

Application of Electronics Nose to Monitor and Extract the Predictive Modeling for Lab-Scale Biogas Digester Conditions

EHSAN SAVANDROUMI¹, SEYED SAEID MOHTASEBI^{1*}, SHAHIN RAFIEE¹, HOSSEIN GHANAVATI²

1. Department of Agricultural Machinery Engineering, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2. Microbial Biotechnology Department, Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran (ABRII), Agricultural research, Extension, and Education Organization (AREEO), Karaj, Iran

(Received: Apr. 24, 2019- Revised: Aug. 26, 2019- Accepted: Sep. 1, 2019)

ABSTRACT

Process control and monitoring in operation of biogas production require various parameters to be measured. Therefore, the methods that express the effect of combination of parameters via robust and inexpensive equipment for fast and accurate measurement have high value. In this research, the relationship between the indicator of daily production of biogas and the signals of the gas sensor array in an electronic nose system designated for biogas has been investigated to analyze and predict the condition of biogas digester in laboratory scale. To produce biogas, 1 liter batch digesters were fed by different combinations of two substrates at mesophilic condition. The Sensor array signals of each digester were divided into two groups of 1 and 2 by the clustering analysis (CA) method, which correspond to the balanced and imbalanced groups, respectively. By analyzing score plot and also correlation loading in the PCA, MQ-4 and MQ-136 sensors were determined as main indicators for detecting the two groups and rest of sensors also contribute to interpret conditions of digesters. At final, to predict the conditions, a pattern recognition was defined by sensor array signals of all digesters in linear discriminant analysis (LDA) that the classification accuracy and resubstitution error were 100% and 0.0476 respectively, also the accuracy of the prediction pattern was 81.25%.

Keywords: Indicator, Sensor Array, Principal Components, Linear Discriminant.



کاربرد بینی الکترونیک جهت پایش و استخراج الگوی پیش بینی وضعیت هاضم بیوگاز آزمایشگاهی

احسان سوندرومی^۱، سید سعید محتسبی^{*}، شاهین رفیعی^۱، حسین قنواتی^۲

۱. گروه مهندسی مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲. گروه پژوهشی بیوتکنولوژی میکروبی، پژوهشکده بیوتکنولوژی کشاورزی ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۴ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۶/۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۶/۱۰)

چکیده

کنترل فرایند و پایش در عملیات تولید بیوگاز نیازمند اندازه‌گیری پارامترهای مختلفی می‌باشد. بنابراین روش‌هایی که با استفاده از تجهیزات مقاوم و ارزان با سرعت و دقت مناسب، توانایی بیان اثر ترکیبی از پارامترها را نشان دهند ارزش بالایی دارند. در این تحقیق رابطه بین شاخص حجم تولید روزانه بیوگاز و داده‌های آرایه حسگری سامانه بینی الکترونیک ویژه بیوگاز جهت تفسیر و پیش‌بینی وضعیت هاضم بیوگاز بررسی شده است. جهت تولید بیوگاز از هاضم‌های یک لیتری ناپیوسته (Batch) در دمای مزوفیل با ترکیب‌های مختلف دو نوع خوراک استفاده شد. وضعیت هر هاضم با توجه به نرخ تولید بیوگاز آن به دو گروه متعادل و نامتعادل تعریف شد. داده‌های آرایه حسگری هر هاضم نیز با روش تحلیل خوشه بندی (CA) به دو گروه ۱ و ۲ تقسیم شدند که به ترتیب با گروه متعادل و نامتعادل متناظر هستند. با تحلیل دو نمودار اسکور داده‌ها و همبستگی حسگرها در PCA، مشخص شد که دو حسگر MQ4 و MQ136 به عنوان شاخص‌های اصلی جهت تشخیص دو گروه و بقیه حسگرها نیز در تفسیر وضعیت هاضم نقش دارند. با داده‌های آرایه حسگری جمع‌آوری شده از هاضم‌ها، الگوی پیش‌بینی وضعیت آنها توسط تحلیل تفکیک خطی (LDA) با دقت طبقه بندی ۱۰۰٪ و مقدار خطای ۰/۰۴۷۶ استخراج شد. دقت پیش‌بینی الگو در تشخیص وضعیت هاضم ۸۱/۲۵ درصد است.

واژه‌های کلیدی: هاضم بیوگاز، آرایه حسگر، مولفه‌های اصلی، تفکیک خطی

مقدمه

هضم بی‌هوازی یک فرایند زیستی در غیاب اکسیژن آزاد است که نتیجه آن تجزیه مواد آلی به بیوگاز و لجن هضم شده می‌باشد. متان و دی‌اکسید کربن به ترتیب با درصدهای متغیری از ۵۰ تا ۷۵ و ۲۵ تا ۵۰ درصد ترکیبات اصلی بیوگاز را تشکیل می‌دهند و علاوه بر این شامل درصد ناچیزی هیدروژن سولفید، بخار آب و اکسیژن است (Nijaguna, 2002; Abbasi, 2012; Deublein & Steinhauser, 2008). صنعت دامپروری نقش حیاتی در اقتصاد هر کشوری دارد و کود بدست آمده در این حوزه منبع بارزشی از جنبه انرژی تجدیدپذیر و غنی سازی خاک است. بنابراین شناسایی فناوری‌های دوستدار محیط زیست مانند هضم بی‌هوازی برای تصفیه ضایعات مواد آلی با منابع مختلف ضروری می‌باشد و بدین ترتیب دو نگرانی مهم زیست محیطی شامل مدیریت ضایعات (بخش مواد آلی) و انرژی تجدیدپذیر کاهش می‌یابد (Zafar, 2008 & 2019).

در تولید بیوگاز مسائل مختلفی مطرح می‌باشد که از جمله آنها پایش این فرایند بی‌هوازی جهت نگهداری آن در شرایط پایدار است. کنترل فرایند و پایش، استراژی مهمی برای رسیدن

به بازده بالاتر در فرایند هضم بی‌هوازی بوده و بدین ترتیب کنترل فرایند مناسب و پایش پیوسته یا نیمه پیوسته فرایند لازم است. پایش فرایند هضم بی‌هوازی یک تصویر کلی از آن فرایند را نشان می‌دهد که با انتخاب مناسب شاخص‌ها و تحلیل درست آنها شرایط نامساعد هاضم در مراحل اولیه تشخیص داده می‌شود و می‌توان به موقع از توقف کامل فرایند هضم جلوگیری کرد (Drosg, 2013). در سال‌های اخیر پارامترهای مختلفی به عنوان شاخص فرایند بی‌هوازی بررسی و پیشنهاد شده است. شاخص‌های معمول جهت پایش یک هاضم بیوگاز شامل حجم بیوگاز تولیدی، ترکیبات بیوگاز، pH، قلیائیت و اسیدهای چرب فرار (VFA) هستند (Boe, 2006). با مروری بر تحقیقات انجام شده در این زمینه می‌توان دریافت که یکی از چالش‌های جدی در کنترل و پایش فرایند هضم بی‌هوازی، متغیر بودن شاخص‌های پایش و وابستگی آنها به شرایط محلی و لحظه‌ای هاضم است. وجود اختلاف و تنوع در عواملی مانند شرایط محیطی، پروتکل‌ها و تجهیزات اندازه‌گیری باعث پیچیدگی در مقایسه و تطبیق داده‌های تجزیه پذیری زیستی از مقالات علمی مختلف شده است. بنابراین وجود انحراف معیار نسبی بالا در باز تولید نتایج مشاهده

بینی الکترونیک ابزاری است که جهت شناسایی و تفکیک بوهای پیچیده با استفاده از آرایه حسگری طراحی شده است. بطوری که یک بوی خاص توسط آرایه حسگر بصورت یک شناسه یا اثر انگشت تبدیل شده و مجموعه‌ای از این شناسه‌های حاصل از چند بوی مشخص، پایگاه داده را ساخته و یک سامانه تشخیص الگو را آموزش می‌دهند. مسئله تحلیل الگو در داده‌های ماشین بویایی رابطه نزدیکی با تحلیل داده‌های چند متغیره دارد (Pearce *et al.*, 2003). در واقع در روش ارزیابی یا پایش ماشین بویایی هیچ یک از مواد یا پارامترها اندازه گیری نمی‌شود بلکه یک سیگنال از فرآیند کلی است که حاصل ترکیبی از پارامترهای تاثیر گذار می‌باشد (Drosch, 2013). توانایی ماشین بویایی در زمینه تشخیص و تفکیک بین گازها در تحقیقات مختلف ثابت شده است و لذا قابلیت استفاده در تحلیل پارامترهای مربوط به کیفیت محیط و کنترل فرایند را دارد (Capelli, 2014). بزرگترین مسئله در تولید بیوگاز در مزارع کشاورزی کمبود تجهیزات مطمئن جهت نظارت بر پارامترهای کلیدی فرایند برای اطمینان از وضعیت عملکرد آن در شرایط مطلوب می‌باشد و از طرفی تمرکز بر روی فاز گازی یک رویکرد کاملاً نوآورانه بسوی نظارت برخط هاضم بیوگاز است (Adam *et al.*, 2013). در ارزیابی سامانه بینی الکترونیک برای پایش پایداری هاضم از نوع CSTR در مقیاس آزمایشگاهی و کارخانه بیوگاز هضم مشترک کشاورزی به این نتیجه رسیدند که فاز گازی در پایش وضعیت هاضم می‌تواند با همان کیفیت شاخص‌های حالت فاز مایع در سطح مقیاس آزمایشگاهی بکار رود اما این ارتباط در مقیاس کارخانه به اندازه مقیاس آزمایشگاهی مناسب نبود (Adam *et al.*, 2015). اخیراً در مطالعه‌ای برای اندازه‌گیری درصد متان در بیوگاز، حسگر MQ-4 در مقیاس با دستگاه GC، میانگین اختلاف کمتر از یک درصد مشاهده شد (Yang *et al.*, 2019). از حسگرهای گازی جهت تشخیص گازهای متان، منوکسید کربن، هیدروژن و آمونیاک در یک نمونه اولیه از دستگاه پردازشگر بیوگاز استفاده شده و تاکید بر اینکه دستگاه در مرحله ارزیابی و تایید اعتبار است (Calderón & Isaías González, 2018).

محققین از روش‌های تحلیلی مختلفی در تحلیل داده‌های ماشین بویایی استفاده می‌کنند اما تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) و تحلیل تفکیک خطی (LDA) به ترتیب به عنوان یک روش بدون ناظر و با ناظر، روش‌های غالب در این زمینه هستند (Marco & Gutiérrez-Gálvez, 2012; Ghasemi-Varnamkhasti *et al.*, 2011). برای نمونه از PCA در تحلیل و تفکیک داده‌های ماشین بویایی و انتخاب حسگرهای مناسب در زمینه انتشار گازهای حاصل از تجزیه مواد آلی در فرایندهای هضم

می‌شود (Pham *et al.*, 2013; Angelidaki *et al.*, 2006; Guwy, 2004). هر هاضم بیوگاز با شرایط فرایند منحصر به خود، روند هضم را انجام می‌دهد و بنابراین یک مقدار ثابت برای هر شاخص در این فرایند که بتواند در همه هاضم‌ها مرجع باشد وجود ندارد (Drosch, 2013). کیفیت بیوگاز تحت تاثیر مواد آلی تجزیه شده در فرایند هضم می‌باشد. از این رو ترکیبات و ویژگی مواد آلی مانند ظرفیت بافری، نسبت کربن به نیتروژن، میزان پروتئین و ... به طور قابل ملاحظه‌ای به گونه گیاه، خاک، شرایط آب و هوایی، کود دهی و زمان برداشت وابسته است (Herout *et al.*, 2011). مواد ورودی هاضم، کیفیت و کمیت بیوگاز و مواد هضم شده را تعیین می‌کند (Wellinger *et al.*, 2013). بعضی ترکیبات موجود در خوراک هاضم اثر منفی بر میکروارگانیسم‌های موجود در هاضم می‌گذارد که نتیجه آن بی تعادلی یا در بدترین شرایط توقف کامل فعالیت میکروارگانیسم‌ها می‌شود. همچنین تاثیر عوامل بازدارنده به غلظت آنها در هاضم و همچنین شرایط محلی داخل هاضم بستگی دارد (Wellinger *et al.*, 2013; Steffen *et al.*, 1998). اطلاع از حضور مواد بازدارنده و سمی در خوراک بیوگاز بسیار مهم بوده و از طرفی سازگاری میکروارگانیسم‌ها به مواد بازدارنده در یک هاضم نیز امکان دارد. برای نمونه هیدروژن سولفید (یکی از ترکیبات بیوگاز) بعنوان یک عامل بازدارنده در هضم بی‌هوازی شناخته می‌شود به طوری که دامنه بازدارندگی آن در مقالات مختلف بین ۵۰ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است (Chen *et al.*, 2008; Schnurer & Jarvis, 2009; Wellinger *et al.*, 2013).

با توجه به تاثیر شرایط محلی و حتی سازگاری میکروارگانیسم‌ها با شرایط محیطی، ارزیابی داده‌های مربوط به شاخص‌ها و نتیجه گیری وضعیت هاضم با اعدادی ثابت دقت نتیجه گیری را کاهش می‌دهد. بنابراین نیاز به پیاده‌سازی فناوری‌های پایش فرایند برخط ارزان قیمت و مقاوم می‌باشد که بتوان به آسانی مقدار شاخص‌ها را متناسب با شرایط هاضم به روز رسانی کرد. چالش‌های اصلی برای توسعه موفق نظارت برخط بر فرایندهای زیستی پیشرفته شامل انتخاب مناسب از مجموعه حسگرها، آنالیز مرجع، تجزیه و تحلیل داده‌های چند متغیره، فراگیری داده‌ها و توسعه مدل می‌باشند. روش تحلیل فرایند، نیاز به نتایج تجزیه و تحلیل دقیق از آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت را کاهش می‌دهد اما به طور کامل نیاز به تجزیه و تحلیل‌ها را حذف نخواهد کرد. از آنجایی که بیش باری مواد آلی اغلب در مدت چند ساعت اتفاق می‌افتد بنابراین نیاز به پیاده‌سازی فناوری‌های پایش فرایند برخط ارزان قیمت و مقاوم می‌باشد (Wellinger *et al.*, 2013).

همچنین استخراج حسگرهای موثر به عنوان شاخص در تعیین شرایط هاضم و تفسیر داده‌ها از روی موقعیت آنها نسبت به این شاخص‌ها می‌باشد.

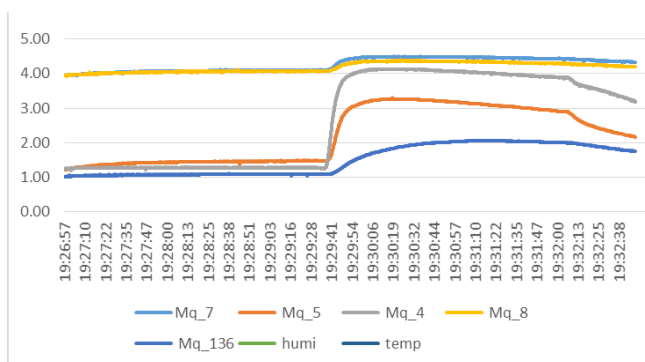
مواد و روش‌ها

سامانه ماشین بویایی

در این تحقیق از سامانه ماشین بویایی آزمایشگاهی مطابق شکل ۱ استفاده شد (Mohtasebi, 2019). همچنین برای تست بیوگاز بدلیل ایمنی و محدودیت میزان اشباع حسگرها، تغییراتی در سامانه انجام شد. حسگرها از نوع نیمه هادی اکسید فلزی (MOS) بوده و بر اساس گازهای متان، هیدروژن سولفید و هیدروژن طبق جدول ۱ انتخاب شدند.

بی‌هوازی، کمپوست و بهینه سازی فرایند پخت ضایعات طیور استفاده شده است (Nicolas *et al.*, 2006) (Farmanesh *et al.*, 2019).

حجم تولید روزانه و ترکیبات بیوگاز، دو شاخص مهم در فرایند پایش روزانه هضم بی‌هوازی می‌باشند به طوری که تغییرات میزان تولید بیوگاز نشانه‌ای از عدم تعادل فرایند در هاضم بیوگاز است (Al Seadi *et al.*, 2008). بنابراین مقدار و ترکیبات بیوگاز شاخص‌های خوبی جهت بررسی فرایند هضم بی‌هوازی می‌باشند. مطالعات انجام شده در زمینه کاربرد بینی الکترونیک در پایش هاضم بیوگاز در تشخیص وضعیت بیش‌باری هاضم و تشخیص درصد متان و یا دیگر ترکیبات بیوگاز بوده است. در این مطالعه هدف ارزیابی یک آرایه حسگر گازی حساس به چند ترکیب بیوگاز جهت تشخیص و تعریف الگو برای پایش بینی شرایط هاضم و



شکل ۱- نمودار سامانه ماشین بویایی (سمت چپ)، سیگنال خروجی آرایه حسگری (سمت راست)

جدول ۱- حسگرهای نیمه هادی اکسید فلزی مورد استفاده در آرایه حسگری سامانه ماشین بویایی ویژه بیوگاز

| محدوده تشخیص (ppm) | بالاترین حساسیت حسگر | نام تجاری حسگر |
|--------------------|---------------------------------------|----------------|
| ۱۰۰۰۰-۲۰۰ | CH ₄ , LPG, H ₂ | MQ-4 |
| ۱۰۰۰۰-۲۰۰ | LPG, CH ₄ , H ₂ | MQ-5 |
| ۲۰۰-۱۰ | H ₂ S, NH ₄ | MQ-136 |
| ۱۰۰۰۰-۲۰۰ | H ₂ | MQ-8 |
| ۱۰۰۰۰-۴۰ | H ₂ , CO | MQ-7 |

زمان بندی

تعداد مراحل و زمان انجام هر مرحله در یک آزمون در بخش کنترل سامانه ماشین بویایی برنامه ریزی می‌شود. تعداد مراحل به شیوه آزمون محقق بستگی دارد و حداقل مدت زمان هر مرحله در یک پیش آزمون بر اساس زمان پاسخ حسگرها به گاز نمونه و گاز مبنا تعیین می‌شود. در این تحقیق آزمون در سه مرحله به ترتیب اجرا به نام مبنا، نمونه برداری گاز و پاکسازی برنامه ریزی شد. زمان بندی هر مرحله در آزمون واسنجی سامانه ماشین بویایی ویژه بیوگاز بدست آمده است. بدین ترتیب مدت زمان مرحله مبنا

رقیق سازی

رقیق سازی بیوگاز به دو دلیل محدودیت حسگرها و ایمنی محقق یا کاربر ضروری است. بنابراین با در نظر گرفتن محدودیت انفجار بیوگاز بین ۶ تا ۱۲ درصد در هوا (Deublein & Steinhauser, 2008; Al Seadi *et al.*, 2008) و حداکثر غلظت تشخیص حسگر متان ۱۰۰۰۰ ppm، مقدار بیوگاز نمونه پس از تزریق به سامانه ماشین بویایی با نسبت تقریبی یک به صد با هوای فیلتر شده رقیق می‌شود. انجام فرایند رقیق سازی نمونه بیوگاز در سامانه بصورت خودکار است.

نتایج و بحث

دو ویژگی تفاضلی و کسری از پاسخ آرایه حسگری استخراج شد. جهت درک بهتر از وضعیت داده‌ها و انتخاب ویژگی کارآمدتر، از دو روش تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) و تحلیل خوشه بندی (CA) براساس این دو ویژگی استفاده شد. روش تحلیل تفکیک خطی (LDA) نیز برای استخراج الگو و پیش بینی شرایط مطلوب (متعادل) و بحرانی (نامتعادل) بکار برده شد.

تحلیل خوشه بندی

تکنیک تجزیه و تحلیل خوشه‌ای (CA) یک روش کارآمد جهت پیدا کردن نزدیکترین همسایه با محاسبه فاصله بین همه داده‌ها است. به عبارت دیگر یک تحلیل اکتشافی در شناسایی ساختار درون داده‌ها می‌باشد. در این تحقیق روش CA، جهت گروه‌بندی داده‌های آرایه حسگری برای هر هاضم به کار برده شد. شاخص تولید بیوگاز برای ارزیابی معنی دار بودن گروه‌بندی داده‌ها در نظر گرفته شد. تحلیل CA در دو مرحله بر اساس دو ویژگی کسری و تفاضلی پاسخ حسگرها انجام شد. در تمام تیمارها و تکرار آنها، ویژگی کسری گروه‌بندی معنی داری نسبت به ویژگی تفاضلی از خود نشان داد. بدین ترتیب بر اساس شاخص تولید بیوگاز گروه یک و دو به ترتیب به گروه مطلوب و بحرانی در نظر گرفته شد. به عنوان نمونه، مقایسه ویژگی‌های کسری و تفاضلی بر اساس داده‌های آرایه حسگری مربوط به تیمار یک از تکرار سوم در جدول ۳ نشان داده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که ویژگی تفاضلی با وجود کاهشی بودن روند تولید در روزهای ۷،۶ و ۸ را در گروه یک (شرایط مطلوب یا متعادل) طبقه بندی می‌کند. بنابراین طبقه بندی براساس ویژگی کسری انتخاب گردید. در جدول ۴ طبقه بندی داده‌های هر روز هاضم با میزان تولید بیوگاز روزانه آن تطبیق داده شده است.

جدول ۳- طبقه بندی داده‌های تیمار ۱ در تکرار ۳ براساس دو ویژگی با روش

| تحلیل خوشه بندی | | |
|-----------------|--------------|------------|
| روز | ویژگی تفاضلی | ویژگی کسری |
| ۱ | ۱ | ۱ |
| ۲ | ۱ | ۱ |
| ۳ | ۱ | ۱ |
| ۴ | ۲ | ۲ |
| ۵ | ۲ | ۲ |
| ۶ | ۱ | ۲ |
| ۷ | ۱ | ۲ |
| ۸ | ۱ | ۲ |

به طور کلی روند تولید بیوگاز در تیمارهای یک و سه در روزهای ابتدایی (اول تا سوم) با شیب کم کاهش یافته و از روز چهارم به بعد به شدت کاهشی شده است. برای تیمار دوم،

و پاکسازی بر اساس حداقل زمان لازم برای به سطح مینا رسیدن پاسخ حسگرها توسط هوای فیلتر شده به ترتیب ۱۵۰ و ۲۰۰ ثانیه تعیین شد. مدت زمان مرحله نمونه برداری نیز بر اساس زمان به سطح پایدار رسیدن پاسخ حسگرها در برابر گازهای استاندارد هیدروژن سولفید، متان و نمونه‌های مختلف بیوگاز، ۱۰۰ ثانیه می‌باشد.

پیش پردازش داده‌ها

خروجی حسگرها بصورت ولتاژ در دامنه صفر تا پنج ولت بصورت نموداری برخط در نرم افزار اکسل نشان داده شده و در پایان ذخیره می‌شود که استخراج ویژگی از داده‌های مرحله دوم صورت می‌گیرد. قبل از استخراج ویژگی، باید از عدم وجود نویز یا پرش‌های ناگهانی در خروجی حسگرها اطمینان حاصل کرد. در این مطالعه از دو روش تفاضلی و کسری (Arshak 2004; M. Scott, 2006; Tohidi *et al.*, 2018) جهت پیش پردازش داده استفاده شد.

تولید بیوگاز

هاضم‌های یک لیتری از سه ترکیب مختلف در سه تکرار مطابق جدول ۲ به مقدار ۶۰۰ سی سی بصورت ناپیوسته (Batch) و در دمای 34 ± 2 درجه سلسیوس جهت تولید بیوگاز استفاده شد.

آماده سازی خوراک هاضم‌ها

کود تازه گاوی و مرغی از مزرعه دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران تهیه و پس از انجام آزمایش TS از کودها، به مقدار لازم آب جهت تهیه خوراکی با مواد خشک تقریبی ۸ درصد اضافه و توسط همزن مخلوط کاملاً یکنواخت از هر کود بدست آمد و سپس ۹ عدد هاضم طبق تیمارهای جدول ۲ در سه تکرار بارگذاری شدند. مایع تلقیح از آزمایش‌های قبلی ترکیب کود گاوی و مرغی تهیه شده بود.

جدول ۲- ترکیب خوراک هاضم‌های بیوگاز در سه تیمار

| تیمار | حجم کود گاو (cc) | حجم کود مرغی (cc) | حجم مایع تلقیح (cc) |
|---------|------------------|-------------------|---------------------|
| یک (T1) | ۲۰۰ | ۲۰۰ | ۲۰۰ |
| دو (T2) | ۴۰۰ | - | ۲۰۰ |
| سه (T3) | - | ۴۰۰ | ۲۰۰ |

نمونه برداری و اندازه گیری حجم بیوگاز

نمونه برداری و اندازه گیری حجم بیوگاز در هر ۲۴ ساعت یکبار برای هر هاضم انجام شد. جهت حذف اثر بیوگاز روز قبل که در اتصالات باقی مانده است، نمونه‌ای به حجم ۵ سی سی قبل از نمونه برداری جدید تخلیه می‌شود (۵ سی سی حجم اتصالات از سر هاضم تا شیر نمونه برداری است). حجم بیوگاز هر هاضم پس از نمونه برداری با روش جابجایی آب اندازه گیری شد.

آرایه حسگری در تیمار اول و سوم زمانی که روند کاهش ملایم و یا نسبتاً پایدار است در گروه یک قرار دارند و زمانی که روند بشدت کاهشی شروع می‌شود داده‌ها در گروه دوم قرار می‌گیرند. در مورد تیمار دوم، داده شرایط بحرانی در یک گروه به تنهایی انتخاب شده و روزهای ابتدایی که روند تولید بیوگاز افزایشی بوده است در یک گروه و داده‌های مربوط به بقیه روزها که روندی تقریباً ثابت داشته‌اند را هم گروه قرار داده است.

روزهای اول و دوم نسبتاً افزایشی بوده و در ادامه، روند تقریباً پایداری در تولید بیوگاز طی کرده است و به همین دلیل داده‌های آرایه حسگری روز ششم تیمار اول در تکرار دوم به عنوان شناسه-ای بحرانی به داده‌های تیمار دوم اضافه شد که در ستون آخر جدول ۴ مشخص شده است. در ضمن تحلیل خوشه بندی برای این تیمار با سه گروه انجام شد. گروه بندی داده‌ها در هر تیمار با روند تولید بیوگاز آنها تطبیق و بررسی شد (جدول ۴). داده‌های

جدول ۴- تطبیق میزان تولید بیوگاز هر هاضم با طبقه بندی داده‌های آرایه حسگری روزانه آن با تحلیل خوشه بندی

| تیمار | روز | | | | | | | | |
|--------------------|----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------|
| | ۱ | ۲ | ۳ | ۴ | ۵ | ۶ | ۷ | ۸ | ۶ (T ₁₂) |
| T ₁₁ ** | ۱۱۴۵ | ۸۱۵ | ۵۲۵ | ۶۳۰ | ۴۵۰ | ۲۷۰ | ۱۷۵ | ۱۸۰ | ۶ |
| | حجم گاز* | | | | | | | | |
| | ۲ | ۱ | ۱ | ۱ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | |
| T ₁₂ | ۱۱۰۰ | ۶۹۰ | ۵۲۵ | ۳۵۵ | ۴۶۰ | ۲۷۰ | ۱۶۰ | ۱۷۰ | |
| | حجم گاز | | | | | | | | |
| | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | |
| T ₁₃ | ۹۴۰ | ۸۸۰ | ۷۷۵ | ۵۷۵ | ۵۰۰ | ۲۹۰ | ۲۲۰ | ۱۸۰ | |
| | حجم گاز | | | | | | | | |
| | ۱ | ۱ | ۱ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | |
| T ₂₁ | ۳۵۰ | ۵۰۰ | ۵۲۵ | ۵۵۰ | ۶۰۰ | ۵۹۰ | ۴۵۰ | ۴۵۰ | |
| | حجم گاز | | | | | | | | |
| | ۱ | ۱ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۳ |
| T ₂₃ | ۵۸۵ | ۶۸۰ | ۶۵۰ | ۶۲۵ | ۶۲۰ | ۶۱۰ | ۶۰۰ | ۵۹۰ | |
| | حجم گاز | | | | | | | | |
| | ۱ | ۱ | ۱ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۳ |
| T ₃₂ | ۸۰۰ | ۱۰۰۰ | ۹۵۰ | ۶۰۰ | ۳۰۰ | ۱۰۰ | ۳۰ | | |
| | حجم گاز | | | | | | | | |
| | ۱ | ۱ | ۱ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | | |
| T ₃₃ | ۱۴۰۰ | ۱۰۰۰ | ۹۷۵ | ۶۷۰ | ۳۲۵ | ۲۲۵ | | | |
| | حجم گاز | | | | | | | | |
| | ۱ | ۱ | ۱ | ۲ | ۲ | ۲ | | | |
| | گروه | | | | | | | | |

** T_{ij}: تیمار شماره i ام در تکرار j ام.

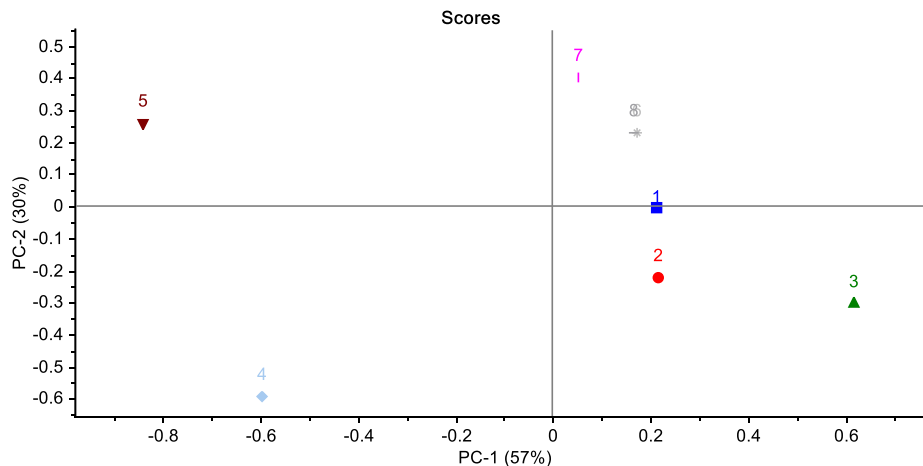
* واحد اندازه گیری cc.

اما در شکل ۲ مشاهده می‌شود که روزهای ششم، هفتم و هشتم که تولید رو به کاهش است در کنار روزهای اول و دوم قرار می‌گیرند. تنها روز پنجم که تولید بیوگاز در روز بعد از آن به حدود نصف کاهش یافته با فاصله زیاد در جهت مخالف روزهای ابتدایی قرار گرفته است.

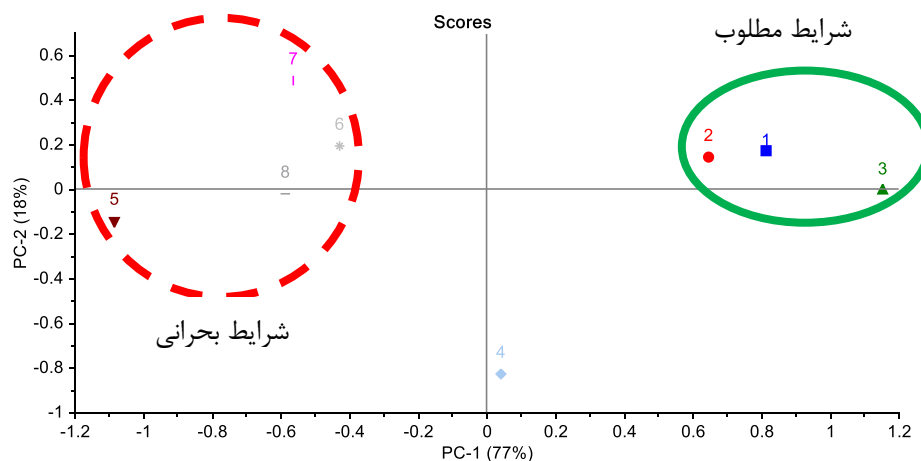
شکل ۳ تحلیل داده‌ها بر اساس ویژگی کسری را نشان می‌دهد. انتظار ترتیب داده‌ها را متناسب با روند تولید بیوگاز تا حد زیادی برآورده می‌سازد. روزهای با شرایط مطلوب در دایره سبز رنگ از روزهای با شرایط بحرانی در دایره قرمز رنگ کاملاً از هم تفکیک و در مقابل هم قرار گرفته‌اند. بدین ترتیب روزهای اول تا سوم در کنار هم و سمت راست نمودار و روزهای پنجم تا هشتم سمت چپ نمودار قرار گرفته‌اند و روز چهارم (حالت گذار بین شرایط مطلوب و بحرانی) بین دو گروه قرار دارد. بنابراین با اضافه کردن داده هر روز به این الگو می‌توان شرایط هاضم را در آن روز پیش بینی کرد.

تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA)

به منظور بررسی ارتباط داده‌های آرایه حسگری با شرایط هاضم، داده‌های روزانه هر هاضم بصورت جداگانه با دو ویژگی تفاضلی و کسری داده‌ها با روش PCA بررسی شدند. نتایج نشان داد ویژگی کسری داده‌ها بر اساس دو گروه مطلوب و بحرانی در تمام نمونه‌ها قابل تفکیک می‌باشد. به عنوان نمونه عملکرد ویژگی تفاضلی و کسری مربوط به داده‌های آرایه حسگری برای تکرار سوم از تیمار یک به ترتیب در شکل های ۲ و ۳ نشان داده می‌شود. با توجه به شکل های ۲ و ۳، ویژگی کسری درصد بیشتری از واریانس داده‌ها را نسبت به ویژگی تفاضلی با مولفه های اصلی اول و دوم پوشش می‌دهد. با در نظر گرفتن روند تولید بیوگاز این تیمار بر اساس جدول ۱ انتظار می‌رود روزهای ابتدایی (روزهای اول تا چهارم) که شرایط تولید مطلوب است داده‌ها در یک گروه و روزهای انتهایی (پنجم تا هشتم) که شرایط هاضم بحرانی است در گروهی دیگر و در سمت مقابل داده‌های روزهای ابتدایی باشند.



شکل ۲- نمودار اسکور داده‌های روزانه از هاضم تیمار اول تکرار سوم با ویژگی تفضلی (شماره ۱ تا ۸ معرف روز اول تا هشتم است)



شکل ۳ - نمودار اسکور داده‌های روزانه از هاضم تیمار اول تکرار سوم با ویژگی کسری (شماره ۱ تا ۸ معرف روز اول تا هشتم است)

محور قرار دارد و با توجه به اینکه حسگر MQ-136 بیشترین حساسیت را به سولفید هیدروژن دارد می‌توان نتیجه گرفت میزان هیدروژن سولفید به عنوان یک عامل بازدارنده در نمونه بیوگاز افزایش یافته است که در کتاب مرجع بیوگاز نیز پایش پیوسته هیدروژن سولفید به عنوان عامل بازدارنده فرایند هضم بی‌هوایی توصیه شده است (Deublein & Steinhauser, 2008). مرحله بعد تصویر حسگرها روی محور مولفه اصلی دوم در نمودار همبستگی لودینگ است که در این محور نیز دو حسگر MQ-4 و MQ-136 از مرکز محور بیشترین فاصله را داشته اما در یک جهت می‌باشند و با رجوع به نمودار اسکور، روز چهارم نزدیک مرکز محور مولفه اصلی اول می‌باشد اما با فاصله زیادی نسبت به دیگر روزها از مرکز محور عمودی یعنی مولفه اصلی دوم قرار دارد و می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که شرایط گازی هاضم در آن روز هر دو حسگر MQ-4 و MQ-136 را تحت تاثیر قرار داده است. در واقع هم درصد بالای متان در بیوگاز موجود است و هم میزان

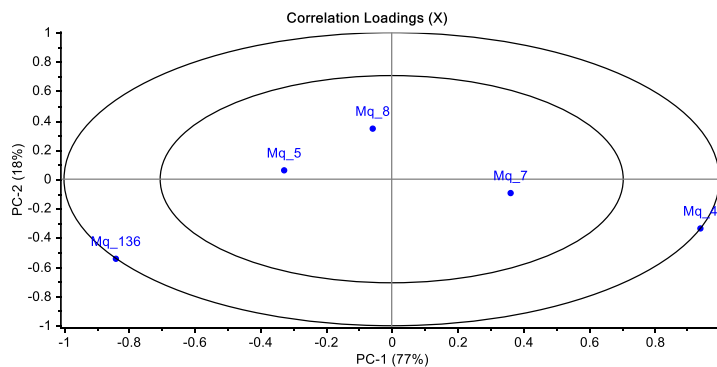
برای تفسیر روشن‌تری از وضعیت هاضم و علائم پایداری و ناپایداری یا ارتباط بین شرایط هاضم و وضعیت داده‌ها روی نمودار، به نمودار همبستگی لودینگ حسگرها در شکل ۴ رجوع می‌شود. طبق شکل ۴ با تصویر کردن حسگرها روی محور مولفه اصلی اول (PC-1) دو حسگر MQ-4 و MQ-136 از مرکز محور بیشترین فاصله را داشته و همچنین در خلاف جهت یکدیگر هستند با انطباق این وضعیت با نمودار اسکور می‌توان دریافت که در روزهای ابتدایی (تولید بالای بیوگاز) حسگر MQ-4 بیشترین تاثیر را در بین حسگرها از شرایط فضای گازی هاضم داشته است و بعبارت دیگر با توجه به حساسیت بالای این حسگر به گاز متان، نشان از غنی بودن بیوگاز نمونه‌برداری شده از گاز متان است و در مقابل در خصوص داده‌های روزهای انتهایی که با کاهش تولید بیوگاز همراه است بیشترین تاثیر را حسگر MQ-136 از شرایط گازی موجود داشته است و بویژه روز پنجم که بالاترین افت تولید را از لحاظ درصدی در روز بعدی داشته است در انتهای چپ

مجموع ۳۷ داده، ۲۱ داده برای تعریف الگو و ۱۶ داده جهت پیش بینی انتخاب شد. ۲۱ داده با دقت ۱۰۰ درصد در دو گروه مطابق شکل ۵ که خروجی نرم افزار Unscramble می باشد طبقه بندی شد. جهت ارزیابی طبقه بندی از تخمینگر خطای جایگزینی (re-substitution) در نرم افزار متلب استفاده شده و میزان خطای طبقه بندی ۰/۰۴۷۶ (این عدد بین صفر و یک است) بدست آمد. ۱۶ داده جهت پیش بینی به این الگو معرفی شد و وضعیت پیش بینی بصورت ماتریس اغتشاش در جدول ۵ نشان داده شده است. طبق ماتریس اغتشاش دو تا از داده های وضعیت متعادل در وضعیت نامتعادل و یکی از داده های وضعیت نامتعادل در وضعیت متعادل پیش بینی شده است.

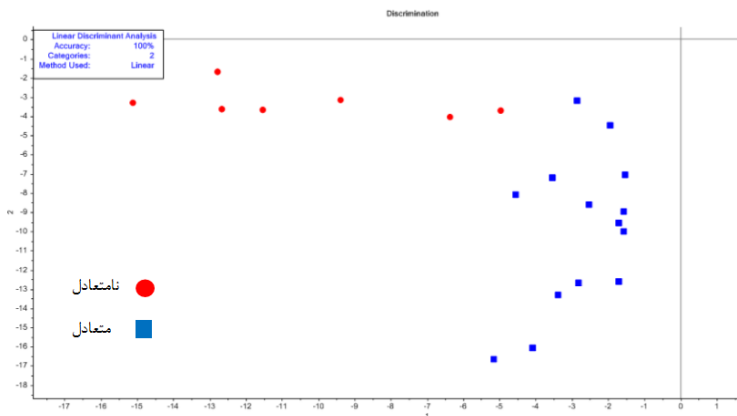
هیدروژن سولفید نسبت به روزهای قبل در حال افزایش می باشد اما به سطح بازدارندگی نرسیده است.

تحلیل تفکیک خطی (LDA)

تحلیل تفکیک خطی یک روش با نظارت است که علاوه بر طبقه بندی داده ها در گروه های معرفی شده، قابلیت پیش بینی بر اساس الگوی تعریف شده را دارد. در بخش های قبلی، طبقه بندی داده ها با دو روش بدون ناظر CA و PCA به دو گروه بررسی شد و در مطابقت با روند تولید بیوگاز می توان دو گروه را به متعادل و بحرانی (نامتعادل) تقسیم کرد. بنابراین داده های هفت هاضم مطابق جدول ۲ به دو گروه متعادل و بحرانی تقسیم شده و از



شکل ۴- نمودار همبستگی حسگرها در تیمار اول تکرار سوم با ویژگی کسری داده ها



شکل ۵- تحلیل تفکیک خطی داده های ماشین بویایی حاصل از ارزیابی هاضم های بیوگاز جهت تعریف الگوی تشخیص به دو گروه متعادل و نامتعادل

پیش بینی نشده اند. با مراجعه به داده های روز ششم تیمار یک و مقایسه با داده های روز قبل و بعد از آن، افت شدید پاسخ حسگر MQ-136 در این روز نسبت به روز قبل و بعد مشاهده می شود. با توجه به نوع فرایند ناپیوسته (Batch) که در طول آزمایش چند روزه خوراک دهی نمی شود و فقط گاز از آن خارج می شود بنابراین دلیل آن می تواند ناشی از یک خطای نا معلوم و یا نمونه برداری باشد. از طرف دیگر با توجه به نمودارهای تحلیل مولفه اصلی، پاسخ حسگر MQ-136 بعنوان شاخصی در شناسایی وضعیت

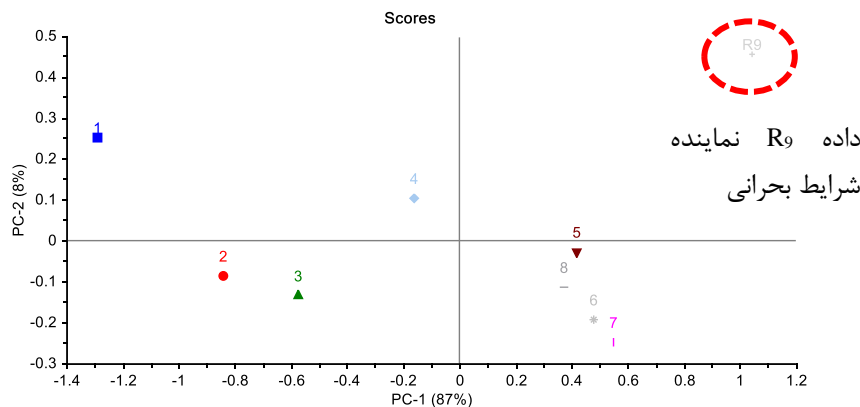
جدول ۵- ماتریس اغتشاش پیش بینی داده های سامانه ماشین بویایی حاصل از ارزیابی هاضم های بیوگاز به دو گروه متعادل و نامتعادل

| پیش بینی LDA | | |
|--------------|--------|----------|
| واقعی | متعادل | نامتعادل |
| متعادل | ۹ | ۲ |
| نامتعادل | ۱ | ۴ |

بررسی خطاها

با بررسی برچسب داده ها، مشخص شد که داده های مربوط به روز ششم تیمار یک و روزهای چهارم و پنجم تیمار ۲ در گروه خود

روزهای این تیمار در گروه متعادل قرار گرفته‌اند که می‌تواند یکی از عوامل خطا در پیش‌بینی باشد. جهت بررسی بهتر شرایط هاضم در این تیمار به مولفه‌های اصلی داده‌های آرایه حسگری آن در شکل ۶ مراجعه می‌شود. با هدف مشخص شدن جهت وضعیت بحرانی در نمودار اسکور نیاز به اضافه کردن یک داده کمکی بعنوان نماینده شرایط بحرانی به داده‌های این تیمار می‌باشد و بنابراین روز ششم تیمار یک در تکرار دوم به داده‌های تیمار دوم تکرار اول و تکرار سوم با برچسب R9 اضافه شد (در شکل ۵ در دایره نقطه چین قرمز و در جدول ۴ در ستون آخر مشخص شده است).

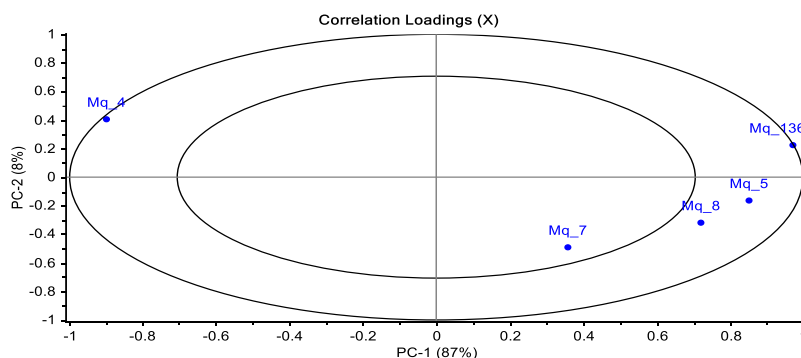


شکل ۶- نمودار اسکور تیمار دوم تکرار سوم با ویژگی کسری (شماره ۱ تا ۸ معرف روز اول تا هشتم است)

آنها قرار دارد و روز پنجم به سمت راست مولفه اول میل کرده و در فاصله کمتری نسبت به روز بحرانی قرار گرفته است. و از بعد مولفه اصلی دوم (عمودی) با توجه به درصد واریانس پایین داده‌ها (۸ درصد) و همبستگی کمتر از ۵۰ درصد حسگرها با این مولفه توضیح دقیقی از این بعد قابل بیان نیست. بنابراین روزهای چهارم و پنجم از لحاظ شرایط گازی بین وضعیت متعادل و بحرانی (نامتعادل) قرار دارند. در روش تحلیل تفکیک خطی پیش‌بینی بر اساس فاصله داده‌ها با مرکز هر گروه در الگوی تعریف شده انجام می‌شود و این خطا بدلیل فاصله کمتر این دو روز با مرکز گروه نامتعادل نسبت به مرکز گروه متعادل است.

بحرانی است بنابراین کاهش پاسخ این حسگر عاملی برای پیش‌بینی اشتباه روز ششم تیمار یک در گروه متعادل یا پایدار می‌باشد. دو خطای دیگر پیش‌بینی مربوط به تیمار دوم است. ابتدا با مراجعه به تحلیل خوشه بندی، دو روز ابتدایی در T21 و سه روز ابتدایی در T23 در گروه یک و روزهای دیگر در گروه دوم قرار دارند (جدول ۴). اما با توجه به این نکته که در این تیمار تولید بیوگاز نسبت به دو تیمار دیگر بصورت پیوسته و پایدار بوده و به دلیل وجود دو گروه متعادل و بحرانی در وضعیت هاضم، گروه بندی این تحلیل در مورد تیمار دوم نادیده گرفته شد و همه

با توجه به نقش حسگرها و وضعیت داده‌ها با تطابق نمودار اسکور (شکل ۶) و نمودار همبستگی حسگرها (شکل ۷) داده‌های تیمار دوم در تکرار سوم از دو بعد مولفه اصلی اول و دوم در ادامه بررسی می‌شود. از بعد مولفه اصلی اول حسگر MQ-4 در انتهای سمت چپ و حسگر MQ-136 در انتهای سمت راست قرار گرفته‌اند. این دو حسگر همبستگی بالایی و در جهت مخالف یکدیگر با نمودار اسکور داشته و بقیه حسگرها نیز با مولفه اول همبستگی کمتری در جهت مثبت دارند. در نمودار اسکور روز اول که روندی افزایشی در تولید بیوگاز نسبت به روز بعد دارد در انتهای سمت چپ و روز بحرانی در انتهای سمت راست قرار گرفته است. روز چهارم ما بین روزهای اول و بحرانی و با فاصله تقریباً برابری از



شکل ۷- نمودار همبستگی حسگرها در تیمار دوم تکرار سوم با ویژگی کسری داده‌ها و روز بحرانی از تیمار اول تکرار دوم (R9)

نتیجه گیری

تحقیق انجام شده ارزیابی سامانه ماشین بویایی ویژه بیوگاز در یک مطالعه موردی بر روی هاضم بیوگاز از نوع ناپیوسته (Batch) ، تر (wet) و مزوفیلیک با خوراکی با سه ترکیب از کود گاوی و مرغی می باشد. پایش فضای گازی هر هاضم توسط ماشین بویایی و اندازه گیری بیوگاز تولیدی آن بطور روزانه و هم زمان انجام شد. داده های ماشین بویایی هر هاضم با تحلیل خوشه بندی به دو گروه تقسیم شد که با وضعیت هاضمها از لحاظ روند تولید بیوگاز به دو شرایط متعادل و نامتعادل مطابقت دارد. در تحلیل مولفه های اصلی داده های هر یک از هاضمها، با تطبیق دو نمودار اسکور و همبستگی حسگرها دو حسگر MQ-4 و MQ-136 در پایش و پیش بینی وضعیت هاضم بیشترین تاثیر را دارند. بدین ترتیب داده هایی که بطرف موقعیت حسگر MQ-4 میل می کنند در وضعیت متعادل و پایدار می باشند. در مقابل داده هایی که بطرف حسگر MQ-136 میل می کنند در شرایط بحرانی و رو به توقف تولید بیوگاز هستند. در بررسی توانایی ماشین بویایی در تشخیص وضعیت هاضم با تحلیل فاز گازی هاضمهای مورد مطالعه، تحلیل تفکیک خطی (LDA) شرایط متعادل و نامتعادل را با دقت ۱۰۰٪ طبقه بندی کرد. ارزیابی الگوی تشخیص نیز با تخمین گر خطای

re-substitution انجام و مقدار خطای ۰/۰۴۷۶ برآورد شد. اما دقت پیش بینی الگو در تشخیص وضعیت هاضم ۸۱/۲۵ درصد است. با بررسی خطاها و نتایج مطالعات در هضم بی هوازی مبنی بر اینکه هر هاضم بیوگاز با شرایط فرایند منحصر به خود در روند هضم و همچنین سازگاری میکروارکانیسمها به شرایط یک هاضم می توان نتیجه گرفت که جهت رسیدن به دقت بالا در پیش بینی وضعیت یک هاضم بیوگاز توسط ماشین بویایی نیاز به ساخت الگویی با داده های استخراج شده از همان هاضم و به روز شدن آن الگو می باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از پارک علم و فناوری دانشگاه تهران جهت حمایت طرح پژوهشی با شماره ۹۶۰۷۰، کمال تشکر را دارند.

معرفی نمادها

| | |
|-----|---|
| cc | واحد حجم گاز به سی سی |
| ppm | واحد در میلیون |
| PCA | تحلیل مولفه های اصلی (Principal component analysis) |
| LDA | تحلیل تفکیک خطی (<i>Linear discriminant analysis</i>) |
| CA | تحلیل خوشه بندی (Cluster Analyses) |

REFERENCES

- Abbasi, T., Tauseef, S.M. & Abbasi, S.A. (2012) *Biogas Energy*, Springer Science, DOI 10.1007/978-1-4614-1040-9.
- Adam, G., Lemaigre, S., Goux, X., Delfosse, Ph. & Romain, A-C. (2015) Upscaling of an electronic nose for completely stirred tank reactor stability monitoring from pilot-scale to real-scale agricultural co-digestion biogas plant, *Bioresource Technology* 178: 285–296.
- Adam, G., Lemaigre, S., Romain, A.C., Nicolas, J. & Delfosse, P. (2013) Evaluation of an electronic nose for the early detection of organic overload of anaerobic digesters. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 36: 23–33.
- Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S. & Janssen, R. (2008). *Biogas Handbook* University of Southern Denmark Esbjerg, 125 pages.
- Angelidaki, I., Madalena, A., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, L., Guwy, A., Jenicek, P., Kalyuzhnyi, S., & van Lier, J. (2006). Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition (ABAI). Task Group Meeting, 9-10 October 2006, Prague, Institute of Environmental & Resources, Technical University of Denmark.
- Arshak, K., Moore, E., Lyons, G.M., Harris, J. & Clifford, S. (2004). A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review*, 24 (2), 181–198.
- Boe, K. (2006). Online monitoring and control of the biogas process. Ph.D. dissertation, Institute of Environment & Resources Technical University of Denmark.
- Calderón, A. J. & González, I. (2018). Biogas Analyzer Based on Open Source Hardware: Design and Prototype Implementation, *Sensors & Transducers*, Vol. 220, Issue 2, 31–36.
- Capelli, L., Sironi, S. & Rosso, R. D. (2014) Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications. *Sensors* 2014, 14, 19979–20007; doi:10.3390/s141119979.
- Chen, Y., J. Cheng, J. & S. Creamer, K. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology* 99, 4044–4064.
- Deublein, D. & Steinhauser, A. (2008) *Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- DROSG, B., (2013). Process Monitoring in Biogas Plants, IEA Bioenergy Task 37 report, December 2013. ISBN 978-1-910154-02-1 (printed) ISBN 978-1-910154-03-8 (eBook)
- Farmanesh, A., Mohtasebi, S. S. & Omid, M. (2019) Optimization of rendering process of poultry by-products with batch cooker model monitored by electronic nose. *Journal of Environmental Management* 235, 194–201.
- Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohtasebi, S. S., Siadat, M., Ahmadi, H., Razavi, S. H., & Dicko, A.

- (2011). Aging fingerprint characterization of beer using electronic nose. *Sensors and Actuators B*, 159, 51–59.
- Guwy, A.J. (2004). Equipment used for testing anaerobic biodegradability and activity. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Vol. 3, p.p 131–139.
- Herout, M., Malaťák, J., Kučera, L. & Dlabaja T. (2011). Biogas composition depending on the type of plant biomass used. *Res. Agr. Eng.*, 57: 137–143.
- Marco, S. & Gutiérrez-Gálvez, A. (2012). Signal and Data Processing for Machine Olfaction and Chemical Sensing: A Review. *IEEE SENSORS JOURNAL*, VOL. 12, NO. 11, IEEE-06183455.
- Mohtasebi, s. s, Keramat Jahromi, M. & Savandroumi, E. (2019). Laboratory electronic nose. Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST). DOI: 10.22104/IROST.1397.236 (In Farsi)
- Nicolas, J., Romain, A. & Ledent, C. (2006). The electronic nose as a warning device of the odour emergence in a compost hall. *Sensors and Actuators B* 116, 95–99.
- Nijaguna, B. T. (2002). "Biogas Technology. ," New Age International, pp.46-48,
- Pearce, T.C., Schiffman, S.S., Nagle, H.T. & Gardner, J.W. (2003). *Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Pham, C. H, Triolo, J. M, Cu, T. T. T., Pedersen, L. & Sommer, S. G. (2013). Validation and recommendation of methods to measure biogas production potential of animal manure. *Asian-Australasian journal of animal sciences* 26 (6), 864.
- Schnurer, A. and & Jarvis, A. (2009). *Microbiological Handbook for Biogas Plant*. Swedish Waste Management, Swedish Gas Centre, Malmö, 1-74.
- Scott, S. M., James, D., & Ali, Z. (2006). Data analysis for electronic nose systems. *Microchimica Acta*, 156(3-4), 183-207.
- Steffen, R., Szolar, O. & Braun, R. (1998). Feedstocks for anaerobic digestion. Institute for Agrobiotechnology Tulln. University of Agricultural Sciences, Vienna. *Systems. Microchim. Acta*, vol. 156, nos. 3–4, pp. 183–207.
- Tohidi, M., GhasemiVarnamkhasti, M., Ghafarinia, V., Mohtasebi, S.S. & Bonyadian, M. (2018). Identification of trace amounts of detergent powder in raw milk using a customized low-cost artificial olfactory system: a novel method, *Measurement*, 124 (2018), pp. 120-129.
- Wellinger, A., Murphy, J. & Baxter, D. (2013) *The biogas handbook*. Woodhead Publishing Series in Energy No. 52.
- Yang, S., Liu, Y., Wu, N., Zhang, Y., Svoronos, S. & Pullammanappallil, P. (2019). Low-cost, Arduino-based, portable device for measurement of methane composition in biogas, *Renewable Energy* 138, 224-229.
- Zafar, S. (2008). *Anaerobic Digestion of Biomass*. Retrieved January 21, 2019, Alternative energy news, and information about renewable energy technologies, from <http://www.alternative-energy-news.info/anaerobic-digestion-biomass/>.
- Zafar, S. (2018). *Negative Impacts of Incineration-based Waste-to-Energy Technology*. Retrieved January 21, 2019, Alternative energy news, and information about renewable energy technologies, from <http://www.alternative-energy-news.info/negative-impacts-waste-to-energy>