeza, I. Giráldez, and M.J. Díaz. Biofiltration of composting gases using different municipal solid waste-pruning residue composts: Monitoring by using an electronic nose. *Bioresource Technology*, 102(17):7984–7993, 2011.
- [26] Anne-Claude Romain, Jacques Nicolas, Pierre Cobut, Julien Delva, Baudouin Nicks, and François-Xavier Philippe. Continuous odour measurement from fattening pig units. *Atmospheric Environment*, 77:935–942, 2013.
- [27] I.O. Cabeza, R. López, I. Giraldez, R.M. Stuetz, and M.J. Díaz. Biofiltration of -pinene vapours using municipal solid waste (msw) – pruning residues (p) composts as packing materials. *Chemical Engineering Journal*, 233:149–158, 2013.
- [28] M. Delgado-Rodríguez, M. Ruiz-Montoya, I. Giraldez, R. López, E. Madejón, and M.J. Díaz. Use of electronic nose and gc-ms in detection and monitoring some voc. *Atmospheric Environment*, 51:278–285, 2012.
- [29] Paolo Littarru. Environmental odours assessment from waste treatment plants: Dynamic olfactometry in combination with sensorial analysers “electronic noses”. *Waste Management*, 27(2):302–309, 2007.

- [30] Jae Ho Sohn, Mark Dunlop, Neale Hudson, Tae Il Kim, and Yong Hee Yoo. Non-specific conducting polymer-based array capable of monitoring odour emissions from a biofiltration system in a piggery building. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(2):455–464, 2009.
- [31] A. Nake, B. Dubreuil, C. Raynaud, and T. Talou. Outdoor in situ monitoring of volatile emissions from wastewater treatment plants with two portable technologies of electronic noses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106(1):36–39, 2005. ISOEN 2003 - Selected Papers from the 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses.
- [32] Karsten Boholt, Kjær Andreasen, Frans den Berg, and Thomas Hansen. A new method for measuring emission of odour from a rendering plant using the danish odour sensor system (doss) artificial nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106(1):170–176, 2005. ISOEN 2003 - Selected Papers from the 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses.
- [33] David James, Simon M Scott, Zulfiquir Ali, and William T O'hare. Chemical sensors for electronic nose systems. *Microchimica Acta*, 149(1-2):1–17, 2005.
- [34] Krishna Persaud and George Dodd. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 299(5881):352–355, 1982.
- [35] Emmanuelle Schaller, Jacques O Bosset, and Felix Escher. ‘electronic noses’ and their application to food. *LWT-Food Science and Technology*, 31(4):305–316, 1998.
- [36] J. Brezmes, B. Ferreras, E. Llobet, X. Vilanova, and X. Correig. Neural network based electronic nose for the classification of aromatic species. *Analytica Chimica Acta*, 348(1):503–509, 1997.
- [37] Tzong-Zeng Wu. A piezoelectric biosensor as an olfactory receptor for odour detection: electronic nose. *Biosensors and Bioelectronics*, 14(1):9–18, 1999.
- [38] Yolanda González Martín, José Luis Pérez Pavón, Bernardo Moreno Cordero, and Carmelo Garcia Pinto. Classification of vegetable oils by linear discriminant analysis of electronic nose data. *Analytica Chimica Acta*, 384(1):83–94, 1999.
- [39] Gabriela M Grigioni, Carlos A Margaria, Norma A Pensel, Guillermo Sánchez, and Sergio R Vaudagna. Warmed-over flavour analysis in low temperature–long time processed meat by an “electronic nose”. *Meat Science*, 56(3):221–228, 2000.
- [40] Eva-Lotta Kalman, Anders Löfvendahl, F Winquist, and I Lundström. Classification of complex gas mixtures from automotive leather using an electronic nose. *Analytica Chimica Acta*, 403(1):31–38, 2000.

- [41] Claude Delpha, Maryam Siadat, and Martine Lumbreras. An electronic nose for the identification of forane r134a in an air conditioned atmosphere. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69(3):243–247, 2000. Proceedings of the International Symposium on Electronic Noses.
- [42] A.K. Pavlou, N. Magan, D. Sharp, J. Brown, H. Barr, and A.P.F. Turner. An intelligent rapid odour recognition model in discrimination of helicobacter pylori and other gastroesophageal isolates in vitro. *Biosensors and Bioelectronics*, 15(7):333–342, 2000.
- [43] J. Brezmes, E. Llobet, X. Vilanova, J. Orts, G. Saiz, and X. Correig. Correlation between electronic nose signals and fruit quality indicators on shelf-life measurements with pinklady apples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 80(1):41–50, 2001.
- [44] A. Guadarrama, M.L. Rodriguez-Méndez, C. Sanz, J.L. Rios, and J.A. de Saja. 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(2):283–292, 2001.
- [45] A Guadarrama, M.L Rodriguez-Méndez, and J.A de Saja. Conducting polymer-based array for the discrimination of odours from trim plastic materials used in automobiles. *Analytica Chimica Acta*, 455(1):41–47, 2002.
- [46] Rimantas P. Venskutonis, Rasa Vasiliauskait, Algirdas Galdikas, and Arūnas Šetkus. Use of gc-headspace and “electronic nose” for the detection of volatile compounds from glucose–glycine maillard reaction. *Food Control*, 13(1):13–21, 2002.
- [47] Ritaban Dutta, E.L Hines, J.W Gardner, K.R Kashwan, and M Bhuyan. Tea quality prediction using a tin oxide-based electronic nose: an artificial intelligence approach. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94(2):228–237, 2003.
- [48] Andrea Branca, Paola Simonian, Marcela Ferrante, Elena Novas, and R.Martin Negri. Electronic nose based discrimination of a perfumery compound in a fragrance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 92(1):222–227, 2003.
- [49] K. Brudzewski, S. Osowski, and T. Markiewicz. Classification of milk by means of an electronic nose and svm neural network. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 98(2):291–298, 2004.
- [50] Reinhard Fend, Conrad Bessant, Anthony J Williams, and Anthony C Woodman. Monitoring haemodialysis using electronic nose and chemometrics. *Biosensors and Bioelectronics*, 19(12):1581–1590, 2004.
- [51] Anna Aronzon, C. William Hanson, and Erica R. Thaler. Differentiation between cerebrospinal fluid and serum with electronic nose. *Otolaryngology–Head and Neck Surgery*, 133(1):16–19, 2005. PMID: 16025046.



- [52] A.Z. Berna, S. Buysens, C. Di Natale, I.U. Grün, J. Lammertyn, and B.M. Nicolai. Relating sensory analysis with electronic nose and headspace fingerprint ms for tomato aroma profiling. *Postharvest Biology and Technology*, 36(2):143–155, 2005.
- [53] A. Catarina Bastos and Naresh Magan. Potential of an electronic nose for the early detection and differentiation between streptomyces in potable water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 116(1):151–155, 2006. ISOEN 2005.
- [54] Roberto Paolesse, Adriano Alimelli, Eugenio Martinelli, Corrado Di Natale, Arnaldo D’Amico, Maria Grazia D’Egidio, Gabriella Aureli, Alessandra Ricelli, and Corrado Fanelli. Detection of fungal contamination of cereal grain samples by an electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119(2):425–430, 2006.
- [55] Andrea Biolatto, Gabriela Grigioni, Martín Irurueta, Ana M. Sancho, Miguel Taverna, and Norma Pensel. Seasonal variation in the odour characteristics of whole milk powder. *Food Chemistry*, 103(3):960–967, 2007.
- [56] Kristin B. Gendron, Neil G. Hockstein, Erica R. Thaler, Anil Vachani, and C. William Hanson. In vitro discrimination of tumor cell lines with an electronic nose. *Otolaryngology–Head and Neck Surgery*, 137(2):269–273, 2007. PMID: 17666254.
- [57] M. Bernabei, G. Pennazza, M. Santonico, C. Corsi, C. Roscioni, R. Paolesse, C. Di Natale, and A. D’Amico. A preliminary study on the possibility to diagnose urinary tract cancers by an electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(1):1–4, 2008. Special Issue: Selected Papers from the 12th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses.
- [58] Zhi biao Shi, Tao Yu, Qun Zhao, Yang Li, and Yu bin Lan. Comparison of algorithms for an electronic nose in identifying liquors. *Journal of Bionic Engineering*, 5(3):253–257, 2008.
- [59] M.A. Markom, A.Y. Md Shakaff, A.H. Adom, M.N. Ahmad, Wahyu Hidayat, A.H. Abdullah, and N. Ahmad Fikri. Intelligent electronic nose system for basal stem rot disease detection. *Computers and Electronics in Agriculture*, 66(2):140–146, 2009.
- [60] Xian zhe Zheng, Yu bin Lan, Jian min Zhu, John Westbrook, W.C. Hoffmann, and R.E. Lacey. Rapid identification of rice samples using an electronic nose. *Journal of Bionic Engineering*, 6(3):290–297, 2009.
- [61] J.H Sohn, R Smith, E Yoong, J Leis, and G Galvin. Quantification of odours from piggery effluent ponds using an electronic nose and an artificial neural network. *Bio-systems Engineering*, 86(4):399–410, 2003.
- [62] T.H. Misselbrook, P.J. Hobbs, and K.C. Persaud. Use of an electronic nose to measure odour concentration following application of cattle slurry to grassland. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 66(3):213–220, 1997.



- [63] Laura Capelli, Selena Sironi, Paolo Céntola, Renato Del Rosso, and Massimiliano Il Grande. Electronic noses for the continuous monitoring of odours from a wastewater treatment plant at specific receptors: Focus on training methods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(1):53–62, 2008. Special Issue: Selected Papers from the 12th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses.
- [64] R.M. Stuetz, R.A. Fenner, and G. Engin. Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, h2s analysis and olfactometry. *Water Research*, 33(2):453–461, 1999.
- [65] Jae Ho Sohn, Neale Hudson, Erin Gallagher, Mark Dunlop, Les Zeller, and Michael Atzeni. Implementation of an electronic nose for continuous odour monitoring in a poultry shed. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133(1):60–69, 2008.
- [66] Selena Sironi, Laura Capelli, Paolo Céntola, and Renato Del Rosso. Development of a system for the continuous monitoring of odours from a composting plant: Focus on training, data processing and results validation methods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124(2):336–346, 2007.
- [67] Sharvari Deshmukh, Arun Jana, Nabarun Bhattacharyya, Rajib Bandyopadhyay, and R.A. Pandey. Quantitative determination of pulp and paper industry emissions and associated odor intensity in methyl mercaptan equivalent using electronic nose. *Atmospheric Environment*, 82:401–409, 2014.
- [68] Hong Men, Chongbo Yin, Yan Shi, Yanwei Wang, and Jingjing Liu. Numerical expression of odor intensity of volatile compounds from automotive polypropylene. *Sensors and Actuators A: Physical*, page 112426, 2020.
- [69] A. Szczurek and M. Maciejewska. Relationship between odour intensity assessed by human assessor and tgs sensor array response. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106(1):13–19, 2005. ISOEN 2003 - Selected Papers from the 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses.
- [70] Frank Bitter, Birgit Müller, and Dirk Müller. Estimation of odour intensity of indoor air pollutants from building materials with a multi-gas sensor system. *Building and Environment*, 45(1):197–204, 2010. International Symposium on the Interaction between Human and Building Environment Special Issue Section.
- [71] Fangle Chang and Paul H. Heinemann. Prediction of human odour assessments based on hedonic tone method using instrument measurements and multi-sensor data fusion integrated neural networks. *Biosystems Engineering*, 200:272–283, 2020.
- [72] JianCai Zhu, Feng Chen, LingYing Wang, YunWei Niu, and ZuoBing Xiao. Evaluation of the synergism among volatile compounds in oolong tea infusion by odour threshold with sensory analysis and e-nose. *Food Chemistry*, 221:1484–1490, 2017.

- [73] Guillaume Hudon, Christophe Guy, and Jacques Hermia. Measurement of odor intensity by an electronic nose. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(10):1750–1758, 2000.
- [74] Anna H Bokowa. The review of the odour legislation. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2010(3):492–511, 2010.
- [75] Marlon Brancher, K David Griffiths, Davide Franco, and Henrique de Melo Lisboa. A review of odour impact criteria in selected countries around the world. *Chemosphere*, 168:1531–1570, 2017.

Article

Determination of Odour Interactions of Three-Component Gas Mixtures Using an Electronic Nose

Bartosz Szulczyński ¹, Jacek Namieśnik ² and Jacek Gębicki ^{1,*}

¹ Department of Chemical and Process Engineering, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Str., 80233 Gdańsk, Poland; bartosz.szulczynski@pg.gda.pl

² Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Str., 80233 Gdańsk, Poland; jacek.namiesnik@pg.edu.pl

* Correspondence: jacek.gebicki@pg.gda.pl; Tel.: +48-58-347-27-52

Received: 31 August 2017; Accepted: 17 October 2017; Published: 18 October 2017

Abstract: The paper presents an application of an electronic nose prototype comprised of six TGS-type sensors and one PID-type sensor to identify odour interaction phenomena in odorous three-component mixtures. The investigation encompassed eight odorous mixtures—toluene-acetone-triethylamine and formaldehyde-butyric acid-pinene—characterized by different odour intensity and hedonic tone. A principal component regression (PCR) calibration model was used for evaluation of predicted odour intensity and hedonic tone. Correctness of identification of odour interactions in the odorous three-component mixtures was determined based on the results obtained with the electronic nose. The results indicated a level of 75–80% for odour intensity and 57–73% for hedonic tone. The average root mean square error of prediction amounted to 0.03–0.06 for odour intensity determination and 0.07–0.34 for hedonic tone evaluation of the odorous three-component mixtures.

Keywords: electronic nose; odour interactions; principal component regression; odour intensity; hedonic tone

1. Introduction

The capability to identify and discriminate between odorous substances is largely limited to methods and instruments based on the sense of smell. Progress in science and technology has increased interest in devices designed and operating analogously to human senses. The last 30 years have witnessed the elaboration of analytical systems capable of replacing odour evaluation by humans, at least to certain extent [1–9]. The instruments that have attracted attention due to the utilization of a wide range of chemical sensors are electronic noses. These devices, being analogues of the human sense of smell, can be applied in many fields of science and industry such as medical diagnostics [10–13], environmental protection [14–21], food and agricultural industries [22–25], and forensic science and criminology [26–29]. Electronic nose instruments allow holistic analysis of gas mixture compositions without the need to separate and identify of particular components [30,31], moreover, they have gained increasing popularity as far as measurement of the gas mixtures with very low concentration levels of their particular components is concerned [32,33]. These devices are characterized by additional advantages as compared to other techniques for odour analysis such as olfactometry or gas chromatography. As opposed to olfactometric techniques there is no need for olfactory adaptation and trained personnel for defined odour perception. Electronic noses offer rapid analysis and lower costs than chromatographic techniques. With all their advantages and certain limitations electronic nose instruments are complementary with respect to the aforementioned odour analysis measurement techniques.



The sensation of odour is relatively difficult to describe quantitatively. There are four basic features of odour determined during investigations and description of odorous compounds: odour concentration, intensity, hedonic tone and olfactory threshold. In the case of gas mixtures containing odorous compounds there is a discrepancy between sensed odour and summary odour (being a sum of the odours of particular components) [34–36].

Knowledge about olfactory thresholds of pure chemical compounds does not allow anticipation of the odour of their mixtures with other compounds. The sensible range of the mixtures is not an additive quantity. This is a result of so-called odour interactions consisting in mutual masking, amplification or attenuation of odours. The investigations on odour interaction types have been carried out for many years, however no satisfactory explanation for the mechanism of these processes has been provided so far. Most frequently the objects under investigation are air samples containing no more than two or three odorant types [37–39]. Dependence between physical stimuli acting on senses and psychical feelings is described by a field of knowledge called psychophysics. In the case of interactions models of odour interaction are created, which describe the dependence between odour intensity of air containing pollution mixtures and:

- odour intensity, which would be caused by the mixture components if they were present separately (perception models),
- concentrations of mixture components and their psychophysical characteristics (psychophysical models).

None of numerous elaborated models possesses a general character. The perception models of interaction combine odour intensity of a mixture (I_{AB}) with intensity of its components when present separately (I_A, I_B). The best-known empirical equation combining odour intensity of a mixture with odour intensity of the individual components is Equation (1), the Zwaardemaker equation (from 1908) often called vector summation of intensities:

$$I_{AB}^2 = I_A^2 + I_B^2 + 2I_A I_B \cos \alpha_{AB} \quad (1)$$

The interaction coefficient (α) present in the equation is approximately constant for one pair of mixture components. Recently the investigations on determination of this coefficient for the compounds from aldehyde, ester or aromatic hydrocarbons groups were conducted by Yan et al. who determined its values at the level of: -0.22 for aldehydes, -0.25 for esters, -0.129 for aromatic hydrocarbons [40,41]. Generally, the odour interaction coefficients falls between -0.326 and -0.423 , although there were also cases when it took lower values from -0.156 to -0.208 . A couple of other perception models have been elaborated, including the Berglund, Patte and Laffort or U models [42–45].

Odour intensity depends on the number of odorous substance molecules, which are in contact with olfactory receptors, namely on odorous substance concentration in the inhaled air. Intensity is defined as “strength of odour perception”, which is triggered by particular olfactory stimulus. Most frequently verbal point scales or reference scales are used in order to determine odour intensity. An example of the verbal scale can be a 6-grade scale recommended in the German guidelines VDI 3940, where 0 value means no odour and 6 value describes an extremely strong odour.

As far as odour hedonic tone is concerned, hedonic interaction of odour is an interaction of an odorous substance, which, upon evaluation of a given olfactory sensation, is attributed to a certain feature located between two extreme situations described as extremely pleasant and extremely unpleasant, respectively. In practice odour hedonic tone is evaluated in the way similar to odour intensity using single-dimensional scales (verbal, graphical, point ones). Negative values of the verbal scale describe unpleasant olfactory sensations, positive values of that scale correspond to pleasant sensations, a value of 0 is associated with a neutral olfactory sensation.

Determination of odour intensity or odour hedonic tone using an electronic nose requires application of a “teaching under supervision” approach. Depending on the research problem these techniques (teaching under supervision) are employed to construct calibration, discrimination or



classification models. Construction of the above models utilizes a set of explanatory variables (signals from the sensors comprising an electronic nose) and a set of dependent variables (values of odour intensity or hedonic tone expressed on the verbal scale). A calibration method task is construction of a model, which allows quantitative evaluation of particular property or the properties based on the set of explanatory variables. The most popular calibration techniques include multiple linear regression (MLR), principal component regression (PCR) and partial least squares (PLS). Operation on a big number of correlated variables results in limited applicability of the MLR models. Hence, the main methods used for construction of linear calibration models are PCR and PLS, as they are capable of managing correlated variables. These methods have found successful application for monitoring of odour concentration changes in processes such as biofiltration or sewage treatment as well as a support to dynamic olfactory measurements [46–54]. Literature in the field [55] reveals that for binary mixtures (*n*-butanol, acetone) of odorous compounds, a linear regression between odour intensity and averaged sensor response is appropriate to represent the relationship between odour intensity and electronic nose measurement when conducting polymer sensors are used, but it is inadequate for metal oxide sensors. Moreover, for binary mixtures of odorous compounds (*n*-butanol, acetone), a neural network can be trained to accurately predict odour intensity from commercial electronic nose sensor responses.

This paper describes an attempt to apply the PCR method and an electronic nose instrument to determine odour interactions of three-component gas mixtures characterized by different types of odour, which are components of the odorous mixtures typically present in municipal landfills or sewage treatment plants. The PCR method was used to determine if there occurred amplification of odour intensity with respect to the theoretical value estimated with Patte and Laffort model. The same method was utilized to check whether the electronic nose could be used to predict odour hedonic tone and how this value differed from the theoretical value calculated as algebraic sum of particular odorous components. Proposed PCR models were verified via coefficient of determination (R^2) and root mean square error of prediction (RMSEP).

2. Materials and Methods

2.1. Types of Three-Component Mixtures and Their Preparation

The investigation employed pure substances and three-component mixtures of the following compounds: toluene, acetone, triethylamine (set A and B) and formaldehyde, butyric acid, α -pinene (set C and D). Table 1 presents characteristics of the investigated odorous compounds including odour type, vapour pressure, and olfactory threshold in the gas phase [56–58].

Table 1. Characteristics of the investigated odorous substances.

Substance	Odour Type	Vapour Pressure (hPa)	Olfactory Threshold in the Gas Phase (ppm)
Toluene	Pleasant and characteristic	29	0.33–2.9
Acetone	Fruity, sweet	233	13–100
Triethylamine	Fish, pungent	72	0.00032–0.48
Formaldehyde	Pungent, stifling	1.4	0.5–1
Butyric acid	Rancid, odour of sweat	0.6	0.00019–0.001
α -Pinene	Pine, resinous	5	0.018

Five aqueous solutions characterized by a 2-step dilution were prepared for each of the investigated substances. For acetone and formaldehyde the concentrations were as follows: 200, 400, 800, 1600, 3200 ppm v/v in deionised water. For toluene, triethylamine, butyric acid the concentrations formed a series: 5, 10, 20, 40, 80 ppm v/v in deionised water. In case of pinene the concentrations were as follows: 1, 2, 4, 8, 16 ppm v/v in deionised water. Prepared solutions were used for determination of odour intensity and hedonic tone of each sample, which was performed



by a team of assessors. Obtained results were utilized to plot odour intensity versus logarithm of concentration of particular odorous substance in water as well as to depict hedonic tone versus logarithm of concentration of particular odorous substance in water. These plots allowed estimation of the olfactory thresholds of given substances in aqueous solution in order to confront them with the theoretical values. Additionally, the plots were used to determine concentration of particular substances in deionised water corresponding to odour intensities equal to 1 and 2 according to the scale proposed in the VDI 3940 guidelines.

2.2. Olfactory Triangles

A triangle presenting distribution of three-component mixture samples is shown in Figure 1. The samples present on the vertexes of the triangle (1, 6 and 11) are comprised of pure substances in deionised water, characterized by an odour intensity equal to 1 or an odour intensity equal to 2. The points located on the sides of the triangle represent two-component mixtures of the respective compounds in deionised water. Three-component mixtures in deionised water are inside the triangle. The composition of prepared three-component mixtures (set A and B with intensity 1 and 2; set C and D with intensity 1 and 2) is shown in Table 2. Moreover, Table 2 contains the information about hedonic tone of particular samples calculated based on the plots described in the Section 2.1.

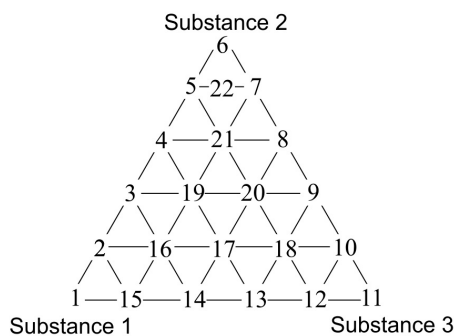


Figure 1. Triangle presenting distribution of three-component mixtures samples.

Table 2. Concentration range (C), odour intensity (I) and hedonic tone (HT) of the samples: toluene, acetone, triethylamine (set A and B) and formaldehyde, butyric acid, pinene (set C and D).

		Toluene	Acetone	Triethylamine	Formaldehyde	Butyric Acid	α -Pinene
Set A	C (ppm v/v)	0.06–0.6	60–600	0.15–1.5			
	I	0–1	0–1	0–1			
	HT	–0.8–0	–0.9–0	–0.9–0			
Set B	C (ppm v/v)	0.4–3.7	390–3900	0.5–5.5			
	I	0.8–2	0.75–2	0.25–2			
	HT	–1.6––0.6	–1.75––0.7	–1.8––0.2			
Set C	C (ppm v/v)				50–540	0.5–4.7	0.01–0.13
	I				0–1	0–1	0–1
	HT				–0.8–0	–0.8–0	0–0.5
Set D	C (ppm v/v)				360–3600	1.5–14.5	0.05–0.5
	I				0.8–2	0–2	0.3–2
	HT				–1.6––0.6	–1.6–0	0.15–1

2.3. Measurement of Odour Intensity and Hedonic Tone

The investigation was carried out by a group of assessors whose task was the olfactory evaluation of the prepared samples. This group consisted of five persons trained according to St. Croix Sensory 2006, a procedure elaborated by St. Croix Sensory, Inc. (Stillwater, MN, USA). The assessors were also aware of and followed the rules concerning olfactory investigations contained in the standard PN-EN 13 725 “Air quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry”. The task of each assessor was determination of odour intensity and hedonic tone of prepared samples of aqueous solutions. Each sample was attributed the odour intensity within the range from 0 to 6 and the hedonic tone from -4 to 4. The assessors evaluated the total of 880 samples in case of the interactions within the olfactory triangle and 450 samples in case of the functional dependences: odour intensity versus logarithm of concentration of particular odorous substance in water as well as hedonic tone versus logarithm of concentration of particular odorous substance in water.

2.4. Description of Experimental Setup for Electronic Nose Investigations

A scheme of the experimental setup is illustrated in Figure 2. It consisted of:

- bottle with carrier gas (compressed air) with reducing valve,
- system of air purification containing three filters filled successively with: active carbon (C), molecular sieve 5A and silica (SiO_2),
- three-way V1 and cut-off V2 valves,
- sample mounting system,
- mass flow controller (red-y smart series GSC-B9SS-BB23, Voegtlin, Aesch, Switzerland)
- prototype of electronic nose equipped with a matrix of seven sensors: six sensors of MOS-type (TGS 813, TGS 816, TGS 822, TGS 2444, TGS 2602, TGS 2620-FIGARO USA Inc., Arlington Heights, IL, USA) and one PID-type sensor (MiniPID-Ion Science Ltd., Cambridge, UK)
- PC-class computer.

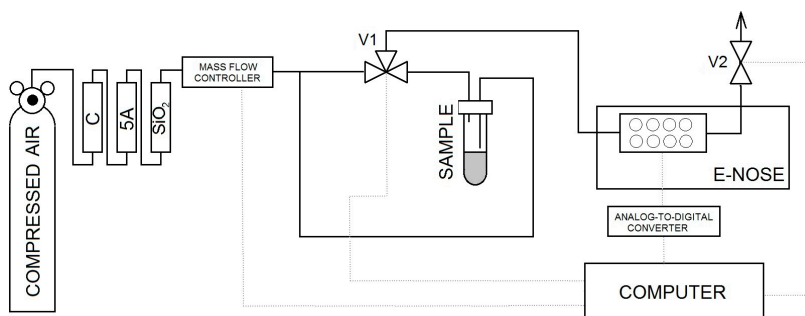


Figure 2. Scheme of experimental setup containing electronic nose.

2.5. Methodology of Measurement Using Electronic Nose

Clean air was flowing through a measurement system. Inlet and outlet tubes were connected to the investigated sample in order to provide carrier gas flow. After mounting of a tube with the sample a three-way valve V1 was switched in order to change a direction of air flow. Air was supplied into the sample via the inlet tube while the outlet tube led aerated phase into a measurement sensors chamber of the electronic nose. Recording of signals started 25 s after the moment when air had been passed through the probes with investigated substances. The signal was recorded for 15 s. After that time the three-way valve was switched into its initial position enabling cleaning of the measurement

system due to undisturbed flow of the carrier gas until e-nose signal returned to the initial level. The measurement parameters were determined via optimization method and they were as follows:

- volumetric flow rate of air, determined using the rotameter, was equal 0.3 L/min,
- time of carrier gas flow through the sample: 25 s,
- signal recording: 15 s.

The system operated in a stop-flow mode meaning: 25 s of carrier gas flow, 15 s of carrier gas flow interruption, 5 min of carrier gas flow. A total of 880 samples were investigated in order to define odour interactions in the olfactory triangle, wherein 440 samples were the training ones and 440 samples constituted the tested ones. In case of utilization of the semiconductor sensors (in the investigations presented) a quotient technique of baseline correction was applied:

$$S_{meas} = \frac{S(t)}{S_0} \quad (2)$$

where: S_{meas} —value of signal after baseline correction, $S(t)$ —value of signal at given time instant prior to baseline correction, S_0 —value of baseline signal.

This correction allowed reduction of the drift exhibiting multiplicative character. Application of this technique was found justified and purposeful due to its theoretical background, which suggests that the quotient method should provide the best effects [59].

2.6. Data Analysis

Analysis of the data obtained with the electronic nose prototype was carried out using free R software being a part of Free Software Foundation (Free Software Foundation, Boston, MA, USA). All original variables were subjected to transformation via autoscaling, which resulted in variance of all properties equal each other and equal 1.

3. Results and Discussion

3.1. Determination of Olfactory Thresholds for Particular Odorous Compounds in Aqueous Solution

Figure 3 presents functional dependency between odour intensity of toluene aqueous solutions and logarithm of toluene concentration in deionized water. It can be seen that the value of olfactory threshold equals 0.1 ppm v/v. The characteristics (Figure 3) illustrating dependency between hedonic tone and logarithm of toluene concentration in deionized water also intersect the axis of abscissae in the point where no odour can be sensed. This value is equal to olfactory threshold value within the limits of random error. Analogous procedure was applied in order to evaluate olfactory thresholds for the remaining samples of odorous compounds in aqueous solutions. Figure 4 shows functional dependency of odour intensity and hedonic tone versus logarithm of acetone concentration in deionized water. Figure 5 presents the functional dependency of odour intensity and hedonic tone versus logarithm of triethylamine concentration in deionized water. The remaining Figures 6–8 illustrate functional dependency of odour intensity and hedonic tone versus logarithm of formaldehyde (Figure 6), butyric acid (Figure 7), α -pinene (Figure 8) concentration. The values of olfactory threshold obtained based on the determined functional dependencies are gathered in Table 3.



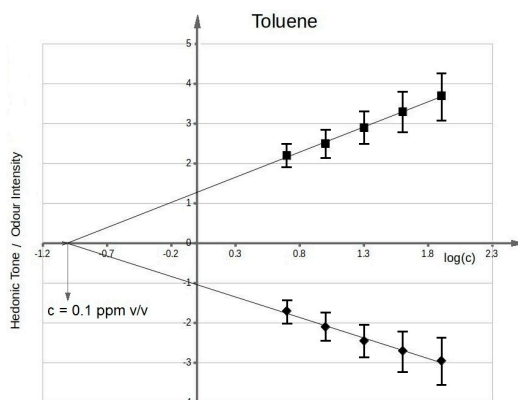


Figure 3. Mean odour intensity versus logarithmic concentration of toluene in deionized water and mean hedonic tone versus logarithmic concentration of toluene in deionized water.

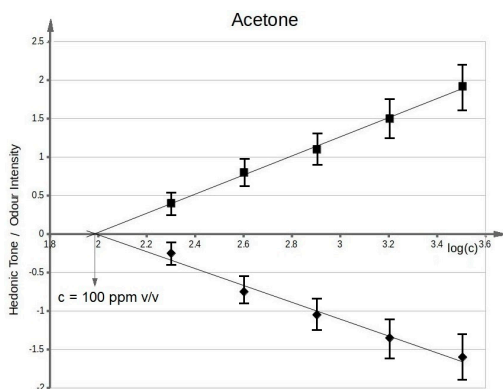


Figure 4. Mean odour intensity versus logarithmic concentration of acetone in deionized water and mean hedonic tone versus logarithmic concentration of acetone in deionized water.

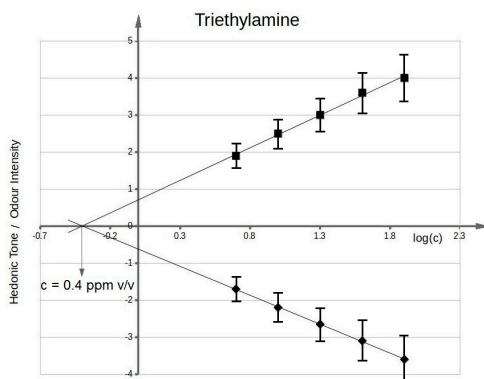


Figure 5. Mean odour intensity versus logarithmic concentration of triethylamine in deionized water and mean hedonic tone versus logarithmic concentration of triethylamine in deionized water.



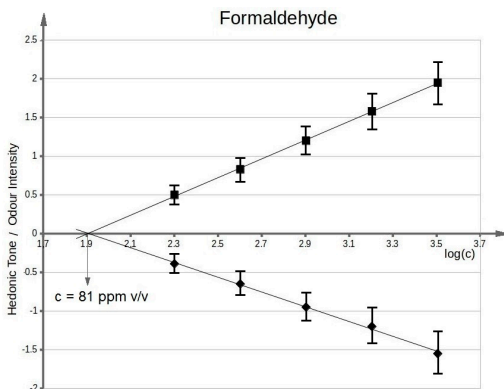


Figure 6. Mean odour intensity versus logarithmic concentration of formaldehyde in deionized water and mean hedonic tone versus logarithmic concentration of formaldehyde in deionized water.

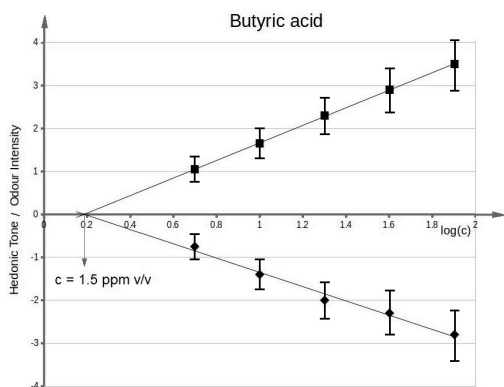


Figure 7. Mean odour intensity versus logarithmic concentration of butyric acid in deionized water and mean hedonic tone versus logarithmic concentration of butyric acid in deionized water.

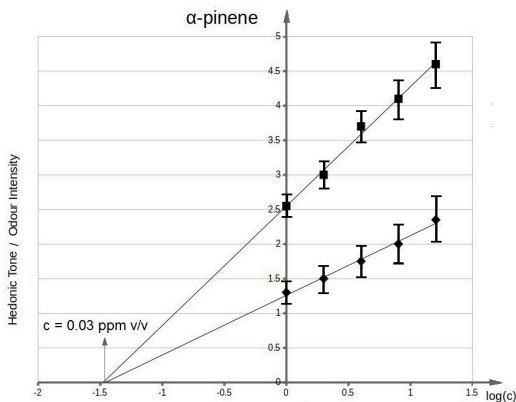


Figure 8. Mean odour intensity versus logarithmic concentration of alpha-pinene in deionized water and mean hedonic tone versus logarithmic concentration of alpha-pinene in deionized water.

The Table 3 also includes the theoretical values of olfactory thresholds in aqueous solutions. It can be seen that the obtained experimental values (in the range of random error) are within the limits of olfactory thresholds reported in literature.

Table 3. Comparison of experimental and theoretical values of olfactory threshold for aqueous solutions of toluene, acetone, trimethylamine, formaldehyde, butyric acid and pinene samples [60,61].

Substance	Experimental Olfactory Threshold (ppm v/v)	Theoretical Olfactory Threshold in Aqueous Solution (ppm v/v)
Toluene	0.1	0.04
Acetone	100	20–500
Triethylamine	0.4	0.4
Formaldehyde	81	60
Butyric acid	1.5	0.24
α -Pinene	0.03	0.14

The obtained function dependencies were used to determine concentration of particular odorous compounds, for which odour intensity was equal to 1 and 2. The plots of hedonic tone versus logarithm of concentration of a given compound in deionized water were utilized to assess the values of hedonic tone, at which odour intensity equalled 1 and 2. Analogous approach was employed for determination of the remaining values of odour intensity and hedonic tone where samples concentrations constituted 80%, 60%, 40%, 20%, 10% of the concentration, at which value of odour intensity was 1 or 2. In this way 22 samples were prepared, which contributed to a sample distribution in the olfactory triangle of three-component mixture (set A and B—toluene, acetone, triethylamine of odour intensity ca. 1 and ca. 2; set C and D—formaldehyde, butyric acid, pinene of odour intensity ca. 1 and ca. 2).

3.2. Determination of Theoretical Values of Odour Intensity and Hedonic Tone of Three-Component Mixtures Using Perception Model

In case of determination of the theoretical odour intensity of 22 samples of three-component mixtures for A, B, C, D sets the Patte and Laffort model was used, the mathematical form of which is presented below Equation (3):

$$I_{mix1,2,3} = \sqrt{I_1^2 + I_2^2 + I_3^2} \quad (3)$$

Evaluation of the theoretical hedonic tone of 22 samples of three-component mixtures for A, B, C, D sets involved algebraic summation, the mathematical form of which is shown below Equation (4):

$$HT_{mix1,2,3} = \sum_{i=1}^3 HT_i \quad (4)$$

In this way a distribution of the theoretical values of odour intensity and hedonic tone of 22 samples contributing to odour variation within the olfactory triangle was found for four investigated measurement sets.

Independently of determined theoretical values a group of assessors conducted an investigation aimed at evaluation of odour intensity and hedonic tone of 22 samples belonging to four sets of examined three-component mixtures. It enabled identification of the measurement points (samples) within the olfactory triangle where odour interaction occurred. A statistical U Manna-Whitney test was utilized to find the measurement points within the olfactory triangle, which differed statistically from the theoretical values.

3.3. Determination of Measurement Points Within Olfactory Triangle Where Odour Interaction Phenomenon Was Discovered by A Group of Assessors

The statistical test allowed identification of the places within the olfactory triangle where the values of odour intensity and hedonic tone exhibited significant statistical difference from the theoretical values determined according to a procedure described in the Section 3.2. Figure 9a



presents the olfactory triangle for the toluene-acetone-triethylamine mixture (where odour intensity of the samples 1, 6, 11 equalled 1, set A) where one can observe five measurement points revealing amplification of odour intensity, namely odour synergism phenomenon. Figure 9b shows the olfactory triangle for the same three-component mixture, in which six measurement points characterized by amplification of hedonic tone are evident (set A).

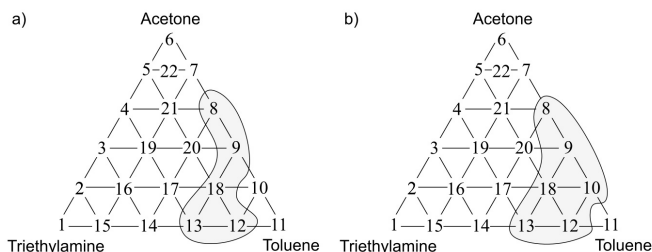


Figure 9. (a) Olfactory triangle for toluene-acetone-triethylamine mixture (set A) with indicated places of odour intensity amplification; (b) with indicated places of hedonic tone amplification. Sensory analysis.

Analogous olfactory triangles with the places of odour intensity and hedonic tone amplification are illustrated in Figures 10–12. In Figure 10a one can see the olfactory triangle for the toluene-acetone-triethylamine mixture (where odour intensity of the samples 1, 6, 11 equalled 2, set B) where 8 measurement points revealed amplification of odour intensity. Figure 10b depicts the olfactory triangle for the same three-component mixture, in which 10 measurement points are characterized by amplification of hedonic tone.

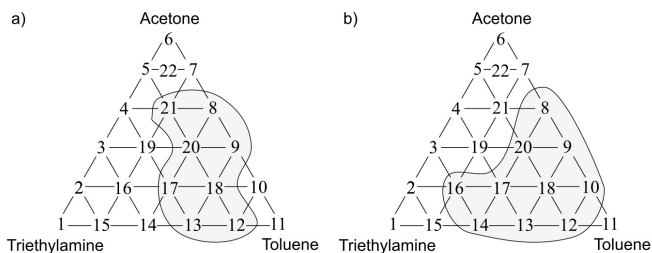


Figure 10. (a) Olfactory triangle for toluene-acetone-triethylamine mixture (set B) with indicated places of odour intensity amplification; (b) with indicated places of hedonic tone amplification. Sensory analysis.

Figure 11a presents the olfactory triangle for the formaldehyde-butyric acid-pinene mixture (where odour intensity of the samples 1, 6, 11 equalled 1, set C) where one can observe five measurement points revealing amplification of odour intensity. Figure 11b shows the olfactory triangle for the same three-component mixture, in which seven measurement points characterized by amplification of hedonic tone are evident (set C).

In Figure 12a one can notice the olfactory triangle for the formaldehyde-butyric acid-pinene mixture (where odour intensity of the samples 1, 6, 11 equalled 2, set D) where eight measurement points revealed amplification of odour intensity. Figure 12b depicts the olfactory triangle for the same three-component mixture, in which 11 measurement points are characterized by amplification of hedonic tone (set D). Generally, it can be observed that an increase in odour intensity or hedonic tone is accompanied by an increase in the number of samples, which are characterized by odour amplification phenomenon.



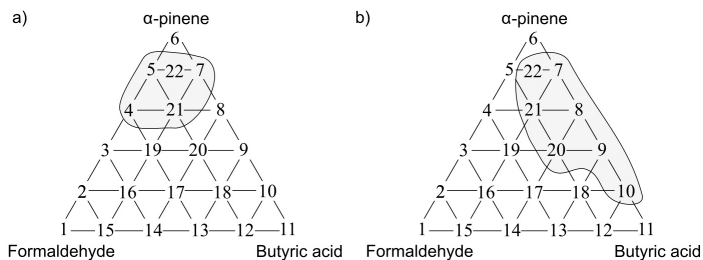


Figure 11. (a) Olfactory triangle for formaldehyde-butyrac acid-pinene mixture (set C) with indicated places of odour intensity amplification; (b) with indicated places of hedonic tone amplification.

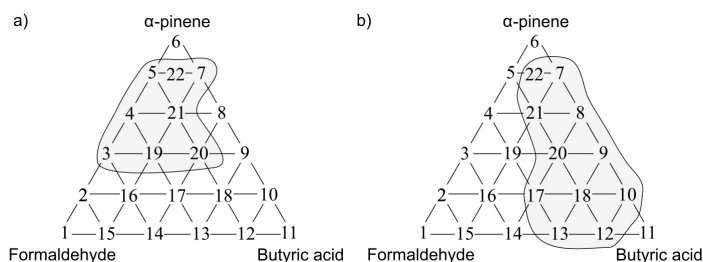


Figure 12. (a) Olfactory triangle for formaldehyde-butyrac acid-pinene mixture (set D) with indicated places of odour intensity amplification; (b) with indicated places of hedonic tone amplification.

3.4. Determination of Measurement Points within Olfactory Triangle Where Odour Interaction Phenomenon Was Discovered with Electronic Nose Instrument

The following situations were observed when analogous investigation was performed using the PCR method as a tool for anticipation of odour interaction. Figure 13a presents the olfactory triangle for the toluene-acetone-triethylamine mixture (where odour intensity of the samples 1, 6, 11 equalled 1, set A) where one can observe six measurement points revealing amplification of odour intensity. The olfactory triangle for the same three-component mixture (Figure 13b) shows seven measurement points characterized by amplification of hedonic tone. Figures 14–16 illustrate the olfactory triangles for the measurement sets B, C and D with indicated places of odour amplification. Table 4 contains the information about a number of the measurement points within the olfactory triangles representing the measurement sets A, B, C and D, at which odour amplification occurred.

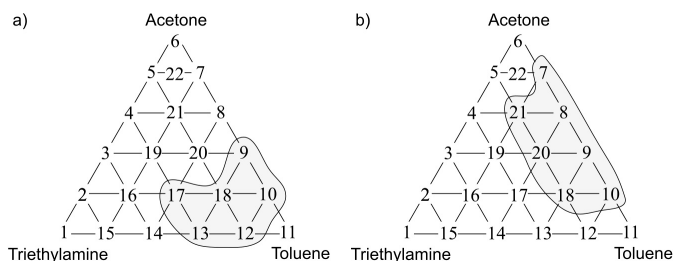


Figure 13. (a) Olfactory triangle for toluene-acetone-triethylamine mixture (set A) with indicated places of odour intensity amplification; (b) with indicated places of hedonic tone amplification. Analysis with PCR method.



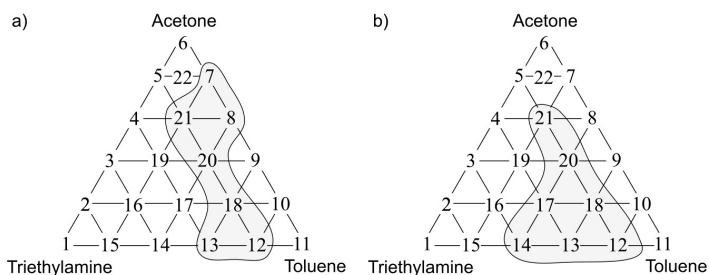


Figure 14. (a) Olfactory triangle for toluene-acetone-triethylamine mixture (set B) with indicated places of odour intensity amplification; (b) with indicated places of hedonic tone amplification. Analysis with PCR method.

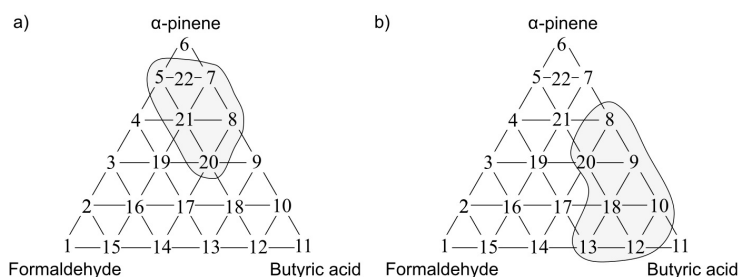


Figure 15. (a) Olfactory triangle for formaldehyde-butyric acid-pinene mixture (set C) with indicated places of odour intensity amplification; (b) with indicated places of hedonic tone amplification. Analysis with PCR method.

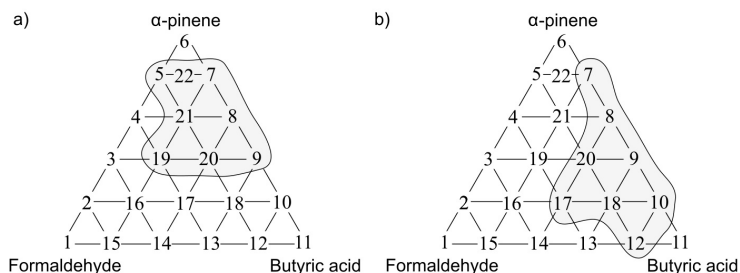


Figure 16. (a) Olfactory triangle for formaldehyde-butyric acid-pinene mixture (set D) with indicated places of odour intensity amplification; (b) with indicated places of hedonic tone amplification. Analysis with PCR method.

Table 4. Number of measurement points for three-component mixtures of A, B, C, D sets where odour amplification phenomenon was observed using electronic nose instrument.

Set	Odour Intensity	Hedonic Tone
Set A	6	7
Set B	7	7
Set C	6	7
Set D	8	8



3.5. Comparison of Information about Odour Interactions Obtained Via Sensory Analysis and Electronic Nose Instrument

The aforementioned investigations, carried out by a group of assessors as well as using the electronic nose instrument and utilizing the PCR models, led to acquisition of the following information. Table 5 presents a number of the measurement points, for which both types of investigation indicated odour amplification. This table also includes the information about percentage of correct identifications obtained with both methods. Analysing Table 5 it can be observed that the level of correct identification of odour intensity amplification using the electronic nose and the PCR method was 80% for the measurement set A, 75% for the measurement set B, 80% for the set C and 75% for the set D. Analogously, the level of correct identification of hedonic tone amplification using the electronic nose and the PCR method was 67% for the measurement set A, 60% for the measurement set B, 57% for the set C and 73% for the set D. It is evident that in case of investigation of odour interactions employing the electronic nose coupled with PCR calibration method the correctness of identification of odour intensity amplification was higher than correctness of identification of hedonic tone amplification.

Table 5. Comparison of information obtained from sensory analysis and electronic nose measurements regarding occurrence of odour interactions in three-component mixtures-A, B, C and D sets.

Set	Odour Intensity		Hedonic Tone	
	Number	Percentage	Number	Percentage
Set A	4	80%	4	67%
Set B	6	75%	6	60%
Set C	4	80%	4	57%
Set D	6	75%	8	73%

3.6. Evaluation of Constructed PCR Calibration Model

The plots of predicted dependent variable (in this case odour intensity or hedonic tone determined with the PCR method) versus experimental variable (values of odour intensity or hedonic tone identified by a group of assessors) are the most frequent way of visual evaluation of the calibration models. The correlation plots of the PCR models were prepared only for the training set. They present fitting of the model to the training data. Figure 17a–d show the dependence between predicted odour intensity based on the PCR model and the intensity observed experimentally for the measurement sets A, B, C, D, respectively.

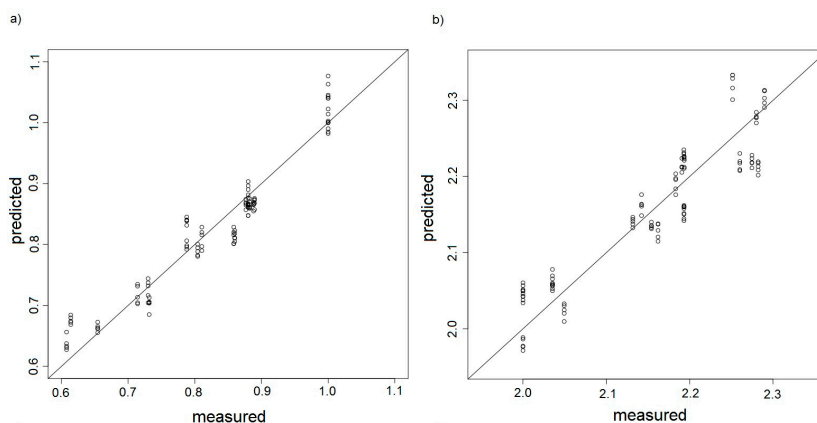


Figure 17. Cont.



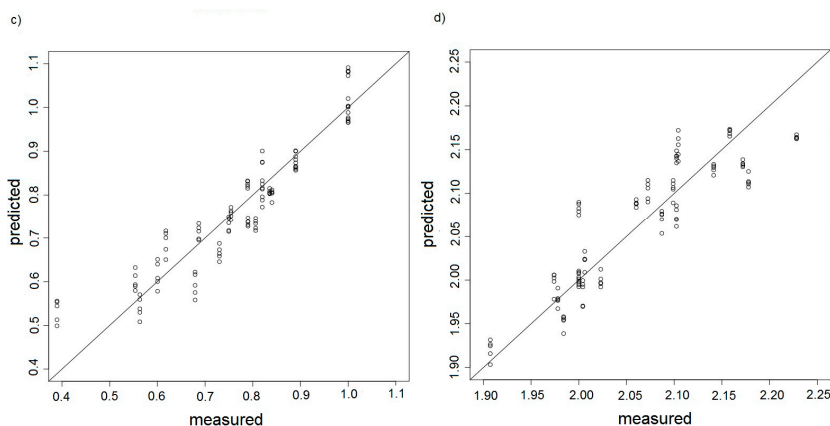


Figure 17. PCR model presented as predicted odour intensity versus odour intensity determined experimentally by a group of assessors, (a) measurement set A; (b) measurement set B; (c) measurement set C; (d) measurement set D.

It is easy to notice in these plots that in case of good calibrations models the samples of model and test sets should be distributed symmetrically along a straight of slope 1. Better calibration model was observed for the measurement sets A and C where odour intensity oscillated around 1. In case of the measurement sets B and C, for which intensity oscillated around 2, one can observe underestimated or overestimated points at the plots. Such situation can be an evidence that the measurement sensors comprising the electronic nose operated close to the upper limit of their detection abilities. Hence, these results incorporated in the PCR model could be burdened with additional errors. Figure 18a–d shows dependence between predicted hedonic tone based on the PCR model and the hedonic tone observed experimentally for the measurement sets A, B, C, D, respectively.

This time the plots of predicted value versus experimental value reveal much worse fitting. It is relatively easy to interpret as odour intensity is directly connected with concentration of particular odorant. Odorant concentration has a direct influence on a signal of the sensor being a part of the electronic nose instrument. In case of hedonic tone, although this quantity is also connected with odorant concentration, there is another factor, namely hedonic impact. This factor is relatively well-recognized by human but it is very difficult for a chemical sensor and requires a lot of experimental data as well as application of suitable data analysis such as neural networks or Kohennen network. However, the aim of the authors of this paper was to show that the PCR-type calibration model based on hidden variables was also capable of qualitative description of the odour interaction situations. Table 6 presents the values of root mean square error of prediction (RMSEP), number of optimum factors, for which the PCR model was constructed and coefficient of fitting to the optimum number of the PCR model factors. RMSEP can be used as a validation factor for the constructed calibration model.

Table 6. Values of root mean square error of prediction, optimum number of PCR model factors and coefficient of determination of model.

Set	Odour Intensity			Hedonic Tone		
	RMSEP	Number of Optimum Factors	R ²	RMSEP	Number of Optimum Factors	R ²
Set A	0.03	6	0.92	0.08	4	0.30
Set B	0.04	6	0.86	0.07	6	0.98
Set C	0.06	6	0.87	0.20	6	0.80
Set D	0.04	6	0.8	0.34	6	0.87

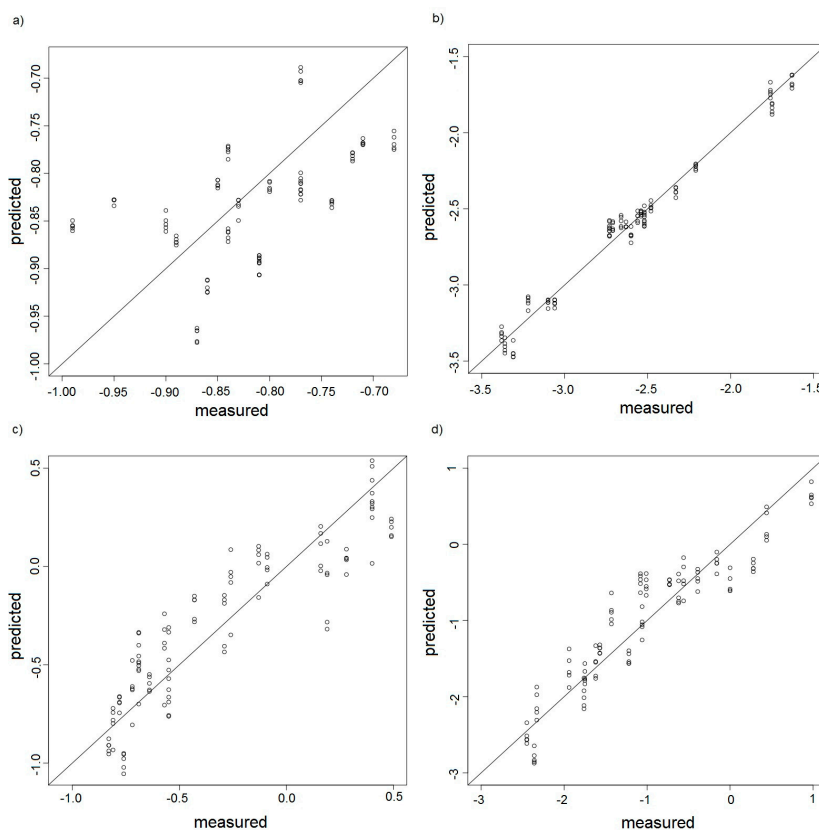


Figure 18. PCR model presented as predicted hedonic tone versus hedonic tone determined experimentally by a group of assessors, (a) measurement set A; (b) measurement set B; (c) measurement set C; (d) measurement set D.

In case of the data, for which predicted odour intensity was determined the average RMSEP was at the level of 0.03–0.06 and coefficient of determination for optimum number of the PCR model factors amounted 0.86–0.92. In case of the data, for which predicted hedonic tone was identified the average RMSEP was at the level of 0.07–0.34 and coefficient of determination for optimum number of the PCR model factors amounted 0.30–0.98.

4. Conclusions

The paper proposes an application of an electronic nose as an instrumental tool consisting of semiconductor sensors and PID-type sensor to determine if it is possible to observe odour interaction phenomena for odorous three-component mixtures. The PCR calibration model was suggested for data analysis. The results, obtained by both a group of assessors as well as the electronic nose, revealed odour amplification in selected three-component mixtures. This effect was more evident for the mixtures, which were characterized by odour intensity at the level of ca. 2 as compared to the mixtures with odour intensity of around 1. It was also observed that the PCR model was more efficient upon determination and prediction of odour intensity than upon prediction of hedonic tone. Correctness of odour interactions determination with the electronic nose instrument and the PCR model was the level of 75–80% in case of odour intensity and 57–73% for hedonic tone.



The three-component mixtures subjected to investigation consisted of typical odorous compounds present at municipal landfills and sewage treatment plants. Selection of the three-component mixtures was random and the intention of the authors was to show that it is feasible to observe odour interactions with the instrumental tool and that this technique can be helpful and supplementary one with respect to the olfactometric techniques.

Acknowledgments: The investigations were financially supported by the Grant No. UMO-2015/19/B/ST4/02722 from the National Science Centre.

Author Contributions: Jacek Gebicki developed the concept of the manuscript, Jacek Gebicki and Bartosz Szulczyński performed the experiments, analysed the data and discussed the results, Jacek Namieśnik made substantive consultations.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. A brief history of electronic noses. *Sens. Actuators B Chem.* **1994**, *18*, 211–220. [[CrossRef](#)]
- Boeker, P. On ‘Electronic Nose’ methodology. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *204*, 2–17. [[CrossRef](#)]
- Craven, M.A.; Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. Electronic noses-development and future prospects. *Trends Anal. Chem.* **1996**, *15*, 486–493. [[CrossRef](#)]
- Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. Performance definition and standardisation of electronic noses. *Sens. Actuators B Chem.* **1996**, *33*, 60–67. [[CrossRef](#)]
- Rock, F.; Barsan, N.; Weimar, U. Electronic nose: Current status and future trends. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 705–725. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Wilson, A.D.; Baietto, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors* **2009**, *9*, 5099–5148. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Arshak, K.; Moore, E.; Lyons, G.M.; Harris, J.; Clifford, S. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sens. Rev.* **2004**, *24*, 181–198. [[CrossRef](#)]
- Munoz, R.; Sivret, E.C.; Parcsi, G.; Lebrero, R.; Wang, X.; Suffet, I.H.; Stuetz, R.M. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Res.* **2010**, *44*, 5129–5149. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Gebicki, J. Application of electrochemical sensors and sensor matrixes for measurement of odorous chemical compounds. *Trends Anal. Chem.* **2016**, *77*, 1–13. [[CrossRef](#)]
- Fend, R.; Bessant, C.; Williams, A.J.; Woodman, A.C. Monitoring haemodialysis using electronic nose and chemometrics. *Biosens. Bioelectron.* **2004**, *19*, 1581–1590. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Bernabei, M.; Pennazza, G.; Santonico, M.; Corsi, C.; Roscioni, C.; Paolesse, R.; Di Natale, C.; D’Amico, A. A preliminary study on the possibility to diagnose urinary tract cancers by an electronic nose. *Sens. Actuators B Chem.* **2008**, *131*, 1–4. [[CrossRef](#)]
- D’Amico, A.; Pennazza, G.; Santonico, M.; Martinelli, E.; Roscioni, C.; Galluccio, G.; Paolesse, R.; Di Natale, C. An investigation on electronic nose diagnosis of lung cancer. *Lung Cancer* **2010**, *68*, 170–176. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Wilson, A.D. Biomarker metabolite signatures pave the way for electronic-nose applications in early clinical disease diagnoses. *Curr. Metabol.* **2017**, *5*, 90–101. [[CrossRef](#)]
- Stuetz, R.M.; Fenner, R.A.; Engin, G. Characterisation of wastewater using an electronic nose. *Water Res.* **1999**, *33*, 442–452. [[CrossRef](#)]
- Dang, L.; Tian, F.; Zhang, L.; Kadri, Ch.; Yin, X.; Peng, X.; Liu, S. A novel classifier ensemble for recognition of multiple indoor air contaminants by an electronic nose. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *207*, 67–74. [[CrossRef](#)]
- Rudnitskaya, A.; Legin, A. Sensor systems, electronic tongues and electronic noses, for the monitoring of biotechnological processes. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *35*, 443–451. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Rajamaki, T.; Arnold, M.; Venelampi, O.; Vikman, M.; Rasanen, J.; Itavaara, M. An electronic nose and indicator volatiles for monitoring of the composting process. *Water Air Soil Pollut.* **2005**, *1*, 71–87. [[CrossRef](#)]
- Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R. Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications. *Sensors* **2014**, *14*, 19979–20007. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



19. Gębicki, J.; Dymerski, T.; Namieśnik, J. Investigation of Air Quality beside a Municipal Landfill: The Fate of Malodour Compounds as a Model VOC. *Environments* **2017**, *4*, 7. [[CrossRef](#)]
20. Deshmukh, S.; Bandyopadhyay, R.; Bhattacharyya, N.; Pandey, R.A.; Jana, A. Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring—An overview. *Talanta* **2015**, *144*, 329–340. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Bourgeois, W.; Stuetz, R.M. Measuring wastewater quality using a sensor array prospects for real-time monitoring. *Water Sci. Technol.* **2000**, *41*, 107–112.
22. Baldwin, E.A.; Bai, J.; Plotto, A.; Dea, S. Electronic noses and tongues: Applications for the food and pharmaceutical industries. *Sensors* **2011**, *11*, 4744–4766. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. El Barbri, N.; Llobet, E.; El Bari, N.; Correig, X.; Bouchikhi, B. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as an alternative technique for the spoilage classification of red meat. *Sensors* **2008**, *8*, 142–156. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Cynkar, W.; Cozzolino, D.; Dambergs, B.; Janik, L.; Gishen, M. Feasibility study on the use of a head space mass spectrometry electronic nose (MS e-nose) to monitor red wine spoilage induced by *Brettanomyces* yeast. *Sens. Actuators B Chem.* **2007**, *124*, 167–171. [[CrossRef](#)]
25. Dymerski, T.; Gębicki, J.; Wardencki, W.; Namieśnik, J. Application of an electronic nose instrument to fast classification of polish honey types. *Sensors* **2014**, *14*, 10709–10724. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Wilson, A.D. Electronic-nose applications in forensic science and for analysis of volatile biomarkers in the human breath. *J. Forensic Sci. Criminol.* **2014**, *1*, 1–21.
27. Haddi, Z.; Amari, A.; Alami, H.; El Bari, N.; Llobet, E.; Bouchikhi, B. A portable electronic nose system for the identification of cannabis-based drugs. *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *155*, 456–463. [[CrossRef](#)]
28. Brudzewski, K.; Osowski, S.; Pawłowski, W. Metal oxide sensor arrays for detection of explosives at sub-parts-per million concentration levels by the differential electronic nose. *Sens. Actuators B Chem.* **2012**, *161*, 528–533. [[CrossRef](#)]
29. Alizadeh, T.; Zeynali, S. Electronic nose based on the polymer coated SAW sensors array for the warfare agent simulants classification. *Sens. Actuators B Chem.* **2008**, *129*, 412–423. [[CrossRef](#)]
30. Spinelle, L.; Gerboles, M.; Kok, G.; Persijn, S.; Sauerwald, T. Review of portable and low-cost sensors for the ambient air monitoring of benzene and other volatile organic compounds. *Sensors* **2017**, *17*, 1520. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Szulczyński, B.; Gębicki, J. Currently commercially available chemical sensors employed for detection of volatile organic compounds in outdoor and indoor air. *Environments* **2017**, *4*, 21. [[CrossRef](#)]
32. Güntner, A.T.; Koren, V.; Chikkadi, K.; Righettoni, M.; Pratsinis, S.E. E-nose sensing of low-ppb formaldehyde in gas mixtures at high relative humidity for breath screening of lung cancer? *ACS Sens.* **2016**, *1*, 528–535. [[CrossRef](#)]
33. Güntner, A.T.; Sievi, N.A.; Theodore, S.J.; Gulich, T.; Kohler, M.; Pratsinis, S.E. Non-invasive body fat burn monitoring from exhaled acetone with Si-doped WO₃ sensing nanoparticles. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 10578–10584. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Zou, Z.; Buck, L.B. Combinatorial effects of odorant mixes in olfactory cortex. *Science* **2006**, *311*, 1477–1481. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Berglund, B.; Olsson, M.J. *A Theoretical and Empirical Evaluation of Perceptual and Psychophysical Models for Odor-Intensity Interaction*; No. 764; Stockholm University: Stockholm, Sweden, 1993.
36. Willing, B.-I.L.; Brundin, A.; Lundström, I. Odour analysis of paperboard, the correlation between human senses and electronic sensors using multivariate analysis. *Packag. Technol. Sci.* **1998**, *11*, 59–67. [[CrossRef](#)]
37. Hill, D.T.; Barth, C.L. Quantitative prediction of odor intensity. *Trans. ASAE* **1976**, *19*, 939–944. [[CrossRef](#)]
38. Pearce, T.C.; Gardner, J.W. Predicting organoleptic scores of sub-ppm flavour notes Part 2. Computational analysis and results. *Analyst* **1998**, *123*, 2057–2066. [[CrossRef](#)]
39. Pearce, T.C.; Gardner, J.W. Predicting organoleptic scores of sub-ppm flavour notes Part 1. Theoretical and experimental details. *Analyst* **1998**, *123*, 2047–2055. [[CrossRef](#)]
40. Yan, L.; Liu, J.; Fang, D. Use of a modified vector model for odor intensity prediction of odorant mixtures. *Sensors* **2015**, *15*, 5697–5709. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Yan, L.; Liu, J.; Jiang, S.; Wu, Ch.; Gao, K. The Regular Interaction Pattern among Odorants of the Same Type and Its Application in Odor Intensity Assessment. *Sensors* **2017**, *17*, 1624. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



42. Laffort, P. Models for describing intensity interactions in odor mixtures: A reappraisal. In *Perception of Complex Smells and Tastes*; Laing, D.G., Cain, W.S., McBride, R.L., Ache, B.W., Eds.; Academic Press: New York, NY, USA, 1989; pp. 205–223. ISBN 012042990X.
43. Laffort, P. The application of synergy and inhibition phenomena to odor reduction. In *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*; Vigneron, S., Hermia, J., Chaouki, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1994; pp. 105–117. ISBN 9780080875200.
44. Laffort, P.; Dravnieks, A. Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures. *Chem. Senses* **1982**, *7*, 153–174. [[CrossRef](#)]
45. Berglund, B.; Berglund, U.; Lindvall, T.; Svensson, L.T. A quantitative principle of perceived intensity summation in odor mixtures. *J. Exp. Psychol.* **1973**, *100*, 29–38. [[CrossRef](#)]
46. Gebicki, J.; Szulczynski, B.; Kaminski, M. Determination of authenticity of brand perfume using electronic nose prototypes. *Meas. Sci. Technol.* **2015**, *26*, 125103. [[CrossRef](#)]
47. López, R.; Cabeza, I.O.; Giraldez, I.; Díaz, M.J. Biofiltration of composting gases using different municipal solid waste-pruning residue composts: Monitoring by using an electronic nose. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 7984–7993. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Romain, A.-C.; Nicolas, J.; Cobut, P.; Delva, J.; Nicks, B.; Philippe, F.-X. Continuous odour measurement from fattening pig units. *Atmos. Environ.* **2013**, *77*, 935–942. [[CrossRef](#)]
49. Cabeza, I.O.; López, R.; Giraldez, I.; Stuetz, R.M.; Díaz, M.J. Biofiltration of α -pinene vapours using municipal solid waste (MSW)–Pruning residues (P) composts as packing materials. *Chem. Eng. J.* **2013**, *233*, 149–158. [[CrossRef](#)]
50. Delgado-Rodríguez, M.; Ruiz-Montoya, M.; Giraldez, I.; López, R.; Madejón, E.; Díaz, M.J. Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC. *Atmos. Environ.* **2012**, *51*, 278–285. [[CrossRef](#)]
51. Littarru, P. Environmental odours assessment from waste treatment plants: Dynamic olfactometry in combination with sensorial analysers “electronic noses”. *Waste Manag.* **2007**, *27*, 302–309. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
52. Sohn, J.H.; Dunlop, M.; Hudson, N.; Kim, T.I.; Yoo, Y.H. Non-specific conducting polymer-based array capable of monitoring odour emissions from a biofiltration system in a piggery building. *Sens. Actuators B Chem.* **2009**, *135*, 455–464. [[CrossRef](#)]
53. Nake, A.; Dubreuil, B.; Raynaud, C.; Talou, T. Outdoor in situ monitoring of volatile emissions from wastewater treatment plants with two portable technologies of electronic noses. *Sens. Actuators B Chem.* **2005**, *106*, 36–39. [[CrossRef](#)]
54. Boholt, K.; Andreassen, K.; den Berg, F.; Hansen, T. A new method for measuring emission of odour from a rendering plant using the Danish Odour Sensor System (DOSS) artificial nose. *Sens. Actuators B Chem.* **2005**, *106*, 170–176. [[CrossRef](#)]
55. Hudon, G.; Guy, Ch.; Hermia, J. Measurement of odor intensity by an electronic nose. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2000**, *50*, 1750–1758. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
56. Hellman, T.M.; Small, F.H. Characterization of the odor properties of 101 petrochemicals using sensory methods. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1974**, *24*, 979–982. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Leonardos, G.; Kendall, D.; Barnard, N. Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1969**, *19*, 91–95. [[CrossRef](#)]
58. Nagata, Y.; Takeuchi, N. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. In *Odor Measurement Review*; Government of Japan: Tokyo, Japan, 2003; pp. 118–127.
59. Hierlemann, A.; Gutierrez-Osuna, R. Higher-order chemical sensing. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 563–613. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
60. Leffingwell, J.C.; Leffingwell, D. GRAS flavor chemicals-detection thresholds. *Perfum. Flavor* **1991**, *16*, 1–19.
61. Amoores, J.E.; Hautala, E. Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J. Appl. Toxicol.* **1983**, *3*, 272–290. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Article

Determination of Odour Interactions in Gaseous Mixtures Using Electronic Nose Methods with Artificial Neural Networks

Bartosz Szulczyński ^{1,*}, Krzysztof Armiński ² , Jacek Namieśnik ³  and Jacek Gębicki ^{1,*}

¹ Department of Chemical and Process Engineering, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Str., 80-233 Gdańsk, Poland

² Department of Control Engineering, Faculty of Electrical and Control Engineering, Gdańsk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Str., 80-233 Gdańsk, Poland; krzysztof.arminski@gmail.com

³ Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Str., 80-233 Gdańsk, Poland; jacek.namiesnik@pg.edu.pl

* Correspondence: bartosz.szulczyński@pg.edu.pl (B.S.); jacek.gebicki@pg.edu.pl (J.G.); Tel.: +48-58-347-2752 (B.S. & J.G.)

Received: 29 December 2017; Accepted: 6 February 2018; Published: 8 February 2018

Abstract: This paper presents application of an electronic nose prototype comprised of eight sensors, five TGS-type sensors, two electrochemical sensors and one PID-type sensor, to identify odour interaction phenomenon in two-, three-, four- and five-component odorous mixtures. Typical chemical compounds, such as toluene, acetone, triethylamine, α -pinene and n-butanol, present near municipal landfills and sewage treatment plants were subjected to investigation. Evaluation of predicted odour intensity and hedonic tone was performed with selected artificial neural network structures with the activation functions tanh and Leaky rectified linear units (Leaky ReLUs) with the parameter $a = 0.03$. Correctness of identification of odour interactions in the odorous mixtures was determined based on the results obtained with the electronic nose instrument and non-linear data analysis. This value (average) was at the level of 88% in the case of odour intensity, whereas the average was at the level of 74% in the case of hedonic tone. In both cases, correctness of identification depended on the number of components present in the odorous mixture.

Keywords: electronic nose; odour interactions; odour intensity; hedonic tone; artificial neural networks

1. Introduction

Odour intensity and hedonic tone of odorants mixture above a threshold level are often different from the quantities predicted based on concentration of particular components and their odour thresholds. Odorant mixtures are characterized by odour interactions. They include synergism, masking and neutralization [1–5]. Synergism is mutual amplification of two or more stimuli. Masking is usually a substitution of an unpleasant odour with another, more pleasant one. Neutralization, also called compensation, is typically interpreted as activity of additional component of the odorants mixture, which leads to disappearance of odour or to distinct decrease in its intensity. Investigations on odour interactions have been carried out for many years, however, they have not led to explanation of the mechanisms of these processes so far. Odour interaction models (perception models) are analysed in the case of odour interactions presence. They describe dependence between the odour intensity of air containing pollutants mixture and the odour intensity, which would be exemplified if these pollutants were present separately. A multitude of these models engulfs Zwaardemaker, Berglund, Patte and Laffort or U models [6–9]. However, the investigated objects are usually mixtures containing two or three types of odorants. In actual conditions, odorant mixtures are much more complex.



Odour analysis techniques, especially the ones that utilize holistic analysis, which skips the stage of mixture separation into its particular components, include olfactometric and electronic nose (e-nose) methods. Human nose is a sensor describing odour intensity or hedonic tone in the case of olfactometric technique. As far as e-nose is concerned, the chemical sensors, belonging to different classes and characterized by various metrological parameters, are the counterparts of olfactory receptors [10–14]. Additionally, the e-nose technique requires a training stage to provide proper operation of a device [15–17]. The advantages of the e-nose instruments, as compared to the olfactometric techniques, include: possibility of on-line measurements, possibility to record the episodes of severe and short-duration odour nuisance, no need for olfactory adaptation and no need for qualified personnel, who are indispensable in the case of olfactory measurements.

Different techniques of training under supervision are utilized for this purpose. They are employed for construction of different types of models, such as regression, discrimination or classification models, depending on the research problem under investigation. The most popular regression models include multiple linear regression [18,19], principal component regression [20,21], partial least squares [22,23] or artificial neural networks (ANNs) in the case of non-linear models. To improve the regression model, one has to use a set of explaining variables and a set of dependent variables. The set of explaining variables contains the information from the chemical sensors comprising an e-nose device. The set of dependent variables includes the values of odour intensity or hedonic tone expressed in the verbal scale, which originate from a group of assessors utilizing suitable olfactometric technique. A task of the regression methods is to construct such a model, which would allow quantitative evaluation of particular odour feature (odour intensity, hedonic tone) based on the set of explaining variables.

ANNs are applied as a tool for interpretation of the data, obtained from the electronic nose-type devices [24–29]. ANNs were used for prediction of odour intensity of two-component mixtures [30], whereas principal component regression model was employed to estimate odour intensity and hedonic tone of three-component mixtures [31]. Prediction of odour intensity, hedonic tone or odour interactions in multi-component mixtures is a difficult task and it calls for application of non-linear methods. These requirements can be fulfilled by ANNs with sufficient number of neurons in a given layer or suitable activation function. This paper describes attempts to determine odour interactions of gas two-component, three-component, four-component and five-component mixtures, exhibiting different character of odour, employing a prototype of e-nose comprised of eight sensors of three types: five semiconductor sensors, two electrochemical sensors and one photoionization detector (PID). Investigated chemical compounds, being the components of odour mixture, are typical odorous compounds present in gas odour mixtures in a vicinity of municipal landfills or sewage treatment plants. Additional aim of the investigation is the attempt of odour measurement instrumentation as well as acquisition of the information about e-nose instruments as devices for air quality monitoring with respect to odour nuisance. The paper adheres to the trend, represented by the working group CEN/TC264/WG41, searching for a new European standard of instrumental monitoring of malodours [32].

Selected ANN structures were used to determine presence of synergism phenomenon of odour intensity and hedonic tone with respect to the theoretical values estimated with the Patte and Laffort model. Proposed regression models were verified with coefficient of determination (R^2) and root mean square error of prediction (RMSEP).

2. Materials and Methods

2.1. Types of Gas Odorous Mixtures and Their Preparation

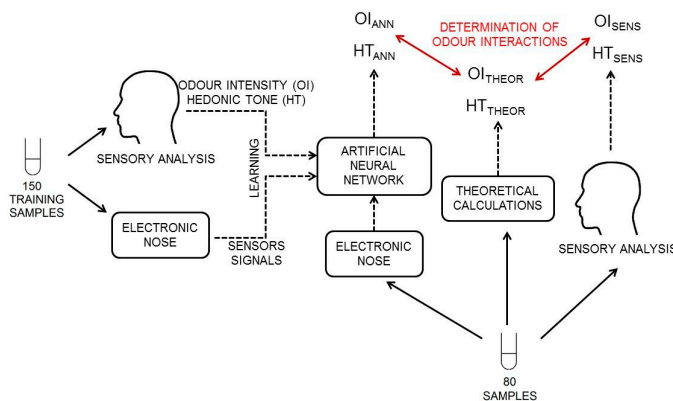
The investigation employed the following pure substances and their mixtures: toluene, acetone, triethylamine, α -pinene and n-butanol. Table 1 presents characteristics of the investigated odorous compounds, including odour type, vapour pressure, olfactory threshold in gas phase and olfactory threshold in aqueous solution [33,34].



Table 1. Characteristics of investigated odorous substances.

Substance	Odour Type	Vapour Pressure (hPa)	Olfactory Threshold in Gas Phase (ppm <i>v/v</i>)	Olfactory Threshold in Aqueous Solutions (ppm <i>w/v</i>)
toluene	pleasant and characteristic	29	0.33–2.9	0.042
acetone	fruity, sweet	233	13–100	20
triethylamine	fish, pungent	72	0.000032–0.48	0.42
n-butanol	rancid, sweet	8	0.038–1	7.1
α -pinene	pine, resinous	5	0.018	4.2

The first step involved preparation of 150 samples of aqueous solutions of two-, three-, four- and five-component mixtures, characterized by odour intensity from 0.5 to 5.5 and by hedonic tone from -3.5 to 1 . The values of odour intensity and hedonic tone were determined using the scale proposed in the document VDI 3940. Concentrations of particular compounds in these aqueous solutions were as follows: toluene (5–80 ppm *v/v*), acetone (200–3200 ppm *v/v*), triethylamine (5–80 ppm *v/v*), α -pinene (1–16 ppm *v/v*) and n-butanol (20–320 ppm *v/v*). The samples were subjected to sensory analysis by a panel of assessors. They also underwent investigation with the prototype of e-nose. The information obtained from both investigations was utilized during training of the ANN for different architecture scheme and activation function to select the structure of the ANN, characterized by the lowest values of root mean square error of cross-validation (RMSECV) and determination coefficient (R^2). The next step involved preparation of new 80 samples of aqueous solutions of two-, three-, four- and five-component mixtures, characterized by odour intensity from 0.5 to 5.5 and by hedonic tone from -3.5 to 1 . These samples exhibited the same concentration ranges of particular components of the mixtures as the ones used for training of ANN. This stage of research was aimed at utilization of already selected ANN to predict the values of odour intensity and hedonic tone for particular samples. Another aim was evaluation, based on a comparison with the theoretical values, which samples exhibited synergism. The entire process of synergism detection using ANN is schematically presented in Figure 1.

**Figure 1.** Scheme of the process of determination of synergism phenomenon for odour intensity and hedonic tone using artificial neural network.

2.2. Measurements of Odour Intensity and Hedonic Tone

The investigation was carried out by a group of assessors whose task was olfactory evaluation of prepared samples: 150 specimens for test examinations and 80 specimens for examinations of odour interactions. This group consisted of four persons, trained according to a procedure elaborated by St. Croix Sensory, Inc. (St. Croix Sensory 2006, Stillwater, MN, USA).

The task of each assessor was determination of odour intensity and hedonic tone of prepared samples of aqueous solutions. Each sample was attributed the odour intensity within the range from 0 to 6 and the hedonic tone from -4 to 4 , following the scale of odour intensity and hedonic tone proposed in the document VDI 3940.

2.3. Description of Experimental Setup for Electronic Nose Investigations

A scheme of the experimental setup is demonstrated in Figure 2. It consisted of:

- zero air generator
- mass flow controller
- three-way valve
- sample mounting system
- prototype of e-nose equipped with a matrix of eight sensors: five MOS-type sensors, two electrochemical sensors by Figaro Co. and one PID-type sensor (Table 2)
- analogue-to-digital converter
- PC-class computer

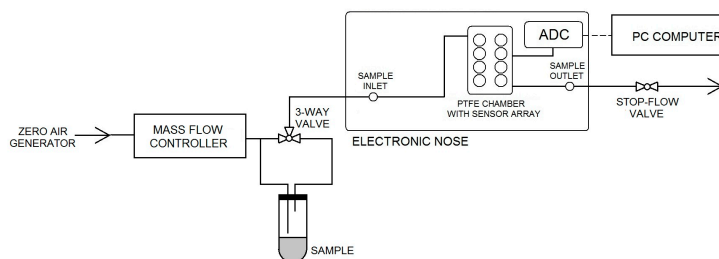


Figure 2. Scheme of experimental setup containing electronic nose prototype.

Table 2. Types of chemical sensors and their metrological parameters used to build an electronic nose prototype.

Sensor Type	Model/Manufacturer	Target Gases	Typical Detection Range	Sensitivity
PID	MiniPID/ION Science	VOCs	1 ppb–40 ppm isobutylene	25 mV/ppm
EC	FECS44-100/Figaro	Ammonia	1–100 ppm	0.1 μ A/ppm
EC	FECS50-100/Figaro	Hydrogen Sulphide	1–100 ppm	0.7 μ A/ppm
MOS	TGS2600/Figaro	Air contaminants	1–10 ppm H ₂	0.3–0.6 ^a
MOS	TGS823/Figaro	Organic Solvent Vapours	50–1000 ppm n-hexane	0.4 \pm 0.1 ^a
MOS	TGS2602/Figaro	Gaseous air contaminants (VOCs and odorous gases)	1–30 ppm EtOH	0.15–0.5 ^a
MOS	TGS2603/Figaro	Air contaminants (trimethylamine, methylmercaptan, etc.)	1–30 ppm EtOH	\sim 0.5 ^a
MOS	TGS8100/Figaro	Air contaminants (hydrogen, ethanol, etc.)	1–30 ppm H ₂	\sim 0.6 ^a

^a Sensors resistance in detected gas divided by sensors resistance in the air.

2.4. Methodology of Measurement Using Electronic Nose

Air from the generator was flowing through a measurement system. A three-way valve was connected with the chamber containing investigated sample to enable air flow through the sample as well as in a by-pass mode. The first tube provided air to the sample, whereas the second tube led aerated phase into a measurement sensors chamber of the e-nose. Recording of signal started 50 s after the moment, when air had been passed through the probes with investigated substances.

The signal was recorded for 30 s. After that time, the three-way valve was turned into the by-pass mode, which enabled cleaning of the measurement system. Cleaning occurred due to undisturbed flow of the carrier gas until e-nose signal returned to the initial level. The measurement parameters were determined via optimization method and they were as follows:

- volumetric flow rate of air, determined using the mass flow controller: 0.3 L/min;
- time of carrier gas flow through the sample: 50 s; and
- signal recording: 30 s.

The system operated in a stop–flow mode, meaning 50 s of carrier gas flow, then 30 s of carrier gas flow interruption, and finally 8 min of carrier gas flow. The mixture of odorous compounds with air was supplied to the measurement chamber of the e-nose at the temperature $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the relative humidity $60 \pm 5\%$. The measurement was conducted with temperature and humidity sensor exposed to the flow path before the sensors chamber. A total of 230 samples were investigated to determine odour intensity and hedonic tone.

2.5. Data Analysis and Artificial Neural Network Structure

Selected measurement values from the sensors constitute the inputs to the network ($u \in \Omega_{in} = \mathbb{R}^8$), whereas the values obtained with sensory analysis, intensity (OI) and hedonic tone (HT) are the outputs. The research presented in the paper involved designing of two independent networks differing in an adopted output. In case of the first one (ANN_{OI}), the output value will be intensity ($y_{OI} \in \mathbb{R}^1$), the output of the second network (ANN_{HT}) will be hedonic tone ($y_{HT} \in \mathbb{R}^1$).

As mentioned before, both networks will solve regression task, which requires the output scale to be extended from single classes to continuous values. Even though during evaluation odour parameters are assigned to single classes by particular assessors, it was decided to utilize their average values to generate the output. Since the results obtained from ANN need verification, a set of learning data and a set of testing data were separated from the input data, where $\Omega_{lern} \cap \Omega_{test} = \emptyset$. Unfortunately, utilization of the testing set to determine network structure can cause that the network will adjust to a specificity of the testing set, instead of general features of the problem upon a process of structure selection. Hence, it is necessary to employ additional data set (validation one) to describe desired ANN structure. The expense of this approach is a decrease in the number of samples used for network training. To prevent this, it was decided to utilize K-Folds cross validation technique [35]. In this method, the first step consists in separation of the testing set (Ω_{test}) only, whereas the remaining samples ($\Omega_{lern+val}$) are divided into n parts. Then, the network with given parameters is trained n times, each time utilizing $n - 1$ parts as the learning sets ($\Omega_{lern\ i}, i \in \overline{1, n}$) and the last part as the validation set ($\Omega_{val\ i}$). This division is presented in Figure 3.

At the validation stage, each network will provide different ANN evaluation, thus they are converted into a single value via averaging. Quality evaluation of selected structure is obtained in this way. Following selection of suitable structure, direct data from $\Omega_{lern+val}$ are used for network training. An increase in amount of data usually leads to a decrease in demand for network regularization, so the selected structure should not require additional regularization, providing comparable results.

As each network possesses only one output, its normalization cannot be omitted, which allows easier interpretation of particular network quality indicators, especially comparing it to the value of 1, being a difference between particular classes.



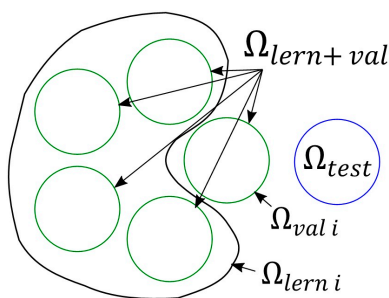


Figure 3. Data division.

As far as the network inputs are concerned, in both cases, to improve convergence of an optimization algorithm, it was decided to perform normalization to accelerate the ANN training process [36,37]. This action was defined in affine way, equivalently it can be performed in the first layer of the network without a need for increased number of necessary calculations via change of the weights values. This task was accomplished through deletion of average value according to:

$$u_n \triangleq u_n(u) \triangleq u - \sum_{u_k \in \Omega_{lern+val}} u_k \quad (1)$$

where $u_n \in \Omega_{in}$ is the input after the first normalization stage and i is the number of sample and normalized variance:

$$u_{nn} \triangleq u_{nn}(u_n) \triangleq u_n \frac{\overline{\overline{\Omega_{n \text{ lern+val}}}}}{\sum_{u_k \in \Omega_{n \text{ lern+val}}} (u_n i)^2} \quad (2)$$

where u_{nn} is the normalized network input.

Accordingly, demanded static models in the form $f_{model} : \Omega_{in} \rightarrow \mathbb{R}$ will be the effect of the combination $f_{model}(u) = f_{ANN}(u_{nn}(u_n))$ where $f_{ANN} : \mathbb{R}^8 \rightarrow \mathbb{R}$ is the function described using designed ANN.

Then model quality indicator was accepted as:

$$MSE \triangleq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (3)$$

where y_i and \hat{y}_i are the actual value of the output and the model output corresponding to the input $u_{nn i}$, respectively, n is the amount of output data, and

$$R^2 \triangleq 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n \left(y_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_k \right)^2} \quad (4)$$

2.5.1. Architecture

The problem under consideration requires selection of adequate architecture of ANN. The problem of regression is of static nature with non-linear structure, for which feedforward ANN is a suitable tool. The solutions of such type allow mapping of the relation with accuracy dependent on adopted structure [38].

ANN is built of a number of layers, each defined by the non-linearity introducing activation functions $f_{ac i} : \mathbb{R}^{n_i} \rightarrow \mathbb{R}^{n_i}$, and a matrix of thresholds and weights $w_i \in \mathbb{R}^{n_i \times (n_{i-1} + 1)}$, where n_i is the number of neurons in the i -th layer. Output value of each layer is defined as:

$$y_i = f_{ac} (z_i), \text{ where } z_i = w_i \begin{bmatrix} 1 \\ y_{i-1} \end{bmatrix} \quad (5)$$

where $y_0 = u_{nn}$ is the input layer. Accordingly, designing of the structure requires selection of the number of layers, number of neurons present in the layers and activation functions, whereas the parameters are set with respect to suitable procedure of the network training. Then, each of the architectures should be validated, which allows selection of the best option. In the case of all networks under consideration, the activation function was assumed linear function for the initial layer, whereas differentiable functions of “tanh” type [36] and differentiable, but not in all points, “Leaky ReLUs” function [39] were considered for hidden layers (between the initial and final ones). Number of neurons and number of layers influence the level of complexity of the function under consideration. Experimental investigation was aimed at identifying which system is more advantageous.

2.5.2. Training

Finding proper weight factors of ANN is a challenging task [36,40]. Due to non-linearity, one can encounter several local minima during tuning, which renders it difficult to find the global minimum using the gradient methods. That is why, some actions can be undertaken to improve the quality of the minimum identification [41]. One of them assumes that the local minima can also be used as a regularization mechanism. This approach utilizes that fact that initialization of the weights determines which of the minima will be obtained during the training stage [42]. In this paper, the weights will be pre-tuned, prior to the actual training, using Stacked Denosing Autoencoder (SDAE) [43,44]. This procedure is presented in Figure 4.

Pre-training is based on non-supervised teaching and is effective, as it allows to transmit important information to deeper layers, making the actual training more efficient. The pre-training was performed for each layer separately via construction of additional network for tuning of Denosing Autoencoder (DAE) type. An input to DAE is the data obtained from the previous layer, acquired after its pre-tuning (or the input data to the system in case of the first layer). Pre-training in DAE consists in nosing of data and their transmission to the investigated layer and additionally to the layer, which contains the number of neurons equal to the number of DAE inputs. Then, the obtained outputs are compared with DAE inputs and resulting error is minimized in a tuning procedure via selection of the weights using adequate algorithm. The tuning, in the case of both pre-training and actual training of the network, was carried out using an algorithm with an adaptive step to limit the number of controlling parameters.

Table 3 presents the ANN structures, which were selected for training on 150 samples of two-, three-, four- and five-component aqueous mixtures, characterized by odour intensity from 0.5 to 5.5 and hedonic tone from -3.5 to 1. Additionally, tanh and Leaky ReLUs were used as the activation function.

Table 3. Artificial neural network structures used for training on 150 samples of two-, three-, four- and five-component aqueous mixtures characterized by odour intensity from 0.5 to 5.5 and hedonic tone from -3.5 to 1.

Proposed Structures	ANN Schematic
8-10-0-1	
8-15-0-1	
8-2-0-1	
8-3-0-1	
8-3-2-1	
8-3-3-1	
8-5-0-1	
8-5-2-1	
8-5-3-1	
8-5-4-1	
8-5-5-1	



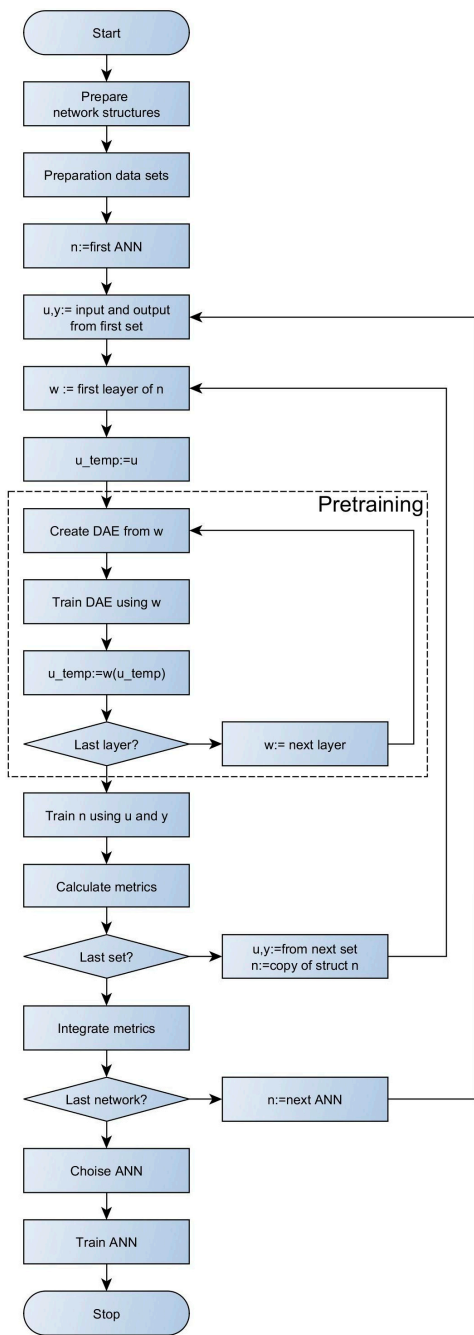


Figure 4. Procedure of network selection and its tuning.

3. Results and Discussion

3.1. Selection of Optimum Artificial Neural Network Structures

Tables 4 and 5 present the results, in the form of RMSECV and R^2 , obtained during training of the ANN structures mentioned in Table 3. The ANN with structure 8-3-3-1 and activation function tanh is characterized by the best parameters for determination of odour intensity of investigated odorous mixtures. Concerning hedonic tone of the odorous mixtures, the superior parameters are exhibited by the ANN with structure 8-3-2-1 and activation function Leaky ReLU with the parameter $a = 0.03$ (the parameter a was determined via optimization during ANN training process).

Table 4. Determined RMSECV and R^2 parameters for artificial neural network characterized by different structure with tanh activation function for 150 samples of two-, three-, four- and five-component aqueous mixtures exhibiting odour intensity from 0.5 to 5.5 and hedonic tone from -3.5 to 1.

Odour Intensity			Hedonic Tone		
ANN Structure	RMSECV	R^2	ANN Structure	RMSECV	R^2
8-10-0-1	0.55	0.432	8-10-0-1	0.73	0.822
8-15-0-1	0.54	0.437	8-15-0-1	2.86	0.312
8-2-0-1	0.11	0.880	8-2-0-1	0.51	0.875
8-3-0-1	0.10	0.896	8-3-0-1	0.58	0.858
8-3-2-1	0.11	0.886	8-3-2-1	0.59	0.857
8-3-3-1	0.10	0.899	8-3-3-1	0.60	0.852
8-5-0-1	0.12	0.877	8-5-0-1	0.67	0.834
8-5-2-1	0.15	0.837	8-5-2-1	0.38	0.908
8-5-3-1	0.20	0.783	8-5-3-1	0.51	0.875
8-5-4-1	0.20	0.787	8-5-4-1	0.68	0.833
8-5-5-1	0.27	0.710	8-5-5-1	0.78	0.809

Table 5. Determined RMSECV and R^2 parameters for artificial neural network characterized by different structure with activation function Leaky ReLUs with parameter $a = 0.03$ for 150 samples of two-, three-, four- and five-component aqueous mixtures exhibiting odour intensity from 0.5 to 5.5 and hedonic tone from -3.5 to 1.

Odour Intensity			Hedonic Tone		
ANN Structure	RMSECV	R^2	ANN Structure	RMSECV	R^2
8-10-0-1	0.28	0.708	8-10-0-1	0.78	0.824
8-15-0-1	0.16	0.834	8-15-0-1	0.86	0.792
8-2-0-1	0.13	0.866	8-2-0-1	0.49	0.895
8-3-0-1	0.11	0.880	8-3-0-1	0.42	0.895
8-3-2-1	0.10	0.890	8-3-2-1	0.28	0.932
8-3-3-1	0.11	0.884	8-3-3-1	0.32	0.921
8-5-0-1	0.11	0.883	8-5-0-1	0.28	0.930
8-5-2-1	0.13	0.866	8-5-2-1	0.30	0.927
8-5-3-1	0.10	0.888	8-5-3-1	0.33	0.919
8-5-4-1	0.16	0.828	8-5-4-1	0.36	0.910
8-5-5-1	0.11	0.882	8-5-5-1	0.32	0.921

Only the ANN with the best parameters were employed in further investigations, aimed at determining the occurrence of odour interactions (synergism phenomenon) in examined odorous mixtures.

3.2. Validation of Selected Artificial Neural Network Structures on Test Samples

The ANN structures, which were selected for determination of odour intensity and hedonic tone in the previous stage, were then verified with respect to detection abilities of odour intensity and hedonic tone of new 80 samples of two-, three-, four- and five-component aqueous mixtures. These specimens were characterized by different values of odour intensity and hedonic tone from the 150 samples utilized for the ANN training. Figure 5a presents dependence between predicted odour intensity for two-, three-, four- and five-component mixtures, obtained based on the ANN with structure 8-3-3-1 with activation function tanh, and the odour intensity observed experimentally for

these mixtures. The figure illustrates that proposed ANN structure with given activation function provides very good prediction of the value of odour intensity for two-, three-, four- and five-component samples as compared to the values of odour intensity determined by the group of assessors. Coefficient of determination of this dependence R^2 is high and equal 0.956. The ANN structure, proposed for prediction of hedonic tone of the aforementioned odorous mixtures, was characterized by high value of correlation at the level of $R^2 = 0.938$ (Figure 5b). It is evidence that the first stage yielded suitable ANN structures with appropriate activation functions for assessment of odour intensity and hedonic tone.

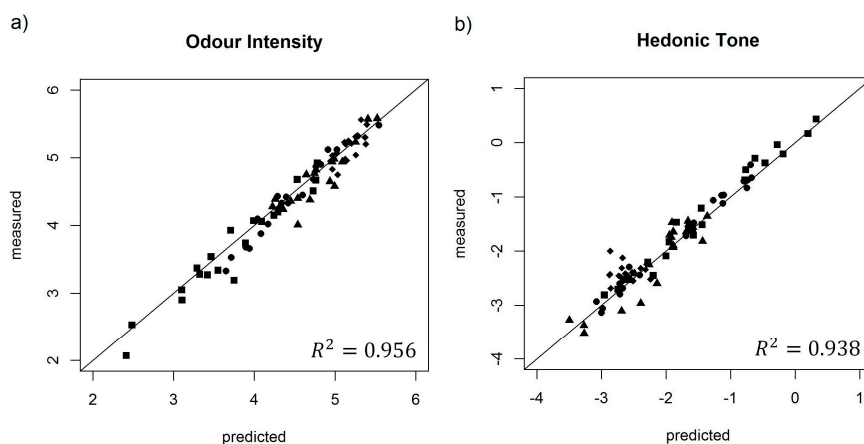


Figure 5. (a) Model of artificial neural network with structure 8-3-3-1 and activation function tanh presented as predicted odour intensity with respect to the odour intensity determined experimentally by the group of assessors. (b) Model of artificial neural network with structure 8-3-2-1 and activation function Leaky ReLUs with the parameter $a = 0.03$ presented as predicted hedonic tone with respect to the hedonic tone determined experimentally by the group of assessors. ■, two-component; ●, three-component; ▲, four-component; ◆, five-component.

Table 6 presents root mean square error of prediction (RMSEP) for determination of odour intensity and hedonic tone for two-, three-, four- and five-component mixtures, using the ANN structures selected during the ANN training stage. An increase in the number of components of odorous mixture is accompanied by an increase in RMSEP value for both odour intensity and hedonic tone. Odour intensity parameter was characterized by lower RMSEP values. The most probable reason is the fact that sensor signal directly depends on concentration of particular component and the concentration of a given component is also directly connected with odour intensity. In the case of hedonic tone, this dependence is not directly connected with the signal of given sensor, which generates inferior prediction values.

Table 6. Root mean square error of prediction determined using selected artificial neural networks for odour intensity and hedonic tone of two-, three-, four- and five-component odorous mixtures.

Amount of Mixture Components	RMSEP	
	Odour Intensity (8-3-3-1 tanh)	Hedonic Tone (8-3-2-1 Leaky ReLUs)
2	0.13	0.28
3	0.16	0.33
4	0.19	0.36
5	0.20	0.47



3.3. Determination of Odour Interactions Using Selected Artificial Neural Network Structures

To determine theoretical value of odour intensity of 80 samples of two-, three-, four- and five-component mixtures, the Patte and Laffort model was used (which adopts Euclidean additivity of particular components of the mixture when present separately [8]):

$$OI_{mix} = \sqrt{OI_1^2 + OI_2^2 + OI_3^2 + OI_4^2 + OI_5^2} \quad (6)$$

To determine theoretical value of hedonic tone of 80 samples of two-, three-, four- and five-component mixtures, the algebraic summation was used:

$$HT_{mix} = \sum_{i=1}^5 HT_i \quad (7)$$

Independently of determined theoretical values of odour intensity and hedonic tone, the group of assessors conducted the investigations aimed at evaluation of odour intensity and hedonic tone of 80 samples of two-, three-, four- and five-component mixtures. Moreover, four samples were examined with the e-nose prototype. In this way, it was possible to identify these multi-component mixtures, where odour interaction phenomenon occurred.

Figure 6a–d depicts dependence between theoretical value of odour intensity and predicted value of odour intensity, determined using the ANN with structure 8-3-3-1 and activation function tanh, and experimental odour intensity evaluated by the group of assessors for two- (Figure 6a), three- (Figure 6b), four- (Figure 6c) and five-component (Figure 6d) mixtures. Red points indicate multi-component mixture samples, for which theoretical values differed statistically significantly from the values predicted with the ANNs and the experimental values. An increase in the number of components of odorous mixture is associated with an increase in the number of samples differing in odour intensity at statistically significant level.

Moreover, in all cases (multi-component mixtures), there is synergism phenomenon, meaning odour intensity amplification. Figure 7a–d illustrates dependence between theoretical value of hedonic tone and predicted value of hedonic tone, determined using the ANN with structure 8-3-2-1 and activation function Leaky ReLUs with the parameter $a = 0.03$, and experimental hedonic tone evaluated by the group of assessors for two- (Figure 7a), three- (Figure 7b), four- (Figure 7c) and five-component (Figure 7d) mixtures. Again, red points indicate the multi-component mixture samples, for which theoretical values differed statistically significantly from the values predicted with the ANN and the experimental values. Similar to evaluation of odour intensity, it can be noticed that an increase in the number of components of odorous mixture is accompanied by an increase in the number of samples differing in hedonic tone at statistically significant level. However, unlike in the case of odour intensity assessment, in these samples one could observe not only synergism phenomenon but also neutralisation, meaning attenuation of hedonic odour. It was caused by presence of α -pinene in the multi-component mixtures, which is characterized by pleasant odour that neutralized the odours originating from the remaining chemical compounds, present in the odorous mixtures.

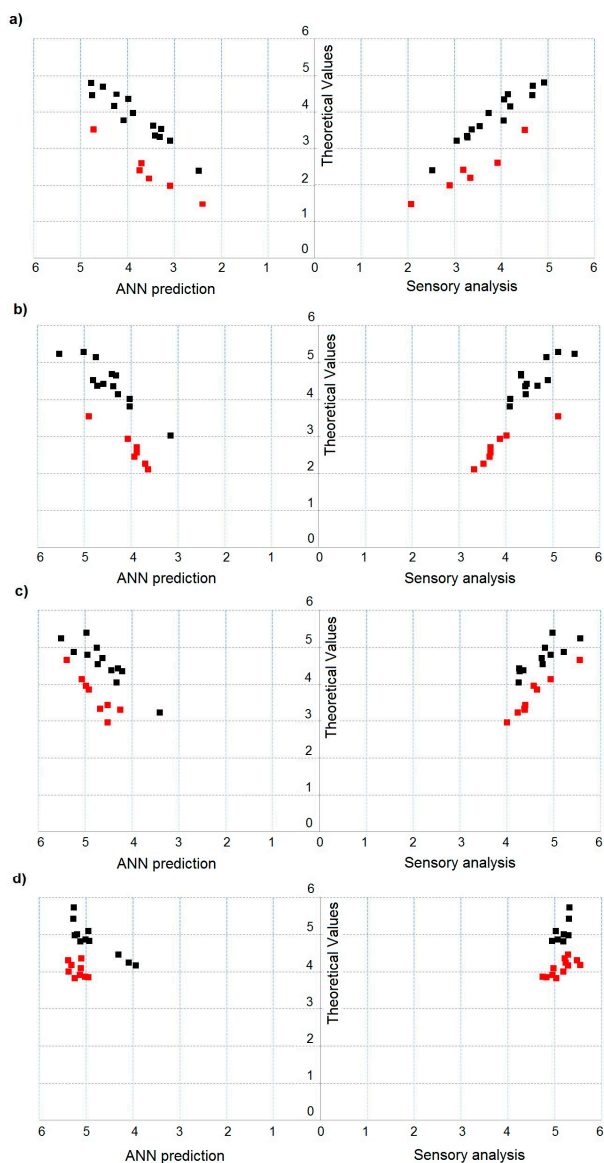


Figure 6. Dependence between theoretical value of odour intensity and predicted odour intensity determined using artificial neural network with structure 8-3-3-1 and activation function tanh and experimental odour intensity evaluated by the group of assessors: (a) for two-component mixture; (b) for three-component mixture; (c) for four-component mixture; and (d) for five-component mixture.

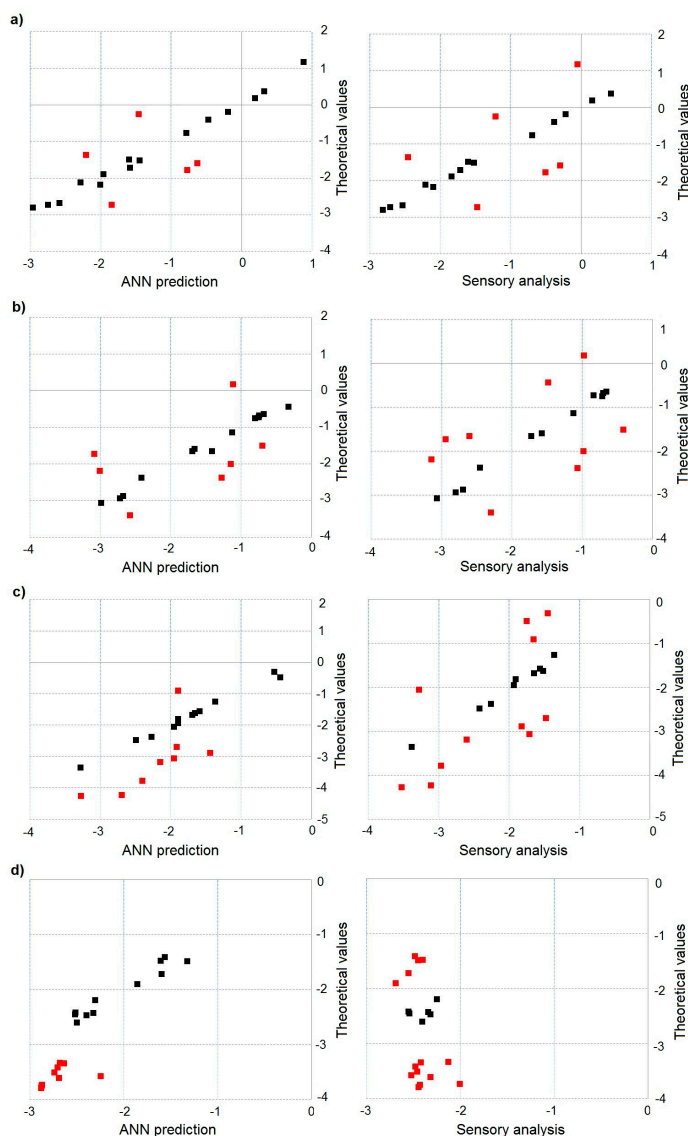


Figure 7. Dependence between theoretical value of hedonic tone and predicted hedonic tone determined using artificial neural network with structure 8-3-2-1 and activation function Leaky ReLUs with the parameter $a = 0.03$ and experimental hedonic tone evaluated by the group of assessors: (a) for two-component mixture; (b) for three-component mixture; (c) for four-component mixture; and (d) for five-component mixture.

Table 7 shows the number of odorous samples, where both types of investigation (sensory analysis and e-nose prototype) revealed presence of odour interactions. The table also contains the information about percentage of correct identifications obtained with both methods. Correctness of odour interactions identification for odour intensity was 100% in case of two-component mixtures, 88% in three-component mixtures, 89% in four-component mixtures and 75% in five-component mixtures. In the case of odour interactions for hedonic tone, the respective percentage was as follows: 83% for



two-component mixtures, 78% for three-component mixtures, 73% for four-component mixtures and 64% for five-component mixtures. Obtained results confirm the rule that evaluation of odour intensity is more accurate than evaluation of hedonic tone, when speaking about e-nose measurements.

Table 7. Comparison of information obtained with sensory analysis and electronic nose measurements concerning occurrence of odour interactions in two-, three-, four- and five-component mixtures.

Amount of Mixture Components	Odour Intensity Interactions		Hedonic Tone Interactions	
	Sensory Analysis—Theoretical	ANN—Theoretical	Sensory Analysis—Theoretical	ANN—Theoretical
2	6	6 (100%)	6	5 (83%)
3	8	7 (88%)	9	7 (78%)
4	9	8 (89%)	11	8 (73%)
5	12	9 (75%)	14	9 (64%)

Literature provides papers about investigations on odour activity value (OAV), which is widely applied to evaluation of air pollution with malodorous compounds. Wu et al. [45] comments on variability of OAV and potential, inaccurate evaluation of contribution of particular odorants to odour interaction effect between mixture components. Interaction in two-component mixtures was evaluated. It was revealed that utilization of odour activity factor (OAF) was advantageous to determine actual OAV. The correlation between OAF sum and odorants concentration was at the level of 80%. Wu et al. [46] shows that sum of odour intensities (SOI) and equivalent odour concentration (EOC) can be used for air quality evaluation with respect to odour. These parameters utilize not only olfactory thresholds, but also k coefficient from the Weber-Fechner equation to provide correct odour evaluation. Yan et al. [47] proposes a model of odour interactions for two-component mixtures of benzene and its derivatives employing partial differential equation (PDE). Application of this method enabled combination of odour intensity of a mixture with individual odour activity value of an odorant. Obtained results showed that the PDE constituted an easy for interpretation method, which related particular components to summary odour intensity. The aforementioned examples indicate that the investigations on mutual relations and interactions between components in odorous mixtures are still being conducted. Determination of odour interactions between the components of multicomponent mixtures using instrumental devices is still difficult and complex task.

3.4. Influence of Particular Sensors on the Information Acquired from Investigated Odorous Mixtures

To investigate, which of the parameters are similar and which discriminate the investigated sample, a projection of the weights on the planes defined by pairs of principal components is done using PCA method. Mutual similarities are described based the angle between two vectors of the weights with the origin in [0, 0] point and the terminals defined by corresponding values of the weights of variables. If the angle between two parameters is 0, they reveal strong positive correlation. If the angle between two vectors is close to 180, the parameters show strong negative correlation. Two parameters are independent (orthogonal) if the angle between them is close to 90. Figure 8 shows that significant contribution to the first component originates from the sensors TGS2602, MiniPID, TGS2603, FECS44, and FECS50, because absolute values of their weights (a projection of vector on the first component axis) are the biggest. The conclusion is that application of these five sensors is sufficient for investigation of odour interactions in the mixtures with 2–5 components.



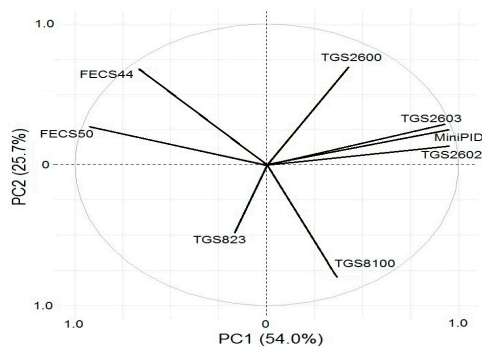


Figure 8. Influence of particular sensors on the information acquired from investigated odorous mixtures.

4. Conclusions

The authors of the paper propose employing an e-nose prototype as an instrumental tool, consisting of semiconductor sensors, electrochemical sensors and a PID-type sensor, to verify whether it is possible to observe odour interaction phenomenon in two-, three-, four- and five-component odorous mixtures. Selected ANN structure with suitable activation function is proposed as a data analysis tool. The ANN with structure 8-3-3-1 and activation function tanh is used for evaluation of odour intensity of samples. The ANN with structure 8-3-2-1 and activation function Leaky ReLUs with the parameter $a = 0.03$ is utilized for evaluation of hedonic tone of the samples. The results provided by the group of assessors as well as the e-nose measurements reveal that odour interactions occur in selected multi-component mixtures. The more components there are in the mixture, the stronger are the interactions that take place. Application of the ANN with suitable structure and activation function is more successful in determining the odour interactions when odour intensity is evaluated than when hedonic tone is predicted. Average correctness of odour interactions determination, using the e-nose and appropriate ANN structure, is at the level of 88% for odour intensity and 74% for hedonic tone, obviously depending on the number of components in the odorous mixture. The mixtures of odorous compounds in this investigations include typical chemical compounds present in municipal landfills or sewage treatment plants. Odorous mixtures are selected randomly to show that it is possible to observe odour interactions with instrumental tools, such as the e-nose. This technique can supplement olfactometric techniques as well as be used for ambient air quality evaluation with respect to presence of odour nuisance.

Acknowledgments: The investigations were financially supported by Grant No. UMO-2015/19/B/ST4/02722 from the National Science Centre.

Author Contributions: Jacek Gębicki developed the concept of the manuscript; Jacek Gębicki and Bartosz Szulczyński performed the experiments and discussed the results; Krzysztof Armiński performed data analysis; and Jacek Namieśnik made substantive consultations.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Hill, D.T.; Barth, C.L. Quantitative prediction of odor intensity. *Trans. ASAE* **1976**, *19*, 939–944. [[CrossRef](#)]
- Pearce, T.C.; Gardner, J.W. Predicting organoleptic scores of sub-ppm flavour notes Part 2. Computational analysis and results. *Analyst* **1998**, *123*, 2057–2066. [[CrossRef](#)]
- Pearce, T.C.; Gardner, J.W. Predicting organoleptic scores of sub-ppm flavour notes Part 1. Theoretical and experimental details. *Analyst* **1998**, *123*, 2047–2055. [[CrossRef](#)]
- Yan, L.; Liu, J.; Fang, D. Use of a modified vector model for odor intensity prediction of odorant mixtures. *Sensors* **2015**, *15*, 5697–5709. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



5. Yan, L.; Liu, J.; Jiang, S.; Wu, Ch.; Gao, K. The regular interaction pattern among odorants of the same type and its application in odor intensity assessment. *Sensors* **2017**, *17*, 1624. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Laffort, P. Models for describing intensity interactions in odor mixtures: A reappraisal. In *Perception of Complex Smells and Tastes*; Laing, D.G., Cain, W.S., McBride, R.L., Ache, B.W., Eds.; Academic Press: New York, NY, USA, 1989; pp. 205–223, ISBN 012042990X.
7. Laffort, P. The application of synergy and inhibition phenomena to odor reduction. In *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*; Vigneron, S., Hermia, J., Chaouki, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1994; pp. 105–117, ISBN 9780080875200.
8. Laffort, P.; Dravnieks, A. Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures. *Chem. Senses* **1982**, *7*, 153–174. [[CrossRef](#)]
9. Berglund, B.; Berglund, U.; Lindvall, T.; Svensson, L.T. A quantitative principle of perceived intensity summation in odor mixtures. *J. Exp. Psychol.* **1973**, *100*, 29–38. [[CrossRef](#)]
10. Rock, F.; Barsan, N.; Weimar, U. Electronic nose: Current status and future trends. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 705–725. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Wilson, A.D.; Baietto, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors* **2009**, *9*, 5099–5148. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Munoz, R.; Sivret, E.C.; Parcsi, G.; Lebrero, R.; Wang, X.; Suffet, I.H.; Stuetz, R.M. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Res.* **2010**, *44*, 5129–5149. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Szulczyński, B.; Gębicki, J. Currently commercially available chemical sensors employed for detection of volatile organic compounds in outdoor and indoor air. *Environments* **2017**, *4*, 21. [[CrossRef](#)]
14. Littarru, P. Environmental odours assessment from waste treatment plants: Dynamic olfactometry in combination with sensorial analysers “electronic noses”. *Waste Manag.* **2007**, *27*, 302–309. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Goschnick, J.; Koronczai, I.; Frietsch, M.; Kiselev, I. Water pollution recognition with the electronic nose KAMINA. *Sens. Actuators B Chem.* **2005**, *106*, 182–186. [[CrossRef](#)]
16. Kim, H.; Konnanath, B.; Sattigeri, P.; Wang, J.; Mulchandani, A.; Myung, N.; Deshusses, M.A.; Spanias, A.; Bakkaloglu, B. Electronic-nose for detecting environmental pollutants: Signal processing and analog front-end design. *Analogue Integr. Circuits Signal Process.* **2012**, *70*, 15–32. [[CrossRef](#)]
17. Wilson, A.D. Review of electronic-nose technologies and algorithms to detect hazardous chemicals in the environment. *Procedia Technol.* **2012**, *1*, 453–463. [[CrossRef](#)]
18. Gębicki, J.; Szulczyński, B.; Kamiński, M. Determination of authenticity of brand perfume using electronic nose prototypes. *Meas. Sci. Technol.* **2015**, *26*, 125103. [[CrossRef](#)]
19. Tian, X.; Wang, J.; Cui, S. Analysis of pork adulteration in minced mutton using electronic nose of metal oxide sensors. *J. Food Eng.* **2013**, *119*, 744–749. [[CrossRef](#)]
20. Hong, X.; Wang, J. Detection of adulteration in cherry tomato juices based on electronic nose and tongue: Comparison of different data fusion approaches. *J. Food Eng.* **2014**, *126*, 89–97. [[CrossRef](#)]
21. Zhang, H.; Wang, J.; Ye, S. Predictions of acidity, soluble solids and firmness of pear using electronic nose technique. *J. Food Eng.* **2008**, *86*, 370–378. [[CrossRef](#)]
22. Serneels, S.; Moens, M.; Van Espen, P.J.; Blockhuys, F. Identification of micro-organisms by dint of the electronic nose and trilinear partial least squares regression. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *516*, 1–5. [[CrossRef](#)]
23. Nicolas, J.; Cerisier, C.; Delva, J.; Romain, A.C. Potential of a network of electronic noses to assess the odour annoyance in the environment of a compost facility. *Chem. Eng. Trans.* **2012**, *30*, 133–138. [[CrossRef](#)]
24. Sabilla, A.I.; Sarno, R.; Siswantoro, J. Estimating gas concentration using artificial neural network for electronic nose. *Procedia Comput. Sci.* **2017**, *124*, 181–188. [[CrossRef](#)]
25. Herrero, J.L.; Lozano, J.; Santos, J.P.; Suarez, J.I. On-line classification of pollutants in water using wireless portable electronic noses. *Chemosphere* **2016**, *152*, 107–116. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Deshmukh, S.; Kamde, K.; Jana, A.; Korde, S.; Bandyopadhyay, R.; Sankar, R.; Bhattacharyya, N.; Pandey, R.A. Calibration transfer between electronic nose systems for rapid in situ measurement of pulp and paper industry emissions. *Anal. Chim. Acta* **2014**, *841*, 58–67. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Szczurek, A.; Szczówka, P.M.; Licznarski, B.W. Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air. *Sens. Actuators B Chem.* **1999**, *58*, 427–432. [[CrossRef](#)]
28. Badura, M.; Szczurek, A.; Szczówka, P.M. Statistical assessment of quantification methods used in gas sensor system. *Sens. Actuators B Chem.* **2013**, *188*, 815–823. [[CrossRef](#)]



29. Majchrzak, T.; Wojnowski, W.; Dymerski, T.; Gębicki, J.; Namieśnik, J. Electronic noses in classification and quality control of edible oils: A review. *Food Chem.* **2018**, *246*, 192–201. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Hudon, G.; Guy, Ch.; Hermia, J. Measurement of odor intensity by an electronic nose. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2000**, *50*, 1750–1758. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Szulczyński, B.; Namieśnik, J.; Gębicki, J. Determination of odour interactions of three-component gas mixtures using an electronic nose. *Sensors* **2017**, *17*, 2380. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Guillot, J.; Milan, B. E-noses: Actual limitations and perspectives for environmental odour analysis. *Chem. Eng. Trans.* **2016**, *54*, 223–228. [[CrossRef](#)]
33. Amoores, J.E.; Hautala, E. Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J. Appl. Toxicol.* **1983**, *3*, 272–290. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Czerny, M.; Christlbauer, M.; Christlbauer, M.; Fischer, A.; Granvogel, M.; Hammer, M.; Hartl, C.; Hernandez, N.M.; Schieberle, P. Re-investigation on odour thresholds of key food aroma compounds and development of an aroma language based on odour qualities of defined aqueous odorant solutions. *Eur. Food Res. Technol.* **2008**, *228*, 265–273. [[CrossRef](#)]
35. Kohavi, R. A study of cross-validation and bootstrap for accuracy estimation and model selection. In Proceedings of the 14th International Joint Conference on Artificial Intelligence, Montreal, QC, Canada, 20–25 August 1995; pp. 1137–1143.
36. LeCun, Y.; Bottou, L.; Orr, G.B.; Müller, K.R. Efficient BackProp. In *Neural Networks: Tricks of the Trade. Lecture Notes in Computer Science*; Orr, G.B., Müller, K.R., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 1998; Volume 1524, pp. 9–50, ISBN 978-3-540-65311-0.
37. LeCun, Y.; Bengio, Y.; Hinton, G. Deep learning. *Nature* **2015**, *521*, 436–444. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Barron, A.R. Universal approximation bounds for superpositions of a sigmoidal function. *IEEE Trans. Inf. Theory* **1993**, *39*, 930–945. [[CrossRef](#)]
39. Maas, A.L.; Hannun, A.Y.; Ng, A.Y. Rectifier nonlinearities improve neural network acoustic models. In Proceedings of the 30th International Conference on Machine Learning, Atlanta, GA, USA, 16–21 June 2013.
40. Glorot, X.; Bengio, Y. Understanding the difficulty of training deep feedforward neural networks. In Proceedings of the Thirteenth International Conference on Artificial Intelligence and Statistics, Sardinia, Italy, 13–15 May 2010; pp. 249–256.
41. Zhang, J.R.; Zhang, J.; Lok, T.M.; Lyu, M.R. A hybrid particle swarm optimization–back-propagation algorithm for feedforward neural network training. *Appl. Math. Comput.* **2007**, *185*, 1026–1037. [[CrossRef](#)]
42. Erhan, D.; Bengio, Y.; Courville, A.; Manzagol, P.A.; Vincent, P.; Bengio, S. Why does unsupervised pre-training help deep learning? *J. Mach. Learn. Res.* **2010**, *11*, 625–660.
43. Vincent, P.; Larochelle, H.; Bengio, Y.; Manzagol, P. Extracting and composing robust features with denoising autoencoders. In Proceedings of the 25th International Conference on Machine Learning, Helsinki, Finland, 5–9 July 2008; pp. 1096–1103.
44. Vincent, P.; Larochelle, H.; Lajoie, I.; Bengio, Y.; Manzagol, P.A. Stacked denoising autoencoders: Learning useful representations in a deep network with a local denoising criterion. *J. Mach. Learn. Res.* **2010**, *11*, 3371–3408.
45. Wu, Ch.; Liu, J.; Yan, L.; Chen, H.; Shao, H.; Meng, T. Assessment of odor activity value coefficient and odor contribution based on binary interaction effects in waste disposal plant. *Atmos. Environ.* **2015**, *103*, 231–237. [[CrossRef](#)]
46. Wu, Ch.; Liu, J.; Zhao, P.; Piringner, M.; Schaubeger, 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. [[CrossRef](#)]
47. Yan, L.; Liu, J.; Wang, G.; Wu, Ch. An odor interaction model of binary odorant mixtures by a partial differential equation method. *Sensors* **2014**, *14*, 12256–12270. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Analysis of Odour Interactions in Model Gas Mixtures using Electronic Nose and Fuzzy Logic

Bartosz Szulczyński*, Jacek Namieśnik, Jacek Gębicki

Department of Chemical and Process Engineering, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, 11/12 Gabriela Narutowicza Street, 80-233 Gdańsk, Poland

bartosz.szulczynski@pg.edu.pl

Measurement and monitoring of air quality in terms of odour nuisance is an important problem. Although the source of these nuisances is different (e.g. wastewater treatment plants, municipal landfills), their common feature is that they are a complex mixture of odorants with different odour thresholds. An additional problem is occurrence of the odour interactions between mixture components. From a practical point of view, it would be most valuable to directly link the odour intensity with the results of analytical air monitoring. This would allow the on-line odour monitoring using electronic noses, which perform a holistic analysis of the gas mixtures composition (like olfactometric methods). The paper presents the possibility of application of fuzzy logic to determine the odour intensity and indicate odour interactions in model, five-component gas mixtures (acetone, α -pinene, formaldehyde, toluene and triethylamine) using electronic nose prototype. As the results of the studies, it was found the electronic nose prototype along with the fuzzy logic pattern recognition system can be successfully used for this application. The results obtained using fuzzy logic are consistent with sensory analysis results in 80%.

1. Introduction

Nowadays, more and more frequent problem of air pollution is the occurrence of odour nuisance. Although the source of these nuisances is different (e.g. wastewater treatment plants, municipal landfills), their common feature is that they are a complex mixture of odorants with different odour thresholds (Fang et al., 2012, Gębicki et al., 2014a). Measurement and monitoring of air quality in terms of odour nuisance is an important problem. At present, odour concentrations are determined by using the standard method EN 13725:2003 „Air Quality - Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry”. However, from a practical point of view, it would be most valuable to directly link the odour intensity with the results of analytical air monitoring. This solution is best suited to devices called electronic noses. These devices perform a holistic analysis of the gas mixtures composition, without the separation and identification of its individual components (just like olfactometric methods).

One of the advantages of olfactometry is taking into account the interactions (synergy, neutralization, masking) between odour mixture components. Synergism is mutual amplification of two or more stimuli. Masking is usually a substitution of an unpleasant odour with another, more pleasant one. Neutralization, also called compensation, is typically interpreted as activity of additional component of the odorants mixture, which leads to disappearance of odour or to distinct decrease in its intensity.

Previous studies have shown that these interactions can be also described using the electronic nose technique (Szulczyński et al., 2017). In presented studies fuzzy logic was used as the data analysis method. Fuzzy logic turned out to be very useful in engineering applications, where classical logic classifying only according to the truth/false criterion can not effectively cope with many ambiguities and contradictions. It finds many applications, among others in electronic control systems (machines, vehicles and vending machines), data mining tasks or in the construction of expert systems. Therefore, the use of fuzzy logic to analyze the electronic nose data is justified and purposeful.

1.1 Odour interaction theoretical models

Investigations on odour interactions have been carried out for many years, however, they have not led to explanation of the mechanisms of these processes so far. Many theoretical models have been developed over the years. They describe dependence between the odour intensity of air mixture (containing pollutants) and the odour intensity, which would be exemplified if these pollutants were present separately. A multitude of these models engulfs Zwaardemaker, Berglund, Patte and Laffort or U-models. However, the investigated objects are usually mixtures containing two or three types of odorants. Real odorant mixtures are much more complex. Several mathematical models have been developed to predict the quantitative interactions in binary mixtures on the basis of perceived odor intensities of the unmixed components. They are presented in the Table 1.

Table 1: Examples of theoretical models (I – odour intensity; k, α_{AB}, α_U – empirical constants specific to a given pair of substances)

Model	Authors
$I_{AB} = \sqrt{I_A^2 + I_B^2 + 2I_A I_B \cos \alpha_{AB}}$	Zwaardemaker
$I_{AB} = k \cdot (I_A + I_B)$	Berglund, Lindvall
$I_{AB} = I_A + I_B + 2\sqrt{I_A I_B} \cos \alpha_U$	Patte, Laffort

The most universal model was proposed by Zwaardemaker. It depends on vector addition of the odour intensities of mixture components. For example, for a ternary mixture, the model form is as follows:

$$I_{ABC}^2 = I_A^2 + I_B^2 + I_C^2 + 2 \cdot (I_A I_B \cos \alpha_{AB} + I_B I_C \cos \alpha_{BC} + I_A I_C \cos \alpha_{AC}) \quad (1)$$

The interaction coefficient (α) in the Zwaardemaker equation (1) is approximately constant for the given pair of components of the mixture. The literature shows that its value is generally in the range of 102-115° (Yan et al., 2015). Determining interaction coefficients for each pair of compounds is relatively time-consuming.

Another proposed model is the Patte and Laffort model:

$$I_{ABC} = \sqrt{I_A^2 + I_B^2 + I_C^2} \quad (2)$$

It adopts Euclidean additivity of particular components of the mixture when present separately (Laffort, Dravnieks, 1982).

1.2 Electronic noses

For many years, scientists have been trying to create devices imitating human senses. Already at the beginning of the 20th century, equivalents of the human sense of sight and hearing were created. Recently, the artificial equivalents of sense of smell and taste have become more and more popular: electronic noses and tongues. E-noses have found a special position in analytical chemistry, where they successfully replace human senses in many areas of human activity: e.g. environmental monitoring (Capelli et al., 2014, Lewkowska et al., 2016) or medical applications (Thaler, Hanson, 2005). Gardner and Bartlett coined the term "electronic nose" in 1988. They later defined it as "an instrument which comprises an array of electronic chemical sensors with partial specificity and appropriate pattern recognition system, capable of recognizing simple or complex odors" (Gardner, Bartlett, 1994). This definition is valid until today. The electronic nose in its construction consists of four main systems: sampling system, detection system, data processing system and pattern recognition system. The description of the systems is shown in the Figure 1.

E-noses in their functioning resemble human sense of smell - sensors are an analogue of the olfactory receptors in the epithelium of the nose. They convert the chemical information into a analytically useful signal. In the next step, this signal is sent to the pattern recognition system, which in the case of a human being is the brain, and in the case of an e-nose the appropriate mathematical-statistical algorithm. The most commonly used data processing methods are: principal component analysis (PCA), partial least square regression (PLS) and artificial neural networks (ANN). The use of artificial neural networks is the most intentional, due to the fact that the architecture of the artificial neural network is intended to reflect the action of the human brain (Wilson, Baietto, 2009).

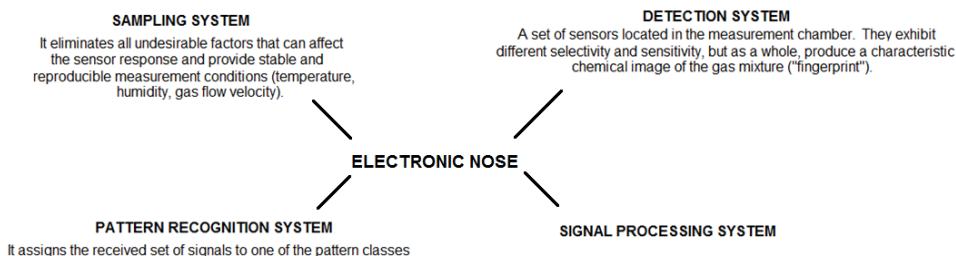


Figure 1: Electronic nose system description.

1.3 Fuzzy logic

Very interesting approach in the field of e-nose data analysis is fuzzy logic. L. Zadech introduced the basis of fuzzy sets theory. Classical logic system is based on the two values, mostly represented by 0 and 1, or true and false. The boundary between them is unambiguously defined and unchanging. Fuzzy logic is an extension of the classical approach to approach closer to human brain. It introduces additional values between standard 0 and 1. this action is called blurring. It gives the opportunity to come up with values between this interval (eg, almost false, half truth). In the case of non-fuzzy sets, the membership function is rectangular. It is set to 0 (no membership in the set) or one (membership in the set). In case of fuzzy sets, other membership functions, such as trapezoid, triangular, gaussian, sigmoidal are used. In this work, trapezoid functions were used.

Fuzzy logic allows a fuzzy description of real systems and is an alternative to describing systems using classical binary logic. From this point on, the methods developed on the basis of the theory are of great interest. Their development goes hand in hand with the growing number of applications of fuzzy logic in practice. It is also used in electronic nose data analysis algorithms. The proposed scheme of using fuzzy logic to estimate the odour intensity using e-nose is presented in the Figure 2.

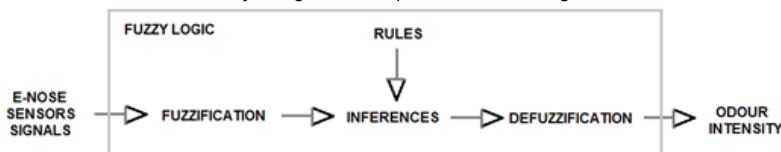


Figure 2: Scheme of using electronic nose combined with fuzzy logic to estimate the odour intensity

An example of defined fuzzy set for the e-nose sensor signal values and a set of applied rules based on conjunctive operations was described by Szulczyński et al. (2018).

2. Experimental

2.1 Reagents and chemicals

For determining the usefulness of the fuzzy logic algorithms to determine the odour interactions using the electronic nose, 32 aqueous five-components solutions of odorous compounds: acetone, α -pinene, formaldehyde, toluene and triethylamine were prepared. Concentrations of compounds used in mixtures preparation are presented in Table 2. Solutions were prepared to perform sensory and electronic nose analysis. The chemicals (Sigma-Aldrich) were of analytical reagent grade.

Table 2: Concentrations of compounds used in mixtures preparation

Mixture component	Concentration A [ppm v/v]	Concentration B [ppm v/v]
acetone	200	400
α -pinene	0.1	0.2
formaldehyde	200	400
toluene	0.5	1.0
triethylamine	1.0	2.0



Solutions were prepared by mixing five components using all 32 concentration combinations (2^5). The concentrations of substances have been selected in such a way that their odour intensity values are between 0.4 and 1.4. The odour intensity of prepared samples was determined in three ways:

- using a sensory panel (sensory analysis),
- using an electronic nose combined with fuzzy logic,
- using theoretical model (2).

For easier interpretation of the results, the prepared samples were coded as shown in the Figure 3.

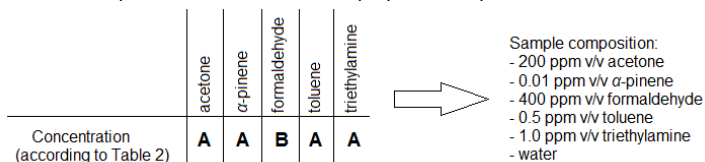


Figure 3: Coding scheme for sample names

2.2 Sensory and electronic nose analysis

Sensory evaluation of odour intensity of prepared mixtures was carried out by 4 persons, selected according to the procedure described by Gębicki et al. (2014b). Each member of the panel was responsible for assigning the appropriate odour intensity value to a given sample using a 7-step scale described in German Standard VDI 3940. Electronic nose analysis were carried out using an e-nose prototype equipped with eight sensors (Table 3).

Table 3: Types of chemical sensors used to build an electronic nose prototype.

Sensor type	Manufacturer / Model	Target gases
Photoionization	ION Science / MiniPID	VOCs
Electrochemical	Figaro / FECS44-100	ammonia
Electrochemical	Figaro / FECS50-100	hydrogen sulphide
Metal Oxide Semiconductor	Figaro / TGS2600	air contaminants
Metal Oxide Semiconductor	Figaro / TGS2602	VOCs and odorous gases
Metal Oxide Semiconductor	Figaro / TGS2603	air contaminants (triethylamine, mercaptanes, etc.)
Metal Oxide Semiconductor	Figaro / TGS823	organic solvent vapours
Metal Oxide Semiconductor	Figaro / TGS8100	air contaminants (hydrogen, ethanol, etc.)

E-nose experimental setup is presented in Figure 4. Synthetic air flow through a system at a constant flow rate of $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (controlled by a mass flow controller). The dynamic headspace analysis of prepared samples was conducted. By changing the position of the valve V1, the air flowed through the sample to the measurement chamber. The electronic nose worked in the stop-flow mode: the sample flow time was 60 seconds. After closing V2 valve, the gaseous sample was stopped in the sensors chamber for 30 seconds. After this time the purified air was returned to the measurement chamber for regeneration of the sensors. Signals from the sensors were recorded using an ADC (Simex SIAi-8). Data analysis and other calculations were performed using RStudio Desktop (v. 1.0.143) software.

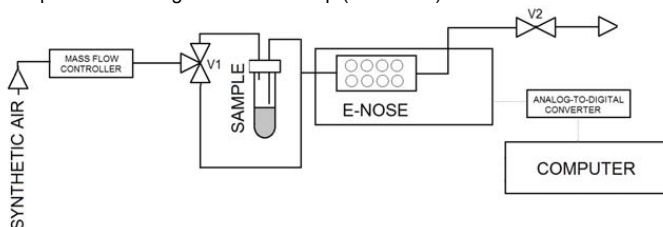


Figure 4: Electronic nose experimental setup

3. Results and discussion

In Figure 5 are presented odour intensity values of tested samples determined using: theoretical model (2), sensory analysis and electronic nose combined with fuzzy logic. Values which are statistically different from the theoretical are marked with a darker color. A statistical U Mann-Whitney test was utilized to find the measurement points, which differed statistically from the theoretical values.

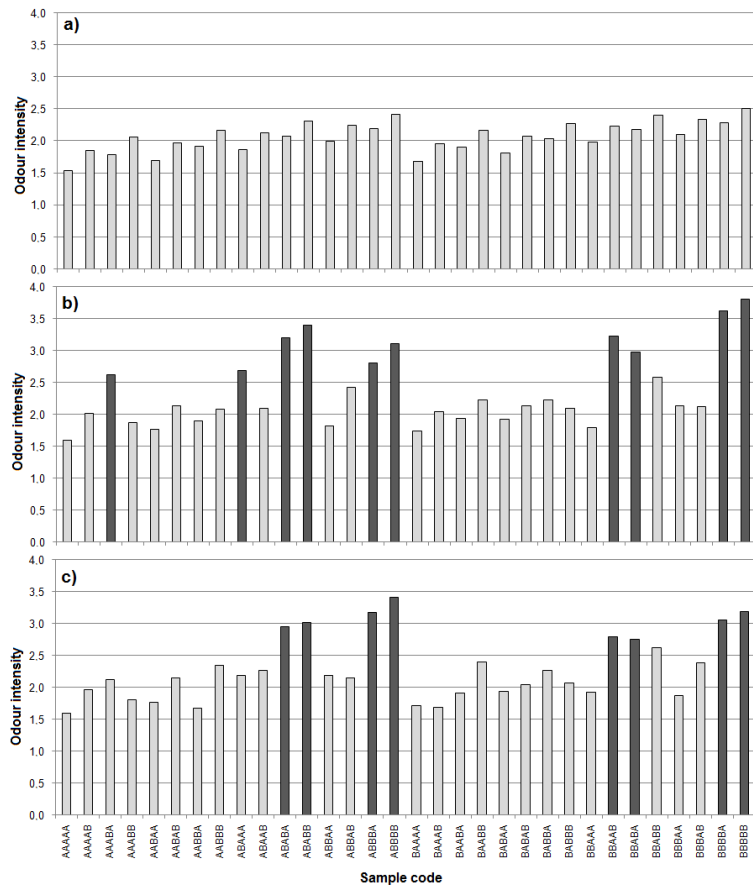


Figure 5: Odour intensities of tested samples determined using (a) theoretical model, (b) sensory panel and (c) electronic nose combined with fuzzy logic.

As a result of the conducted studies, it was found that both: the sensory panel and the electronic nose analysis were found odour intensity values statistically different from the theoretically predicted. This fact indicates the presence of odour interactions in the tested five-component gas mixtures and the imperfections of predicting the odour interactions by used theoretical model (2). Both: sensory and e-nose tests have been found to enhance the perceived odour intensity (synergy effect). It should be noted that the odour interactions were observed only in the case of samples with a higher concentration of α -pinene and toluene. This may be due to the characteristic, pleasant smell of toluene and the pine, resinous scent of α -pinene, which makes the smell feel more pleasant. Similar results were also observed in previous studies (Szulczyński et al., 2017). The results obtained using the sensory panel indicate the presence of 10 distinctive values, which is about 31% of tested samples. However, results obtained using an electronic nose combined with fuzzy logic are consistent with sensory panel sensations in 80% (8 interactions indicated by e-nose system/10 interactions indicated by sensory panel). Correlation between sensory analysis results and electronic nose measured values are presented in Figure 6.



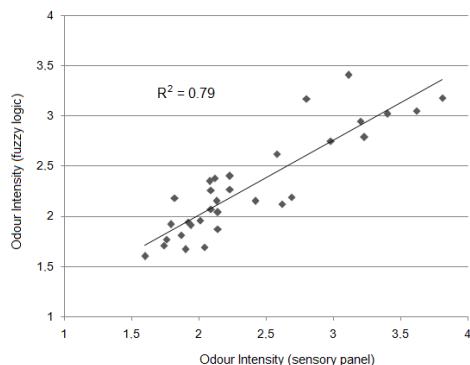


Figure 6: Correlation plot of obtained results

4. Conclusions

Correlation coefficient for this two groups of results is equal to 0.79, which indicates a very good positive correlation between the obtained results. Such a high value of coverage of the results allows to conclude that using the electronic nose to determine odour interactions in the tested five-components gas mixtures together with fuzzy logic is justified and purposeful. This fact gives possibility to use electronic noses as devices that can replace traditional olfactometers in the future, mainly due to the significantly shorter analysis time and automated measurement capabilities.

Acknowledgments

The investigations were financially supported by the Grant No. UMO-2015/19/B/ST4/02722 from the National Science Centre (Poland).

References

- Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., 2014, Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications, *Sensors*, 14, 19979-20007.
- Fang J. J., Yang N., Cen D. Y., Shao L. M., He P. J., 2012, Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification, *Waste Management*, 32, 1401-1410.
- Gardner J.W., Bartlett P.N., 1994, A brief history of electronic noses, *Sensors and Actuators B - Chemical*, 18, 211-220.
- Gębicki J., Dymerski T., Namieśnik J., 2014a, Monitoring of Odour Nuisance from Landfill Using Electronic Nose, *Chemical Engineering Transactions*, 40, 85-90.
- Gębicki J., Dymerski T., Rutkowski S., 2014b, Identification of volatile organic compounds using classical sensory analysis and electronic nose technique, *Environmental Protection Engineering*, 40, 103-116.
- Laffort P., Dravnieks A., 1982, Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures, *Chemical Senses*, 7, 153-174.
- Lewkowska P., Byliński H., Wojnowski W., Dymerski T., Gębicki J., Namieśnik J., 2016, Comparison of the Measurement Techniques Employed for Evaluation of Ambient Air Odour Quality Influenced by Operation of Industrial Sewage Treatment Plant, *Chemical Engineering Transactions*, 54, 265-270.
- Szulczyński B., Namieśnik J., Gębicki J., 2017, Determination of Odour Interactions of Three-Component Gas Mixtures Using an Electronic Nose, *Sensors*, 17, 2380.
- Szulczyński B., Gębicki J., Namieśnik J., 2018, Application of fuzzy logic to determine the odour intensity of model gas mixture using electronic nose, *E3S Web of Conferences*, 28, 01036.
- Thaler E.R., Hanson C.W., 2005, Medical applications of electronic nose technology, *Expert Review of Medical Devices*, 2, 559-566.
- Wilson A.D., Baietto M., 2009, Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies, *Sensors*, 9, 5099-5148.
- Yan, L., Liu, J., Fang, D., 2015, Use of a modified vector model for odor intensity prediction of odorant mixtures, *Sensors*, 15, 5697-5709.

Article

Determination of Odor Intensity of Binary Gas Mixtures Using Perceptual Models and an Electronic Nose Combined with Fuzzy Logic

Bartosz Szulczyński * and Jacek Gębicki

Department of Process Engineering and Chemical Technology, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Str., 80-233 Gdańsk, Poland

* Correspondence: artosz.szulczynski@pg.edu.pl; Tel.: +48-58-347-1229

Received: 16 July 2019; Accepted: 6 August 2019; Published: 8 August 2019



Abstract: Measurement and monitoring of air quality in terms of odor nuisance is an important problem. From a practical point of view, it would be most valuable to directly link the odor intensity with the results of analytical air monitoring. Such a solution is offered by electronic noses, which thanks to the possibility of holistic analysis of the gas sample, allow estimation of the odor intensity of the gas mixture. The biggest problem is the occurrence of odor interactions between the mixture components. For this reason, methods that can take into account the interaction between components of the mixture are used to analyze data from the e-nose. In the presented study, the fuzzy logic algorithm was proposed for determination of odor intensity of binary mixtures of eight odorants: *n*-Hexane, cyclohexane, toluene, *o*-xylene, trimethylamine, triethylamine, α -pinene, and β -pinene. The proposed algorithm was compared with four theoretical perceptual models: Euclidean additivity, vectorial additivity, U model, and UPL model.

Keywords: electronic nose; fuzzy logic; odor intensity; odor interaction; gas sensors; perceptual model; odors

1. Introduction

The scent, which is a sensory impression, is relatively difficult to quantify. In research on odorous compounds and in attempts to describe it, four basic fragrance characteristics are taken into account: The odor concentration, odor intensity, hedonic tone, and odor threshold [1–4]. The odor intensity (OI) depends on the number of fragrance molecules that contact the olfactory receptors, i.e., on its concentration in the inhaled air. The odor intensity is defined as the “odor strength” that will be triggered by a specific fragrance stimulus. In the case of gas mixtures whose components are odor compounds, there is a discrepancy between the perceived smell and the total scent (which is the sum of the fragrances of the individual components). This is caused by the occurrence of the odor interaction, based on the mutual masking, synergy or the inhibition phenomenon [5]. Studies on the types of olfactory interactions have been conducted for a very long time, but so far have not led to the explanation of the mechanism of these processes. The objects of experimental research are usually air samples containing only two or three types of odorants [6–9].

The relationship between physical stimuli acting on the senses and mental feelings is dealt with in the field called psychophysics. In the case of olfactory interactions, the models of the odor interaction are considered, which describe the dependence of the odor intensity of air containing mixtures of impurities from:



- The odor intensity that would cause components of the mixture if they were present individually (perceptual models);
- concentrations of components of the mixture and their psychophysical characteristics (psychophysical models).

None of the numerous models developed represent a general model. Therefore, the problem of predicting the odor intensity of gaseous mixtures has not been successfully solved, mainly due to the occurrence of interactions between fragrances of the mixture, causing mutual enhancement or weakening of the scent.

In the 70s and 80s of the twentieth century, considerable attention was given to developing mathematical models for predicting the intensity and quality of odor mixtures. Several mathematical models were proposed to estimate the odor intensities of mixtures, as they are perceived by humans: Euclidean additivity, vectorial model, U model or UPL model [10–14]. However, the use of these models requires prior sensory measurements that are expensive and time-consuming.

In recent years, there has been a lot of interest in the subject of the instrumentation of odor measurement using devices called electronic noses [15–18]. Electronic noses are the analytical devices, which in their functioning resemble the human sense of smell [19–25]. Sensors are the analogs of the olfactory receptors. They turn the chemical information into an analytically useful signal. Then, the signal is sent to the recognition system, which in the case of the human body, is the brain, and in the case of the e-nose, is the appropriate mathematical algorithm [26]. The most commonly used data processing methods are: Principal component analysis (PCA), principal component regression (PCR), partial least square regression (PLSR), fuzzy logic (FL), and artificial neural networks (ANN) [27–35].

Instrumentation of odor measurement will allow the use of instrumental methods wherever the measurement, using the human sense of smell, will be impossible or even dangerous. In addition, the use of electronic noses will significantly reduce the time and costs of a single analysis and will enable continuous monitoring systems. Odor measurement instrumentalization is possible because the mutual relations between the sensor signals may correspond to odor interactions in the mixture.

In the presented studies, four theoretical perceptual models were compared to those obtained using the electronic nose, in which fuzzy logic was used as the method of analyzing measurement data. The research was conducted with the use of eight odorous compounds: *n*-Hexane, cyclohexane, toluene, *o*-xylene, trimethylamine, triethylamine, α -pinene, and β -pinene. The coefficient of odor interaction for the binary mixtures of the abovementioned compounds was determined. The mixtures were generated using a developed gas mixture generator. In the research, a prototype of an electronic nose equipped with eight gas chemical sensors (one photoionization, two electrochemical, and five metal oxide semiconductor sensors) was used.

2. Materials and Methods

2.1. Gas Mixture Generator

All samples (the single substance in air and binary mixtures) were prepared using a gas mixture generator prototype. The device operates based on two methods of obtaining standard gas mixtures: The bubbling system and permeation tubes. The device operation diagram is presented in Figure 1.

The compressed air was initially cleaned by a set of filters and adsorbers and then stored in a stainless steel collector. Using mass flow controllers (red-y series, Vögtlin Instruments GmbH, Aesch, Switzerland), the air was directed to bubbling vials or permeation chambers (in which the permeation tubes were placed). The temperature of all device modules was precisely controlled and



regulated. The last part of the generator is a mixer. This module allowed mixing all streams, as well as due to the additional airline, it was possible to dilute the sample to obtain the desired concentration of the components of the mixture. The output of the device was adapted to: Take a sample into a gas-tight syringe (for gas chromatography analysis), insert the sample into the electronic nose sensor chamber, and present the sample to the members of the sensory panel. For proper operation of the gas mixture generator, it was calibrated using the gas chromatography technique (GC). Randomly selected generated samples were also analyzed using GC to ensure correct concentration values.

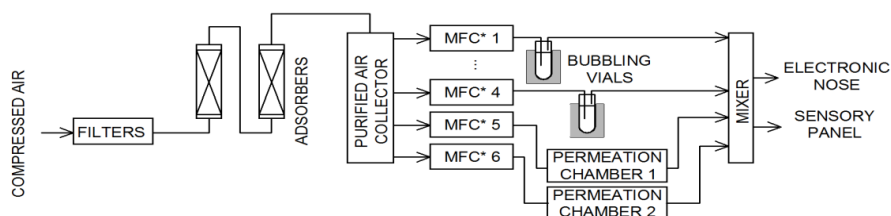


Figure 1. Gas mixture generator schematic (MFC—mass flow controllers).

The concentrations obtained using the bubbling system (Equations (1) and (2)) and using self-manufactured permeation tubes (Equation (3)) can be calculated using the following formulas:

$$W = \frac{p^0 \cdot M \cdot \dot{V}}{10^3 \cdot R \cdot T} \quad (1)$$

$$c = \frac{24.04 \cdot W}{10^{-6} \cdot \dot{V} \cdot M} \quad (2)$$

$$c = \frac{E}{\rho \cdot \dot{V}} \quad (3)$$

where: c —concentration of the substances in a stream of a carrier gas [ppm], W —the mass flow of the evaporated substance [mg s^{-1}], p^0 —the vapor pressure at the given temperature [Pa], M —the molar mass of the evaporated substance [g mol^{-1}], \dot{V} —the volumetric flow rate of the stream of the carrier gas [mL s^{-1}], R —the gas constant [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], E —the permeation ratio [ng s^{-1}], ρ —the density of the gas component subject to the process of permeation [ng nL^{-1}].

2.2. Odorants

Eight chemical substances were used in the presented research. They represented four groups of odorant compounds: The alkanes and cycloalkanes, aromatic hydrocarbons, amines, and terpenes. Their basic properties are presented in Table 1.



Table 1. Basic properties of odorants sing in the research.

Group of Odorants	Odorant	Molecular Mass [g mol ⁻¹]	Density ¹ [g cm ⁻³]	Vapor Pressure ¹ [Pa]	Odor Type	Odor Threshold in Air ² [ppm]
alkanes & cycloalkanes	<i>n</i> -hexane	86.178	0.6606	17,600	petrollic	1.5
	cyclohexane	84.162	0.7781	10,400	sweet, gasoline-like	2.5
aromatic hydrocarbons	Toluene	92.141	0.87	2800	sweet, pungent, benzene-like	0.33
	<i>o</i> -xylene	106.168	0.88	933	sweet	0.38
amines	trimethylamine	59.112	0.627	188,700	fishy, ammoniacal	0.000032
	triethylamine	101.193	0.7255	8506	fishy, pungent	0.0054
terpenes	α -pinene	136.238	0.858	536	pine, resinous	0.018
	β -pinene	136.238	0.872	391	woody-green pine-like	0.033

¹ values determined at 20.0 °C,² according to Reference [36].

2.3. Sensory Analysis

Twenty-five volunteers participated in preliminary investigations, which utilized an air mixture of n-butanol prepared at 5 concentrations: 0, 10, 20, 40, 80 ppm. During two days, each volunteer carried out ten analyses aimed at the identification of an individual perceptibility threshold with respect to the n-butanol solutions. The preliminary investigations allowed the selection of volunteers, who fulfilled the criterion of individual repeatability required:

$$10^s \leq 2.3 \quad (4)$$

where: s —standard deviation of the individual odor evaluations.

The volunteers (5 women and 5 men) aged 22–35 were selected to participate in the sensory analysis. They were trained for one week before the tests. The volunteers were non-smokers and their physical, as well as their mental condition, was evaluated as very good. They did not eat or drink for an hour before the test in order to avoid interference from foreign odors with the aroma substances under examination. The task for panelists was to determine the odor intensity (OI) of the inhaled sample using the German standard VDI 3940 scale (Table 2).

Table 2. German standard VDI 3940 odor intensity scale.

Intensity Level	Odor Strength
0	Not perceptible
1	Very weak
2	Weak
3	Distinct
4	Strong
5	Very strong
6	Extremely strong

2.4. Stevens' and Weber–Fechner Laws Coefficients Determination

The dependence of the odor intensity on the concentration of a single substance can be described using the Weber–Fechner (Equation (5)) and Stevens' (Equation (6)) laws:

$$OI = k_{WF} \cdot \log \frac{C}{C_{OT}} \quad (5)$$

$$OI = k_S \cdot C^n \quad (6)$$

where: OI—odor intensity; k_{WF} , k_S , n —experimentally determined coefficients, C —odorant concentration, and C_{OT} —odorant odor threshold.

Sensory analysis of five concentration levels of each odorant was performed. Each concentration was two-fold higher than the preceding. For the obtained results, two plots were performed: $OI = f(\log C)$ for the Weber–Fechner coefficient and odor threshold determination and $\log OI = f(\log C)$ for the Stevens' law coefficients determination for each odorant.

2.5. Theoretical Prediction of Odor Intensity of Binary Mixtures

For theoretical prediction of the odor intensity of the prepared binary mixtures of odorants, four theoretical models were used: The vectorial model, Euclidean additivity, U model, and UPL model.



2.5.1. Vectorial Model

The form of the model was proposed by Berglund in 1973 [10]. The formula of olfactory interaction in the binary mixture (A and B) is presented in Equation (7):

$$OI_{AB} = \sqrt{OI_A^2 + OI_B^2 + 2 \cdot OI_A \cdot OI_B \cdot \cos \alpha_{AB}} \quad (7)$$

where $\cos \alpha_{AB}$ is the interaction coefficient between odorant A and odorant B. For proper use, it is necessary to experimentally determine the interaction coefficient value using Equation (8):

$$\cos \alpha_{AB} = \frac{OI_{AB}^2 - OI_A^2 - OI_B^2}{2 \cdot OI_A \cdot OI_B} \quad (8)$$

2.5.2. Euclidean Additivity Model

The Euclidean additivity model is a particular case of the vectorial model, where it is assumed that there are no mutual interactions between the components of the mixture ($\cos \alpha_{AB} = 0$):

$$OI_{AB} = \sqrt{OI_A^2 + OI_B^2} \quad (9)$$

In the presented research, this model was used as the reference model for the mutual comparison of the obtained results.

2.5.3. U Model

Patte and Laffort proposed the U model for binary mixtures in 1979 [37]. It is based on Equation (10):

$$OI_{AB} = OI_A + OI_B + 2 \cdot \cos \alpha_{AB} \cdot \sqrt{OI_A \cdot OI_B} \quad (10)$$

As in the case of the vectorial model, the interaction coefficient must be determined experimentally by using the Equation (11):

$$\cos \alpha_{AB} = \frac{OI_{AB} - OI_A - OI_B}{2 \cdot \sqrt{OI_A \cdot OI_B}} \quad (11)$$

2.5.4. UPL Model

The UPL model is the modification of U model (Equation (10)) proposed in 1982 by Laffort and Dravnieks [13]. The modification includes the interaction coefficient. In this case, $\cos \alpha_{AB}$ reflects only the Stevens' power law determined for a single component. The first step for determination of the interaction coefficient in a binary mixture is to determine the coefficient for each single component using Equation (12):

$$\cos \alpha_A = 2^{n_A - 1} - 1 \quad (12)$$

Equation (12) is strictly correct only when $OI_A = OI_B$. In the next step, it is possible to determine the interaction coefficient between the mixture components:

$$\cos \alpha_{AB} = \frac{\cos \alpha_A \cdot OI_A + \cos \alpha_B \cdot OI_B}{OI_A + OI_B} \quad (13)$$

2.6. Electronic Nose Analysis

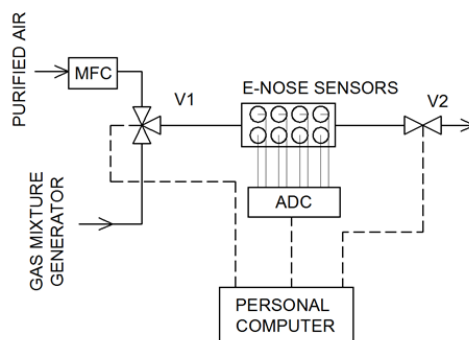
In the presented research, the analyses were carried out using an electronic prototype equipped with a measuring chamber containing eight sensors (Table 3).



Table 3. Types of chemical sensors used in electronic nose prototype.

Sensor Type	Model	Manufacturer	Detected Compounds
Photoionization	MiniPID	Ion Science	Aromatic hydrocarbons, VOCs
Electrochemical	FECS44-100	Figaro	ammonia
Electrochemical	FECS50-100	Figaro	Hydrogen sulfide
Metal Oxide Semiconductor	TGS2600	Figaro	Air contaminants
Metal Oxide Semiconductor	TGS2602	Figaro	VOCs and odorous gases
Metal Oxide Semiconductor	TGS2603	Figaro	Air contaminants (triethylamine, mercaptanes, etc.)
Metal Oxide Semiconductor	TGS823	Figaro	Organic solvent vapors
Metal Oxide Semiconductor	TGS8100	Figaro	Air contaminants

The schematic of the measurement system is presented in Figure 2. Purified air flowed through the system at a constant flow rate of $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. It was controlled by a mass flow controller. By changing the position of the valve V1, the sample from the gas mixture generator flowed through the measurement chamber. The electronic nose worked in the stop-flow mode [38]: The sample flow time was 40 s and the stop time of the mixture in the sensors chamber was—20 s (after closing the V2 valve). After this time, the purified air was returned to the measurement chamber for the regeneration of the sensors. Signals from the sensors were recorded using an 8-channel 12-bit analog-to-digital converter and saved on the computer. The data analysis and other calculations were performed in RStudio Desktop (v. 1.1.463) software [39] using R [40].

**Figure 2.** Electronic nose experimental setup (MFC—mass flow controller, ADC—analogue-to-digital converter).

One of the most interesting approaches in the field of e-nose data analysis is fuzzy logic. The classical logic system is based on the two values, mostly represented by 0 and 1, or *true* and *false*. The boundary between them is defined and unchanging. Fuzzy logic is an extension of the classical approach to approach closer to the human brain; it introduces additional values between standard *true* and *false*. Blurring the boundaries between them gives the opportunity to come up with values between this interval (e.g., *almost false*, *half truth*). The proposed scheme of using fuzzy logic to estimate the odor intensity is presented in Figure 3 and described in previous research [41,42].

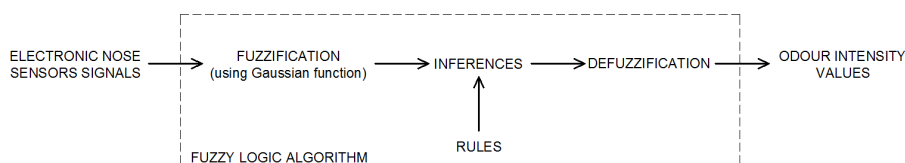


Figure 3. Fuzzy logic algorithm for the odor intensity estimation using electronic nose sensors signals.

In this work, Gaussian membership functions were used. The defining of fuzzy sets for each sensor is presented in Figure 4. For each sensor at every odor intensity level (Table 2), all signal distributions were determined using the Gaussian function (using the mean and standard deviation values). In the next step, based on the measurements results, a set of rules were developed. An example of the rule is presented in Equation (14):

$$IF(S_1 \in \text{Very weak}) \text{ AND} \dots \text{ AND}(S_8 \in \text{Very weak}) \text{ THEN } (OI \in \text{Very weak}) \quad (14)$$

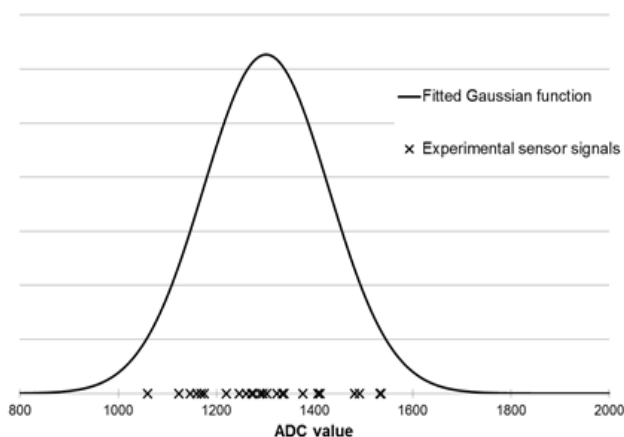


Figure 4. Gaussian membership function determined for TGS2603 sensor based on measurements of sample with odor intensity equal to 3 (distinct odor).

The proposed fuzzy logic algorithm proceeds in three stages (Figure 3). At the input of the model, eight input variables (each sensor signals) were introduced. In the fuzzification block, the degree of belonging of the individual values to the fuzzy sets was calculated. In the next stage, using the created rules, the resulting function of the model output was calculated. At the defuzzification stage, the resulting affinity function was the basis for calculating the value of the sample odor intensity (output variable for the fuzzy logic algorithm). In the presented research, the center of the gravity mechanism was used for this purpose.

3. Results

After the performance of sensory analysis of single-component samples at five concentration levels, the values of Weber–Fechner and Stevens’ power law coefficients were calculated. The results are presented in Table 4.

Using determined Weber–Fechner law formulas, for each odorant, the concentrations corresponding to odor intensity values equal to 1, 2 and 3 were calculated. The values are shown in Table 5.



Table 4. Weber–Fechner and Stevens’ law coefficients calculated based on experimental measurements.

Odorant	Weber–Fechner Law		Stevens’ Power Law	
	k_{WF}	C_{OT} [ppm]	n	k_s
<i>n</i> -hexane	2.14 ± 0.23	1.1	0.874 ± 0.061	0.255
cyclohexane	1.93 ± 0.22	1.1	0.961 ± 0.041	0.191
toluene	1.96 ± 0.29	0.34	0.382 ± 0.125	1.119
<i>o</i> -xylene	2.23 ± 0.25	0.53	0.614 ± 0.115	0.710
trimethylamine	2.14 ± 0.21	0.17	0.496 ± 0.104	1.437
triethylamine	2.39 ± 0.26	0.35	0.771 ± 0.145	0.821
α-pinene	1.15 ± 0.19	0.18	0.330 ± 0.024	0.927
β-pinene	1.45 ± 0.20	0.24	0.361 ± 0.025	1.004

Table 5. Concentration of individual substances used for generation mixture characterized with specific odor intensity value.

Odorant	Concentration [ppm]		
	$OI = 1$	$OI = 2$	$OI = 3$
<i>n</i> -hexane	3.2	9.3	27.1
cyclohexane	3.7	12.1	39.7
toluene	1.1	3.6	11.5
<i>o</i> -xylene	1.5	4.2	11.6
trimethylamine	0.5	1.5	4.4
triethylamine	0.9	2.4	6.4
α-pinene	1.3	10	74.1
β-pinene	1.2	5.8	28.5

In the next step of the research, 56 binary mixtures were generated. A total of 28 mixtures were generated in such a way that the concentrations of the individual substances were equal to an odor intensity equal to 1 (e.g., 1.1 ppm of toluene and 1.5 ppm of *o*-xylene) and 28 mixtures corresponding to odor intensity equal to 2 (e.g., 1.5 ppm trimethylamine and 10 ppm α-pinene). The odor intensity of the mixtures was evaluated using sensory analysis in triplicate for each sample. In this way, the mean value of the sensory odor intensity for each sample was determined, which was then used to determine the odor interaction coefficients according to Equations (8, 11–13). The results for each theoretical calculation are presented in Tables 6–8.

Table 6. Vectorial additivity odor interaction coefficients.

	Odor Intensity = 1								Odor Intensity = 2							
	Hexane	Cyclohexane	Toluene	<i>o</i> -xylene	TMA ¹	TEA ²	α-pinene	β-pinene	Hexane	Cyclohexane	Toluene	<i>o</i> -xylene	TMA ¹	TEA ²	α-pinene	β-pinene
hexane	-								-							
cyclohexane	-0.88	-							-0.87	-						
toluene	-0.60	-0.56	-						-0.62	-0.54	-					
<i>o</i> -xylene	-0.55	-0.48	-0.48	-					-0.62	-0.50	-0.48	-				
TMA	-0.51	-0.54	-0.54	-0.73	-				-0.5	-0.51	-0.53	-0.70	-			
TEA	-0.61	-0.61	-0.38	-0.44	-0.50	-			-0.62	-0.61	-0.37	-0.47	-0.49	-		
α-pinene	-0.33	-0.57	-0.51	-0.63	-0.31	-0.29	-		-0.35	-0.58	-0.53	-0.63	-0.32	-0.30	-	
β-pinene	-0.33	-0.48	-0.39	-0.51	-0.27	-0.41	-0.63	-	-0.34	-0.49	-0.4	-0.51	-0.28	-0.44	-0.64	-

¹ TMA—trimethylamine, ² TEA—triethylamine.

Table 7. U model odor interaction coefficients.

	Odor Intensity = 1						Odor Intensity = 2									
	Hexane	Cyclohexane	Toluene	<i>o</i> -xylene	TMA ¹	TEA ²	α -pinene	β -pinene	Hexane	Cyclohexane	Toluene	<i>o</i> -xylene	TMA ¹	TEA ²	α -pinene	β -pinene
hexane	-								-							
cyclohexane	-0.76	-							-0.75	-						
toluene	-0.55	-0.53	-						-0.56	-0.52	-					
<i>o</i> -xylene	-0.52	-0.49	-0.49	-					-0.54	-0.50	-0.49	-				
TMA	-0.51	-0.52	-0.52	-0.63	-				-0.50	-0.50	-0.51	-0.61	-			
TEA	-0.56	-0.56	-0.44	-0.47	-0.50	-			-0.57	-0.56	-0.44	-0.48	-0.49	-		
α -pinene	-0.42	-0.54	-0.51	-0.57	-0.41	-0.40	-		-0.43	-0.54	-0.52	-0.57	-0.42	-0.41	-	
β -pinene	-0.42	-0.49	-0.45	-0.50	-0.4	-0.46	-0.57	-	-0.42	-0.50	-0.45	-0.50	-0.40	-0.47	-0.58	-

¹ TMA—trimethylamine, ² TEA—triethylamine.

Table 8. UPL model odor interaction coefficients.

	Hexane	Cyclohexane	Toluene	<i>o</i> -xylene	TMA ¹	TEA ²	α -pinene	β -pinene
hexane	-							
cyclohexane	-0.06	-						
toluene	-0.21	-0.19	-					
<i>o</i> -xylene	-0.16	-0.13	-0.29	-				
TMA	-0.19	-0.16	-0.32	-0.26	-			
TEA	-0.11	-0.09	-0.25	-0.19	-0.22	-		
α -pinene	-0.23	-0.20	-0.36	-0.30	-0.33	-0.26	-	
β -pinene	-0.22	-0.19	-0.35	-0.30	-0.33	-0.25	-0.36	-

¹ TMA—trimethylamine, ² TEA—triethylamine.

The electronic nose—fuzzy logic system was developed using the measurement results obtained for the e-nose analysis of single component samples at odor intensity levels from 1 to 5. Using all results for each sensor, its maximum signal value distribution was determined using the Gaussian function. The mean values and standard deviations were calculated and transferred into membership functions. An exemplary fuzzification step for the TGS2603 sensor is shown in the Figure 5.

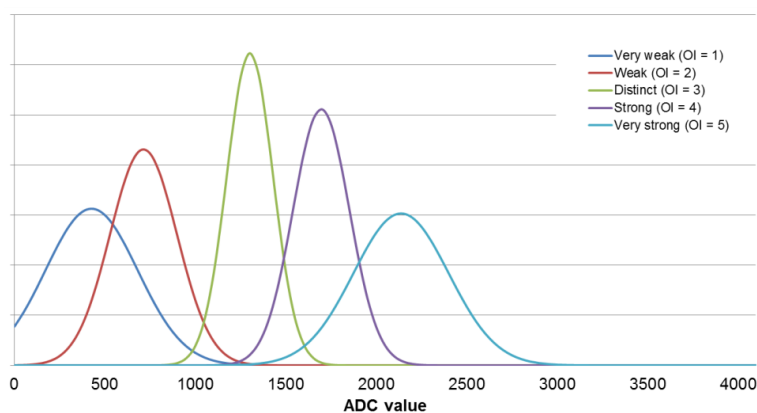


Figure 5. Gaussian membership functions calculated for the TGS2603 sensor.



Validation of the proposed algorithm was performed using a measured-predicted plot (Figure 6). The measured values were obtained using a sensory analysis and the predicted values were the results of the e-nose analysis (determined using the developed fuzzy logic algorithm).

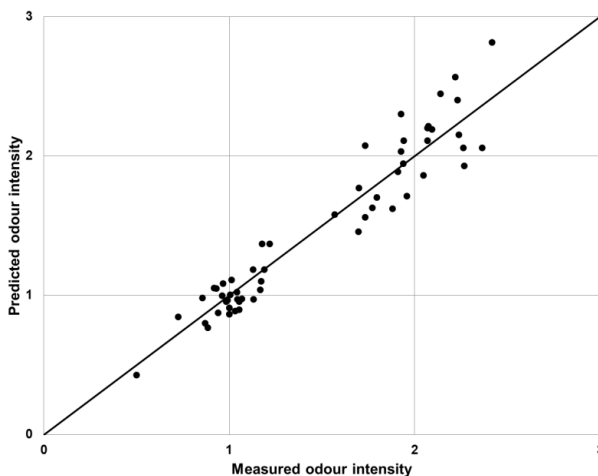


Figure 6. Proposed fuzzy logic algorithm validation plot.

For comparison of the theoretical models, sensory analysis, and values obtained using the electronic nose and fuzzy logic, 28 binary mixtures were generated in such a way that the concentrations of the individual substances were equal to an odor intensity equal to 3 (e.g., 74.1 ppm α -pinene and 28.5 ppm β -pinene). The mixtures were investigated using the sensory panel and the electronic nose. Three replicates were made for each sample. The theoretical values were determined using the vectorial model (Equation (7)), Euclidean additivity model (Equation (9)), U model (Equation (10)), and UPL model. As an interaction factor, the mean values from Table 6; Table 7 were used. The comparison of the obtained is shown in Figure 7.

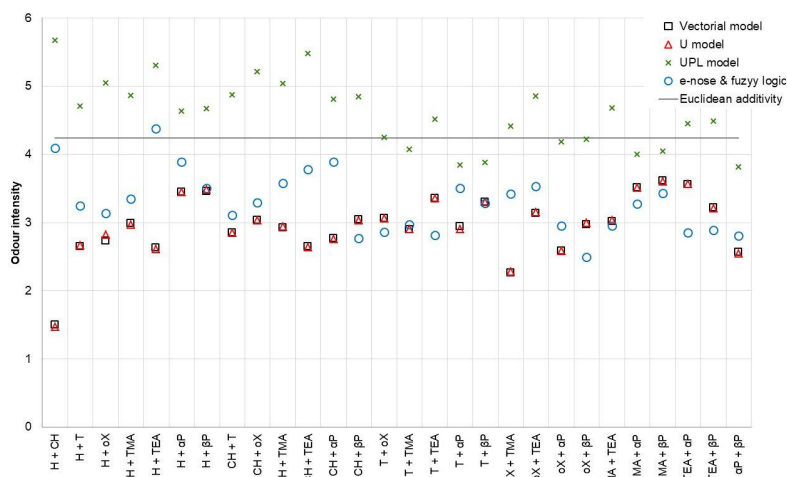


Figure 7. Odor intensity prediction models comparison (H—*n*-hexane, CH—cyclohexane, T—toluene, oX—*o*-xylene, TMA—trimethylamine, TEA—triethylamine, α P— α -pinene, β P— β -pinene).



For quantitative comparison of the perceptual models and the fuzzy logic algorithm, the mean squared prediction error ($MSPE_{PM}$) was used:

$$MSPE_{PM} = \frac{\sum(OI_{PM} - OI_{FL})^2}{n} \quad (15)$$

where: OI_{PM} : odor intensity determined using one of the perceptual models, OI_{FL} : odor intensity of the same sample determined using fuzzy logic algorithm, n : number of samples. The $MSPE_{PM}$ are presented in Table 9.

Table 9. Mean squared prediction error values determined for perceptual models.

	Vectorial Model	U Model	Euclidean Additivity	UPL Model
$MSPE_{PM}$	0.54	0.53	1.09	3.77

4. Discussion

In the presented studies, the odor interaction coefficients were determined for three theoretical models (the vectorial additivity model, U model, and UPL model) used to determine the odor intensity of the binary mixtures of based on the intensity of individual components. The research was carried out using eight odorants, belonging to five groups of chemical compounds. Considering the results presented in Tables 6–8, it should be stated that all determined coefficients were negative and mostly had values between -0.25 and -0.60 . For the vectorial and U models, the lowest values were observed for the interaction between n-hexane and cyclohexane, which indicated the occurrence of mutual inhibition of the odor intensity. However, the highest values appeared mostly in mixtures in which one of the components was α -pinene or β -pinene. This phenomenon may have been caused by the positive hedonic tone of these substances scents.

In the case of the vectorial additivity and U model, it was possible to compare the interaction coefficients determined for mixtures generated at two odor intensity levels: 1 and 2. In both cases, these values were very similar to each other, which allowed stating that at low odor intensity levels, these coefficients are unchanged for a given pair of compounds.

The interaction coefficients values obtained for the UPL model differed significantly from the other two models. It is connected with the theoretical determination of coefficients in this model, that when determining them, there was no feedback with the values obtained by the sensory panelist team. Analyzing the results presented in Figure 7, it can be seen that the partial compliance of the UPL model with the others only occurred for mixtures containing α -pinene or β -pinene. In all cases, this model overestimated the odor intensity values.

The use of an electronic nose combined with the proposed fuzzy logic algorithm gave satisfactory results, which in most mixtures, was similar to the vectorial and U models (mean squared prediction error equal to 0.54 and 0.53, respectively). The worst fit was presented by the UPL model, where $MSPE_{PM}$ was equal to 3.77. Discrepancies between the values occurred for mixtures containing trimethylamine or triethylamine. This was caused by the very low odor thresholds of these substances. At low concentrations of these substances, their scent could be felt as strong, while the substance was not detected by sensors installed in the electronic nose. The proposed method of data analysis, based on fuzzy logic, very well reflected the sensory panel feelings, especially for low values of the odor intensity (Figure 6). However, the results presented only show a reference to the determination of the odor intensity of binary mixtures, which are very rare in real conditions.

When treating the Euclidean additivity model as a simple reference model, it should be pointed out that in all cases, we are dealing with the attenuation of the intensity in relation to the simple Euclidean summation. This clearly proves the existence of mutual interactions between components in the binary odor mixtures.



The obtained results indicated a similar dependence, as in the case of using other models. Yan et al. [43] proposed a model of odor interactions for binary mixtures of benzene and its derivatives, employing a partial differential equation (PDE), which was compared with the U model, strongest component model, and additivity model. In other studies, Yan et al. [14] proposed a modified vector model and checked its use to study the interaction in binary, ternary, and quaternary mixtures. As in the case of the presented research, he obtained good agreement between the predicted OI values with those measured for the binary mixtures. Chen [44] compared the U model and modified vector model for benzene, ethylbenzene, and toluene binary mixtures. In most of the results, there was an odor intensity synergy effect for the studied mixtures. The proposed application of the electronic nose along with the fuzzy logic algorithm allows continuous measurements, which in the case of the other presented solutions, is possible only with the use of the PDE model, which requires more computing resources.

5. Conclusions

In the presented study, four theoretical perceptual models were compared to those obtained using the electronic nose, in which fuzzy logic was used as the method of analyzing measurement data. The analysis of the obtained results allowed us to conclude that the use of an electronic nose as an instrumental tool for assessing the odor of binary gas mixtures is fully justified and purposeful. However, the use of fuzzy logic introduces the need to properly select of the membership function, defuzzification mechanism, and set of rules, which requires some expert knowledge.

With more complex mixtures, the use of an electronic nose can be problematic, mainly due to the occurrence of mutual odor interactions between the mixture components. Solving the problem will certainly help the development of sensory techniques associated with constructing more sensitive, specific, and selective sensors with lower limits of detection. Another approach is the use of more sophisticated methods of data analysis, which allow the evaluation of the interaction of fragrances by analysis of signals obtained from e-nose sensors. In this field, artificial neural networks (ANN) are the most valuable methods for sensor data processing. This is related to their similarity to the functioning of the human brain, which is the most important part of the human sense of smell. However, the methods of creating an optimal neural network are much more complicated and time-consuming compared to fuzzy logic, mainly due to the need to determine the number of layers, the number of neurons in each layer of the network and the type of activation function.

Mutual comparison of the perceptual theoretical models has allowed us to demonstrate the usefulness of these models, based on the interaction coefficients determined using sensory analysis (i.e., the vectorial model and U model). The UPL model only takes into consideration the power law exponents of the individual components. This means that the evaluation of the interaction between the two components of the mixture using the UPL model is in most cases incorrect.

Author Contributions: B.S. developed the concept of the manuscript, constructed the gas mixture generator and electronic nose prototype, performed the experiments and data analysis, discussed the results; J.G. discussed the results and made substantive consultations.

Funding: This research was funded by the National Science Center (Poland), grant number UMO-2015/19/B/ST4/02722.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Wu, C.; Liu, J.; Zhao, P.; Piringer, M.; Schaubberger, G. Conversion of the chemical concentration of odorous mixtures into odor concentration and odor intensity: A comparison of methods. *Atmos. Environ.* **2016**, *127*, 283–292. [[CrossRef](#)]
2. Hummel, T.; Sekinger, B.; Wolf, S.R.; Pauli, E.; Kobal, G. ‘Sniffin’sticks’: Olfactory performance assessed by the combined testing of odor identification, odor discrimination and olfactory threshold. *Chem. Senses* **1997**, *22*, 39–52. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

3. Sucker, K.; Both, R.; Bischoff, M.; Guski, R.; Winneke, G. Odor frequency and odor annoyance. Part I: Assessment of frequency, intensity and hedonic tone of environmental odors in the field. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **2008**, *81*, 671–682. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Both, R.; Sucker, K.; Winneke, G.; Koch, E. Odor intensity and hedonic tone-important parameters to describe odor annoyance to residents? *Water Sci. Technol.* **2004**, *50*, 83–92. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Ferreira, V. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odor properties of simple odor mixtures: A flavour chemistry view. Part 1: Intensity and detectability: A review. *Flavour Fragr. J.* **2011**, *27*, 124–140. [[CrossRef](#)]
6. Hill, D.T.; Barth, C.L. Quantitative Prediction of Odor Intensity. *Trans. ASAE* **1976**, *19*, 939–944. [[CrossRef](#)]
7. Pearce, T.C.; Gardner, J.W. Predicting organoleptic scores of sub-ppm flavour notes Part 2. Computational analysis and results. *Analyst* **1998**, *123*, 2057–2066. [[CrossRef](#)]
8. Pearce, T.C.; Gardner, J.W. Predicting organoleptic scores of sub-ppm flavour notes Part 1. Theoretical and experimental details. *Analyst* **1998**, *123*, 2047–2055. [[CrossRef](#)]
9. Szulczyński, B.; Namieśnik, J.; Gębicki, J. Determination of Odor Interactions of Three-Component Gas Mixtures Using an Electronic Nose. *Sensors* **2017**, *17*, 2380. [[CrossRef](#)]
10. Berglund, B.; Berglund, U.; Lindvall, T.; Svensson, L.T. A quantitative principle of perceived intensity summation in odor mixtures. *J. Exp. Psychol.* **1973**, *100*, 29–38. [[CrossRef](#)]
11. Cain, W.S.; Schiet, F.T.; Olsson, M.J.; de Wijk, R.A. Comparison of models of odor interaction. *Chem. Senses* **1995**, *20*, 625–637. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Rodrigues, A.E.; Teixeira, M.A.; Rodriguez, O. The perception of fragrance mixtures: A comparison of odor intensity models. *AIChE J.* **2010**, *56*, 1090–1106. [[CrossRef](#)]
13. Laffort, P.; Dravnieks, A. Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures. *Chem. Senses* **1982**, *7*, 153–174. [[CrossRef](#)]
14. Yan, L.; Liu, J.; Fang, D. Use of a modified vector model for odor intensity prediction of odorant mixtures. *Sensors* **2015**, *15*, 5697–5709. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R. Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications. *Sensors* **2014**, *14*, 19979–20007. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Szulczyński, B.; Wasilewski, T.; Wojnowski, W.; Majchrzak, T.; Dymerski, T.; Namieśnik, J.; Gębicki, J. Different Ways to Apply a Measurement Instrument of E-Nose Type to Evaluate Ambient Air Quality with Respect to Odor Nuisance in a Vicinity of Municipal Processing Plants. *Sensors* **2017**, *17*, 2671. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Dentoni, L.; Capelli, L.; Sironi, S.; Del Rosso, R.; Zanetti, S.; Della Torre, M. Development of an Electronic Nose for Environmental Odor Monitoring. *Sensors* **2012**, *12*, 14363–14381. [[CrossRef](#)]
18. Gębicki, J.; Dymerski, T.; Namieśnik, J. Monitoring of odor Nuisance from Landfill Using Electronic Nose. *Chem. Eng. Trans.* **2014**, *40*, 85–90. [[CrossRef](#)]
19. Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. A brief history of electronic noses. *Sens. Actuators B Chem.* **1994**, *18*, 210–211. [[CrossRef](#)]
20. Boeker, P. On 'Electronic Nose' methodology. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *204*, 2–17. [[CrossRef](#)]
21. Craven, M.A.; Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. Electronic noses—development and future prospects. *Trends Anal. Chem.* **1996**, *15*, 486–493. [[CrossRef](#)]
22. Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. Performance definition and standardisation of electronic noses. *Sens. Actuators B Chem.* **1996**, *33*, 60–67. [[CrossRef](#)]
23. Rock, F.; Barsan, N.; Weimar, U. Electronic nose: Current status and future trends. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 705–725. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Wilson, A.D.; Baietto, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors* **2009**, *9*, 5099–5148. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Gębicki, J. Application of electrochemical sensors and sensor matrixes for measurement of odorous chemical compounds. *Trends Anal. Chem.* **2016**, *77*, 1–13. [[CrossRef](#)]
26. Szulczyński, B.; Gębicki, J. Electronic nose—An instrument for odor nuisances monitoring. In Proceedings of the 11th Conference on Interdisciplinary Problems in Environmental Protection and Engineering, Polanica-Zdrój, Poland, 8–10 April 2019. [[CrossRef](#)]
27. Szulczyński, B.; Gębicki, J.; Namieśnik, J. Monitoring and efficiency assessment of biofilter air deodorization using electronic nose prototype. *Chem. Pap.* **2018**, *72*, 527–532. [[CrossRef](#)]



28. Sabilla, A.I.; Sarno, R.; Siswanto, J. Estimating Gas Concentration using Artificial Neural Network for Electronic Nose. *Procedia Comput. Sci.* **2017**, *124*, 181–188. [CrossRef]
29. Badura, M.; Szczurek, A.; Szczówka, P.M. Statistical assessment of quantification methods used in gas sensor system. *Sens. Actuators B Chem.* **2013**, *188*, 815–823. [CrossRef]
30. Majchrzak, T.; Wojnowski, W.; Dymerski, T.; Gębicki, J.; Namieśnik, J. Electronic noses in classification and quality control of edible oils: A review. *Food Chem.* **2018**, *246*, 192–201. [CrossRef]
31. Szulczyński, B.; Rybarczyk, P.; Gębicki, J. Monitoring of n-butanol vapors biofiltration process using an electronic nose combined with calibration models. *Monatshefte Chem.* **2018**, *149*, 1693–1699. [CrossRef] [PubMed]
32. Gębicki, J.; Szulczyński, B.; Kamiński, M. Determination of authenticity of brand perfume using electronic nose prototypes. *Meas. Sci. Technol.* **2015**, *26*, 125103. [CrossRef]
33. Szczurek, A.; Szczówka, P.M.; Licznarski, B.W. Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air. *Sens. Actuators B Chem.* **1999**, *58*, 427–432. [CrossRef]
34. Deshmukh, S.; Kamde, K.; Jana, A.; Korde, S.; Bandyopadhyay, R.; Sankar, R.; Bhattacharyya, N.; Pandey, R.A. Calibration transfer between electronic nose systems for rapid in situ measurement of pulp and paper industry emissions. *Anal. Chim. Acta* **2014**, *841*, 58–67. [CrossRef] [PubMed]
35. Szulczyński, B.; Armiński, K.; Namieśnik, J.; Gębicki, J. Determination of Odor Interactions in Gaseous Mixtures Using Electronic Nose Methods with Artificial Neural Networks. *Sensors* **2018**, *18*, 519. [CrossRef] [PubMed]
36. Nagata, Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. *Bull. Jpn. Environ. Sanit. Cent.* **1990**, *17*, 77–89.
37. Patte, F.; Laffort, P. An alternative model of olfactory quantitative interaction in binary mixtures. *Chem. Senses* **1979**, *4*, 267–274. [CrossRef]
38. Maciejewska, M.; Szczurek, A.; Bodzaj, L.; Flisowska-Wiercik, B. Sensor array and stop-flow mode applied to discrimination and quantification of gas mixtures. *Sens. Actuators B Chem.* **2010**, *150*, 93–98. [CrossRef]
39. RStudio: Integrated Development Environment for R. Available online: <http://www.rstudio.com/> (accessed on 1 July 2019).
40. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Available online: <http://www.R-project.org/> (accessed on 1 July 2019).
41. Szulczyński, B.; Gębicki, J.; Namieśnik, J. Application of fuzzy logic to determine the odor intensity of model gas mixtures using electronic nose. In Proceedings of the 10-th Scientific Conference Air Protection in Theory and Practice, Zakopane, Poland, 18–21 October 2017. [CrossRef]
42. Szulczyński, B.; Namieśnik, J.; Gębicki, J. Analysis of Odor Interactions in Model Gas Mixtures using Electronic Nose and Fuzzy Logic. *Chem. Eng. Trans.* **2018**, *68*, 259–264. [CrossRef]
43. Yan, L.; Liu, J.; Wang, G.; Wu, C. An Odor Interaction Model of Binary Odorant Mixtures by a Partial Differential Equation Method. *Sensors* **2014**, *14*, 12256–12270. [CrossRef] [PubMed]
44. Chen, G. Odor Intensity Detection and Evaluation Method Considering Odor Perception Model. *Chem. Eng. Trans.* **2018**, *68*, 373–378. [CrossRef]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Biotrickling filtration of *n*-butanol vapors: process monitoring using electronic nose and artificial neural network

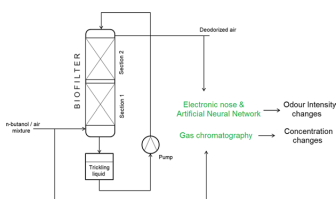
Bartosz Szulczyński¹ · Piotr Rybarczyk¹ · Milena Gospodarek¹ · Jacek Gębicki¹

Received: 28 February 2019 / Revised: 25 May 2019 / Accepted: 12 June 2019 / Published online: 13 August 2019
© The Author(s) 2019

Abstract

Biotrickling filtration is one of the techniques used to reduce odorants in the air. It is based on the aerobic degradation of pollutants by microorganisms located in the filter bed. The research presents the possibility of using the electronic nose prototype combined with artificial neural network for biofiltration process monitoring in terms of reduction in *n*-butanol concentration and odour intensity of treated air. The study was conducted using two-section biotrickling filter packed with a commercially available mixture of peat and perlite during 42 days with different *n*-butanol inlet concentrations, i.e., 100, 200, 400, and 800 ppm. During the tests, a concentration and odour intensity removal efficiency of around 90% and 20% was obtained, respectively. It has been shown that the highest values were obtained for an inlet *n*-butanol concentration of 200–400 ppm.

Graphic abstract



Keywords Neural network · Sensors · Odoriferous substances · Alcohols

Introduction

Removal of odorous compounds from air, including nitrogen and sulfur compounds as well as volatile organic compounds, is gaining importance due to social awareness and increasingly stringent environmental legislations [1, 2]. Such a trend enforces the development of sustainable and efficient methods of air deodorization. Among them, biological methods of gas treatment are considered to be more effective and economical alternative to conventional methods such as

chemical scrubbing, incineration, absorption, or condensation [3, 4]. This is especially true when large volumes of gases containing low or medium concentrations of pollutants are taken into account.

One of the most common techniques of biological gas treatment is biofiltration. The process of biofiltration consists in passing a polluted stream of gas through a filter bed, inhabited by microorganisms of various species (typically bacteria or fungi) [5]. The pollutants diffuse from the gas phase to the so-called biofilm, formed on the surface of the elements of the filter packing. The compounds adsorbed on the surface or absorbed in the biofilm undergo biodegradation and the air leaves the biofilter cleansed and free of unpleasant odors. The biofiltration process can be carried out in two main types of apparatus, i.e., in a conventional biofilter or in a biotrickling filter. In a conventional biofilter, the contaminated gas is initially humidified in a separate

✉ Bartosz Szulczyński
bartosz.szulczyński@pg.edu.pl

¹ Department of Process Engineering and Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Gdańsk, Poland

chamber, and only then, it is transferred to the biofilter. The packing of such a biofilter is most often made of natural organic materials, e.g., bark, cones, or peat. The construction of a biotrickling filter, on the other hand, enables the process to be carried out in one apparatus. The filter bed, made of natural or synthetic materials, is regularly trickled with liquid enriched with minerals necessary for the growth of microorganisms. The trickling liquid may circulate in a closed system subject to periodic regeneration. Biotrickling filters allow easier control and regulation of the process, including increased process stability, pH and temperature control as well as continuous nutrient supply, compared to conventional biofilters [6–8].

Biotrickling filtration is currently considered as the most promising technology of biological air treatment [9]. This results, among others, from the application of mobile liquid phase, providing means for washing out from the bed the biodegradation intermediates, possibly inhibiting the microbial activity in conventional biofilters as well as outstanding process efficiency and economy, as compared to other types of bioreactors [10–12].

In this paper, a counter-current biotrickling filtration of variable inlet loads of *n*-butanol was investigated. Butanol is a representative of hydrophilic volatile organic compound. However, it is treated in biological systems with rather high purification efficiency, and its removal from air in biotrickling filters has been scarcely investigated [13]. In addition, in this study, a biotrickling filter was packed with a mixture of inert and organic materials, i.e., a mixture of perlite and peat, contrary to majority of experimental studies, where biotrickling filters are packed with inert materials (ceramic elements, polyurethane foam, or lava rock) [14]. Such an approach allows a rapid start-up of the process and

eliminates the step of inoculating the packing materials with microbial species.

The most frequently used techniques to evaluate effectiveness of biofiltration process are gas chromatography techniques. They enable separation and determination of concentrations of individual components of the mixture. In terms of the evaluation of the odour quality of purification, such information is not directly useful. Therefore, electronic noses—devices enabling holistic analysis of gas samples—are increasingly used to assess the effectiveness of biofiltration [15, 16]. The electronic nose system consists of four main components, as presented in Fig. 1.

As pattern recognition system various chemometric algorithms are used, e.g., principal component analysis (PCA), linear discriminant analysis (LDA), support vector machine (SVM), or partial least square (PLS). However, the most valuable method used in the e-nose system in artificial neural network (ANN). Artificial neural networks are now considered the best method of analyzing data from artificial senses, mainly due to the fact that ANNs in their architecture and functioning resemble the nervous system in humans. The simplest, having only one neuron, ANN is called the perceptron. The McCulloch–Pitts neuron, which is a simplified model of the biological nerve cell. The similarity in the construction of both neurons is presented in Fig. 2.

The use of ANN for data analysis is possible only after prior collection of the training data set—examples of inputs along with defined, corresponding output values. Neural network learning process involves changing its internal parameters (weight coefficients and neuron activation thresholds). This is done using the appropriate algorithm, usually learning under supervision. The most frequently used algorithm for this purpose is the back error propagation algorithm

Fig. 1 Electronic nose system description

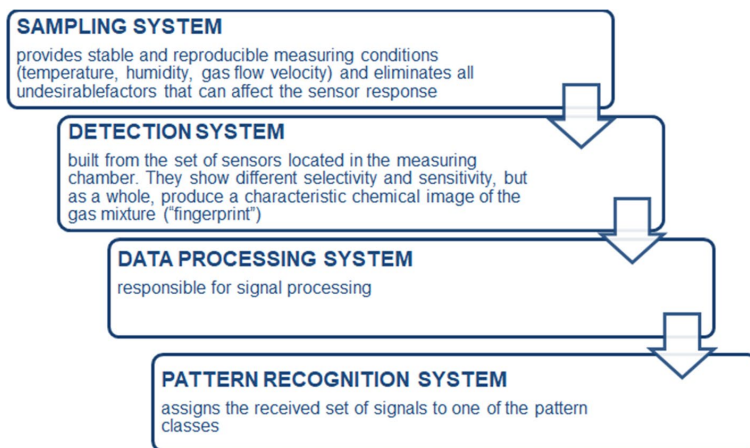


Fig. 2 Similarity of neuron cell and artificial neural network construction

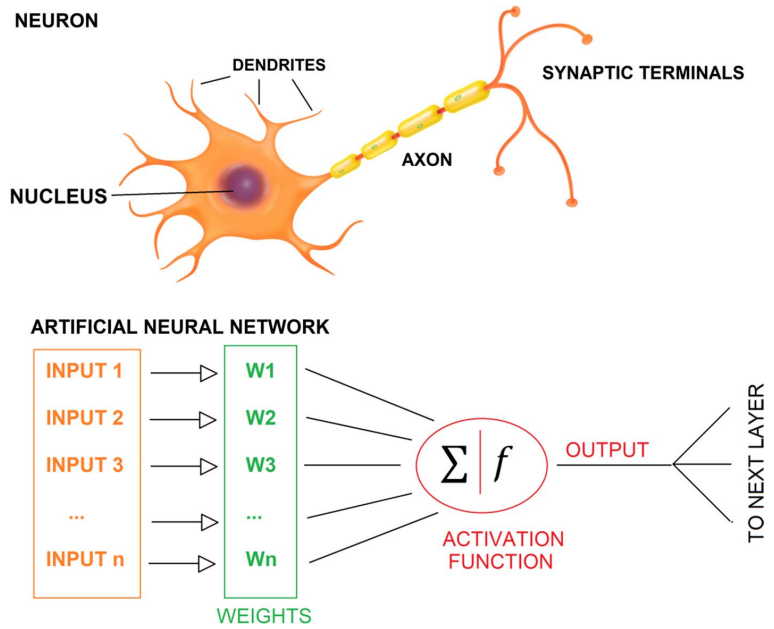
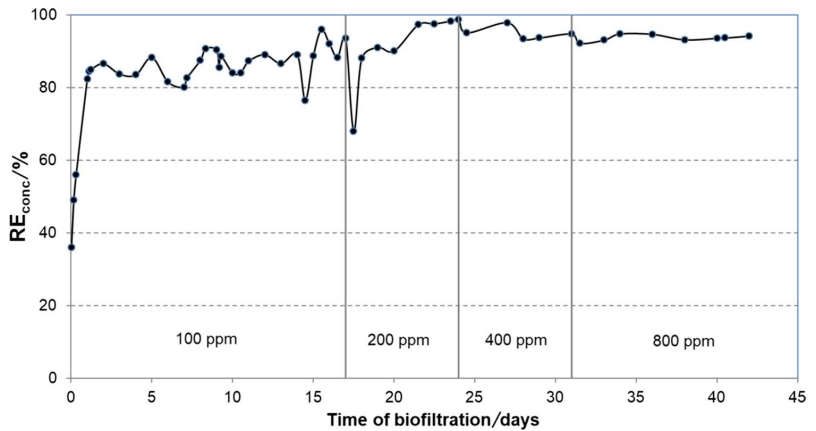


Fig. 3 Concentration removal efficiency (RE_{conc}) changes during the process



[17]. Its operation consists in the modification of weights and threshold values based on training data in such a way as to minimize the error made by the network while performing its assigned tasks for all data included in the training set.

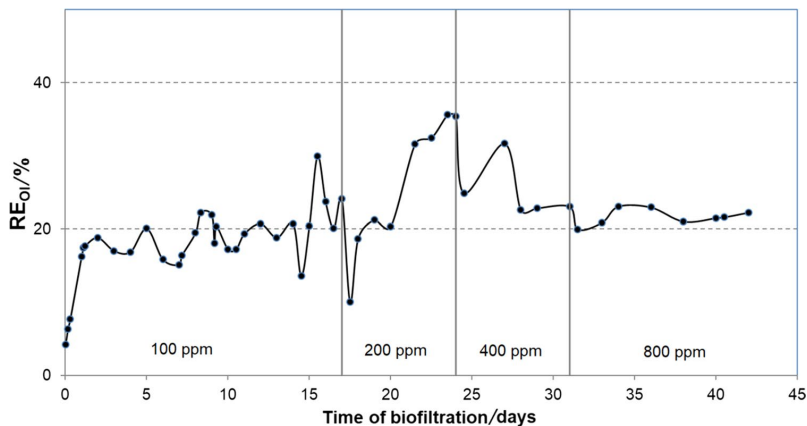
The article presents estimation of the odour intensity of air samples (contaminated with *n*-butanol) undergoing biofiltration process using electronic nose prototype and artificial neural network. The removal efficiency calculated using odour intensity changes was compared with values calculated using changes in *n*-butanol concentration.

Results and discussion

The performance of a peat-perlite-packed biotrickling filter is shown in Fig. 3 (concentration changes) and Fig. 4 (odour intensity changes).

Shortly after introducing the mixture of air and *n*-butanol to the biofilter, concentration removal efficiency of about 37% is obtained and it increases to about 80–85% during the first day of the process. When continuing the process, values of RE_{conc} slightly increase, reaching the values close to 90% within first 15 days of biofiltration.

Fig. 4 Odour intensity removal efficiency (RE_{OI}) changes during the process



In terms of odour intensity for 0–15 and 31–42 days, removal efficiency was close to 20%. The higher values were noticed for inlet concentrations equal to 200 and 400 ppm. Such high values of RE result from two main reasons: first, *n*-butanol is a hydrophilic volatile organic compound and it is easily removed from air streams in biological systems [15, 18]; second, the applied packing of a biotrickling filter is rich in plenty of microbial species which favors biodegradation of air pollutants [19, 20]. In addition, stable values of *n*-butanol removal efficiency indicate that the biological system attains adaptation to the treated gas and microorganisms present in the peat structure consume *n*-butanol as a source of carbon. Thus, the period of 15 days was assumed as a start-up period, i.e., the time period ensuring steady-state conditions in the system [3].

To investigate the influence of an inlet loading on the efficiency of biofiltration, inlet concentrations of *n*-butanol were increased at 17th, 24th, and 31st days of the process duration. This is reflected by a drop in the RE values corresponding to day 17th of biofiltration. However, within next 2 days, the concentration removal efficiency increases, reaching the values in the range 95–99%. Interestingly, further increases in the inlet loading of *n*-butanol (days 24 and 31) only slightly influence the values of RE_{conc} . Such behavior of the system suggests a good adaptation of the microbial species inhabiting the biofilter packing for the treated compound and suggests a stable working conditions for long-term experiments. Obtained results are in accordance with literature data regarding biotrickling filtration of *n*-butanol [21]. It is worth noting that no problems with bed clogging were faced during the investigated period of biofiltration for the set values of EBRT and trickling liquid velocity and frequency (Table 1). The measured pressure drop across the filter packing during the experiment was in the range of about 60–90 mm H_2O .

Table 1 Basic process parameters of a biotrickling filter

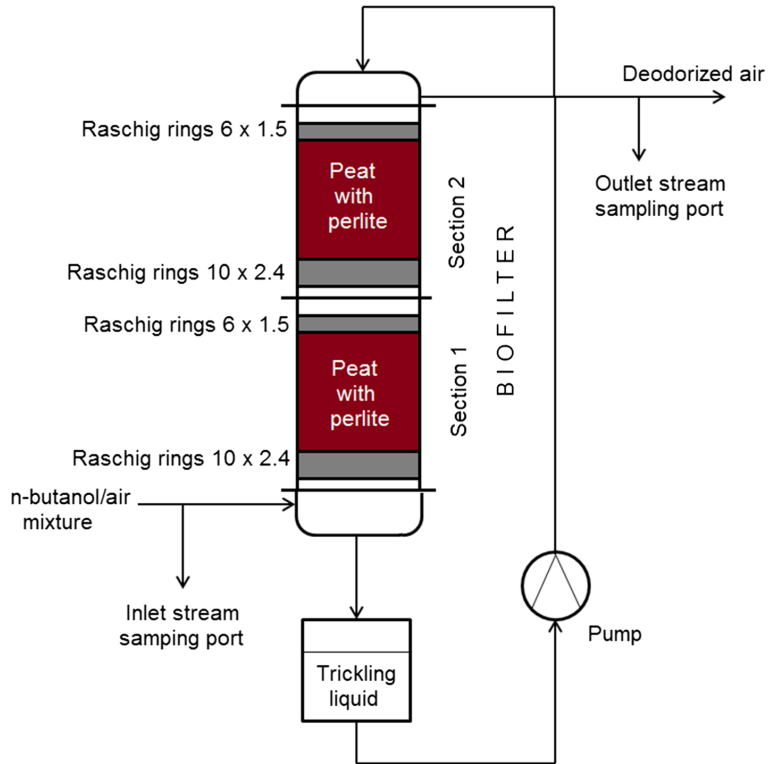
Parameter	Value
Internal diameter of a biofilter	8 cm
Total height of a two-section biofilter	68 cm
Total volume of biofilter packing	2.5 dm ³
Volumetric flow rate of gas phase	2.5 dm ³ min ⁻¹
Empty bed residence time (EBRT)	60 s
Inlet <i>n</i> -butanol concentrations	100, 200, 400, 800 ppm
Height of a Raschig rings layer	
10 × 2.4 mm	3 cm
6 × 1.5 mm	2 cm
Volumetric flow rate of trickling liquid	0.2 dm ³ min ⁻¹
Frequency of trickling	1 min 2 h ⁻¹

Conclusion

As a result of the studies, it was found that the electronic nose prototype along with the proposed artificial neural network can be successfully used to estimate the odour intensity of *n*-butanol contaminated air samples undergoing biofiltration process. Presented results indicate that *n*-butanol vapors may be effectively eliminated from air in a biotrickling filter packed with a mixture of peat and perlite. Concentration removal efficiency of *n*-butanol exceeding 90% has been achieved after the period of 20 days of biofiltration. Such RE_{conc} values correspond 20–30% in odour intensity removal. On 23th day of process duration the highest efficiency was observed ($RE_{conc} = 98.6\%$, $RE_{OI} = 35.4\%$). High values of RE were observed for inlet concentrations equal to 200 and 400 ppm. This allows to conclude that for this biofilter the values of these concentrations are optimal.

The choice of *n*-butanol as the target compound is also justified by previous research, dealing with conventional

Fig. 5 Schematic diagram of the biotrickling filter experimental setup



biofiltration of air polluted with *n*-butanol vapors [16]. Thus, the experimental comparison between the process efficiency (conventional biofiltration versus biotrickling filtration) is interesting both from scientific as well as practical points of view. These results indicate that *n*-butanol biofiltration precedes with much higher efficiency in biotrickling filters (95–99%), keeping high removal efficiency even for increased inlet loads, as compared to conventional biofiltration (80–90%).

Experimental

The research was carried out in a two-section biotrickling filter, shown schematically in Fig. 5. The biofilter was made of organic glass and packed with a commercially available mixture of peat and perlite (COMPO SANA, Compo, Germany). Dimensions and process parameters of a biofilter are given in Table 1.

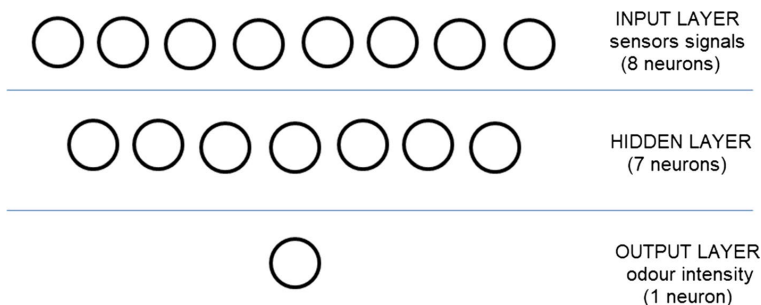
After placing a filter packing bed in the individual sections and having the bioreactor twisted, a flow of a clean air as well as a trickling of a liquid were introduced through a packed bed. The intensity of air and trickling liquid flows

are shown in Table 1. The activation of the biofilter packing lasted 4 days, and as a trickling liquid a buffered peptone water medium was used. After activation of the bed, the flow of *n*-butanol and air mixture was started, further using a trickling liquid as described above. After 4 days of operation of the system, the liquid used was replaced with a fresh medium. The composition of the medium was changed and it is as follows: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15.2 g dm^{-3}), KH_2PO_4 (3 g dm^{-3}), NaCl (0.5 g dm^{-3}), and NH_4Cl (1 g dm^{-3}). A trickling liquid of such a composition was changed every 4 days. During the tests, at least once a day, gas samples were taken from the inlet and outlet streams. The flow of the gas mixture stream at the inlet to the biofilter and the pressure drop on the filter bed were regularly controlled. The temperature of the filter bed was in the range 23–25 °C.

Odour intensity of the air samples was determined using an electronic nose and artificial neural network. Electronic nose analyses were carried out using an e-nose prototype equipped with eight chemical gas sensors: ION Science MiniPID, Figaro FECS44-100, Figaro FECS50-100, Figaro TGS2600, Figaro TGS2602, Figaro TGS2603, Figaro TGS823, Figaro TGS8100. The sensor characteristics are presented in Table 2. The collected samples were sucked

Table 2 Electronic nose sensors characteristics

Sensor model	Sensor type	Detected compounds
ION Science MiniPID	Photoionisation	Aromatic hydrocarbons, isobutylene
Figaro FECS44-100	Electrochemical	Ammonia, amines
Figaro FECS50-100	Electrochemical	Hydrogen sulfide, mercaptanes
Figaro TGS2600	Metal oxide semiconductor	Ethanol, isobutane
Figaro TGS2602	Metal oxide semiconductor	Hydrogen sulfide, toluene, ammonia
Figaro TGS2603	Metal oxide semiconductor	Trimethylamine, methyl mercaptane, ethanol
Figaro TGS823	Metal oxide semiconductor	Benzene, <i>n</i> -hexane, acetone
Figaro TGS8100	Metal oxide semiconductor	Methane, isobutene, ethanol

Fig. 6 Architecture of the artificial neural network**Table 3** VDI 3940 Odour intensity scale

Intensity level	Odour strength
0	No odour
1	Very weak
2	Weak
3	Distinct
4	Strong
5	Very strong
6	Extremely strong

by a membrane pump into the e-nose chamber for 15 s. The sample was then kept in the chamber for 30 s. The purified air was then directed into the chamber for regeneration of the sensors. For data analysis, the maximum signal value of each sensor was used.

The odour intensity of the sample was determined using previously designed Artificial Neural Network (topology: 8-7-1). Architecture of the network is presented in Fig. 6.

Three layer neural network was designed. The ANN learning process was based on the analysis of *n*-butanol samples of known odour intensity using electronic nose and sensory analysis. It was carried out by four persons, selected according to the procedure described in [22]. Each member of the panel was responsible for assigning the appropriate odour intensity value to a given sample using a seven-step scale described in German Standard VDI 3940 (Table 3).

The weights were modified until the error between the measured and predicted values are minimized. RStudio Desktop (v. 1.0.143) software was used as the computational software.

Concentrations of *n*-butanol in the gas samples at the inlet and outlet of the biofilter were determined using a VARIAN CP-3800 gas chromatograph with a flame ionization detector (FID). A 30 m long HP-5MS capillary column was used (inner diameter 0.25 mm, film thickness 0.25 μm). Conditions of chromatographic analysis were as follows: carrier gas: nitrogen; carrier gas flow: 2 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$; split: 3; oven temperature: 150 $^\circ\text{C}$; injector temperature: 150 $^\circ\text{C}$; FID temperature: 200 $^\circ\text{C}$; total time of a single analysis: 5 min. The analyses were performed in triplicate and the results are presented for mean values.

Removal efficiency (RE) was calculated using change in *n*-butanol concentration and odour intensity between inlet and outlet stream using Eqs. (1) and (2), respectively:

$$\text{RE}_{\text{conc}} = \frac{C_{\text{inlet}} - C_{\text{outlet}}}{C_{\text{inlet}}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\text{RE}_{\text{OI}} = \frac{\text{OI}_{\text{inlet}} - \text{OI}_{\text{outlet}}}{\text{OI}_{\text{inlet}}} \times 100\%. \quad (2)$$

Acknowledgements The investigations were financially supported by the Grant no. UMO-2015/19/B/ST4/02722 from the National Science Centre (Poland).

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

References

- Vikrant K, Kim K-H, Szulejko JE, Pandey SK, Singh RS, Giri BS, Brown RJC, Lee SH (2017) *Asian J Atmos Environ* 11:139
- Mudliar S, Giri B, Padoley K, Satpute D, Dixit R, Bhatt P, Pandey R, Juwarkar A, Vaidya A (2010) *J Environ Manage* 91:1039
- Qian H, Cheng Y, Yang C, Wu S, Zeng G, Xi J (2018) *Environ Sci Pollut Res* 25:30021
- Barbusinski K, Kalemka K, Kasperczyk D, Urbaniec K, Kozik V (2017) *J Clean Prod* 152:223
- McNevin D, Barford J (2000) *Biochem Eng J* 5:231
- Lebrero R, Hernández L, Pérez R, Estrada JM, Muñoz R (2015) *J Environ Manage* 151:124
- Rybarczyk P, Szulczyński B, Gębicki J, Hupka J (2019) *Biochem Eng J* 141:146
- Schiavon M, Ragazzi M, Rada EC, Torretta V (2016) *Crit Rev Biotechnol* 36:1143
- Lee S-H, Li C, Heber AJ, Zheng C (2010) *Chem Eng J* 158:79
- Prabhat Kumar T, Anil Kumar M, Chandrajit B (2011) *Res J Chem Sci* 1:83
- Morotti K, Ramirez AA, Jones JP, Heitz M (2011) *Environ Technol* 32:1967
- Hernández M, Quijano G, Noz RM, Bordel S (2011) *Chem Eng J* 172:961
- Schmidt T, Anderson W (2017) *Environments* 4:57
- Chen Y, Wang X, He S, Zhu S, Shen S (2016) *J Environ Manage* 165:11
- Szulczyński B, Gębicki J, Namieśnik J (2018) *Chem Pap* 72:527
- Szulczyński B, Rybarczyk P, Gębicki J (2018) *Monatsh Chem* 149:1693
- Rumelhart DE, Hinton GE, Williams RJ (1986) *Nature* 323:533
- Cheng Y, He H, Yang C, Zeng G, Li X, Chen H, Yu G (2016) *Biotechnol Adv* 34:1091
- Kibazohi O, Yun SI, Anderson WA (2004) *World J Microbiol Biotechnol* 20:337
- Thormann MN, Rice AV (2007) *Fungal Divers* 24:241
- Schmidt T, Anderson WA, Schmidt T, Anderson WA (2017) *Environments* 4:57
- Gębicki J, Dymerski T, Rutkowski SZ (2014) *Environ Prot Eng* 40:103

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Review

Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air

Bartosz Szulczyński and Jacek Gębicki *

Department of Chemical and Process Engineering, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Str., 80-233 Gdańsk, Poland; bartosz.szulczynski@pg.gda.pl

* Correspondence: jacek.gebicki@pg.gda.pl; Tel.: +48-58-347-2752

Academic Editors: Ki-Hyun Kim and Abderrahim Lakhout

Received: 5 January 2017; Accepted: 1 March 2017; Published: 6 March 2017

Abstract: The paper presents principle of operation and design of the most popular chemical sensors for measurement of volatile organic compounds (VOCs) in outdoor and indoor air. It describes the sensors for evaluation of explosion risk including pellistors and IR-absorption sensors as well as the sensors for detection of toxic compounds such as electrochemical (amperometric), photoionization and semiconductor with solid electrolyte ones. Commercially available sensors for detection of VOCs and their metrological parameters—measurement range, limit of detection, measurement resolution, sensitivity and response time—were presented. Moreover, development trends and prospects of improvement of the metrological parameters of these sensors were highlighted.

Keywords: chemical sensor; measurement; metrological parameters; VOC

1. Introduction

Human activity contributes to generation of pollution, the amount and quality of which often exceed utilization abilities of the natural environment. It leads to loss of biosphere balance and frequently to unpredictable results. The anthropogenic sources of pollution can be divided into 4 basic groups:

- energetic connected with mining processes (mines, drawing shafts) and fuel combustion,
- industrial engulfing heavy industry (crude oil processing, metallurgy, cement plants, organic chemistry industry), production and application of solvents, food industry, pharmaceutical industry and so on,
- traffic, road transport (mainly cars), air and water transport,
- municipal, farms, houses, storage and utilization of solid waste and sewage (landfills, treatment plants) [1–4].

Volatile organic compounds (VOCs) constitute an important fraction of gaseous pollutants over urbanized areas, which originates from exhaust gases, evaporation of petroleum products and utilization of organic solvents [5–9]. VOCs take part in many photochemical reactions that yield harmful or even toxic products. Volatile organic compounds can also cause serious health problems as a number of them exhibit toxic, carcinogenic, mutagenic or neurotoxic properties. Moreover, many of them possess malodorous character that can contribute to deterioration of air quality [10–12]. What is more, VOCs are present at different concentration levels in indoor air. People who live in the climatic zone of the Central Europe spend most of their lifetime indoor. A statistic adult spends about 80% of their life at home, workplace, school, restaurant, cinema, means of public transport, etc. [13–16].



Elder people and children spent even more time indoor. Hence, even relatively low concentration of the pollutants present in indoor air can constitute health hazard due to long time of impact. The amount of pollutants present in indoor air increases due to different reasons [17–19]:

- construction of hermetic buildings (preventing energy loss), which do not provide enough air exchange,
- implementation of construction and finish materials with not fully identified properties,
- decreasing of height and volume of rooms.

The World Health Organization (WHO) recognized volatile organic compounds as the most important pollutants of indoor air. Harmless air is defined as the one, in which the total content of VOCs is lower than $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Among ca. 500 volatile compounds identified so far and present in indoor air only a few were proved pathogenic. Nevertheless, many of them are believed to contribute to such symptoms as: allergies, headaches, loss of concentration, drying and irritation of mucous membrane of nose, throat and eyes, etc. [20,21]. A set of such symptoms is named “Sick Building Syndrome”. Indoor air quality depends on ambient air (outdoor one) and indoor emitters such as:

- construction materials,
- finish materials (paints, lacquers, wallpapers, floor covering, expanded polystyrene boards),
- burning processes, tobacco smoking,
- cleaning and preservation substances.

The largest group of emitted compounds are hydrocarbons including aromatic ones: benzene, toluene and xylenes. A significant contribution also originates from esters of short-chain organic acids, terpenes, formaldehyde and phenols. However, correct evaluation of outdoor and indoor air is not an easy task. Air is a quite complicated system subjected to changes even in a short period of time. Recently observed dynamic progress in analytical methods and analytical instruments is a basis for obtaining reliable information on indoor and outdoor air condition and quality. However, this progress leads to an increase in the cost of monitoring and air quality evaluation, which significantly limits their widespread application. Hence, alternative methods of acquisition of the information on air quality are being sought. Special attention is paid to sensor techniques [22–24]. According to a definition “chemical sensor” is a device, which changes chemical information from the environment into analytically useful signal. Numerous advantages of the chemical sensors include: low cost of manufacturing, simple design and possibility of miniaturization as well as relatively good metrological parameters such as sensitivity, selectivity, measurement range, linearity or response time. VOCs concentration level in air determines selection of the chemical sensors for their measurement. In the case of measurement of exhaust gases and indoor air at workplace, applicability of the chemical sensors is relatively high due to practical and economic advantages of these sensors.

The authors of this paper want to present up-to-date solutions available on the market as far as the chemical sensors for measurement of volatile organic compounds in outdoor and indoor air are concerned.

2. Characteristics of the Chemical Sensors for Detection of VOCs

In the case of commercially available chemical sensors for detection of volatile organic compounds one can distinguish two main approaches: the sensors for identification of explosion risk including thermal sensors (pellistors) and the infrared radiation absorption sensors. The latter group intended for detection of toxic gases belonging to VOCs includes electrochemical, semiconductor with solid electrolyte and PID-type sensors (photoionization detectors) [25,26]. Obviously, the main objective of the manufacturers is elaboration of a sensor with the best selective properties and with the low limit of quantification (LOQ). Figure 1 presents the concentration range of VOCs present in ambient air, indoor air at workplace and in exhaust gases. The figure also shows, which commercially available sensors



are designated for detection and measurement of VOCs in ambient air, indoor air at workplace and in exhaust gases. It can be observed that the PID-type and electrochemical sensors are characterized by the lowest LOQ values. Design and operation principle of these sensors were described below.

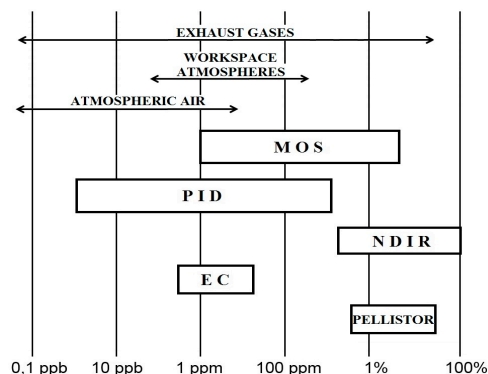


Figure 1. The concentration range of VOCs present in ambient air, indoor air at workplace and in exhaust gases and commercially available sensors are designed for detection and measurement of VOCs. MOS—Metal Oxide Semiconductor, PID—Photoionization Detectors, NDIR—Nondispersive infrared sensors, EC—Electrochemical, PELLISTOR—Thermal sensor.

2.1. Electrochemical (Amperometric) Sensors

In these sensors analyte particles diffuse through a membrane (separating gas environment from an internal electrolyte) and the internal electrolyte (most frequently aqueous solution of strong acids or bases, although mixtures with aprotic solvent are also utilized) towards the surface of a working electrode suitably polarized with respect to a reference electrode. Electrochemical reaction occurs at the working electrode, whereas a counter electrode experiences the reaction providing electron balance. A result of the redox reaction is generation of electric current being a sensor signal. This signal is proportional to concentration of the analyte present in direct vicinity of the sensor (gas environment) [27,28]. Figure 2 schematically illustrates design of the electrochemical sensor in a three-electrode version with the working (measurement) electrode, counter electrode and reference electrode of constant potential with respect to the working electrode.

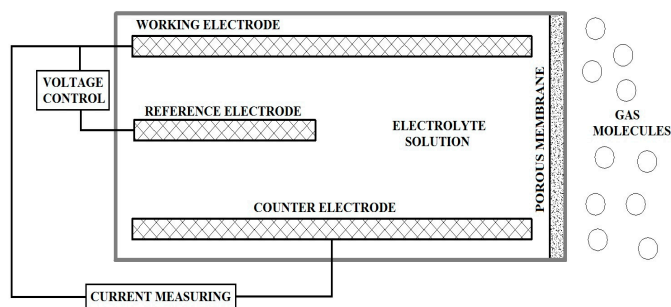


Figure 2. Scheme of electrochemical sensor in a three-electrode version with the measurement electrode, counter electrode and reference electrode.

Table 1 presents commercially available electrochemical (amperometric) sensors by Environmental Sensors Co. intended for measurement toxic compounds in air.



Table 1. Electrochemical sensors by Environmental Sensors Co. for measurement toxic compounds in air.

Pollutants	Range (ppm)	Resolution (ppm)	Response Time (s)
ammonia	0–50	0.5	150
carbon monoxide	0–1000	0.5	35
chlorine	0–20	0.1	60
ethylene oxide	0–20	0.1	140
formaldehyde	0–30	0.01	60
glutaraldehyde	0–20	0.01	60
hydrogen sulfide	0–50	0.1	30
nitric oxide	0–1000	0.5	10
nitrogen dioxide	0–20	0.1	35
sulfur dioxide	0–20	0.1	15

2.2. Metal Oxide Semiconductor Sensors

In these sensors analyte particles diffuse towards the receptor surface, which is metal oxide (maintained at suitable temperature using heater) where they undergo chemisorption. This interaction results in change of resistance of the receptor element. Two types of metal oxide semiconductors are utilized in measurement practice:

- type n (for example ZnO, SnO₂), which change resistance of the receptor element in the case of reducing gases presence,
- type p (for instance NiO, CoO), which change resistance of the receptor element in the case of oxidizing gases presence.

The sensing mechanism of semiconducting n-type metal oxides is based on a phenomenon of chemisorption of oxygen contained in air on the metal oxide layer. Adsorbed oxygen molecules trap the electrons from a conducting band of the semiconductor. It results in formation of energetic barriers between the grains of metal oxides, which block a flow of electrons. The consequence is an increase in resistance of the chemically sensitive layer of the sensor. Resistance of the chemically sensitive layer drops when gas molecules of reducing character appear. They react with bound oxygen leading to liberation of electrons. Reverse principle of operation occurs for p-type metal oxides, which identify oxidizing gases. The molecules of gas compounds remove electrons from the chemically sensitive layer, thus forming electron holes (charge carriers).

The process of signal generation (change of resistance) in the semiconductor sensors is not fully recognized. It is complex and consists of a number of co-existing phenomena: diffusion, chemisorption and desorption of gases, catalysed chemical reactions, electric conductivity of semiconductors and electron surface phenomena. The sensor sensitivity depends on:

- thickness of receptor layer and catalytic metal particles placed in it,
- temperature of receptor layer.

The receptor-converter elements of the resistance sensors can be:

- ultrathin (thickness from 5 to 100 nm)
- thin (thickness from 100 nm to 1 μm),
- thick (thickness from 1 to 300 μm).

This division has conventional character as it is not the lateral dimension but a method of elaboration that decides about classification into particular group. Desired measurement properties are obtained via surface modification of the receptor-converter element by:

- formation of ultrathin, discontinuous structures,
- deposition of thin layers having compact or microporous internal structure [29,30].



The materials used for the modification include metals: Pt, Pd, Ag, Au, V, Ru, Rh, Ti, Co, In and oxides: SiO_2 , Rh_2O_3 , RuO_2 , Ir_2O_3 , TiO_x , CuO , WO_3 , V_2O_5 .

The mechanism of operation of the semiconductor sensors strongly depends on temperature of the receptor-converter element as this parameter influences on the most important stages of a measurement process. Typical operation temperature of these sensors is within the 500–900 K range. Appropriate temperature is provided by electrical heaters.

The semiconductor sensors with solid electrolyte find a lot of applications in gas analysis. They can be used for measurement of hydrocarbons and their derivatives, alcohols, ethers, ketones, esters, carboxylic acids, nitroalkanes, amines or aromatic compounds [31–34]. Schematic design of the MOS-type sensor is shown in Figure 3.

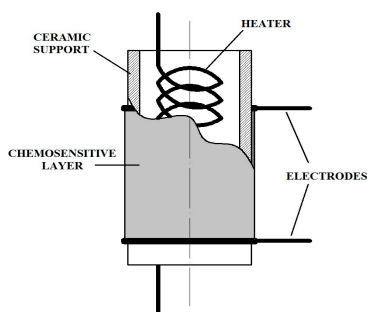


Figure 3. Scheme of MOS-type sensor.

2.3. Nondispersive Infrared Sensors (NDIR)

Flammable gases and vapours from the VOCs group are subjected to characteristic absorption of radiation from the infrared range. The ranges of oscillation frequency (wave number) characteristic for selected functional groups of VOCs are presented in Figure 4. The principle of operation of this type of sensor consists in arranging a source of infrared radiation along an optical line with a detector. When an analysed gas appears in a measurement chamber, it absorbs radiation of a particular wavelength and, following the Lambert-Beer law, there is a decrease in radiation reaching the detector, which is converted into electrical signal. Intensity of infrared radiation is diminished as it passes through the measurement cell. This reduction of light intensity is proportional to concentration of the gases or flammable vapours subjected to detection [35,36]. An important element of the sensor is an optical filter, which passes absorbed light of defined wavelength, thus providing selectivity of particular sensor. Some designs possess additional (reference) chamber, which is filled with non-absorbent gas (typically nitrogen). In this case the signal is generated based on a difference in readings from the detectors of both chambers. Figure 5 schematically presents a design of the NDIR-type sensor.

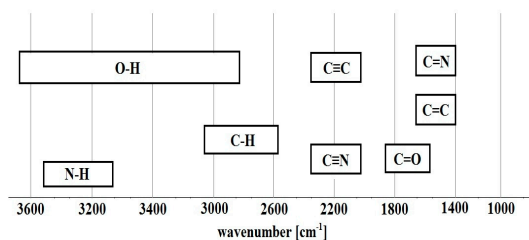


Figure 4. Ranges wave numbers characteristic for selected functional groups of volatile organic compounds.



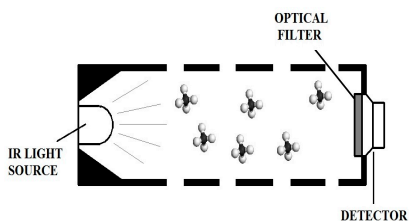


Figure 5. Scheme of NDIR-type sensor.

2.4. Thermal Sensor (Pellistor)

A phenomenon of explosion can be initiated in a mixture of flammable gas and air only within precisely defined concentration range. Lower explosion limit (LEL) determines the minimum concentration of the substance, which can react in a rapid combustion process. Upper explosion limit (UEL) describes the maximum amount of the fuel, at which the mixture contains enough oxidizer to initiate the explosion. The values of LEL and UEL differ for various substances and are usually expressed with respect to air. Concentrations of explosive substances below LEL and above UEL allow for safe operation. Table 2 presents the values of LEL for selected substances from the VOCs group [25]. The principle of operation of this type of sensor consists in diffusion of a mixture of air and particular flammable compound through porous sinter towards porous sensor surface. The porous element contains miniature coil made of platinum wire. Electric current flows through a coil made of platinum wire and heats the pellistor up to a few hundred degrees Celsius. The reaction at the catalytic surface releases heat, which increases temperature of the platinum coil, inducing an increase in its resistance. The pellistor is most commonly implemented as one arm of the Wheatstone bridge, the output of which is the final signal. In the case of temperature changes the output bridge signal is proportional to heat of reaction. Increase in temperature is a measure of concentration of flammable gas substance [25,37,38]. A scheme of the pellistor design is illustrated in Figure 6.

Table 2. Lower explosion limit for selected VOCs.

VOCs	Lower Explosion Limit (% v/v)	VOCs	Lower Explosion Limit (% v/v)
acetone	2.5	ethyl acetate	2.0
benzene	1.2	styrene	1.0
n-butanol	1.7	toluene	1.1
cyclohexane	1.0	1,3-butadiene	1.4
1,4-dioxane	1.9	n-butane	1.4
ethanol	3.1	methyl chloride	7.6
diethyl ether	1.7	dimethyl ether	2.7
methanol	6.0	ethylene oxide	2.6
n-hexane	1.0	methane	4.4
n-octane	0.8	propane	1.7

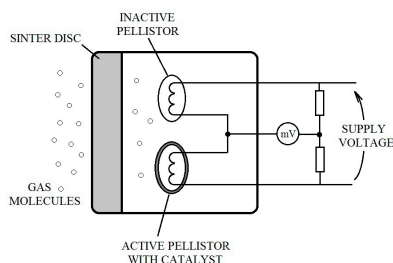


Figure 6. Scheme of pellistor-type sensor.



2.5. Photoionization Sensor (PID)

The principle of operation of the photoionization sensors consists in ionization (decay into charged particles) of neutral molecules of chemical compounds. When diffusing VOCs molecules enter the region of UV lamp impact, they are ionized by photons. Then formed ions are directed between two polarized electrodes. The ions move towards the electrodes in an electric field generated by an electrometer. In this way a current flow is generated, which is then converted into voltage signal. This signal is proportional to concentration of the compounds subjected to ionization. The photoionization sensors utilize electrodeless ultraviolet lamps (wavelength 10–400 nm). Operation of the lamp consists in excitation of the filling gas (most often krypton, xenon, radon) via the impact of external electromagnetic field. This type of sensor is most frequently applied for measurement of summary concentration of volatile organic compounds [39–41]. A scheme of the photoionization sensor is presented in Figure 7.

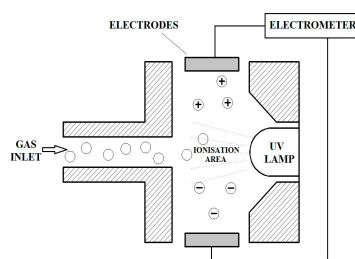


Figure 7. Scheme of photoionization sensor design.

Table 3 shows the main applications of the above described sensors for detecting the VOC.

Table 3. Main applications currently commercially available of sensors for determination of VOC.

Sensor Type	Applications	Compounds
MOS	<ul style="list-style-type: none"> - Urban air monitoring - Roadside monitoring - Industrial perimeter measurement - Indoor Air Quality - Smart home & Internet of Things modules - Medical equipment - Fire detection - Ventilation control/air cleaners 	alcohols, aldehydes, aliphatic hydro-carbons, amines, aromatic hydro-carbons (petrol vapors, etc.), carbon oxides, CH ₄ , LPG, ketones, organic acids.
PID	<ul style="list-style-type: none"> - Industrial hygiene & safety monitoring - Confined space entry - Soil contamination and remediation - Hazmat sites and spills - Arson investigation - Low concentration leak detection - EPA method 21 and emissions monitoring 	VOC's with proper ionisation potential (isobutylene, aromatic hydrocarbons)
NDIR	<ul style="list-style-type: none"> - Indoor Air Quality - Combustion process monitoring - Biogas production 	infrared absorbing VOC's (especially methane)
EC	<ul style="list-style-type: none"> - Breathalyzer - Environmental protection - Odorants monitoring in natural gas applications - Urban and industrial area monitoring - Mobile monitoring applications 	ethanol, formaldehyde, mercaptanes
PELLISTOR	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrogen and combustible gas leak detectors - Detectors for fuel cells - Explosive atmosphere monitoring 	most combustible gases and vapours (iso-butane, propane, methane)



The literature also provides information about other types of the sensors for VOCs detection in outdoor and indoor air. They include the following sensor types: chemoresistors (conductive polymers), surface acoustic wave, optical, quartz microbalance, FET, hybrid nanostructures. Table 4 presents advantages and disadvantages of these sensors together with the information about a VOC group they are designated.

Obviously, new solutions are still being sought in order to make the sensory techniques attractive and fulfil the customers' requirements. It is also worth to mention the sensor matrixes, also termed electronic noses, which are comprised of different types of chemical sensors. The most frequently utilized sensors include semiconductor, electrochemical and PID-type ones. These devices have been already applied in many fields of human activity including safety, environmental pollution, medicine, work safety regulations, food industry, chemical industry [42–44].

A search for new ways to improve metrological and utility parameters is also evident in the field of electrochemical and semiconductor sensors technology. In case of the semiconductor sensors with solid electrolyte it is proposed to modify the receptor layer via suitable doping and addition of catalysts. The conductometric sensors with a layer of organic conducting polymer operate in a way similar to the semiconductor sensors, change of resistance is a signal of both sensors. Two types of these sensors can be distinguished as far as their structure is concerned: with a composite polymer layer (for instance polypyrrole, graphite dissolved in a polymer matrix serving as an insulator) and with a layer of intrinsically conducting polymers (for example polyaniline, polypyrrole, polythiophene, polyacetylene, poly(phenylvinylene), poly(thienylenevinylene), poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(*N*-vinylcarbazone). The sensors of the first type (utilizing the composite layer), as opposed to the MOS-type sensors, can operate at very high humidity and they exhibit linear response to many gas substances in a very wide concentration range. In case of the sensors of the second type (with the layer of intrinsically conducting polymers) the polymers can be doped (type n and type p) in a way similar to semiconductors. A type of doping results in an increase in the number of charge carriers and a change of polymer chain structure. Both processes cause enhanced mobility of holes or electrons in the polymer depending on the type of doping applied, which significantly contributes to an increase in sensor sensitivity. The advantages of the sensors with a layer of intrinsically conducting polymers include broad selection of suitable conducting polymer and possibility of its doping in order to obtain desired sensor's characteristics [45–50].

Traditional internal electrolyte in the electrochemical sensors is substituted with the ionic liquids, the main advantage of which is a possibility of modification of their physico-chemical properties by selection of suitable cation and anion. These modifications provide broadening of electrochemical durability range, relatively high electrical conductivity and possibility of measurement of volatile organic compounds, which would be impossible or significantly limited in the case of aqueous electrolytes utilization [51,52]. The ionic liquids also found application in conductive polymers sensors and optical sensors. In case of the conductive polymers sensors a function of the ionic liquids is to modify electrical conductivity of a polymer matrix and to provide selective sorption with respect to the air component determined. Suitable selection of the ionic liquid ensures improved sensitivity due to high enough gas/polymer matrix partition coefficient. Sensitivity of the optical sensors depends on a fluorescent dye (or dye mixture) applied and on the polymer matrix, in which the dye is dissolved. Such parameters of the matrix as polarity, hydrophobicity, porosity and expansion tendency have a significant impact on the value of sensor signal. The ionic liquids in the optical sensors influence on change of physico-chemical properties of the polymer matrix, mainly on polarity and sorption properties.



Table 4. Other chemical sensors used to detection VOC.

Sensor Type	Measurand	Advantages/Disadvantages	VOC's
Chemoresistors (conductive polymers)	conductivity	<ul style="list-style-type: none"> + low operating temperature + small + low power consumption + cheap + sensitivity depends on the type of coating – sensitive to temperature and humidity – baseline drift (due to polymer instability) – short lifetime 	acetone, acetonitrile, benzene, buthylamine, cyclohexane, ethanol, hexane, isopropanol, methanol, methylene chloride, toluene, xylenes [53–55]
Chemoresistors (graphene, carbon nanotubes composites)	conductivity	<ul style="list-style-type: none"> + low detection limits + fast response + good sensitivity – complicated fabrication process – poor reproducibility 	acetone, benzene, chloroform, ethanol, hexane, isopropanol, methanol, propanol, trichloroethylene, toluene, m-xylene [56–60]
Hybrid nanostructures	depends on the type of sensor	<ul style="list-style-type: none"> + low detection limits + high selectivity – complicated fabrication process – poor reproducibility 	chloromethane, chloroform, ethanol, ethylacetate, methanol, octane, toluene [61–65]
Surface Acoustic Wave	frequency	<ul style="list-style-type: none"> + small + low power consumption + good sensitivity to various chemicals + low detection limits – sensitive to humidity – large measurement noise – complicated signal processing system 	ethanol, octane, toluene [66,67]
Optical	change in light parameters	<ul style="list-style-type: none"> + portable and simple to use + possible visual detection + fast response time – Can be affected by humidity – very complex electronics – short lifetime due to photobleaching 	benzene, butane, chlorobenzene, chloroform, dichloromethane, ethanol, ethyl acetate, formaldehyde, hexane, isopropanol, methane, methanol, oct-1-ene, propane, tetrahydrofuran, toluene, xylene [68–73]

Table 4. *Cont.*

Sensor Type	Measurand	Advantages/Disadvantages	VOC's
Quartz Microbalance	mass change	<ul style="list-style-type: none"> + low detection limits + high sensitivity and selectivity + fast response – poor signal-to-noise performance – complicated signal processing system 	acetone, acetonitrile, ethanol, 3-methyl-1-butanol, 1-octanol, toluene, p-xylene [74–76]
FET	threshold voltage change	<ul style="list-style-type: none"> + low cost + small + reproducible – long response time – baseline drift – high working temperature – control of the surrounding environment 	benzene, butylamine, ethanol, formaldehyde, hexane, hexanol, hexylamine, naphthalene, trimethylamine [77–80]
MEMS	depends on the type of sensor	<ul style="list-style-type: none"> + small dimensions + on-chip integration + reproducible – complicated fabrication process – surface forces may dominate over other forces in the system – controlled working environment (dust-free) – development may be more costly 	diethylamine, ethanol, isopropanol, ethane, methanol, propane, pentane, trimethylamine [81–83]

3. Commercially Available Chemical Sensors for Measurement of VOCs in Outdoor and Indoor Air

Table 5 gathers basic information about the types of commercially available sensors for measurement of toxic gases and flammable gasses from the VOCs group and their metrological parameters. The mentioned parameters include (unless the information was unavailable): measurement range, measurement accuracy, resolution, limit of detection, sensitivity and response time.

Table 5. Commercially available chemical sensors for measurement of volatile organic compounds.

Manufacturer	Sensor Type	Range	Accuracy	Resolution	LOD	Sensitivity	Response Time
Aeroqual	MOS	0–500 ppm	$\leq \pm 5$ ppm + 10%	1 ppm	1 ppm	nd	30 s
	MOS	0–25 ppm	$\leq \pm 0.1$ ppm + 10%	0.1 ppm	0.1 ppm	nd	60 s
AppliedSensor	MOS	450–2000 ppm	nd	nd	nd	nd	nd
AMS	MOS	10–5000 ppm	nd	nd	10 ppm	0.002 (R_s/R_o)/ppm	<10 s
Cambridge CMOS Sensors	MOS	10–400 ppm	nd	nd	10 ppm	0.005 (R_s/R_o)/ppm	nd
SGX Snesortech	MOS	10–500 ppm	nd	nd	nd	0.014 (R_s/R_o)/ppm	nd
Mocon Baseline Series	PID	2–20,000 ppm	nd	nd	1–250 ppb	nd	<5 s
	PID	50 ppb–6000 ppm	nd	nd	1 ppb	nd	<3 s
Alphasense	PID	1 ppb–50 ppm	nd	<50 ppb	nd	nd	<3 s
	NDIR	0%–2.5%	$\leq \pm 500$ ppm	<400 ppm	<500 ppm	nd	<40 s
Winsen	EC	0–1 mg/dm ³	nd	nd	nd	nd	<20 s
Winsen	EC	0–10 ppm	nd	0.02 ppm	nd	nd	<60 s
Citytech	EC	0–14 ppm	nd	<0.5 mg/m ³	nd	nd	<90 s
Figaro	MOS	1–100 ppm	nd	nd	nd	0.06 (R_s/R_o)/ppm	30 s
Umweltsensortechnik	MOS	0.1–100 ppm	$\leq \pm 20\%$	nd	nd	nd	<100 s
Wuhan Cubic	NDIR	0%–100%	$\pm 1\%$ full scale	0.1%	nd	2%	<25 s
	MOS	0.1–30 ppb	0.2 ppb	0.1 ppb	0.1 ppb	nd	nd
Unietc SRL	EC	0.6–25 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	0.6 ppm	nd	nd
Synkera	MOS	50–900 ppm	$\pm 5\%$ full scale	nd	50 ppm	nd	<60 s
		0.1–6000 ppm,			0.1 ppm,	25 mV/ppm,	
ION Science	PID	1 ppb–40 ppm,	nd	nd	1 ppb,	0.7 mV/ppm,	3 s
		5 ppb–100 ppm			5 ppb	10 mV/ppm	
Gray Wolf	PID	0.1–10000 ppm	nd	nd	nd	nd	<1 min
Environmental Sensors CO	EC	0–30 ppm	nd	0.01 ppm	0.1 ppm	nd	60 s
Z.B.P. SENSOR GAZ	pellistor	0%–100% LEL	$\pm 1.5\%$ LEL	nd	nd	>30 mV/%	nd
Figaro	pellistor	0%–100% LEL	nd	nd	nd	0.02 mV/ppm	<30 s
SGX Snesortech	pellistor	0%–100% LEL	nd	nd	nd	15 mV/%	<10 s
MICROcel	pellistor	0%–100% LEL	nd	nd	nd	5 mV/%	<5 s
Sixth Sense	pellistor	0%–10% LEL	$\pm 10\%$ LEL	nd	nd	>25 mV/%	<10 s

4. Conclusions

The methods of measurement of outdoor and indoor air pollutants belonging to the group of volatile organic compounds utilize broad spectrum of devices, from inexpensive chemical sensors presented in this paper to costly stationary systems such gas chromatographs, UV and IR spectrometers (including the ones with Fourier transformation), mass spectrometers, as well as electron capture detectors, flame ionization detectors, photoionization detectors and thermal conductivity detectors [84,85]. Selection of a suitable sensor depends on the gas to be measured, expected concentration range, the fact whether the sensor is meant to be stationary or portable, detect areal or point pollution, identify presence of other gases that could influence on the reading or damage the measurement device. Presented sensors are characterized by obvious advantages such as economic factor, relatively good metrological parameters, functionality, simple design, possibility of miniaturization. Nevertheless, they also possess certain limitations due to still too high limit of detection and quantification (MOS, NDIR, Pellistor, EC). Some of them also exhibit poor selective properties. That is why it is often the case that summary content of VOCs present in outdoor and indoor air is measured (PID). The chemical sensors reveal high reliability and functionality as far as personal, zone or indoor monitoring and identification of hazardous substances leaks from technological installations are concerned. This conclusion is also supported by the market, which offers wide variety of the chemical sensors for detection of flammable gases or toxic gases from the VOCs group. Progressively stricter legal rules concerning healthcare, protection of the natural environment and safety at workplace, focused on control of hazardous compounds emission beside industrial plants, power plants, transportation routes and municipal emitters such as landfills or sewage treatment plants resulted in the fact that air quality

protection had become one of the most important elements of the ecological policy of the European Union. Despite the fact that the spectroscopic techniques are the most often applied reference methods for continuous ambient air monitoring (emission measurements), in many cases these are the chemical sensors, which are supplementary tools allowing prevention measures to be undertaken, especially in emission measurements.

Summarizing, the chemical sensors for detection and measurement of VOCs will be still developed and improved as there is an increasing market demand for them.

Acknowledgments: The investigations were financially supported by the Grant No. UMO-2015/19/B/ST4/02722 from the National Science Centre.

Author Contributions: Jacek Gebicki developed the concept and writing the manuscript. Bartosz Szulczyński made all the drawings and tables.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Lazarova, V.; Abed, B.; Markovska, G.; Dezenclous, T.; Amara, A. Control of odour nuisance in urban areas: The efficiency and social acceptance of the application of masking agents. *Water Sci. Technol.* **2013**, *68*, 614–621. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Pearce, T.C.; Schiffman, S.S.; Nagle, H.T.; Gardner, J.W. *Handbook of Machine Olfaction*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2003.
3. Kampa, M.; Castanas, E. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* **2008**, *151*, 362–367. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Gostelow, P.; Parsons, S.A.; Stuetz, R.M. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Res.* **2001**, *35*, 579–597. [[CrossRef](#)]
5. Taylor, S.M.; Sider, D.; Hampson, C.; Taylor, S.J.; Wilson, K.; Walter, S.D.; Eyles, J.D. Community Health Effects of a Petroleum Refinery. *Ecosyst. Health* **2008**, *3*, 27–43. [[CrossRef](#)]
6. Henshaw, P.; Nicell, J.; Sikdar, A. Parameters for the assessment of odour impacts on communities. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 1016–1029. [[CrossRef](#)]
7. Daud, N.M.; Sheikh Abdullah, S.R.; Abu Hasan, H.; Yaakob, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. *Process Saf. Environ. Prot.* **2014**, *94*, 487–508. [[CrossRef](#)]
8. Yan, L.; Wang, Y.; Li, J.; Ma, H.; Liu, H.; Li, T.; Zhang, Y. Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment. *Desalination* **2014**, *341*, 87–93. [[CrossRef](#)]
9. Yavuz, Y.; Koparal, A.S.; Ogutveren, U.B. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination* **2010**, *258*, 201–205. [[CrossRef](#)]
10. Capelli, L.; Sironi, S.; Barczak, R.; Il Grande, M.; del Rosso, R. Validation of a method for odor sampling on solid area sources. *Water Sci. Technol.* **2012**, *66*, 1607–1613. [[PubMed](#)]
11. Bokowa, A.H. Review of odour legislation. *Chem. Eng. Trans.* **2010**, *23*, 31–36. [[CrossRef](#)]
12. Trincavelli, M.; Coradeschi, S.; Loutfi, A. Odour classification system for continuous monitoring applications. *Sens. Actuator B Chem.* **2009**, *139*, 265–273. [[CrossRef](#)]
13. Ilgen, E.; Karfich, N.; Levsen, K.; Angerer, J.; Schneider, P.; Heinrich, J.; Wichmann, H.E.; Dunemann, L.; Begerow, J. Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 1235–1252. [[CrossRef](#)]
14. Chao, C.Y.H. Comparison between indoor and outdoor air contaminant levels in residential buildings from passive sampler study. *Build. Environ.* **2001**, *36*, 999–1007. [[CrossRef](#)]
15. Righi, E.; Aggazzotti, G.; Fantuzzi, G.; Ciccarese, V.; Predieri, G. Air quality and well-being perception in subjects attending university libraries in Modena (Italy). *Sci. Total Environ.* **2002**, *286*, 41–50.
16. Chan, A.T. Indoor-outdoor relationships of particulate matter and nitrogen oxides under different outdoor meteorological conditions. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 1543–1551. [[CrossRef](#)]
17. Kot-Wasik, A.; Zabiegała, B.; Urbanowicz, M.; Dominiak, E.; Wasik, A.; Namieśnik, J. Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *602*, 141–163. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Partyka, M.; Zabiegała, B.; Namieśnik, J.; Przyjazny, A. Application of Passive Samplers in Monitoring of Organic Constituents of Air. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2007**, *37*, 51–77. [[CrossRef](#)]



19. Weschler, C.J. Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 153–169. [[CrossRef](#)]
20. Zabiegała, B.; Partyka, M.; Zygmunt, B.; Namieśnik, J. Determination of volatile organic compounds in indoor air in the Gdansk area using permeation passive samplers. *Indoor Built Environ.* **2009**, *18*, 492–504. [[CrossRef](#)]
21. World Health Organization Publications. *Air Quality Guidelines for Europe*; European Series No. 91; World Health Organization: Copenhagen, Denmark, 2000.
22. Stetter, J.R.; Li, J. Amperometric gas sensors—A review. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 352–366. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Rock, F.; Barsan, N.; Weimar, U. Electronic nose: Current status and future trends. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 705–725. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Gebicki, J. Application of electrochemical sensors and sensor matrixes for measurement of odorous chemical compounds. *Trac Trends Anal. Chem.* **2016**, *77*, 1–13. [[CrossRef](#)]
25. Drager Technik für das Leben, 2015. Available online: www.draeger.com (accessed on 15 August 2015).
26. Gebicki, J.; Dymerski, T. Application of Chemical Sensors and Sensor Matrixes to Air Quality Evaluation. In *The Quality of Air*, 1st ed.; de la Guardia, M., Armenta, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; Volume 73, pp. 267–294.
27. Cao, Z.; Buttner, W.J.; Stetter, J.R. The properties and applications of amperometric gas sensors. *Electroanalysis* **1992**, *4*, 253–266. [[CrossRef](#)]
28. Bontempelli, G.; Comisso, N.; Toniolo, R.; Schiavon, G. Electroanalytical sensors for nonconducting media based on electrodes supported on perfluorinated ion-exchange membranes. *Electroanalysis* **1997**, *9*, 433–443. [[CrossRef](#)]
29. Chang, J.F.; Kuo, H.H.; Leu, I.C.; Hon, M.H. The effects of thickness and operation temperature on ZnO: Al thin film CO gas sensor. *Sens. Actuator B Chem.* **2002**, *84*, 258–264. [[CrossRef](#)]
30. Sakai, G.; Baik, N.S.; Miura, N.; Yamazoe, N. Gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermally treated nanoparticles: Dependence of CO and H₂ response on film thickness. *Sens. Actuator B Chem.* **2001**, *77*, 116–121. [[CrossRef](#)]
31. Galdikas, A.; Mironas, A.; Setkus, A. Copper-doping level effect on sensitivity and selectivity of tin oxide thin-film gas sensor. *Sens. Actuator B Chem.* **1995**, *26*, 29–32. [[CrossRef](#)]
32. Yamazoe, N.; Sakai, G.; Shimano, K. Oxide semiconductor gas sensors. *Catal. Surv. Asia* **2003**, *7*, 63–75. [[CrossRef](#)]
33. Emelin, E.V.; Nikolaev, I.N. Sensitivity of MOS sensors to hydrogen, hydrogen sulfide, and nitrogen dioxide in different gas atmospheres. *Meas. Tech.* **2006**, *49*, 524–528. [[CrossRef](#)]
34. Berna, A. Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis. *Sensors* **2010**, *10*, 3882–3910. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Arshak, K.; Moore, E.; Lyons, G.M.; Harris, J.; Clifford, S. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sens. Rev.* **2004**, *24*, 181–198. [[CrossRef](#)]
36. Munoz, R.; Sivret, E.C.; Parcsi, G.; Lebrero, R.; Wang, X.; Suffet, I.H.; Stuetz, R.M. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Res.* **2010**, *44*, 5129–5149. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Brzózka, Z.; Wróblewski, W. *Sensory Chemiczne*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej: Warsaw, Poland, 1998.
38. Wilson, A.D.; Baietto, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors* **2009**, *9*, 5099–5148. [[PubMed](#)]
39. Stetter, J.R.; Penrose, W.R. Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensor Arrays (Electronic Noses): Past, Present, and Future. *Sens. Update* **2002**, *10*, 189–229. [[CrossRef](#)]
40. Wilson, A.D. Review of Electronic-nose Technologies and Algorithms to Detect Hazardous Chemicals in the Environment. *Procedia Technol.* **2012**, *1*, 453–463. [[CrossRef](#)]
41. Boeker, P. On “Electronic Nose” methodology. *Sens. Actuator B Chem.* **2014**, *204*, 2–17. [[CrossRef](#)]
42. Nicolas, J.; Romain, A.C. Establishing the limit of detection and the resolution limits of odorous sources in the environment for an array of metal oxide gas sensors. *Sens. Actuator B Chem.* **2004**, *99*, 384–392. [[CrossRef](#)]
43. Sohn, J.H.; Hudson, N.; Gallagher, E.; Dunlop, M.; Zeller, L.; Atzeni, M. Implementation of an electronic nose for continuous odour monitoring in a poultry shed. *Sens. Actuator B Chem.* **2008**, *133*, 60–69. [[CrossRef](#)]
44. Dentoni, L.; Capelli, L.; Sironi, S.; Rosso, R.; Zanetti, S.; Della Torre, M. Development of an Electronic Nose for Environmental Odour Monitoring. *Sensors* **2012**, *12*, 14363–14381. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

45. Albert, K.J.; Lewis, N.S.; Schauer, C.L.; Sotzing, G.A.; Stitzel, S.E.; Vaid, T.P.; Walt, D.R. Cross-Reactive Chemical Sensor Arrays. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2595–2626. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Munoz, B.C.; Steinthal, G.; Sunshine, S. Conductive polymer-carbon black composites-based sensor arrays for use in an electronic nose. *Sens. Rev.* **1999**, *19*, 300–305. [[CrossRef](#)]
47. Briglin, S.M.; Freund, M.S.; Tokumaru, P.; Lewis, N.S. Exploitation of spatiotemporal information and geometric optimization of signal/noise performance using arrays of carbon black-polymer composite vapor detectors. *Sens. Actuator B Chem.* **2002**, *82*, 54–74. [[CrossRef](#)]
48. Partridge, A.C.; Jansen, M.L.; Arnold, W.M. Conducting polymer-based sensors. *Mater. Sci. Eng. C* **2000**, *12*, 37–42. [[CrossRef](#)]
49. Bai, H.; Li, C.; Chen, F.; Shi, G. Aligned three-dimensional microstructures of conducting polymer composites. *Polymer* **2007**, *48*, 5259–5267. [[CrossRef](#)]
50. Bai, H.; Shi, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors* **2007**, *7*, 267–307.
51. Gebicki, J.; Kloskowski, A.; Chrzanowski, W.; Stepnowski, P.; Namiesnik, J. Application of Ionic Liquids in Amperometric Gas Sensors. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2016**, *46*, 122–138. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
52. Gebicki, J. Application of ionic liquids in electronic nose instruments. In *Analytical Applications of Ionic Liquids*; Koel, M., Ed.; World Scientific Publishing Europe Ltd.: London, UK, 2016; pp. 339–360.
53. English, J.T.; Bavana, A.D.; Freund, M.S. Biogenic amine vapour detection using poly (anilineboronic acid) films. *Sens. Actuator B Chem.* **2006**, *115*, 666–671. [[CrossRef](#)]
54. Li, B.; Santhanam, S.; Schultz, L.; Jeffries-EL, M.; Iovu, M.C.; Sauve, G.; Cooper, J.; Zhang, R.; Revelli, J.C.; Kusne, A.G.; et al. Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers. *Sens. Actuator B Chem.* **2007**, *123*, 651–660. [[CrossRef](#)]
55. Wang, F.; Yang, Y.; Swager, T.M. Molecular recognition for high selectivity in carbon nanotube/polythiophenechemiresistors. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8522–8524. [[CrossRef](#)]
56. Lipatov, A.; Varezchnikov, A.; Wilson, P.; Sysoev, V.; Kolmakov, A.; Sinitskii, A. Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced grapheneoxide. *Nanoscale* **2013**, *5*, 5426–5434. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Zito, C.A.; Perfecto, T.M.; Volanti, D.P. Impact of reduced graphene oxide on the ethanol sensing performance of hollow SnO₂ nanoparticles under humid atmosphere. *Sens. Actuator B Chem.* **2017**, *244*, 466–474. [[CrossRef](#)]
58. Tasaltin, C.; Basarir, F. Preparation of flexible VOC sensor based on carbon nanotubes and gold nanoparticles. *Sens. Actuator B Chem.* **2014**, *194*, 173–179. [[CrossRef](#)]
59. Castro, M.; Kumar, B.; Feller, J.F.; Haddi, Z.; Amari, A.; Bouchikhi, B. Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors. *Sens. Actuator B Chem.* **2011**, *159*, 213–219. [[CrossRef](#)]
60. Kumar, B.; Castro, M.; Feller, J.F. Poly(lactic acid)–multi-wall carbon nanotube conductive biopolymer nanocomposite vapour sensors. *Sens. Actuator B Chem.* **2012**, *161*, 621–628. [[CrossRef](#)]
61. Athawale, A.A.; Bhagwat, S.V.; Katre, P.P. Nanocomposite of Pd–polyaniline as a selective methanol sensor. *Sens. Actuator B Chem.* **2006**, *114*, 263–267. [[CrossRef](#)]
62. Santhanam, K.S.V.; Sangoi, R.; Fuller, L. A chemical sensor for chloromethanes using a nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes with poly (3-methylthiophene). *Sens. Actuator B Chem.* **2005**, *106*, 766–771.
63. Sharma, S.; Nirkhe, C.; Prthkar, S.; Athawale, A.A. Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite. *Sens. Actuator B Chem.* **2002**, *85*, 131–136. [[CrossRef](#)]
64. Sayago, I.; Fernandez, M.J.; Fontecha, J.L.; Horrilli, M.C.; Vera, C.; Obieta, I.; Bustero, I. Surface acoustic wave gas sensors based on polyisobutylene and carbon nanotube composites. *Sens. Actuator B Chem.* **2011**, *156*, 1–5. [[CrossRef](#)]
65. Penza, M.; Antolini, F.; Antisari, M.V. Carbon nanotubes as SAW chemical sensors materials. *Sens. Actuator B Chem.* **2004**, *100*, 47–59. [[CrossRef](#)]
66. Sayago, I.; Fernandez, M.J.; Fontecha, J.L.; Horillo, M.C.; Vera, C.; Obieta, I.; Bustero, I. New sensitive layers for surface acoustic wave gas sensors based on polymer and carbon nanotube composites. *Sens. Actuator B Chem.* **2012**, *175*, 67–72. [[CrossRef](#)]
67. Viespe, C.; Grigoriu, C. Surface acoustic wave sensors with carbon nanotubes and SiO₂/Si nanoparticles based nanocomposites for VOC detection. *Sens. Actuator B Chem.* **2010**, *147*, 43–47. [[CrossRef](#)]
68. Crawford, M.; Stewart, G.; McGregor, G.; Gilchrist, J.R. Design of a portable optical sensor for methane gas detection. *Sens. Actuator B Chem.* **2006**, *113*, 830–836.



69. Goncalves, V.C.; Balogh, D.T. Optical chemical sensors using polythio-phenes derivatives as active layer for detection of volatile organic compounds. *Sens. Actuator B Chem.* **2012**, *162*, 307–312. [[CrossRef](#)]
70. Elosua, C.; Arregui, F.J.; Zamarreño, C.R.; Barriain, C.; Luquin, A.; Laguna, M.; Mati, I.R. Volatile organic compounds optical fiber sensor based on lossy mode resonances. *Sens. Actuator B Chem.* **2012**, *173*, 523–529. [[CrossRef](#)]
71. Nizamidin, P.; Yimit, A.; Abdurrahman, A.; Itoh, K. Formaldehyde gas sensor based on silver-and-yttrium-co doped-lithium iron phosphate thin film optical waveguide. *Sens. Actuator B Chem.* **2013**, *176*, 460–466. [[CrossRef](#)]
72. Martínez-Hurtado, J.L.; Davidson, C.A.B.; Blyth, J.; Lowe, C.R. Holographic detection of hydrocarbon gases and other volatile organic compounds. *Langmuir* **2010**, *26*, 15694–15699. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
73. Wales, D.J.; Parker, R.M.; Quainoo, P.; Cooper, P.A.; Gates, J.C.; Grossel, M.C.; Smith, P.G.R. An integrated optical Bragg grating refractometer for volatile organic compound detection. *Sens. Actuator B Chem.* **2016**, *282*, 595–604. [[CrossRef](#)]
74. Khot, L.R.; Panigrahi, S.; Lin, D. Development and evaluation of piezoelectric-polymer thin film sensors for low concentration detection of volatile organic compounds related to food safety applications. *Sens. Actuator B Chem.* **2011**, *153*, 1–10. [[CrossRef](#)]
75. Si, P.; Mortensen, J.; Komolov, A.; Denborg, J.; Møller, P.J. Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *597*, 223–230. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
76. Rizzo, S.; Sannicò, F.; Benincori, T.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; Zotti, G. Calix[4]arene-functionalized poly-cyclopenta[2,1-b;3,4-b]bithiophenes with good recognition ability and selectivity for small organic molecules for application in QCM-based sensors. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1804–1811. [[CrossRef](#)]
77. Chang, J.B.; Liu, V.; Subramanian, V.; Sivula, K.; Luscombe, C.; Murphy, A.; Liu, J.; Fréchet, J.M.J. Printable polythiophene gas sensor array for low-cost electronic noses. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 14506–14507. [[CrossRef](#)]
78. Liao, F.; Yin, S.; Toney, M.F.; Subramanian, V. Physical discrimination of amine vapor mixtures using polythiophene gas sensor arrays. *Sens. Actuator B Chem.* **2010**, *150*, 254–263. [[CrossRef](#)]
79. Andersson, M.; Bastuck, M.; Huotari, L.; Lloyd Spetz, A.; Lappalainen, J.; Schütze, A.; Puglisi, D. SiC-FET Sensors for Selective and Quantitative Detection of VOCs Down to Ppb Level. *Procedia Eng.* **2016**, *168*, 216–220. [[CrossRef](#)]
80. Bur, C.; Bastuck, M.; Puglisi, D.; Schütze, A.; Lloyd Spetz, A.; Andersson, M. Discrimination and quantification of volatile organic compounds in the ppb-range with gas sensitive SiC-FETs using multivariate statistics. *Sens. Actuator B Chem.* **2015**, *514*, 225–233. [[CrossRef](#)]
81. Pandya, H.J.; Chandra, S.; Vyas, A.L. Integration of ZnO nanostructures with MEMS for ethanol sensor. *Sens. Actuator B Chem.* **2012**, *161*, 923–928. [[CrossRef](#)]
82. Pohle, R.; Weisbrod, E.; Hedler, H. Enhancement of MEMS-based Ga₂O₃ Gas Sensors by Surface Modifications. *Procedia Eng.* **2016**, *168*, 211–215. [[CrossRef](#)]
83. Kilinc, N.; Cakmak, O.; Kosemen, A.; Ermeke, E.; Ozturk, S.; Yerli, Y.; Ozturk, Z.Z.; Urey, H. Fabrication of 1D ZnO nanostructures on MEMS cantilever for VOC sensor application. *Sens. Actuator B Chem.* **2014**, *202*, 357–364. [[CrossRef](#)]
84. Williams, M.L. Monitoring of exposure to air pollution. *Sci. Total. Environ.* **1995**, *168*, 169–174. [[CrossRef](#)]
85. Strang, C.R.; Levine, S.P.; Herget, W.F. A preliminary evaluation of the Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer as a quantitative air monitor for semiconductor manufacturing process emissions. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1989**, *50*, 70–77. [[CrossRef](#)]



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Dorobek naukowy

$\sum_{IF} = 41,794$

Liczba cytowań (SCOPUS): 343

h-indeks (SCOPUS): 10

Patenty

1. Kamiński M., Gębicki J., Szulczyński B., Raczyński S., Sposób prowadzenia pomiarów kategorii i intensywności woni w powietrzu i układ do realizacji tego sposobu, PL 227076

Publikacje z listy JCR Dane za rok 2020 przyjęto wg danych za rok 2019.

1. Gębicki, J., Szulczyński, B., Kaminski, M. Determination of authenticity of brand perfume using electronic nose prototypes (2015) *Measurement Science and Technology*, 26 (12), art. no. 125103, DOI: 10.1088/0957-0233/26/12/125103 (IF 1.492, Q2 – Instruments and Instrumentations)
2. Szulczyński, B., Namieśnik, J., Gębicki, J. Determination of odour interactions of three-component gas mixtures using an electronic nose (2017) *Sensors*, 17 (10), art. no. 2380, DOI: 10.3390/s17102380 (IF: 2,475, Q2 – Chemistry, analytical)
3. Szulczyński, B., Wasilewski, T., Wojnowski, W., Majchrzak, T., Dymerski, T., Namieśnik, J., Gębicki, J. Different ways to apply a measurement instrument of E-nose type to evaluate ambient air quality with respect to odour nuisance in a vicinity of municipal processing plants (2017) *Sensors*, 17 (11), art. no. 2671, DOI: 10.3390/s17112671 (IF: 2,475, Q2 – Chemistry, analytical)
4. Wasilewski, T., Szulczyński, B., Kamysz, W., Gębicki, J., Namieśnik, J. Evaluation of three peptide immobilization techniques on a QCM surface related to acetaldehyde responses in the gas phase (2018) *Sensors*, 18 (11), art. no. 3942, DOI: 10.3390/s18113942 (IF: 3.031, Q2 – Chemistry, analytical; Q1 – Instruments and Instrumentations)
5. Gębicki, J., Szulczyński, B. Discrimination of selected fungi species based on their odour profile using prototypes of electronic nose instruments (2018) *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 116, pp. 307-313. DOI: 10.1016/j.measurement.2017.11.029 (IF: 2.791, Q2 – Instruments and Instrumentations)
6. Szulczyński, B., Armiński, K., Namieśnik, J., Gębicki, J. Determination of odour interactions in gaseous mixtures using electronic nose methods with artificial neural networks (2018) *Sensors*, 18 (2), art. no. 519, DOI: 10.3390/s18020519 (IF: 3.031, Q2 – Chemistry, analytical; Q1 – Instruments and Instrumentations)



7. Szulczyński, B., Gębicki, J., Namieśnik, J. Monitoring and efficiency assessment of biofilter air deodorization using electronic nose prototype (2018) *Chemical Papers*, 72 (3), pp. 527-532. DOI: 10.1007/s11696-017-0310-9 (IF: 1.246, Q3 – Chemistry, multidisciplinary)
8. Szulczyński, B., Rybarczyk, P., Gębicki, J. Monitoring of n-butanol vapors biofiltration process using an electronic nose combined with calibration models (2018) *Monatshefte fur Chemie*, 149 (9), pp. 1693-1699. DOI: 10.1007/s00706-018-2243-6 (IF: 1.501, Q3 – Chemistry, multidisciplinary)
9. Rybarczyk, P., Szulczyński, B., Gębicki, J., Hupka, J. Treatment of malodorous air in biotrickling filters: A review (2019) *Biochemical Engineering Journal*, 141, pp. 146-162 DOI: 10.1016/j.bej.2018.10.014 (IF: 3.475, Q2 – Chemistry, engineering)
10. Gospodarek, M., Rybarczyk, P., Szulczyński, B., Gbicki, J. Comparative evaluation of selected biological methods for the removal of hydrophilic and hydrophobic odorous VOCs from air (2019) *Processes*, 7 (4), art. no. 187, DOI: 10.3390/pr7040187 (IF: 2,753, Q2 – Chemistry, engineering)
11. Szulczyński, B., Gębicki, J. Determination of odor intensity of binary gas mixtures using perceptual models and an electronic nose combined with fuzzy logic (2019) *Sensors*, 19 (16), art. no. 3473, DOI: 10.3390/s19163473 (IF: 3,275, Q2 – Chemistry, analytical; Q1 – Instruments and Instrumentations)
12. Szulczyński, B., Rybarczyk, P., Gospodarek, M., Gębicki, J. Biotrickling filtration of n-butanol vapors: process monitoring using electronic nose and artificial neural network (2019) *Monatshefte fur Chemie*, 150 (9), pp. 1667-1673. DOI: 10.1007/s00706-019-02456-w (IF: 1,349, Q3 – Chemistry, multidisciplinary)
13. Wasilewski, T., Szulczyński, B., Wojciechowski, M., Kamysz, W., Gębicki, J. A highly selective biosensor based on peptide directly derived from the harmOBP7 aldehyde binding site (2019) *Sensors*, 19 (19), art. no. 4284, DOI: 10.3390/s19194284 (IF: 3,275, Q2 – Chemistry, analytical; Q1 – Instruments and Instrumentations)
14. Rybarczyk, P., Szulczyński, B., Gębicki, J. Simultaneous removal of hexane and ethanol from air in a biotrickling filter-process performance and monitoring using electronic nose (2020) *Sustainability*, 12 (1), art. no. 387, DOI: 10.3390/su12010387 (IF: 2,576, Q2 – Environmental sciences)
15. Rybarczyk, P., Szulczyński, B., Gospodarek, M., Gębicki, J. Effects of n-butanol presence, inlet loading, empty bed residence time and starvation periods on the performance of a biotrickling filter removing cyclohexane vapors from air (2020) *Chemical Papers*, 74 (3), pp. 1039-1047, DOI: 10.1007/s11696-019-00943-2 (IF: 1.680, Q3 – Chemistry, multidisciplinary)



16. Wasilewski, T., Szulczyński, B., Wojciechowski, M., Kamysz, W., Gębicki, J. Determination of long-chain aldehydes using a novel quartz crystal microbalance sensor based on a biomimetic peptide (2020) *Microchemical Journal*, 154, art. no. 104509, DOI: 10.1016/j.microc.2019.104509 (IF: 3,594, Q1 – Chemistry, analytical)
17. Rybarczyk, P., Marycz, M., Szulczyński, B., Brillowska-Dąbrowska, A., Rybarczyk, A., Gębicki, J. Removal of cyclohexane and ethanol from air in biotrickling filters inoculated with *Candida albicans* and *Candida subhashii* (2021) *Archives of Environmental Protection*, DOI: 10.24425/aep.2021.136445 - artykuł przyjęty do druku (IF: 1,775, Q3 – Environmental sciences)

Pozostałe publikacje w czasopismach recenzowanych

1. Szulczyński, B., Gębicki, J. Currently commercially available chemical sensors employed for detection of volatile organic compounds in outdoor and indoor air (2017) *Environments*, 4 (1), art. no. 21, pp. 1-15. DOI: 10.3390/environments4010021
2. Szulczyński, B., Namieśnik, J., Gębicki, J. Analysis of odour interactions in model gas mixtures using electronic nose and fuzzy logic (2018) *Chemical Engineering Transactions*, 68, pp. 259-264 DOI: 10.3303/CET1868044
3. Rybarczyk, P., Szulczyński, B., Gębicki, J. Investigations on the removal of hydrophobic odorous volatile organic compounds by biotrickling filtration monitored with electronic nose (2018) *Chemical Engineering Transactions*, 68, pp. 421-426, DOI: 10.3303/CET1868071
4. Szulczyński, B., Gębicki, J., Namieśnik, J. Application of fuzzy logic to determine the odour intensity of model gas mixtures using electronic nose (2018) *E3S Web of Conferences*, 28, art. no. 01036, DOI: 10.1051/e3sconf/20182801036
5. Szulczyński, B., Dymerski, T., Gębicki, J., Namieśnik, J. Instrumental measurement of odour nuisance in city agglomeration using electronic nose (2018) *E3S Web of Conferences*, 28, art. no. 01012, DOI: 10.1051/e3sconf/20182801012
6. Szulczyński, B., Gębicki, J. Electronic nose - An instrument for odour nuisances monitoring (2019) *E3S Web of Conferences*, 100, art. no. 00079, DOI: 10.1051/e3sconf/201910000079
7. Szulczyński, B., Rybarczyk, P., Marycz, M., Gębicki, J. Enhancing the removal efficiency of cyclohexane in biotrickling filtration process monitored by electronic nose (2020) *Chemical Engineering Transactions*, 82, pp. 433-438. DOI: 10.3303/CET2082073
8. Słupek, E., Makos, P., Dobrzyniewski, D., Szulczyński, B., Gębicki, J. Process control of biogas purification using electronic nose (2020) *Chemical Engineering Transactions*, 82, pp. 427-432, DOI: 10.3303/CET2082072

Rozdziały w monografiach książkowych



1. Szulczyński B., Gębicki J., Kamiński M.: Powiązanie intensywności zapachowej z sygnałami czujników elektronicznego nosa, w: Powietrze Atmosferyczne: Jakość - Zagrożenie - Ochrona, red. Kazimierz Gaj, Józef Kuropka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2016, s. 290-299
2. Szulczyński B., Gębicki J., Namieśnik J.: Analysis of odor interactions in ternary gas mixtures using electronic nose, w: Proceedings of the 13th International Students Conference "Modern Analytical Chemistry", red. Karel Nesmerak, Charles University, Faculty of Science, Praga 2017, s. 249-255
3. Szulczyński B., Rybarczyk P., Gębicki J.: Estimation of the odour intensity of air-samples undergoing biofiltration process using electronic nose and artificial neural network, w: Proceedings of the 14th International Students Conference "Modern Analytical Chemistry", red. Karel Nesmerak, Charles University, Faculty of Science, Praga 2018, s. 263-268
4. Szulczyński B., Rybarczyk P., Gębicki J.: Ocena skuteczności usuwania wybranych związków odorowych z powietrza z wykorzystaniem biofiltra ze złożem zraszanym, w: Aktualne problemy w inżynierii i ochronie atmosfery, red. J. Kuropka, K. Gaj, I. Sówka, Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław 2018, s.206-213
5. Gębicki J., Szulczyński B., Byliński H., Kolasińska P., Dymerski T., Namieśnik J.: Application of Electronic Nose to Ambient Air Quality Evaluation With Respect to Odour Nuisance in Vicinity of Municipal Landfills and Sewage Treatment W : Electronic Nose Technologies and Advances in Machine Olfaction, red. Y. Albastaki, F. Albalooshi Bahrajn: IGI Global, 2018, s.175-201
6. Gębicki, J., Szulczyński, B., Byliński, H., Kolasińska, P., Dymerski, T., Namieśnik, J. Application of electronic nose to ambient air quality evaluation with respect to odour nuisance in vicinity of municipal landfills and sewage treatment w: Electronic Nose Technologies and Advances in Machine Olfaction, 2018, pp. 175-201. DOI: 10.4018/978-1-5225-3862-2.ch009
7. Gębicki, J., Szulczyński, B.: Remote Monitoring of Environmental Pollutants, w: Green Analytical Chemistry: Past, Present and Perspectives, Springer, 2019, 325-352, DOI: 10.1007/978-981-13-9105-7

Projekty badawcze i badawczo-rozwojowe

1. Określenie mechanizmu polepszonej skuteczności biofiltracji powietrza zanieczyszczonego parami związku hydrofobowego w wyniku dodatku par związku hydrofilowego - projekt PRELUDIUM Narodowego Centrum Nauki, nr projektu: UMO-2019/35/N/ST8/04314 (kierownik projektu)
2. Rozwój technologii otrzymywania eteru dimetylowego pod kątem zagospodarowania małych złożeń węglowodorów – projekt INGA Narodowego Centrum Badań i Rozwoju



oraz Polskiego Górnictwa Naftowego i Gazownictwa (młodszy specjalista do budowy Mobilnego laboratorium analitycznego – wykonawca)

3. Ekologiczne asfalty - projekt w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój (wykonawca)
4. Instrumentalizacja pomiaru zapachu z zastosowaniem elektronicznego nosa – projekt OPUS Narodowego Centrum Nauki, nr projektu: UMO-2015/19/B/ST4/02722 (wykonawca)
5. Brak możliwości ostrzegania mieszkańców Starogardu Gdańskiego o alertach smogowych z wykorzystaniem technologii ICT - projekt „e-Pionier II – Wsparcie inwestorów z branży ICT szansą na rozwój potencjału uzdolnionych programistów” realizowanego przez Excento Sp. z o.o., nr projektu: WG-POPC.03.03.00-00-0007/17-00 (konstruktor mechaniki i pneumatyki)
6. Wdrożenie do praktyki matryc czujnikowych jako narzędzi wskaźnikowych do monitoringu jakości powietrza na terenie aglomeracji trójmiejskiej – projekt Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku, numer projektu: WFOŚ/D/201/19/2018 (wykonawca)
7. Brak powszechnego dostępu do informacji dotyczących jakości powietrza atmosferycznego pod kątem zawartości pyłu zawieszonego PM10 - projekt „e-Pionier – wsparcie uzdolnionych programistów na rzecz rozwiązywania zidentyfikowanych problemów społecznych lub gospodarczych” realizowanego przez Excento Sp. z o.o., numer projektu: WG-POPC.03.03.00-00-0008/16-00 (konstruktor mechaniki i pneumatyki)

Wystąpienia konferencyjne

Referaty:

1. Rybarczyk P.; Szulczyński B.; Gębicki, J. INVESTIGATIONS ON THE REMOVAL OF HYDROPHOBIC ODOROUS VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY BIOTRICKLING FILTRATION MONITORED WITH ELECTRONIC NOSE, 6th International Conference on Environmental Odour Monitoring Control, Mediolan, 9-12.09.2018r.
2. Szulczyński B.; Gębicki J. Electronic nose -aninstrument for odour nuisancesmonitoring, 11th Conference of Interdisciplinary Problems in Environmental Protection and Engineering, Polanica-Zdrój, 8-10.04.2019r.
3. Szulczyński B. Estimation of the odour intensity of air samples undergoing biofiltration process using electronic nose and artificial neural network, 14th ISC “Modern Analytical Chemistry”, Praga 20-21.09.2018r.



4. Szulczyński, B.; Gębicki, J.; Namieśnik J. Analysis of odor interactions in ternary gas mixtures using electronic nose, 13th International Students Conference "Modern Analytical Chemistry", Praga, 21-22.09.2017r.
5. Szulczyński, B.; Gębicki, J.; Namieśnik J. Zastosowanie logiki rozmytej do określania intensywności zapachowej modelowych mieszanin gazowych za pomocą elektronicznego nosa, X Konferencja Naukowa Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce, Zakopane, 18-21.10.2017r.
6. Szulczyński, B.; Dymerski T.; Gębicki, J.; Namieśnik J. Instrumentalny pomiar uciążliwości zapachowej na terenie aglomeracji trójmiejskiej, X Konferencja Naukowa Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce, Zakopane, 18-21.10.2017r.
7. Szulczyński, B.; Rybarczyk P.; Gębicki, J. Modeling of the hydrophobic odorous compounds biofiltration process, Interfacial Phenomena in Theory and Practice, the XIIIth Summer School for Postgraduate Students and Young Researchers, Sudomie, 25-29.06.2018r.
8. Szulczyński B.; Rybarczyk P.; Gębicki J; Ocena skuteczności usuwania wybranych związków odorowych z powietrza z wykorzystaniem biofiltra ze złożem zraszanym, XIV Konferencja Naukowa POL-EMIS, Boguszów-Gorce, 20-23.06.2018r.
9. Szulczyński B., Gębicki J., Kamiński M., Instrumentalizacja pomiaru zapachu, XLV Ogólnopolska Szkoła Chemii „Chemia na fali”, Rozewie, 10-14.11.2016r.
10. Szulczyński B., Wykorzystanie elektronicznego nosa do identyfikacji i rozróżniania wybranych grzybów pleśniowych, 41. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture”, Karpacz, 27-30.11.2016r.
11. Szulczyński B., Gębicki J., Estimation of intensity and hedonic quality of odour mixtures by electronic nose, 2nd Symposium "Air Quality and Health", Wrocław, 12-14.06.2017r.
12. Wykorzystanie elektronicznego nosa do rozróżniania wybranych gatunków grzybów na podstawie ich profilu zapachowego, XVII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików UAM, Puszczykówko, 24.10.2015r.
13. Badanie możliwości rozróżniania wybranych rodzajów grzybów na podstawie ich profilu zapachowego za pomocą prototypu elektronicznego nosa, Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki - IX EDYCJA, Wrocław, 09.01.2016r.
14. Szulczyński B., Gębicki J., Kamiński M., Sensoryczne algorytmy analizy podobieństwa, XLIV Ogólnopolska Szkoła Chemii „Poznaj Naszą Chemię”, Koszuty, 30.04-04.05.2016r.

Postery:



1. Szulczyński, B.; Namiesnik J.; Gębicki, J. ANALYSIS OF ODOUR INTERACTIONS IN MODEL GAS MIXTURES USING ELECTRONIC NOSE AND FUZZY LOGIC, 6th International Conference on Environmental Odour Monitoring Control, Mediolan, 9-12.09.2018r.
2. Szulczyński, B.; Rybarczyk P.; Gębicki, J. Application of electronic nose to effectiveness monitoring of air contaminated with toluene vapours biofiltration process, 10th Jubilee Conference InfoGlob 2018, Gdańsk-Nynashamn 18-20.09.2018r.
3. Szulczyński B.; Gębicki J. Niskokosztowe czujniki pyłu PM10, IV Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, Gdańsk 5-7.04.2019r.
4. Szulczyński, B.; Rybarczyk P.; Gębicki, J. Modelowanie procesu biofiltracji powietrza zanieczyszczonego parami n-butanolu, III Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, Gdańsk, 13-15.04.2018r.
5. Szulczyński, B.; Rybarczyk P.; Gębicki, J. Removal of selected odorous volatile organic compounds from model gas mixtures in biotrickling filter, 45th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, 21-25.05.2018r.
6. Szulczyński B., Gębicki J., Urządzenie do ciągłego generowania mieszanin zapachowych o określonej intensywności, II Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, Gdańsk, 17-20.03.2017r.
7. Szulczyński B., Gębicki J., Namieśnik J., Monitoring and efficiency assessment of biofilter air deodorization using electronic nose prototype, 44th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Demanovská Dolina (Słowacja), 22-26.05.2017r.
8. Elektroniczny nos – nowoczesny instrument analityczny wykorzystywany w diagnostyce medycznej, I Konferencja Doktorantów Pomorza BioMed Session, Gdańsk, 12.12.2015r.
9. Szulczyński B., Gębicki J., Kamiński M., Powiązanie intensywności zapachowej z sygnałami czujników elektronicznego nosa, XIII Konferencja Naukowa Pol-Emis 2016, Szklarska Poręba, 01-04.06.2016r

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji:

1. **Szulczyński, Bartosz**, Namieśnik, Jacek, Gębicki, Jacek. (2017). Determination of Odour Interactions of Three-Component Gas Mixtures Using an Electronic Nose. *Sensors*, 17, 1-18. doi:10.3390/s17102380

Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- zaprojektowaniu i skonstruowaniu prototypu elektronicznego nosa, wykonaniu stanowiska badawczego (wraz z wykonaniem oprogramowania sterującego i zbierającego dane pomiarowe),
- przeprowadzeniu badań oraz wykonaniu obliczeń w oparciu o metodę regresji głównych składowych (PCR)
- opracowaniu i interpretacji uzyskanych wyników.

2. **Szulczyński, Bartosz**, Armiński, Krzysztof, Namieśnik, Jacek, Gębicki, Jacek. (2018). Determination of Odour Interactions in Gaseous Mixtures Using Electronic Nose Methods with Artificial Neural Networks. *Sensors*, 18(2), 1-17. doi:10.3390/s18020519

Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- zaprojektowaniu i skonstruowaniu prototypu elektronicznego nosa, wykonaniu stanowiska badawczego (wraz z wykonaniem oprogramowania sterującego i zbierającego dane pomiarowe),
- przeprowadzeniu badań oraz opracowaniu i interpretacji uzyskanych wyników w zakresie analizy sensorycznej oraz wyznaczania wartości teoretycznych intensywności i jakości hedonicznej,
- wykonania rysunków i napisania części manuskryptu (dotyczącej analizy sensorycznej, elektronicznego nosa oraz wyznaczania wartości teoretycznych intensywności i jakości hedonicznej).

3. **Szulczyński, Bartosz**, Namieśnik, Jacek, Gębicki, Jacek. (2018). Analysis of odour interactions in model gas mixtures using electronic nose and fuzzy logic. *Chemical Engineering Transactions*, (68), 259-264. doi:10.3303/cet1868044
4. **Szulczyński, Bartosz**, Gębicki, Jacek. (2019). Determination of Odor Intensity of Binary Gas Mixtures Using Perceptual Models and an Electronic Nose Combined with Fuzzy Logic. *Sensors*, 19, 1-15. doi:10.3390/s19163473

Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- zaprojektowaniu i skonstruowaniu prototypu elektronicznego nosa, wykonaniu stanowiska badawczego (wraz z wykonaniem oprogramowania sterującego i zbierającego dane pomiarowe),
- opracowaniu zestawu reguł logiki rozmytej
- przeprowadzeniu badań oraz opracowaniu i interpretacji uzyskanych wyników,
- wykonaniu rysunków oraz przygotowaniu treści manuskryptu.

5. **Szulczyński, Bartosz**, Rybarczyk, Piotr, Gospodarek, Milena, Gębicki, Jacek. (2019). Biotrickling filtration of n-butanol vapors: process monitoring using electronic nose and artificial neural network. Monatshefte Fur Chemie, 150, 1667-1673. doi:10.1007/s00706-019-02456-w

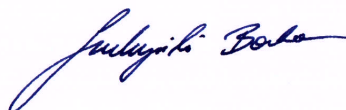
Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- zaprojektowaniu i skonstruowaniu prototypu elektronicznego nosa, wykonaniu stanowiska badawczego (wraz z wykonaniem oprogramowania sterującego i zbierającego dane pomiarowe),
- zaprojektowaniu i wykonaniu biofiltrów wraz z systemem wytwarzania mieszanin gazowych,
- opracowaniu struktury sieci neuronowej,
- przeprowadzeniu badań z wykorzystaniem elektronicznego nosa oraz opracowaniu i interpretacji uzyskanych wyników,
- wykonaniu rysunków oraz przygotowaniu treści manuskryptu.

Szulczyński, Bartosz, Gębicki, Jacek. (2017). Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air. Environments, 4(1), 1-15. doi:10.3390/environments4010021,

Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- zebraniu danych literaturowych dotyczących gazowych czujników chemicznych i opracowania zebranych informacji w formie tabel zamieszczonych a manuskrypcie,
- wykonaniu rysunków.



OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji:

1. Szulczyński, Bartosz, Namieśnik, Jacek, **Gębicki, Jacek**. (2017). Determination of Odour Interactions of Three-Component Gas Mixtures Using an Electronic Nose. *Sensors*, 17, 1-18. doi:10.3390/s17102380
2. Szulczyński, Bartosz, Armiński, Krzysztof, Namieśnik, Jacek, **Gębicki, Jacek**. (2018). Determination of Odour Interactions in Gaseous Mixtures Using Electronic Nose Methods with Artificial Neural Networks. *Sensors*, 18(2), 1-17. doi:10.3390/s18020519
3. Szulczyński, Bartosz, Namieśnik, Jacek, **Gębicki, Jacek**. (2018). Analysis of odour interactions in model gas mixtures using electronic nose and fuzzy logic. *Chemical Engineering Transactions*, (68), 259-264. doi:10.3303/cet1868044
4. Szulczyński, Bartosz, **Gębicki, Jacek**. (2019). Determination of Odor Intensity of Binary Gas Mixtures Using Perceptual Models and an Electronic Nose Combined with Fuzzy Logic. *Sensors*, 19, 1-15. doi:10.3390/s19163473
5. Szulczyński, Bartosz, Rybarczyk, Piotr, Gospodarek, Milena, **Gębicki, Jacek**. (2019). Biotrickling filtration of n-butanol vapors: process monitoring using electronic nose and artificial neural network. *Monatshefte Fur Chemie*, 150, 1667-1673. doi:10.1007/s00706-019-02456-w

Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- opracowaniu koncepcji artykułu,
- koordynowaniu i nadzorowaniu badań,
- merytorycznej ocenie uzyskanych wyników oraz wniosków,
- korekcie manuskryptów wysyłanych do druku.

6. Szulczyński, Bartosz, **Gębicki, Jacek**. (2017). Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air. *Environments*, 4(1), 1-15. doi:10.3390/environments4010021,

Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- opracowaniu koncepcji artykułu,
- przygotowaniu treści manuskryptu,
- korekcie edytorskiej.



dr inż. Piotr Rybarczyk
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 26.02.2021r.

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji:

1. Szulczyński, Bartosz, **Rybarczyk, Piotr**, Gospodarek, Milena, Gębicki, Jacek. (2019). Biotrickling filtration of n-butanol vapors: process monitoring using electronic nose and artificial neural network. Monatshefte Fur Chemie, 150, 1667-1673. doi:10.1007/s00706-019-02456-w

Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- prowadzeniu procesu biofiltracji,
- wykonaniu analiz chromatograficznych,
- korekcie językowej manuskryptu.

26-02-2021 Piotr Rybarczyk

mgr inż. Milena Marycz
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 26.02.2021r.

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji:

1. Szulczyński, Bartosz, Rybarczyk, Piotr, **Gospodarek, Milena**, Gębicki, Jacek. (2019). Biotrickling filtration of n-butanol vapors: process monitoring using electronic nose and artificial neural network. Monatshefte Fur Chemie, 150, 1667-1673. doi:10.1007/s00706-019-02456-w

Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- mikrobiologicznej kontroli procesu biofiltracji,
- przygotowywaniu i wymianie pożywek mikrobiologicznych,
- pobieraniu próbek do analizy chromatograficznej.

Milena Marycz (Gospodarek)

dr inż. Krzysztof Armiński
Katedra Automatyki
Wydział Elektrotechniki i Automatyki
Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 26.02.2021r.

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji:

1. Szulczyński, Bartosz, **Armiński, Krzysztof**, Namieśnik, Jacek, Gębicki, Jacek. (2018). Determination of Odour Interactions in Gaseous Mixtures Using Electronic Nose Methods with Artificial Neural Networks. *Sensors*, 18(2), 1-17. doi:10.3390/s18020519

Oświadczam, że mój wkład polegał na:

- przeprowadzeniu analizy danych pomiarowych,
- opracowaniu struktury sztucznej sieci neuronowej,
- wykonaniu rysunków i przygotowaniu manuskryptu w części dotyczącej sieci neuronowych.

Krzysztof Armiński



mgr inż. Bartosz Szulczyński
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 26.02.2021r.

OŚWIADCZENIE

Prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik był współautorem publikacji:

1. Szulczyński, Bartosz, **Namieśnik, Jacek**, Gębicki, Jacek. (2017). Determination of Odour Interactions of Three-Component Gas Mixtures Using an Electronic Nose. *Sensors*, 17, 1-18. doi:10.3390/s17102380
2. Szulczyński, Bartosz, Armiński, Krzysztof, **Namieśnik, Jacek**, Gębicki, Jacek. (2018). Determination of Odour Interactions in Gaseous Mixtures Using Electronic Nose Methods with Artificial Neural Networks. *Sensors*, 18(2), 1-17. doi:10.3390/s18020519
3. Szulczyński, Bartosz, **Namieśnik, Jacek**, Gębicki, Jacek. (2018). Analysis of odour interactions in model gas mixtures using electronic nose and fuzzy logic. *Chemical Engineering Transactions*, (68), 259-264. doi:10.3303/cet1868044

Oświadczam, że wkład prof. dr. hab. inż. Jacka Namieśnika polegał na ocenie merytorycznej uzyskanych wyników badań oraz korekcie przygotowanych manuskryptów.

