

Nowoczesna metoda detekcji związków chemicznych

E-nos (elektroniczny nos)

*Iwona Krzyżewska, Aleksandra Kozarska**

Wzrost emisji szkodliwych substancji do środowiska wpłynął na rozwój sensorów gazów. Był to początek powstania elektronicznych nosów (E-nosów), czyli urządzeń służących do pomiaru różnorodnych lotnych związków organicznych. Znajdują się w nich czujniki: mikrowagi kwarcowe, czujniki półprzewodzących tlenków metali, konduktometryczne lub z akustyczną falą powierzchniową. Znajdują one zastosowanie w przemyśle: medycznym, spożywczym, kosmetycznym, garbarskim, petrochemicznym oraz w procesie oczyszczania ścieków. Niniejsza praca przedstawia zasadę działania i budowę elektronicznego nosa oraz zastosowanie w niektórych gałęziach przemysłu.

Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój przemysłu i gospodarki wiąże się nieuchronnie z emisją związków chemicznych do atmosfery. Liczne regulacje prawne, ograniczające emisję niebezpiecznych związków chemicznych do środowiska, spowodowały dbałość o ekologię i opracowywanie coraz to nowszych technologii do określania i identyfikacji lotnych związków chemicznych. Ludzki zmysł węchu jest bowiem bardzo subiektywny, zależny od samopoczucia oraz osobistych preferencji do odpowiednich rodzajów zapachów. Aby zapewnić bardziej obiektywną i precyzyjną ocenę związków zapachowych, odorantów i aromatów emitowanych z różnorodnych gałęzi przemysłu, skonstruowano sensory gazów. Sensory gazów początkowo występowały pojedynczo, natomiast wraz z rozwojem

technologii, obecnie w czujnikach znajdują się całe matryce, zawierające kilka a nawet kilkanaście sensorów [1, 2, 3].

Sensory gazów są zdolne do identyfikacji i określenia jakościowego i ilościowego odorantów, czyli substancji lotnych, które pobudzają komórki nabłonka węchowego. Pobudzanie tego typu komórek odbywa się niezależnie od tego jaki rodzaj zapachu odczuwamy, dlatego odorantem jest każda substancja lotna, która posiada jakikolwiek zapach (miły bądź nieprzyjemny). Dużym zagrożeniem zarówno dla zdrowia ludzkiego, jak i środowiska naturalnego są lotne związki organiczne (z ang. Volatile Organic Compound – VOS). Do tej grupy związków należą m.in.: węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne, aceton, związki zawierające chlor, terpeny.

Początek konstruowania nowoczesnych multifunkcyjnych sensorów wiąże się z powstawaniem elektronicznych nosów [4, 5, 6]. Elektroniczny nos (E-nos) jest to przenośny (mobilny) chromatograf, zbudowany z układów sensorów gazów, których sygnał jest przetwarzany przez sieci neuronowe. Na samym początku pobierana jest próbka zapachu, w kolejnym etapie zapach jest analizowany, po czym opuszcza wnętrze e-nosa. Najważniejszą częścią analizy jest opracowanie wyników. E-nosy charakteryzują się prostotą obsługi i łatwością pomiaru, mobilnością, jak również niską ceną samej analizy. Zastosowanie elektronicznego nosa nie ogranicza się tylko do oceny szkodliwości związków chemicznych, ale również do określania świeżości pożywienia w przemyśle spożywczym (świeżość ryb, mięs, dojrzałość serów,

aromatu herbaty, kawy czy wina, ocena jakości ziaren); w medycynie na podstawie analizy ludzkiego oddechu jest w stanie zidentyfikować nowotwór; w procesie kosmetycznym i perfumeryjnym służy do oceny oryginalności perfum i kosmetyków; w przemyśle petrochemicznym do oceny jakości paliwa; do oceny emisji szkodliwych substancji podczas oczyszczania ścieków i wód [2, 3, 6, 7, 8].

Szerokie spektrum zastosowania e-nosa wskazuje na to, że jest on dobrym narzędziem pomocniczym w identyfikacji substancji zapachowych, odorantów, lotnych związków organicznych. Celem pracy jest przedstawienie elektronicznego nosa jako nowego sposobu detekcji związków chemicznych poprzez wskazanie jego zastosowania a także omówienie jego zasady działania.



E-nos – zasada działania

Elektroniczny nos został opracowany i udoskonalony przez Dodd'a i Persuad'a około trzech dekad temu, w 1982 roku. Te urządzenia zaprojektowano, by naśladowały ludzki zmysł węchu i były zdolne do detekcji lotnych aromatów, uwalnianych z rozmaitych źródeł. Ostatnie osiągnięcia w dziedzinie elektroniki, biochemii, sztucznej inteligencji i technologii umożliwiły przeprowadzenie udoskonaleń elektronicznych nosów i dzięki temu coraz powszechniejsze zastosowanie tych urządzeń w rolnictwie, przemyśle kosmetycznym, ochronie środowiska, transporcie powietrznym, badaniach naukowych itp. Jednym z głównych problemów pozostają zanieczyszczenia uwalniane do powietrza przez zakłady przemysłowe z uwagi na wysoce dynamiczną i ich złożoną emisję. Mogą powodować rozmaite reakcje u jednostek poddanych ekspozycji na tego typu zanieczyszczenia, w tym silne odory. Spośród zdrowotnych skutków notuje się problemy oddechowe, podrażnienie nosa czy astmę. Główne zanieczyszczenia – organiczne i nieorganiczne związki oraz ich palne produkty uboczne – pochodzą z przemysłu: przeróbki celulozy i papieru, nawozów rolniczych, pestycydów, garbarniczego, cukru i destylacyjnego, chemicznego, barwników, farmaceutycznego i chowu zwierząt, drobiowego, ubojni, przeróbki mięsa i żywności, obróbki kości [9].

Tradycyjna technika pomiaru odoru oparta jest na olfaktometrii w obecności pa-

nelu testującego – zespołu osób oceniających zapachy. Próbka charakteryzująca się zapachem jest rozcieńczana bezwonny powietrzem o znanym stężeniu i na tej podstawie przygotowywane są pozostałe próbki. Najbardziej rozcieńczone próbki są podawane do panela oceniającego przed próbkami o najintensywniejszej woni. Badanie to prowadzone jest do momentu, gdy 50% oceniających zapachy nie jest w stanie rozróżnić próbek wydzielających odory od próbek bezwonych. Wynik pomiaru pozwala określić próg wyczuwalności zapachu, wyrażony w jednostkach 1 OU, 1OUE/m³, 1OC lub 1D/T [9].

Pomiary odorantów odpowiedzialnych za przykre zapachy są również przeprowadzane z wykorzystaniem technik chemicznych i instrumentów analitycznych takich jak chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC/MS), spektrofotometr, analizator węgla itp. Te metody określają szczegółowo i precyzyjnie każdy związek w mieszaninie odorantów, jednak są one kosztowne, pracochłonne i czasochłonne, a wynik tych analiz dostarcza bardzo niewiele informacji na temat intensywności i charakteru wyczuwanego odoru. Ponadto charakteryzują się one ograniczoną możliwością transportu urządzeń, stąd analiza odorantów na miejscu jest z reguły niemożliwa i wymaga przenośnych jednostek, przystosowanych do monitoringu emisji w miejscach o utrudnionym dostępie. Z drugiej strony olfaktometria

przekazuje nam informacje o postrzeganym odorze, jednak ze względu na obecny zespół ludzi uczestniczących w analizie, przedłużająca się ekspozycja na nieprzyjemne odory nie jest możliwa. Stąd też bezspornym pozostaje fakt konieczności opracowania precyzyjnego, oszczędnego i obiektywnego systemu, który pozwoli na otrzymanie jasnej informacji na temat odorów i odorantów [9].

Koncepcja elektronicznego nosa jest współliniowa z ludzkim zmysłem węchu działającym w koordynacji z mózgiem. W każdym przypadku, gdy następuje percepcja zapachu drogą ortonosową, dostaje się on do nabłonka zlokalizowanego w górnej części jamy nosowej, gdzie następują interakcje odorantu z odpowiednimi receptorami, odbierającymi bodźce chemiczne, po czym neurony receptorowe węchu różnych grup wysyłają sygnał elektryczny, transmitowany do mózgu. W asyście pamięci następuje proces rozpoznawania zapachów, wykorzystujący wszelkie informacje do identyfikacji, klasyfikacji, czy wykonania hedonicznej oceny. Badania dowodzą, iż pojedynczy neuron receptorowy węchu odpowiada za kilka odorantów, jak również odorant jest wyczuwany przez kilkanaście neuronów receptorowych węchu. Analogicznie działa elektroniczny nos, którego działanie oparte jest na wykorzystaniu macierzy sensorów, generujących odpowiedni wzór po ekspozycji na odorant w zależności od typu zapachu. Kolejno następuje trenowanie w interpretowa-

niu i rozróżnianiu rozmaitych odorów i odorantów, i rozpoznawaniu nowych wzorów zapachów [9].

Generalnie system nazywany elektronicznym nosem jest podzielony na trzy segmenty, zawierające jednostkę doprowadzenia próbki, jednostkę detekcji i system do obróbki danych. Niezwykle istotną częścią e-nosa jest system podawania próbki, który ma za zadanie transfer lotnych cząsteczek od źródła do macierzy czujników, zamkniętych w komorze w warunkach stałej temperatury i wilgotności. Niedotrzymanie tych parametrów może prowadzić do adsorpcji molekuł odpowiedzialnych za zapach. Jednostka detekcji zawiera elektroniczny konwerter, który przetwarza chemiczny sygnał w elektryczny, wzmacnia go i kondycjonuje oraz cyfrowy konwerter, który przetwarza sygnał z analogowego na cyfrowy. Ostateczne obliczanie i obróbka danych odbywa się w mikroprocesorze komputera, który odczytuje sygnał cyfrowy i wykonuje analizę statystyczną w celu rozpoznania lub klasyfikacji próbki [9].

Czujnik jest urządzeniem zdolnym do konwersji wielkości fizycznych do form mierzalnych, np. elektrycznego sygnału. Macierz nieselektywnych sensorów jest wybierana lub opracowywana, by generować prawidłową odpowiedź podczas ekspozycji na próbkę poddaną testowi. Najbardziej rozpowszechnionymi czujnikami stosowanymi w e-nosie są czujniki elektrochemiczne, czujniki półprzewodzących tlenków metali, czujniki



konduktometryczne polimerów, czujniki z akustyczną falą powierzchniową. Ostatnio sensory optyczne oraz sensory z falą akustyczną typu Love'a również znalazły zastosowanie w systemach elektronicznego nosa. Do monitoringu odoru przemysłowego i odorantów najpowszechniej stosowanymi i badanymi przez lata są czujniki półprzewodzące tlenków metali, które mogą być stosowane przez dłuższy czas (około 1 roku) w trybie ciągłym w przypadku zastosowań przemysłowych. Jednak rozmaite warunki, panujące w przemyśle nakładają pewne ograniczenia i stanowią wyzwanie w dziedzinie systemów e-nosa. Najważniejszymi problemami mogącymi pojawić się w trakcie użytkowania e-nosa, które należy rozpatrywać przy wyborze czujnika, są odchylenie czujnika, nieodwracalne uszkodzenie spowodowane zatruciem siarką lub całkowite zniszczenie sensora. Kolejnym krokiem jest opracowanie odpowiedniego algorytmu klasyfikacji zapachów. Sygnały generowane przez elektroniczny nos (wyjście macierzy czujników) są przetwarzane i analizowane w celu dostarczenia pożądanych i satysfakcjonujących informacji. Przed analizą danych zazwyczaj wykonuje się jeszcze wstępne przetwarzanie danych w celu redukcji wymiarowości danych. Normalizacja danych jest pierwszym krokiem przed zastosowaniem algorytmów do klasyfikacji i trenowania. Emisje przemysłowe gazowe i odorowe są mieszaniną dużej liczby chemikaliów o róż-

nych stężeniach. Na podstawie sygnatury wygenerowanej przez macierz czujników gazy są identyfikowane. Czujniki są poddawane ekspozycji na znane gazy syntetyczne, które przypuszczalnie powinny występować w miejscu badanym, podczas wstępnej fazy treningu, prowadzonego na poziomie laboratorium. Problem może pojawić się podczas rzeczywistych testów gazów przemysłowych ze względu na duże prawdopodobieństwo występowania nieznanymi gazów w miejscu objętym badaniem. Opracowany algorytm podczas ekspozycji macierzy czujników na znane próbki gazu, może nie być w stanie przewidzieć i prawidłowo przeanalizować nieznaną próbkę gazu. Algorytm powinien mieć zdolność do sklasyfikowania związku niezależnie od stężenia ustalonego podczas fazy treningu i oznaczenia stężenia analitu [9].

Kwestia stabilności długoterminowej i selektywności związana z systemem czujników elektronicznego nosa wpływa na zdolność szacowania. Opracowanie modelu kalibracji w celu odniesienia się do kwestii stabilności, zakłóceń parametrów środowiskowych oraz korekcji przesunięcia są nieodzowne w środowisku przemysłowym. Jednowymiarowy model kalibracji oparty na pojedynczych czujnikach nie sprawdza się w dynamicznych warunkach przemysłowych. Algorytmy oparte na wielowymiarowej kalibracji bazują na takich technikach jak ANN (sztuczna sieć neuronowa). Kalibracja systemu

elektronicznego nosa jest prowadzona przy użyciu metody cząstkowych najmniejszych kwadratów, sztucznej sieci neuronowej, maszyny wektorów nośnych, ponieważ te techniki eksploracji danych pozwalają na wykorzystanie częściowej selektywności czujników i przetworzenie jej na użyteczne dane [9].

Sztuczne sieci neuronowe są obecnie postrzegane jako najlepsze metody analizy danych pochodzących ze sztucznych zmysłów, głównie dzięki temu, iż architektura i działanie ANN przypomina ludzki system nerwowy. Najprostsza sztuczna sieć neuronowa, zawierająca jeden neuron, nazwana została perceptronem. Głównym i najważniejszym elementem perceptronu jest neuron McCullocha-Pittsa, który jest uproszczonym modelem biologicznej komórki nerwowej. Neuron McCullocha-Pittsa zawiera kilka lub nawet kilkanaście wejść i dokładnie jedno wyjście. Odpowiednia liczba rzeczywista – masa wejściowa (w_i) – jest przypisana dla każdego wejścia. Działanie ANN rozpoczyna się od multiplikacji wszystkich wartości wejścia odpowiednimi wagami. W kolejnym kroku wszystkie otrzymane produkty są przesyłane do sekcji sumowania. Obliczona suma jest transmitowana do kolejnej sekcji neuronu – bloku aktywacji. Na tym etapie ważona suma wektorów wejściowych staje się argumentem funkcji aktywacji. Ta funkcja jest używana do oznaczenia wartości neuronu wyjściowego. Literatura podaje wiele typów funkcji aktywacji: liniową, unipolarną

progową, unipolarną sigmoidalną, sigmoidalną bipolarną, Gaussa. Zastosowanie ANN do analiz danych jest możliwe po zgromadzeniu zbioru danych trenujących – przykładów wartości wejściowych łącznie ze zdefiniowanymi odpowiednimi parametrami wyjściowymi. Uczenie się sieci neuronowej polega na zmianie jej wewnętrznych parametrów (współczynników masy i progów aktywacji neuronów). Osiąga się to poprzez odpowiedni algorytm, zazwyczaj pod postacią nadzorowanego nauczania. W tym celu najczęściej stosowany jest algorytm wstecznej propagacji błędu. Modyfikuje on wagi i wartości progów opartych na danych trenujących w celu zminimalizowania błędu generowanego przez sieć podczas wykonywania zadań dla wszystkich danych w zbiorze danych trenujących. Więcej złożonych problemów wiąże się z wielowarstwowymi sztucznymi sieciami neuronowymi. Charakterystyczną ich cechą jest obecność kilku ukrytych warstw neuronów. Te warstwy odgrywają pośrednią rolę w przekazywaniu sygnału pomiędzy węzłem wejściowym i warstwą wyjściową. Zbudowane są one w ten sposób, iż sygnał wyjściowy neuronu z poprzedzającej warstwy spotyka się z wejściem wszystkich neuronów kolejnej warstwy. Liczba neuronów w warstwach jest niezwykle ważnym parametrem działania ANN. Zbyt wiele neuronów może doprowadzić do zjawiska „przeuczenia” – tak dobrze dopasowania modelu do danych, odzwierciedlającego



w zasadzie tylko obecność szumów w danych trenujących, nie analitycznie użyteczne informacje. Jedną z najważniejszych zalet ANN jest jej zdolność do generalizacji informacji uzyskanych dla wcześniej nieznanymi danych. Ponadto sieci neuronowe charakteryzują się wysoką tolerancją na dodatkowe zaburzenia, brak ciągłości oraz braki w zbiorze trenującym [10].

Pomimo faktu, iż elektroniczny nos znajduje zastosowanie w pomiarach emisji gazów, wciąż napotyka się szereg ograniczeń. Większość elektronicznych nosów to systemy typu bench top (urządzenia nablutowe). Ponadto system elektronicznego nosa opiera się na wykorzystaniu niewielkiej liczby sensorów, dlatego

też zdolność rozpoznawania zapachów jest ograniczona do rozróżniania pomiędzy próbkami o podobnych właściwościach. Liniowe (metody statystyczne) i nieliniowe (sztuczne sieci neuronowe) techniki przetwarzania danych generowane przez elektroniczny nos używają niezmiennych w czasie informacji. Odnotowuje się problemy podczas detekcji niskich stężeń odorów. Zdolność identyfikacji odorów na niskich poziomach stężeń jest jedną z kluczowych kwestii podczas wdrażania systemu typu elektroniczny nos w celu monitorowania odorantów przemysłowych. Dlatego też elektroniczne nosy są wciąż udoskonalane, a także pojawiają się nowe rozwiązania, np. w postaci elektronicznego systemu błon śluzowych, który

działa w analogiczny sposób jak ludzka błona śluzowa nosa, nabłonek węchowy i receptor. Nabłonek węchowy obecny w ludzkim aparacie węchowym składa się z komórek receptorowych, wrażliwych na bodźce zapachowe. Ponadto nabłonek posiada warstwę śluzową, pokrywającą komórki receptorowe węchu (wrażliwe na bodźce). W warstwie śluzowo-surowiczej zanurzone są rzęski, które działają jak warstwa retencyjna przemieszczających się cząsteczek odoru. Powyższe działanie jest zbliżone do rozdzielania w kolumnie chromatograficznej. W rezultacie cząsteczki odorów są dzielone i transportowane z różną prędkością do komórek receptorowych węchu, które generują różne sygnatury w funkcji czasu. Elektroniczny

system błon śluzowych zawiera trzy macierze czujników – każda macierz z dużą liczbą czujników, a następnie gazową chromatografię, np. retencyjną mikrokolumnę. Wyniki są analizowane z wykorzystaniem metody przetwarzania sygnału w czasie. Otrzymane liczne czasoprzestrzenne wyniki pozwalają na klasyfikację i przewidywanie odorantów. Jakkolwiek, wprowadzenie kolumn separacyjnych analitów może spowodować wzrost czasu analizy w porównaniu z elektronicznym nosem. Wymagane są intensywne badania elektronicznych systemów błon śluzowych w celu poznania wad i zalet tych koncepcji i możliwości ich zastosowania w urządzeniach monitoringu na miejscu dla pomiarów emisji przemysłowej [9].



Gazy specjalne HiQ® w Twoim laboratorium.

Zielone światło dla sukcesu.

Wysoka czystość, dokładność przygotowania i pewność co do składu to podstawowe wymagania stawiane gazom laboratoryjnym. Odpowiedzią na te wymagania są gazy specjalne HiQ® – gazy czyste i wysokiej jakości mieszaniny gazowe, w tym również akredytowane mieszaniny kalibracyjne zgodnie z ISO 17025 i ISO Guide 34 oraz certyfikowane materiały odniesienia.

**HiQ®. Dla nas liczy się precyzja.
We wszystkim, co robimy.**

Skontaktuj się z nami:
Tel. +48.600.060.914

Linde Gaz Polska Sp. z o.o.
al. Jana Pawła II 41a, 31-864 Kraków
Telefon: +48.12.643.92.00
Fax: +48.12.643.93.00; www.linde.pl

HiQ® jest zarejestrowanym znakiem towarowym Grupy Linde.

Zastosowanie e-nosa

Detekcja odorów w przemyśle

Przemysłowe odory uwalniane do środowiska na skutek gazowej emisji stanowią jeden z głównych czynników wzrostu poziomu zanieczyszczenia w środowisku. Emisja gazów objęta jest szczególnym zainteresowaniem ze względu na jej dużą mobilność [11].

Jednym z kluczowych systemów produkcji, podczas którego powstaje produkt, którego konsumpcja rośnie wykładniczo jest przemysł celulozowy i papierniczy. Wysoki poziom nieprzyjemnych zapachów związanych z gazową emisją generowaną przez te przemysły jest łączony z obecnością zredukowanych związków siarki (RSC), siarczku dimetylu $[(CH_3)_2S]$, disiarczku dimetylu $[(CH_3)_2S_2]$, merkaptanu metylu $[(CH_3)_2SH]$ i siarkowodoru $[H_2S]$. Wszystkie wymienione gazy posiadają bardzo niski próg wyczuwalności zapachu. Ponadto, ze względu na ich bardzo niską temperaturę wrzenia, charakteryzują się wysoką lotnością, a co za tym idzie trudnościami w kontroli. Spośród standardowych metod pomiarów rozmaitych środowiskowych próbek gazowych wyróżnia się kolorymetrię i chromatografię, jednak te metody są kosztowne, nieprzystosowane do przeprowadzania badań na miejscu poboru, przedstawiające bardzo mało informacji o wyczuwanym odorze, ponadto wymagające wykorzystania dodatkowych urządzeń, np. systemu kriogenicznego w przypadku chromatografii gazowej. Elektroniczny nos opracowany

z myślą o pomiarach gazowych emisji generowanych z różnych zakładów przemysłowych znalazł zastosowanie głównie w monitoringu organicznych związków lotnych i do detekcji pojedynczych związków takich jak H_2S , NH_3 itp. Gazy te są przedmiotem zainteresowania ze względu na szkodliwy wpływ na środowisko i uciążliwość dla ludzi mieszkających w sąsiedztwie takich zakładów przemysłowych. Wyniki badań dowodzą, że elektroniczny nos może być stosowany jako lepsza alternatywa w przypadku szybkich pomiarów składników odoru w porównaniu z innymi technikami analitycznymi [11].

Deshmukh i współpracownicy badali próbki gazu emitowanego z różnych źródeł celulozowni i papierni z wykorzystaniem elektronicznego nosa i chromatografu GC-FPD. Macierz składała się z 7 różnych komercyjnych niespecyficznych czujników tlenków cyny i czujnika CO, odpowiednio czułych na odoranty generowane przez przemysł. Powyższe grubowarstwowe czujniki mają zastosowanie do analiz gazów wybuchowych i toksycznych. Dane wygenerowane przez czujniki podczas ekspozycji na RSC były przetwarzane z wykorzystaniem analizy składowych głównych (PCA) w celu określenia zdolności dyskryminacji opracowanej techniki elektronicznego nosa. PCA jest procedurą redukcji zmiennych użyteczną w celu prostego przedstawienia graficznego ekstrakcji informacji w przypadku, gdy dane są dostępne w dużych ilościach zmiennych. Występuje możliwość zredukowania danych

zmiennych do mniejszej ilości głównych komponentów (sztuczne zmienne), które wyjaśnia większość niezgodności w danych zmiennych. Wyniki otrzymane z systemu elektronicznego nosa i GC-FPD zostały porównane z wykorzystaniem modelu RSM (metoda powierzchniowa odpowiedzi), który jest zbiorem statystycznych i matematycznych technik używanych do wykreślenia empirycznej zależności pomiędzy niezależnymi zmiennymi i odpowiedzią systemu, wykorzystującego dane ilościowe z badań. Model może efektywnie przewidywać stężenie czterech różnych odorantów przemysłowych. Intensywność odoru w odniesieniu do ekwiwalentu merkaptanu metylu (MME) została wyznaczona za pośrednictwem wstępnego trenowania systemu elektronicznego nosa z użyciem gazu merkaptanu metylu i z zastosowaniem indeksu e-nosa otrzymanego metodą SVD (rozkład wartości pojedynczej). SVD jest bardzo efektywnym narzędziem statystycznym powszechnie wykorzystywanym w celu przetwarzania sygnału posiadającym zdolność do odkrywania ukrytych wzorów z danych wielowymiarowych, redukcji wielowymiarowości i sumów.

Sztuczna sieć neuronowa, elektroniczny nos AromaScan, były używane do przewidywania stężeń odorów z chlewni, wydzielanych ze zbiorników odpływowych i opracowania pewnej, szybkiej i ekonomicznej techniki pomiaru odorów. Próbki odoru z pięciu różnych zbiorników odpływowych z chlewni analizowano z użyciem AromaScan i olfaktome-

trii dynamicznej opartej na rozcieńczeniach. Otrzymane wyniki z czujników były wykorzystywane do trenowania sztucznej sieci neuronowej w celu skorelowania odpowiedzi z wartościami stężeń odorów mierzonych metodą olfaktometrii. Efektywność oceniono poprzez symulację przy użyciu rozmaitych technik wstępnego przetwarzania i architektury sieci. Badania potwierdziły, iż sieć neuronowa wstecznej propagacji dwuwarstwowa może być trenowana w celu przewidywania stężeń odorów z chlewni z wysoką wartością współczynnika korelacji [12].

Badania wskazują również możliwość opracowania systemów opartych na czujnikach gazowych półprzewodzących w celu monitorowania jakości benzyny i oleju napędowego. Dzięki niskiemu kosztowi produkcji, te rodzaje technik mogą stanowić dobrą podstawę dla kontroli screeningowej jakości paliwa. Jednak jak pokazują badania, systemy wymagają stabilizacji istotnych parametrów pomiarowych, tj. temperatury próbki, temperatury sensora, prędkości przepływu. Za pośrednictwem e-nosa podjęto próby klasyfikacji rozmaitych typów benzyny, oleju opałowego i napędowego. Pomiaru były wykonywane z użyciem systemu pomiaru gazu opartego na macierzy czujników grubowarstwowych półprzewodzących [6, 13].

Te urządzenia mogą być również stosowane w przemyśle związanym z żywnością i napojami, papierosami, samochodami, biotechnologią, medycyną, oczyszczalniami ścieków,



monitorowaniem powietrza wewnętrznego, zanieczyszczeniami z gnojowicy świńskiej i kurcząt, pracami związanymi z kanalizacją ściekową czy przemysłem farmaceutycznym i papierniczym [13].

Określanie świeżości żywności
Światowa Organizacja Zdrowia przestrzegała już wielokrotnie przed spożywaniem nieświeżej i przeterminowanej żywności. Grozi to bowiem licznymi zatruciami, niestrawnościami i poważnymi zakażeniami bakteryjnymi, grzybiczymi i pasożytniczymi. Zatrucia nieświeżymi rybami i mięsami często bywają w skutkach śmiertelne. Kolejną grupą żywności, której nie powinno się spożywać przeterminowanej i nieświeżej jest nabiał i produkty mleczne. Zawarte w nich bakterie i chorobotwórcze pleśnie są niebezpieczne dla układu pokarmowego.

W celu określania świeżości żywności w przemyśle spożywczym wykonuje się specjalistyczne testy. Jednak ludzki zmysł powonienia jest narzędziem subiektywnym, zależnym od samopoczucia, zażywania leków, przebytych chorób czy nawet osobistych preferencji zapachowych. W celu uzyskania bardziej precyzyjnych i obiektywnych wyników, do określania żywności można zastosować elektroniczny nos z całą gamą sensorów zdolnych zidentyfikować grupę lotnych związków chemicznych odpowiadających za jakość pożywienia.

Zastosowanie e-nosa do oceny smaku i aromatu charakteryzuje się prostotą oznaczenia jak i niskim kosztem

wykonania analizy. Tej metody użyto w ocenie jakości orzechów. Zazwyczaj ten proces jest kosztowny, konieczne jest zniszczenie (skruszenie) próbki orzechów, by określić ich konkretne właściwości. Za pośrednictwem elektronicznego nosa możliwe było określenie niepowtarzalnego „zestawu” lotnych związków i aromatów odpowiadających za dobry stan fizyczny ziaren orzechów [1].

Podobnie w przypadku oceny stanu herbat, zastosowano metodę e-nosa, która polegała na określeniu i identyfikacji pożądaných lotnych związków organicznych odpowiadających za jej świeżość. Na jakość i świeżość herbaty wpływa unikatowy skład, w który wchodzi m.in. kofeina, teina, aminokwasy, antyoksydanty oraz aromaty. Skład ten jest różny dla określonych rodzajów herbat, zależny jest od sposobu uprawy, zbierania i suszenia liści herbaty, oraz od sposobu prowadzenia procesu fermentacji i jego czasu trwania. Te wszystkie czynniki

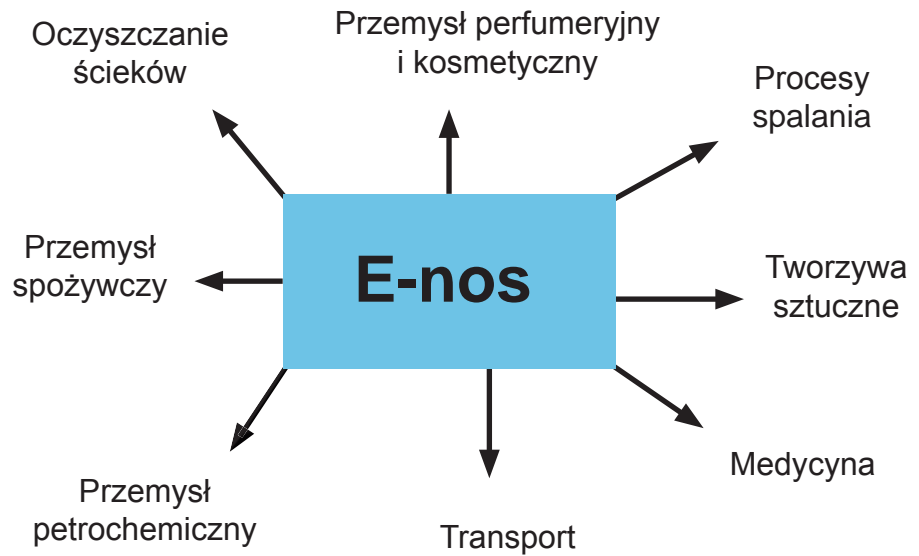
wpływają na smak i aromat herbaty [2, 4, 14].

Mleko od zdrowych krów zawiera w swoim składzie określony zestaw lotnych związków organicznych w odpowiednich stężeniach. W świeżym mleku znajduje się niewielka liczba bakterii, natomiast podczas procesu fermentacji, zwiększa się stężenie niektórych związków organicznych, obserwowany jest wzrost bakterii i produktów ich metabolizmu, a także zwiększenie liczby produktów fotooksydacji [2]. Zastosowanie elektronicznego nosa w tym przypadku polegało na identyfikacji hexanal, acetonu, toluenu oraz heptanal. Na podstawie obecności tych substancji było możliwe określenie stanu świeżości próbki mleka.

E-nos znalazł również zastosowanie w ocenie jakości winogron stosowanych do produkcji wina jak i określeniu odpowiedniego smaku i aromatu samego wina na podstawie identyfikacji odpowiednich lotnych związków organicznych. Tylko dzięki doj-

rzałym i odpowiednio słodkim owocom jest możliwe uzyskanie w procesie fermentacji najszlachetniejszego winnego trunku. W skład wina wchodzi m.in.: dimetyloamina, trimetyloamina, heksanol, itd. O jakości wina decyduje jego aromat (bukiet) oraz smak. Właściwości smakowe i aromatyczne są wynikiem procesów fermentacyjnych z udziałem drożdży [2, 15].

Ostatnim przykładem zastosowania e-nosa w przemyśle spożywczym jest badanie jakości ryb na podstawie analizy poszczególnych aldehydów i ketonów. Jakość ryb zależy od ich smaku, aromatu i właściwości fizycznych. Spożywanie ryb jest niezwykle ważne z uwagi na ich bogaty skład substancji odżywczych, takich jak aminokwasy, kwasy tłuszczowe oraz białka. Świeżość ryb jest uzależniona od procesu hodowlanego (odpowiednie właściwości fizykochemiczne wody w której hodowane są ryby, sposobu ich odżywiania i kontroli wzrostu) [2].



Identyfikacja innych lotnych związków organicznych

Obecność lotnych związków organicznych (z ang. VOC – volatile organic compound) jest wynikiem działalności przemysłu petrochemicznego, farmaceutycznego, papierniczego oraz chemicznego. Są to najbardziej dochodowe i ekonomiczne gałęzie przemysłu, jednak generują najwięcej odorantów. Emisja gazów wiąże się z obecnością w atmosferze związków siarki (w tym merkaptanów), których odór jest szkodliwy i uciążliwy. Natomiast związki te charakteryzują się wysoką lotnością a kontrola poziomu ich stężenia jest trudna. Istotnym narzędziem do identyfikacji odorantów oraz określania ich stężenia jest technika e-nosa [7].

Kolejną grupą niebezpiecznych odorantów są produkty procesów spalania. Są one trudne do wykrycia i kontroli, ponieważ pomimo regulacji prawnych, nadal spalane są tworzywa sztuczne w gospodarstwach domowych. W procesach spalania przeważają tlenki węgla oraz tlenki azotu. Elektroniczny nos może być stosowany jako dodatkowe narzędzie w rozpoznawaniu lotnych produktów procesów spalania i określania ich stężenia [5].

W procesach garbarstwa, kosmetycznym, przy produkcji barwników, przemyśle rolniczym (pestycydy i środki ochrony roślin) czy wytwórstwie tworzyw sztucznych, obecne są emisje lotnych związków organicznych do atmosfery. Za pomocą elektronicznego nosa możliwa jest identyfikacja związków siarki, związków

azotu (amoniak, tlenki azotu) oraz związków węgla (głównie tlenki) [9].

Badanie jakości wód i ścieków

Wzrastający popyt na czystą wodę w połączeniu z coraz wyższym kosztem oczyszczania ścieków skłania przemysł i rząd do poszukiwania i badania nowych sposobów ochrony wód. Jednym ze sposobów jest ponowne wykorzystanie oczyszczonych ścieków z komunalnych oczyszczalni ścieków w celu uzyskania wody przeznaczonej do rozmaitych celów, np. przemysłowych. Odpływy z wielu oczyszczalni ścieków charakteryzują się coraz wyższą i stabilną jakością. W celu uzyskania wody o jakości odpowiedniej do ponownego wykorzystania niezbędne są kolejne procesy oczyszczania. Najprostsze technologie opierają się na procesach separacji cząstki stałe/ciec i dezynfekcji, podczas gdy bardziej złożone systemy stanowią kombinację procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych. Jakość oczyszczonej wody musi być w sposób ciągły i szybki monitorowana. Ważną grupę związków chemicznych obecnych w odpływach z oczyszczalni ścieków są związki lotne, w szczególności lotne związki organiczne (VOC), które są uwalniane do systemu kanalizacji z różnych źródeł, m.in. z przemysłu, obiektów handlowych, instytucji publicznych, gospodarstw domowych. Mogą one charakteryzować się wysoką odpornością w systemie wodnym i uwalniać toksyczne związki do środowiska wodnego. Elektroniczny nos zawierający 12 czujników tlen-

ków metali został wykorzystany do monitorowania lotnych związków w odpływach z komunalnej oczyszczalni ścieków. Analiza składowych głównych (PCA) pozwoliła na interpretację i różnicowanie próbek w zakresie pochodzenia i jakości. Zasada pomiarów elektronicznego nosa oparta jest na zmianach oporu elektronicznego czujników podczas ekspozycji na lotne związki [16].

Zastosowanie elektronicznego nosa obejmuje detekcję emisji z regionów, gdzie notuje się istotne zanieczyszczenie rzek. Lamagna i współpracownicy prowadzili badania terenu o wysokim zanieczyszczeniu, gdzie jakość wody, gleby i powietrza była nieodpowiednia, powodując chroniczne problemy zdrowotne. Jednym z głównych czynników drażniących zanieczyszczonej wody jest obecność powietrza o nieprzyjemnym zapachu, uwalnianego z wody, który może być transportowany przez wiatr i wpływać na okoliczną populację. Potwierdzono możliwość symultanicznej analizy wody i powietrza, a także zaobserwowano, iż odpowiedź e-nosa może być skorelowana z obecnością metali. Emisja siarkowych związków lotnych łącznie z całą gamą lotnych związków organicznych charakteryzuje wysoko zanieczyszczone wody, gdzie niski poziom rozpuszczonego tlenu prowadzi do przewyższenia procesu dekompozycji materii organicznej przez mikroorganizmy beztlenowe. Oprócz siarczanów, stanowiących główny komponent zanieczyszczeń w wodzie, w rzece potwierdzono obecność azotanów (pochodzących naj-

prawdopodobniej z rozkładu materii organicznej) i chrom. Te elementy nie są obecne w każdej próbce gazowej pobranej z emisji wody, lecz jest to wyraźny znak niekontrolowanych zrzutów ścieków z niektórych przemysłów, prawdopodobnie garbarni, które obciążą rzekę dużym ładunkiem materii organicznej, będącej w fazie rozkładu [17].

Kompostownie są źródłem nieprzyjemnych zapachów, powodując drażliwość wśród pobliskiej populacji i niechęć społeczeństwa do tego typu obiektów. Te odory są spowodowane obecnością substancji takich jak gazy nieorganiczne (amoniak i siarkowodor) i lotne związki organiczne (VOC), uwalniane podczas biodegradacji pozostałości organicznych. Obserwowane stężenia VOC i innych gazów odorantu nie są szkodliwe pod względem toksykologicznym, lecz ludzie zamieszkujący lub pracujący w bliskim sąsiedztwie kompostowni mogą uskarżać się na rozmaite psychohygieniczne problemy. Prawodawstwo radzi sobie z tym problemem w dwojaki sposób: poprzez ustanowienie minimalnej odległości pomiędzy obiektem przemysłowym a terenem mieszkalnym lub ograniczeniem emisji odorów. Badano wpływ parametrów procesu (napowietrzanie, wilgotność) na emisję VOC. Biofiltracja jest technologią rekomendowaną w celu obniżenia zawartości VOC, a jednocześnie ekonomiczną, łatwą w obsłudze i pozbawioną powtórnie zanieczyszczonego strumienia odpadów. Powszechnie stosowanymi biofiltrami są torf, kora



drzewna, wióry, kompost, gleba, cząstki powlekane polimerowe, materiały syntetyczne lub kombinacje tych produktów. Do monitoringu stężeń gazu w procesach kompostowania i biofiltracji używa się kilku metod analitycznych, zazwyczaj w sprzężeniu, w szczególności gazowej chromatografii (GC), spektrometrii mas (MS) i detektora płomieniowo-jonizacyjnego. Kilku autorów proponuje stosowanie analizatora całkowitej ilości VOC wyposażonego w detektor PID w celu uzyskania szybkiej informacji na temat stężeń VOC. Dla pomiarów emisji odoru (lub stężeń), olfaktometria pozostaje metodą standardową. Przeprowadzono badania, mające na celu obniżenie stężeń VOC podczas procesu biofiltracji powietrza z kompostowni odpadów gospodarstwa domowego i resztek roślinnych z wykorzystaniem elektronicznego nosa. Skuteczność usuwania VOC z mediów biofiltrujących była uzależniona od fluktuacji na wejściu w związku z obrotami i napowietrzaniem kompostownika bębnowego. Proces biofiltracji emitowanego gazu przez kompost złożony z odpadów z gospodarstw domowych i resztek roślinnych osiągnął skuteczność na poziomie wyższym niż 90% usunięcia VOC. Elektroniczny nos był w stanie zidentyfikować różnice jakościowe w gazach biofiltra na wyjściu na bardzo niskich poziomach stężeń VOC w zależności od natury kompostu i wielkości ich cząstek. Czujnik wykrywający związki zawierające siarkę były szczególnie dyskryminujące. Elektroniczny

nos był również w stanie określić ilościowo całkowitą zawartość VOC w powietrzu podczas 20 dni kompostowania i biofiltracji [18].

Wciąż rosnące wymagania dotyczące dostarczania bezwonnej wody i zapewnienia estetycznych wód rekreacyjnych, wymuszają na władzach działania mające na celu ograniczenie lub usunięcie zapachów. Badania mikroflory w surowej wodzie, w zakładach uzdatniania wód, pokazują występowanie szerokiego spektrum zróżnicowanych organizmów. Niektóre mają ogromne znaczenie w procesach uzdatniania wody, podczas gdy inne to patogeny, organizmy fekalne, czy oportunistyczne szczepy bakteryjne. Niektóre z nich mogą wchodzić w interferencje z określonym wskaźnikiem, i powodować nieprzyjemny smak i odór w wodzie pitnej. Różnorodność związków lotnych pochodzących od różnych szczepów mikrobiologicznych, takich jak geosmina, aceton, 2-metyloizoborneol i związki siarki może stanowić poważny problem dla przemysłu zaopatrzenia w wodę. Nie tylko bakterie, ale także grzyby mogą powodować podobne problemy. Pestycydy i insektycydy są wprowadzane do systemu wodnego w różny sposób, np. poprzez odpływy powierzchniowe z terenów rolniczych. Nawet jeśli związki chemiczne nie są toksyczne dla ludzkich organizmów, większość z nich może charakteryzować się dużą toksycznością dla organizmów wodnych. Dokonano porównania pomiędzy dwoma elektronicznymi nosami wyposażonymi w macierze kon-

duktometrycznych czujników polimerów dla wczesnej detekcji i dyskryminacji szczepów bakteryjnych, zarodników grzybów i śladowych ilości (ppb) pestycydów (DDT i dieldryna). Użycie PCA, DFA (analiza funkcji dyskryminacji) i analizę skupień pozwoliło na różnicowanie pomiędzy różnymi szczepami bakteryjnymi i grzybami po 24 h inkubacji w temperaturze 25°C. 10 i 100 ppb pestycydów nie mogło zostać efektywnie dyskryminowane. Mikroekstrakcja do fazy stałej typu „head-space” łącznie z gazową chromatografią zostały wykorzystane do oceny i analizy profili komórek bakteryjnych inokulowanych w obecności śladowych ilości metali ciężkich. Otrzymane chromatogramy pokazują, iż lotne wzory pochodzące z próbek bakteryjnych są różne w porównaniu z tymi, gdzie została dodana niewielka ilość metali ciężkich [19].

Wykrywanie nowotworów

Nowotwór jelita grubego dotyka coraz więcej ludzi w Europie. Przyczynami są głównie: stres, nieodpowiednie odżywianie i nieregularny tryb życia. Najbardziej narażoną grupą na nowotwór jelita grubego są osoby cierpiące na problemy gastryczne i zespół jelita drażliwego. Główną metodą diagnozującą rak jelita grubego jest badanie kolonoskopowe wraz z biopsją. Ponadto konieczne do diagnozy są badania krwi i kału pacjenta. Są to obecnie badania czasochłonne i inwazyjne. Niedawno odkryto, iż w oddechu osoby chorej na raka, znajdują się lotne związki organiczne, dzięki którym jest możliwe

ustalenie występowania choroby nowotworowej. W pracy [20] stwierdzono, że możliwe jest określenie występowania raka płuc u chorych osób na podstawie specjalnej mieszanki lotnych związków organicznych w ich oddechu. Na podstawie dokładnych pomiarów stężenia substancji takich jak: izopren, 2-metylopentan, etylobenzen można było stwierdzić, która osoba cierpi na nowotwór. Elektroniczny nos w tym przypadku charakteryzował się dużą dokładnością i czułością. Jest to metoda prosta i szybka a przede wszystkim nieinwazyjna. Okazuje się, że ludzki oddech nosi wiele informacji ważnych dla zdrowia [21, 22]. Przykładowo oddech o zapachu acetonu świadczy o cukrzycy, a zapach siarki lub tioli świadczą o problemach z wątrobą, zapach oddechu podobny do uryny świadczy o problemach z nerkami [8, 23, 24].

Podsumowanie

Jak wskazują badania, elektroniczny nos jest dobrym narzędziem do identyfikacji lotnych związków organicznych. Znajduje on szerokie zastosowanie w gałęziach przemysłu jak również w procesie oczyszczania ścieków, kompostowania oraz uzdatniania wody. W układzie wstępnego przetwarzania danych najczęściej stosuje się metodę analizy składowych głównych PCA, której zadaniem jest redukcja wymiarowości danych. Istotnym aspektem jest stworzenie odpowiedniego algorytmu, będącego w stanie zidentyfikować strukturę danego odorantu. Najpowszechniej stosowaną metodą jest sztuczna

sięć neuronowa, polegająca na analogicznym działaniu do ludzkiego neuronu.

Do najważniejszych zastosowań elektronicznego nosa należy identyfikacja lotnych związków siarki (merkaptany), związków organicznych (aceton, toluen), amoniaku, tlenków węgla. Metoda e-nosa charakteryzuje się mobilnością, niską ceną, dokładnością, krótkim czasem analizy, jest to metoda nieinwazyjna i nieskomplikowana. Wadami metody są brak dokładności oznaczenia przy niskim zakresie stężeń badanych substancji oraz ograniczenie zapamiętanych (wycuczonych) odorantów (w rzeczywistym środowisku przemysłowym istnieje możliwość występowania odorantów, nieznanych dotychczas podczas praktyki laboratoryjnej). Zagadnienie e-nosa jest interesującą metodą pomiarową, lecz analiza wyników jak i sama metoda analizy związków chemicznych wymaga jeszcze badań.

Literatura

[1] Wei Z., Wang J., Zhang W. Detecting internal quality of peanuts during storage using electronic nose responses combined with physicochemical methods. *Food Chemistry* 177 (2015) 89–96.
 [2] Loutfi A., Coradeschi S., Mani G.K., Shankar P., Rayappan J.S.B. Electronic noses for food quality: A review. *Journal of Food Engineering* 144 (2015) 103–111.
 [3] http://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/automatyka/c_sensory_gazu/pdf/r6.pdf (dostępny na dzień 10.05.2016r.).
 [4] Chen Q., Liu A., Zhao J., Ouyang Q. Classification of tea

category using a portable electronic nose based on an odor imaging sensor array. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 84 (2013) 77–83.

[5] Nozza E., Capelli L., Eusebio L., Derudi M., Nano G., Del Rosso R., Sironi S. The role of bioethanol flueless fireplaces on indoor air quality: Focus on odour emissions. *Building and Environment* 98 (2016) 98–106.
 [6] Zhuang L., Guo T., Cao D., Ling L., Su K., Hu N., Wang P. Detection and classification of natural odors with an in vivo bioelectronic nose. *Biosensors and Bioelectronics* 67 (2015) 694–699.
 [7] Deshmukh S., Jana A., Bhattacharyya N., Bandyopadhyay R., Pandey R.A. Quantitative determination of pulp and paper industry emissions and associated odor intensity in methyl mercaptan equivalent using electronic nose. *Atmospheric Environment* 82 (2014) 401–409.
 [8] Chan H.P., Lewis C., Thomas P.S. Exhaled breath analysis: Novel approach for early detection of lung cancer. *Lung Cancer* 63 (2009) 164–168.
 [9] 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*, 144 (2015) 329–340.
 [10] Gebicki J. Application of electrochemical sensors and sensor matrixes for measurement of odorous chemical compounds. *Trends in Analytical Chemistry* 77 (2016) 1–13.
 [11] Deshmukh S., Jana A., Bhattacharyya N., Bandyopadhyay R., Pandey R.A. Quantita-

tive determination of pulp and paper industry emissions and associated odor intensity in methyl mercaptan equivalent using electronic nose. *Atmospheric Environment* 82 (2014) 401–409.

[12] Sohn J.H., Smith R., Yoong E., Leis J., Galvin G. Quantification of odours from piggery effluent ponds using electronic nose and an artificial neural network. *Biosystems Engineering* 86 (4) (2003) 399–410.
 [13] Sobański T., Szczurek A., Nitsch K., Licznarski B.W., Radwan W. Electronic nose applied to automotive fuel qualification. *Sensors and Actuators B* 116(2006) 207–212.
 [14] Sarkar S.T., Bhondekar A.P., Macas M., Kumar R., Kaur R., Sharma A., Gulati A., Kumar A. Towards biological plausibility of electronic noses: A spiking neural network based approach for tea odour classification. *Neural Networks* 71 (2015) 142–149.
 [15] Lopez de Lerma N., Bellincontro A., Mencarelli F., Moreno J., Peinado R.A. Use of electronic nose, validated by GC–MS, to establish the optimum off-vine dehydration time of wine grapes. *Food Chemistry* 130 (2012) 447–452.
 [16] Dewettinck T., Hege VAN K., Verstraete W. The electronic nose as a rapid sensor for volatile compounds in treated domestic wastewater. *Wat. Res.* 35 (100) (2001) 2475–2483.
 [17] Lamagna A., Reich S., Rodríguez D., Boselli A., Cicerone D. The use of an electronic nose to characterize emissions from a highly polluted river. *Sensors and Actuators B* 131 (2008) 121–124.

[18] López R., Cabeza I.O., Giraldez I., Díaz M.J. Biofiltration of composting gases using different municipal solid waste-pruning residue composites: Monitoring by using an electronic nose. *Bioresource Technology* 102 (2011) 7984–7993.

[19] Canhoto O., Magan N. Electronic nose technology for the detection of microbial and chemical contamination of potable water. *Sensors and Actuators B* 106 (2005) 3–6.
 [20] Dragonieri S., Annema J.T., Schot R., Van der Schee M.P.C., Spanevello A., Carratú P., Resta O., Rabe K.F., Sterk P.J. An electronic nose in the discrimination of patients with non-small cell lung cancer and COPD. *Lung Cancer* 64 (2009) 166–170.
 [21] Cho S.M., Kim Y.J., Heo G.S., Shin S-M. Two-step pre-concentration for analysis of exhaled gas of human breath with electronic nose. *Sensors and Actuators B* 117 (2006) 50–57.
 [22] Adiguzel Y., Kulah H. Breath sensors for lung cancer diagnosis. *Biosensors and Bioelectronics* 65 (2015) 121–138.
 [23] Buszewski B., Rudnicka J., Ligor T., Walczak M., Jezierski T., Amann A. Analytical and unconventional methods of cancer detection using odor. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 38, 2012.
 [24] Schnabel A.M., Boumans M.L.L., Smolinska A., Stobberingh E.E., Kaufmann R., Roekaerts P.M.H.J., Bergmans D.C.J.J. Electronic nose analysis of exhaled breath to diagnose ventilator-associated pneumonia. *Respiratory Medicine* 109 (2015) 1454–1459.