

RAPORT Z REALIZACJI PROJEKTU BADAWCZEGO

pt.

INTENSYWNOŚĆ ZAPACHU
Prawa psychofizyczne i sztuczne sieci neuronowe

Umowa Nr 1544/T09/2001/21

Kierownik projektu:

dr hab. inż. JOANNA KOŚMIDER, prof. nadzw. PS
ul. Curie Skłodowskiej 12 m.1, 71 - 332 SZCZECIN

Adres prywatny:

Miejsce zatrudnienia:

POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska
Zakład Ekologicznych Podstaw Inżynierii Środowiska
Pracownia Zapachowej Jakości Powietrza
Aleja Piastów 42, 71-065 SZCZECIN
tel. (48-91) 449-45-35; 449-45-19
e-mail: kośmider @ ps.pl

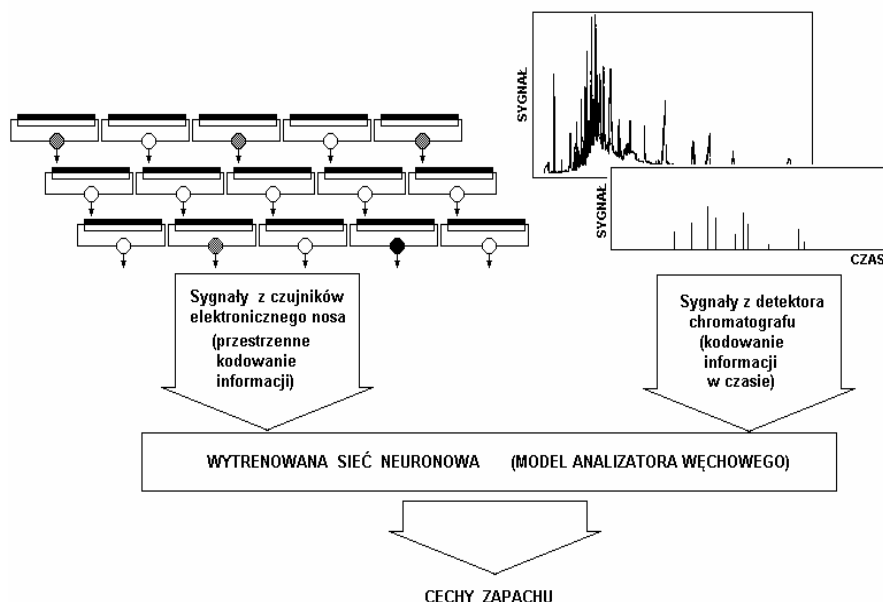
SPIS TREŚCI

Cel i zakres badań	3
Zadanie 1 (wrzesień 2001)	6
Opracowanie metodyki sporządzania mieszanin powietrza z substancjami wzorcowymi, opracowanie odtwarzalnej procedury sporządzania „modelu gazu przemysłowego” - MGP - przed i po dezodoryzacji). Wytypowanie grupy związków objętych badaniami interakcji. Zakup wzorców i innych akcesoriów GC	
Zadanie 2 (grudzień 2001)	12
Oznaczenia stężeń progowych węchowej wyczuwalności wytypowanych czystych związków chemicznych. Badania próbek MGP (równoczesne badania odorymetryczne i GC) - rozpoczęcie gromadzenia zbioru treningowego dla rozpoznającej zapach sztucznej sieci neuronowej.	
Zadanie 3 (styczeń- grudzień 2002)	20
Oznaczenia stężeń progowych węchowej wyczuwalności mieszanin dwóch i trzech związków chemicznych (oceny interakcji węchowych). Badania próbek MGP (równoczesne badania odorymetryczne i GC) - drugi etap gromadzenia zbioru treningowego dla rozpoznającej zapach sztucznej sieci neuronowej	
Zadanie 4 (styczeń-czerwiec 2003)	29
Opracowanie wyników pomiarów. Trening sieci neuropodobnej w rozpoznawaniu zapachu. Kontrola efektów treningu z wykorzystaniem mieszanin wzorców i gazów przemysłowych	
Publikacje zawierające wyniki realizacji projektu badawczego	38

Cel i zakres badań

Ilościowa i jakościowa analiza próbek powietrza i przemysłowych gazów odlotowych jest zadaniem trudnym i kosztownym. W niewielu wypadkach można uzyskać wyczerpującą odpowiedź na pytania o stężenia wszystkich zanieczyszczeń. Nawet w tych sytuacjach nie jest jednak możliwe stwierdzenie, jaki jest zapach próbki, dopóki nie oceni go człowiek. Precyzyjne i odtwarzalne oceny intensywności zapachu są wykonywane wyłącznie metodami sensorycznymi – z udziałem zespołów ekspertów pracujących w warunkach określonych w normach. Sensorycznych metod pomiarów intensywności zapachu nie można wykorzystać do monitorowania emisji odorantów ze źródeł przemysłowych. W takich warunkach konieczne jest stosowanie metod analizy instrumentalnej. Poszukiwania możliwości określania intensywności zapachu gazów przemysłowych na podstawie wyników analiz instrumentalnych są od dawna prowadzone w Pracowni Zapachowej Jakości Powietrza.

Za główny cel projektu badawczego uznano opracowanie metody wykorzystywania sztucznych sieci neuronowych podczas instrumentalnych pomiarów intensywności zapachu. Zaplanowano szkolenie sieci w określaniu intensywności zapachu na podstawie chromatogramów próbek gazowych. Istotę koncepcji przedstawiono na **rysunku 1**.



Rys. 1. Założenia koncepcji „systemu GC-NN” pełniącego funkcje elektronicznego nosa

Celem dodatkowym było zgromadzenie zbiorów doświadczalnych danych umożliwiających:

- określenie precyzji ocen sensorycznych (m.in. ocen intensywności zapachu, pomiarów progów wyczuwalności itp.),
- podjęcie kolejnej próby weryfikacji praw psychofizycznych (zależności intensywności zapachu od stężeń zanieczyszczeń).

Badane próbki powietrza były zanieczyszczone:

- związkami chemicznymi o czystości analitycznej (znanym jakościowy i ilościowy skład próbek),
- mieszaninami związków chemicznych nie w pełni zidentyfikowanych, uznanymi za „model gazu przemysłowego”.

Rolę modelu gazu przemysłowego spełniało powietrze zawierające lotne składniki olejku cytrynowego (matryca) oraz cztery domieszki (aceton, etanol, izopropanol i octan izoamylowy), wprowadzane w celu modyfikacji składu i zapachu badanych próbek.

Oceny sensoryczne wykonywał zespół dwunastoosobowy - studenci IV roku kierunku *Ochrona środowiska* oraz dyplomanci Pracowni Zapachowej Jakości Powietrza. Oceniano kilka charakterystycznych cech zapachu próbek. Oceny intensywności i hedonicznej jakości wrażenia wykonywane dwoma metodami.

Równocześnie z sensorycznymi ocenami jakości zapachu sporządzano chromatogramy badanych próbek. Założono, że warunki rozdziału zanieczyszczeń w kolumnie GC należy dobrać tak, aby:

- różnica między chromatogramami próbek o różnym składzie była dostrzegalna,
- chromatogramy nie umożliwiały identyfikacji poszczególnych związków i określenia stężeń (rozdział niepełny).

W ramach badań wykorzystano jeden typ kolumny GC. Dwa programy temperaturowe umożliwiały rejestrację dwóch różnych chromatogramów badanej próbki, stanowiących „odcisk palca” mieszaniny zanieczyszczeń.

Zgromadzono bogaty zbiór wyników pomiarów sensoryczno-chromatograficznych, w tym około 1600 indywidualnych ocen intensywności zapachu i ocen jakości hedonicznej ponad 132 próbek.

Dane doświadczalne wykorzystano:

- porównując precyzję różnych metod sensorycznych ocen intensywności zapachu i jego jakości hedonicznej,
- badając zależność intensywności zapachu od stopnia rozcieńczenia próbki czystym powietrzem,
- przygotowując sztuczne sieci neuronowe do predykcji intensywności zapachu na podstawie zestawów różnych cech chromatogramów (system GC-NN rozpoznający intensywność zapachu).

Zadanie 1 (wrzesień 2001)

Opracowanie metodyki sporządzania mieszanin powietrza z substancjami wzorcowymi, opracowanie odtwarzalnej procedury sporządzania „modelu gazu przemysłowego” - MGP - przed i po dezodoryzacji). Wytypowanie grupy związków objętych badaniami interakcji. Zakup wzorców i innych akcesoriów GC

Wybór „modelu gazu przemysłowego” został oparty na następujących założeniach:

- ◇ próbki powinny zawierać liczne zanieczyszczenia o różnych właściwościach zapachowych (próg wyczuwalności, hedoniczna jakość zapachu),
- ◇ wśród zanieczyszczeń nie mogą występować związki wywierające niekorzystny wpływ na zdrowie uczestników pomiarów sensorycznych,
- ◇ zapach próbek powinien być uznawany przez uczestników ocen za przyjemny, co sprzyja koncentracji i zmniejsza błędy spowodowane zmęczeniem lub zniecierpliwieniem,
- ◇ należy przewidzieć możliwość dokonywania takich zmian składu badanych próbek, które powodują zauważalne zmiany intensywności zapachu i kształtu chromatogramów.

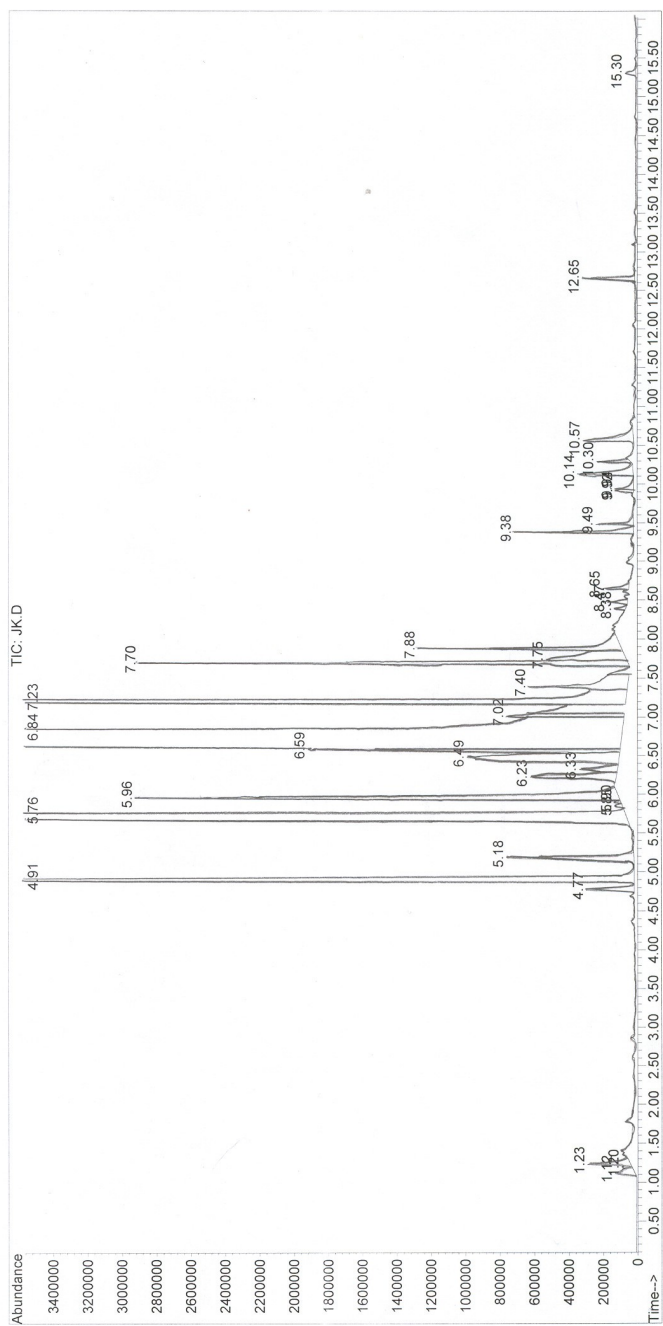
Trzy pierwsze warunki spełniają próbki powietrza zawierającego lotne składniki naturalnych olejków eterycznych. Spełnienie warunku czwartego jest możliwe poprzez sztuczne wzbogacanie próbek w wybrane spośród tych składników.

Zespół oceniających uznał zapach olejku cytrynowego za najbardziej przyjemny i najłatwiej akceptowany podczas długotrwałych sesji pomiarowych.

Olejek cytrynowy zawiera zwykle tereny: α -pinen, β -pinen, kamfen, β -felandren, γ -terpinen, D-limonen, a ponadto alkohole terpenowe (cytronellol, geraniol, linalol, kumaryna), octany (linalolu, geraniolu), aldehydy: cytral (3,8 – 5 %), cytronelal i inne. Chromatogram olejku zastosowanego w niniejszej pracy przedstawiono na **rysunku 2**.

Signal : TIC											
peak #	min	first scan	max scan	last scan	PK	peak height	peak area	peak % max.	% of total		
1	1.118	151	159	169	2	11766	423629	0.25%	0.03%		
2	1.233	173	177	189	2	24581	6043230	0.36%	0.20%		
3	1.233	173	177	189	2	24581	6043230	0.36%	0.20%		
4	4.775	717	724	735	2	280549	6797958	0.40%	0.23%		
5	4.911	735	745	770	2	5091261	140200210	8.34%	4.81%		
6	5.183	770	787	799	2	739182	22686796	1.35%	0.77%		
7	5.759	828	876	884	2	10830315	448914236	26.70%	15.40%		
8	5.849	884	890	894	2	43599	855672	0.05%	0.03%		
9	5.895	894	897	900	2	45522	857408	0.05%	0.03%		
10	5.959	900	907	927	2	2797550	8323348	4.35%	2.55%		
1	6.231	938	949	958	2	494910	17872323	1.06%	0.61%		
2	6.328	958	964	973	2	220019	6938496	0.41%	0.23%		
3	6.484	973	988	997	2	883800	52024655	3.09%	1.78%		
4	6.594	997	1005	1006	2	1821006	40335877	2.40%	1.38%		
5	6.840	1006	1043	1068	2	13356359	1681032732	100.00%	57.67%		
6	7.021	1058	1071	1095	2	678870	16589277	0.98%	0.56%		
7	7.221	1094	1103	1122	2	872908	20373211	12.4%	7.38%		
8	7.396	1122	1129	1152	2	559165	25899481	1.54%	0.88%		
9	7.707	1167	1177	1181	2	2791963	50613738	3.01%	1.73%		
10	7.746	1181	1183	1198	2	463588	21189087	1.26%	0.72%		
1	7.882	1198	1204	1237	2	1155920	27709636	1.65%	0.95%		
2	8.380	1276	1281	1290	2	61772	1233959	0.07%	0.04%		
3	8.451	1290	1325	1333	2	147383	3033249	0.11%	0.10%		
4	8.451	1290	1325	1333	2	147383	3033249	0.11%	0.10%		
5	9.384	1427	1436	1447	2	664306	11979489	0.71%	0.41%		
6	9.487	1447	1452	1473	2	212391	4261482	0.25%	0.14%		
7	9.921	1514	1519	1520	2	102130	1367637	0.08%	0.04%		
8	9.940	1520	1522	1546	2	102515	2492120	0.15%	0.08%		
9	10.134	1546	1552	1572	2	327360	8094774	0.48%	0.27%		
10	10.296	1572	1577	1581	2	182942	2420181	0.14%	0.08%		
1	10.568	1609	1619	1650	2	294844	8873165	0.53%	0.30%		
2	12.652	1934	1941	1950	2	297900	4525251	0.27%	0.15%		
Sum of corrected areas:										2914546491	

File : C:\HPCHEM\1\DATA\JK.D
Operator : baran
Acquired : 10 Mar 2002 11:46 using AcqMethod ZEZAMAAW
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: jlb
Misc Info : olejek cytrynowy head space
Vial Number: 5



Podjęto próby
wykorzystania
systemu GC-NN do

**Rys. 2. Chromatogram olejku cytrynowego firmy SABANA OIL,
stosowanego podczas realizacji projektu**

określania intensywności zapachu powietrza aromatyzowanego olejkami cytrynowymi modyfikowanym czterema wybranymi dodatkami.

Opracowanie procedury gromadzenia zbiorów treningowych rozpoczęto od:

- wyboru warunków analizy chromatograficznej,
- wyboru dodatków,
- określenia ilości dodatków.

Program GC dobrano w taki sposób, aby pozwolił na wykonywanie analiz w warunkach, w których składniki próbki były rozdzielane w najmniejszym stopniu.

Za cel dalszych badań uznano sprawdzenie, czy tak niewielka ilość zawartych w kształcie chromatogramu informacji o składzie złożonej mieszaniny pozwoli przygotować sieć neuronową do określania intensywności zapachu. Na otrzymywanych chromatogramach lotne składniki olejku cytrynowego („matryca”) były reprezentowane przez trzy piki GC. Założono, że wprowadzenie dwóch spośród czterech zanieczyszczeń dodatkowych będzie wpływało na zmianę powierzchni dwóch różnych pików matrycy, a wprowadzenie pozostałych – spowoduje pojawienie się czwartego i piątego piku chromatogramu. Spośród związków spełniających tak sformułowane warunki wybrano aceton, alkohol etylowy, alkohol izopropylowy oraz octan izoamylowy, jako związki o powszechnie znanym i charakterystycznym zapachu i różnych progach węchowej wyczuwalności (tabela 1).

Tabela 1. Charakterystyka dodatków D1-D4

Próg wyczuwalności (S_{PWW}) i zapachowa klasa bezpieczeństwa (ZKB)
według Amoore&Hautala, J.of App.Toxicol.3, 272-290 (1983)

Symbol	Związek	Wzór sumaryczny	M [g/mol]	t_w [°C]	S_{PWW} [mg/m ³]	ZKB
D1	Aceton	C ₃ H ₆ O	58,1	56,3	31	B
D2	Etanol	C ₂ H ₆ O	46,1	78,3	161	C
D3	Izopropanol	C ₃ H ₈ O	60,1	82,5	55	C
D4	Octan izoamylowy	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,2	142	0,136	A

Te same związki będą wykorzystane podczas badań interakcji węchowych w mieszaninach dwu- i trójskładnikowych (obok dotychczas badanych odorantów: cykloheksanol, cykloheksanon, cykloheksan, heksan, kwas octowy, n-butanol).

Wzorcowe próbki MGP sporządzano metodą statyczną w workach z folii zaopatrzonych w teflonowe rurki wlotowe z zatyczką. Wykorzystano powietrze atmosferyczne, olejek cytrynowy oraz dodatki firmy Merck: aceton, etanol, alkohol izopropylowy i octan izoamylowy.

Procedura obejmowała:

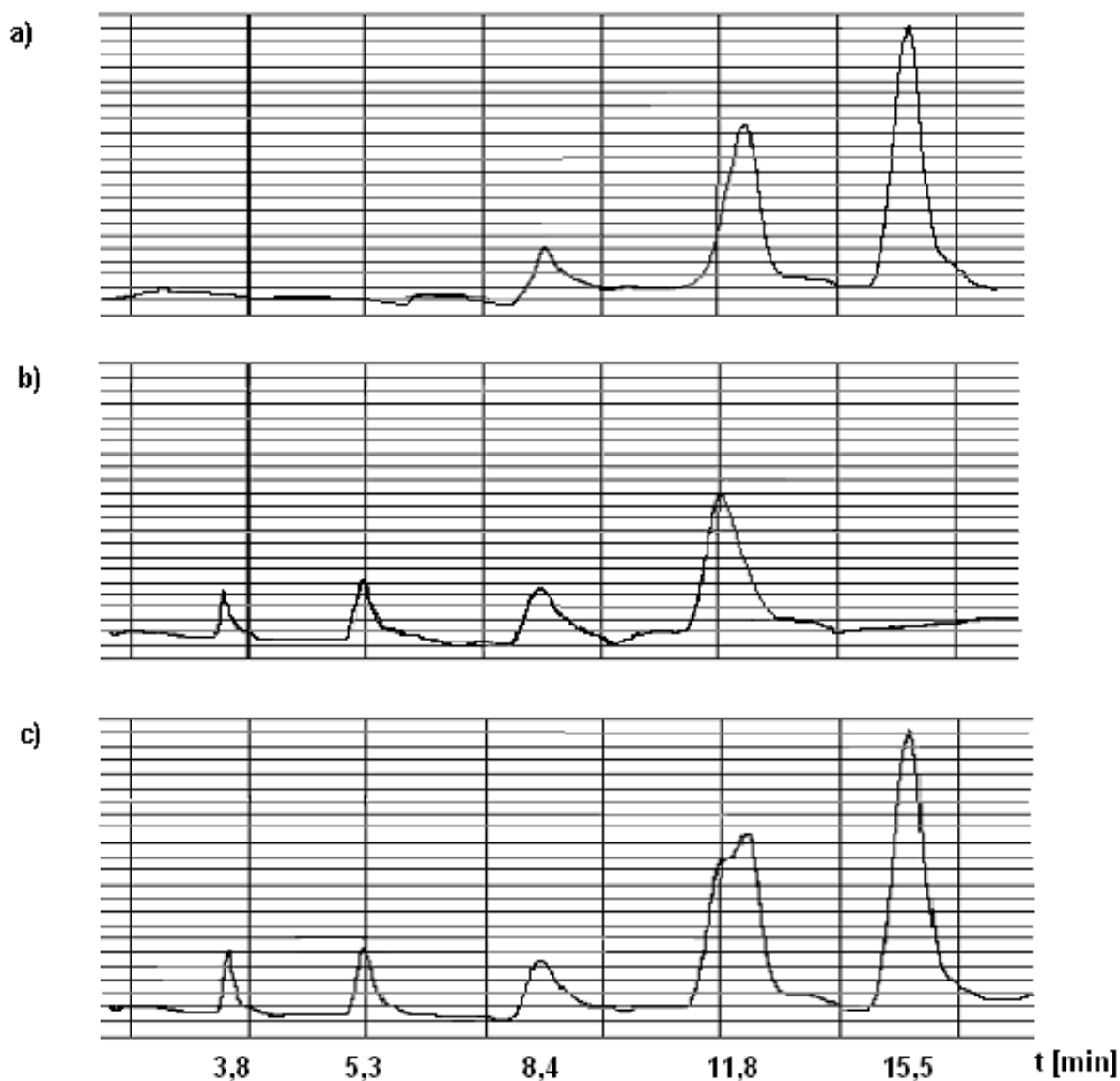
- sporządzenie próbki podstawowej zawierającej lotne w temperaturze pokojowej składniki olejku cytrynowego (matryca),
- wprowadzenie domieszek,
- rozcieńczenie próbki czystym powietrzem.

W celu przygotowania matrycy 2 cm³ olejku cytrynowego umieszczano w płucze Rychtera i przedmuchiwano strumieniem powietrza z prędkością 100 cm³/min stosując mikrodozującą pompkę tłokową typu Zalimp 335B. Otrzymaną w ten sposób próbkę podstawową, zawierającą 12 dm³ mieszaniny powietrza zawierającego lotne składniki olejku cytrynowego, dzielono na cztery części, przetłaczając do mniejszych worków foliowych. Do każdej z porcji strzykawkami chromatograficznymi Hamilton 700 Series Syringe 10 µL dozowano różne ilości domieszek. Zawartość worków rozcieńczano czystym powietrzem 5 ÷ 320-krotnie otrzymując w każdej serii pomiarów 15 próbek o różnej intensywności zapachu. Probki (objętość > 8 dm³) były poddawane analizie chromatograficznej i sensorycznej przed upływem 20 godzin.

Analizy chromatograficzne wykonano z użyciem chromatografu gazowego *Chromatron GCHF 18.3* z detektorem FID i z użyciem kolumny pakowanej ($d_{ww} = 4$ mm) *Chromosorbem W NAW 60-80* mesh pokrytym *Carbowaxem 20M* (20%). Gazem nośnym był azot (1,2 atm). Ustalono poniżej przytoczone warunki rozdziału:

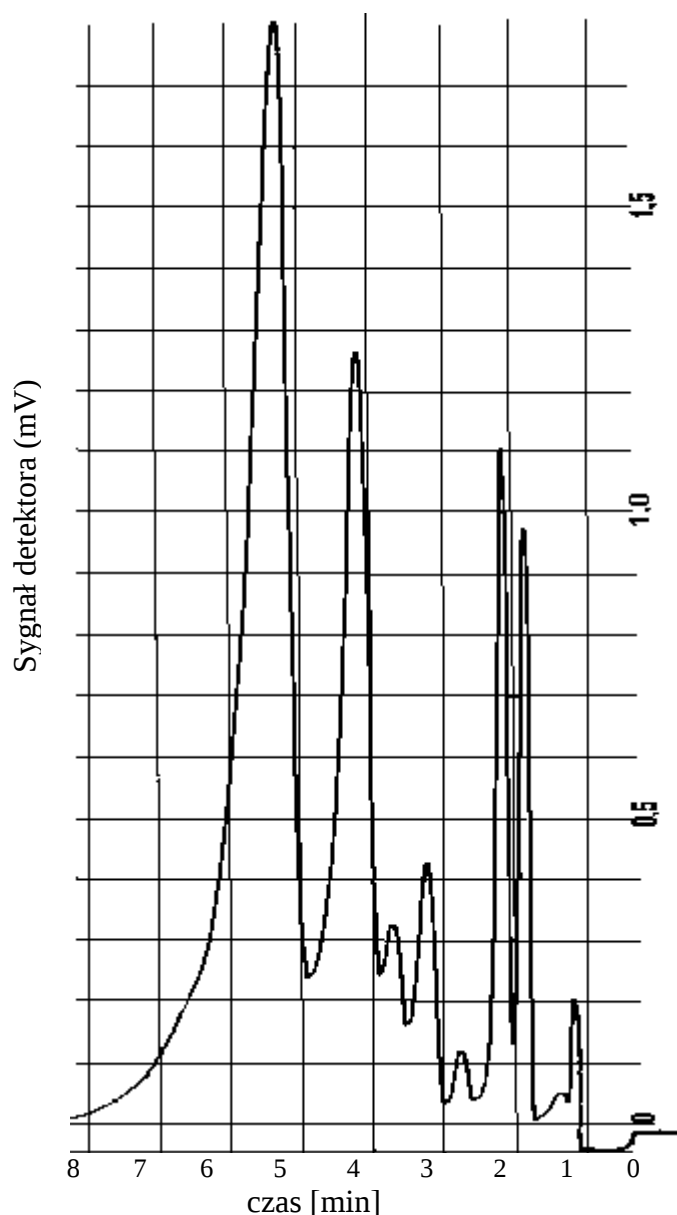
- program I: pierwsza izoterma: 90°C (3 min);
narost: 6°C/min;
druga izoterma: 210°C (3 min); temperatura detektora: 120°C,
- program II: pierwsza izoterma: 160°C (5 min);
narost: 48°C/min;
druga izoterma: 210°C (5 min); temperatura detektora: 120°C.

Próbki dozowano z użyciem pętli prób, systematycznie wygrzewanej i kondycjonowanej przed każdym użyciem. Całkowity czas jednego pomiaru wynosił 30 minut. Analizę powtarzano trzykrotnie. W wypadku stosowania programu I badanie jednej próbki zajmowało $1 \div 1,5$ godziny. Typowe chromatogramy przedstawiono na **rysunkach 3 i 4**.



Rys. 3. Chromatogramy próbek „modelu gazu przemysłowego”, zarejestrowane w warunkach programu I (przykłady):

- a) próbka zawierająca lotne składniki olejku cytrynowego,
- b) próbka zawierająca domieszki D1-D4,
- c) próbka zawierająca składniki olejku cytrynowego oraz domieszki D1-D4



Rys. 4. Chromatogram próbki „modelu gazu przemysłowego”, zarejestrowany w warunkach programu II (przykład – jedna z próbek zawierających składniki olejku cytrynowego oraz domieszki D1-D4)

Analizy prowadzono równocześnie z ocenami sensorycznymi. W tym czasie możliwe było zarejestrowanie chromatogramów siedmiu spośród piętnastu próbek serii. Ograniczono się do próbek o największych stężeniach zanieczyszczeń. Dane dotyczące pozostałych chromatogramów uzyskiwano obliczeniowo na podstawie informacji o stopniu rozcieńczenia próbki podstawowej z wykorzystaniem niezależnie sporządzonych krzywych kalibracji. Wyniki obliczeń sprawdzano wyrywkowo.

Zadanie 2 (grudzień 2001)

Oznaczenia stężeń progowych węchowej wyczuwalności wytypowanych czystych związków chemicznych. Badania próbek MGP (równoczesne badania odorymetryczne i GC) - rozpoczęcie gromadzenia zbioru treningowego dla rozpoznającej zapach sieci neuropodobnej

Opracowaną procedurę przygotowywania MGP sprawdzono w roku 2001 podczas wstępnych badań chromatograficzno-sensorycznych, zmierzających do zgromadzenia zbioru treningowego dla rozpoznającej zapach sztucznej sieci neuronowej. Wyniki tych badań wykorzystano w roku 2002-2003 podczas badań zasadniczych (zadanie 4).

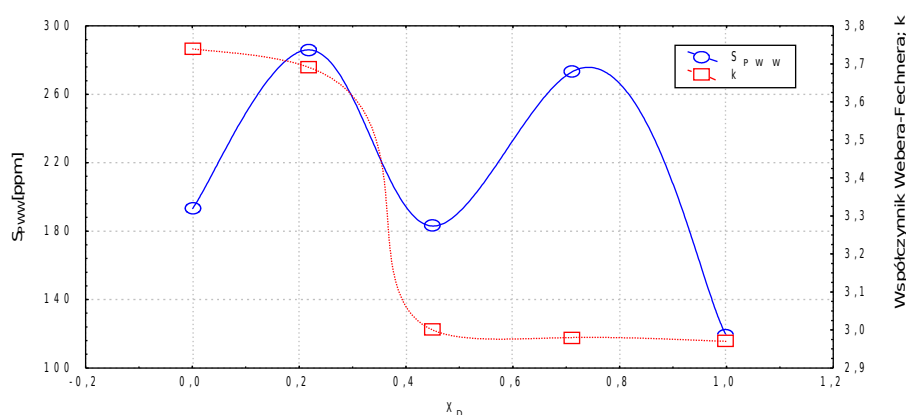
Badania zależności intensywności zapachu powietrza od stężeń pojedynczych odorantów oraz mieszanin dwu- i trójskładnikowych w roku 2001 były kontynuacją pracy rozpoczętej przed uzyskaniem grantu. Dotyczyły stężeń progowych i interakcji węchowych w układach zawierających cykloheksanol, cykloheksanon i inne wytypowane zanieczyszczenia.

Wzorcowe próbki powietrza sporządzano metodą statyczną w workach z folii zaopatrzonych w teflonowe rurki wlotowe z zatyczką. Do odmierzonej ilości powietrza wprowadzano strzykawką chromatograficzną (*Hamilton 700 Series Syringe*) określone ilości jednego, dwóch lub trzech zanieczyszczeń. Oceny intensywności zapachu wykonywano w laboratorium odorymetrycznym wyposażonym w wysokosprawną instalację wentylacyjną. Zapach oceniała grupa ośmiu osób (studenci, po krótkim instruktażu i sesji szkoleniowej). Pomiary wykonywano z użyciem wzorców intensywności. Wzorcami były wodne roztwory n-butanolu umieszczone w kolbkach stożkowych o pojemności 50 cm³. Przygotowywano je z roztworu podstawowego (symbol NrB = 1) o ułamku molowym n-butanolu $x = 0,017$, sporządzonego przez rozcieńczenie 8 cm³ n-butanolu wodą destylowaną do 100 cm³. Stężenie n-butanolu w powietrzu nad takim roztworem, ustalające się w stanie równowagi w temperaturze pokojowej, wynosi około $S_1 = 20 \text{ g/m}^3$. Zapach roztworu jest bardzo intensywny. Wzorzec NrB = 2 otrzymywano dodając 13 cm³ wody do 7 cm³ roztworu NrB = 1. Analogicznie sporządzano kolejne wzorce NrB = 3 ÷ 10. Ze sposobu przygotowania roztworów wynika, że w powietrzu nad nimi ustalają się stężenia n-butanolu stanowiące malejący szereg geometryczny o czynniku 7/20. Odległości między poziomami intensywności zapachu takich próbek uważa się za równoodległe. Wynika to z równania Webera-Fechnera: $I = k \log (S / S_{th})$.

Prawo Webera-Fechnera jest powszechnie akceptowane w odniesieniu do zakresu średnich intensywności zapachu. Założenie, że obowiązuje w zakresie ograniczonym poziomami

odpowiadającymi wzorcom $NrB = 1$ ($n = 0$) i $NrB = 10$ ($n = 9$) pozwala uznać różnicę ($10 - NrB$) za miarę poziomu intensywności zapachu. Wyznaczenie punktu zerowego (NrB_0 , $I=0$) nadaje otrzymanej skali liczbowej właściwości proporcjonalnej skali intensywności zapachu.

Opisane założenia wykorzystano podczas wyznaczania progów wyczuwalności zapachu cykloheksanolu, cykloheksanonu, cykloheksanu i heksanu oraz ich mieszanin metodą ekstrapolacji. Stwierdzono, że ani próg wyczuwalności, ani współczynnik Webera-Fechnera (k) mieszanin dwóch odorantów nie może być obliczany na podstawie znanych praw psychofizycznych i modeli interakcji, takich jak model wektorowy lub ERM (rys. 5).



Rys. 5. Zależność progu wyczuwalności i współczynnika Webera-Fechnera mieszaniny cykloheksan (C) - heksan (D) od molowych udziałów składników

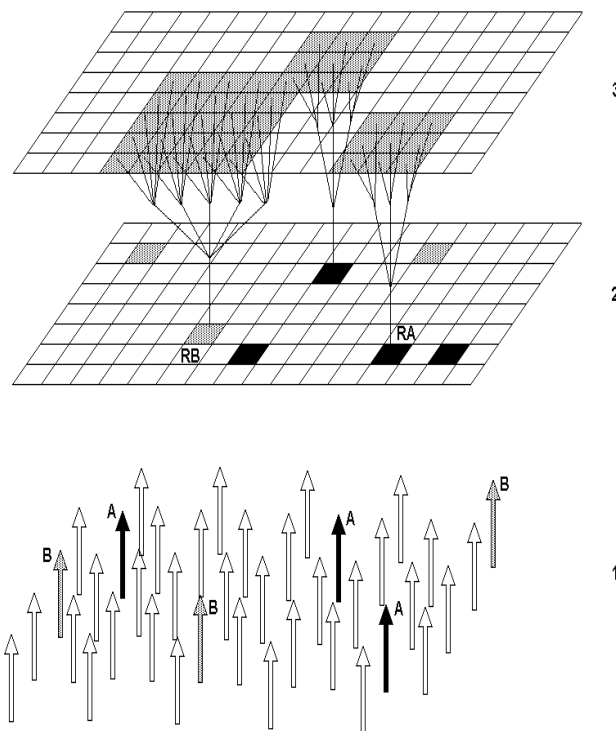
Dodatkowo zaobserwowano występowanie wyraźnych odchyień od prawa Webera-Fechnera w zakresie niskich stężeń. Może to być przyczyną dużych rozbieżności między literaturowymi wartościami progów wyczuwalności.

Stwierdzono, że zaplanowane na rok 2002 oznaczenia progów należy poprzedzić badaniami zmierzającymi do określenia charakteru funkcji $I = f(\text{stężenie})$.

Badania rozpoczęto od opracowania modelu analizatora węchowego opartego na założeniu, że charakter poszukiwanej funkcji nie jest jednakowy dla wszystkich odorantów, lecz zależy od [1]:

- liczby komórek nabłonka węchowego, zawierających receptory specyficzne dla danego związku,
- liczby komórek kolejnych warstw sieci neuronowej, do których jest przekazywany sygnał o pobudzeniu danego receptora.

Istotę koncepcji zilustrowano na **rysunku 6** przykładem dotyczącym prostej dwuwarstwowej sieci neuronów (warstwa recepcyjna i warstwa percepcyjna).



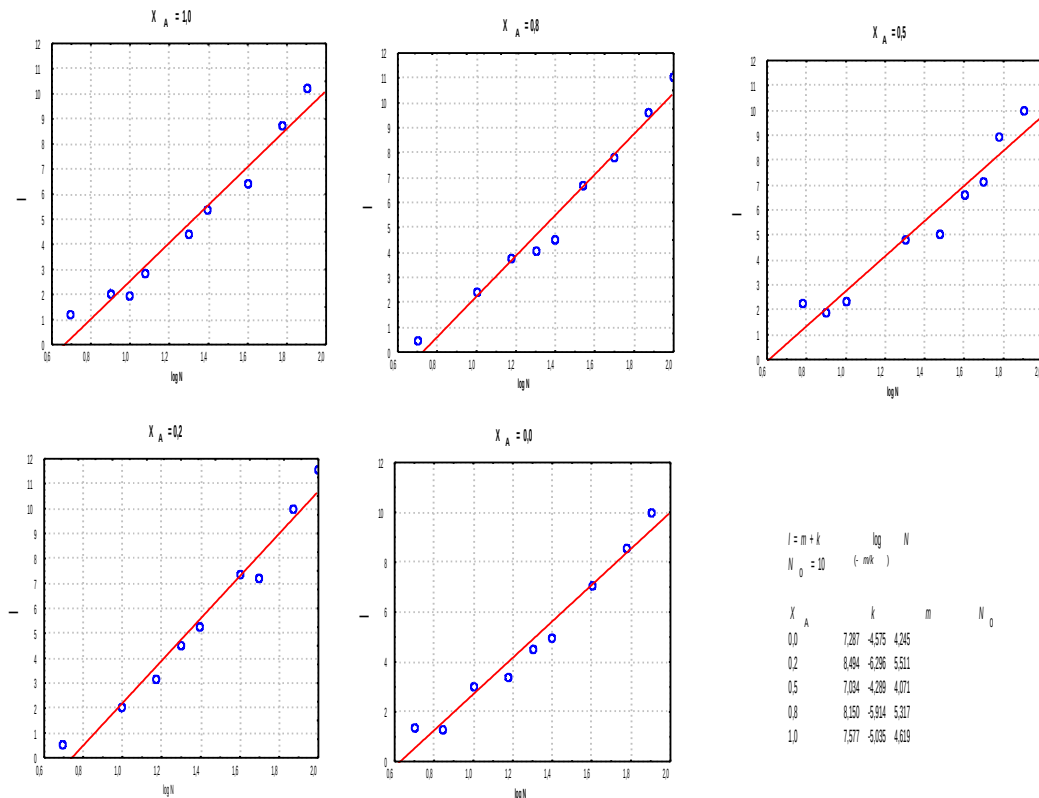
Rys. 6

Schemat proponowanego modelu analizatora intensywności zapachu [1]: 1 – falanga cząsteczek gazu, 2 – recepcyjna warstwa neuronów (warstwa I), 3 – percepcyjna warstwa neuronów (warstwa II), A, B – symbole cząsteczek odorantów, występujących wśród licznych cząsteczek bezwonnych; RA, RB – specyficzne receptory cząsteczek A i B, połączone z neuronami warstwy 2 w różnym stopniu rozgałęzionymi „aksonami” (dywergencja sygnałów A i B, odpowiednio: 9 i 25)

Na **rysunkach 7 i 8** przedstawiono wyniki symulacyjnych obliczeń reakcji modelu na działanie mieszaniny odorantów A i B. Przykład dotyczy sytuacji, gdy udziały neuronów

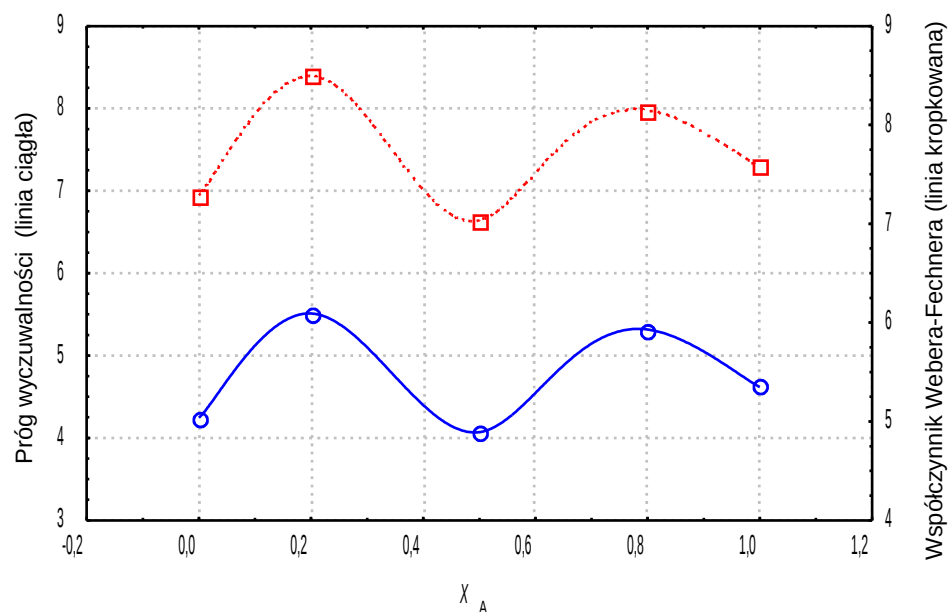
węchowych specyficznych dla A i B wynoszą odpowiednio: 30% i 10%, a stopień dywergencji sygnałów A i sygnałów B wynosi: 9 i 25.

Stwierdzono, że podobieństwo reakcji modelu do reakcji ludzkiego węchu dotyczy zarówno zależności intensywności zapachu od stężenia odorantów, jak i zależności progu wyczuwalności węchowej oraz współczynnika Webera-Fechnera od względnych udziałów odorantów w mieszaninie AB.



Rys. 7

Intensywność zapachu (I) jako funkcja stężenia dwóch odorantów (N): I – liczba z zakresu 0÷10, proporcjonalna do liczby pobudzonych neuronów warstwy II: $I = S2/100$, N – liczba cząsteczek odorantów A i B wśród 100 cząsteczek jednego szeregu falangi



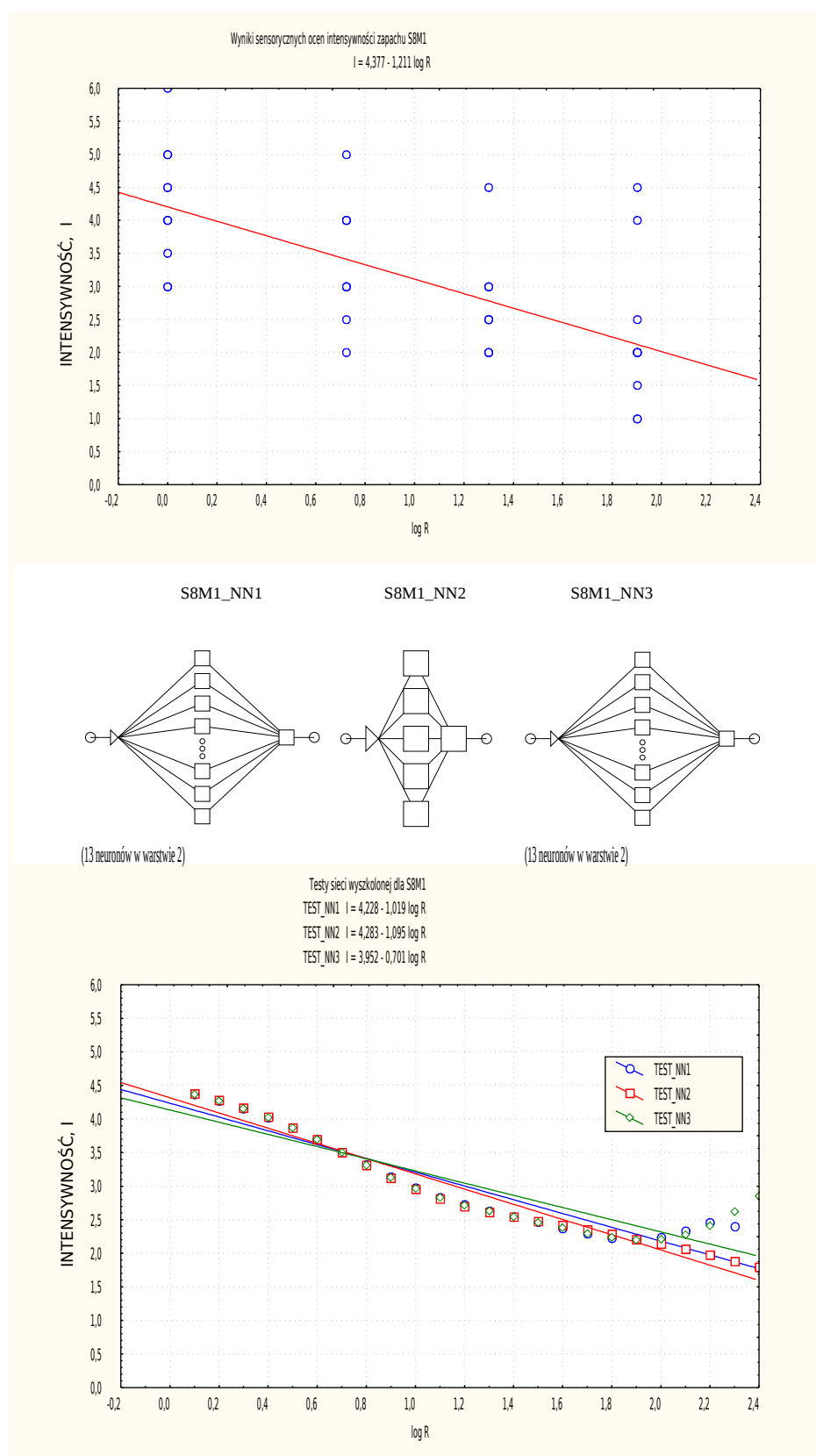
Rys. 8

Parametry równania Webera-Fechnera (charakteryzującego model analizatora) jako funkcja udziału A w mieszaninie odorantów AB: k – współczynnik Webera-Fechnera, N_0 – próg wyczuwalności zapachu (liczba cząsteczek A i B na 100)

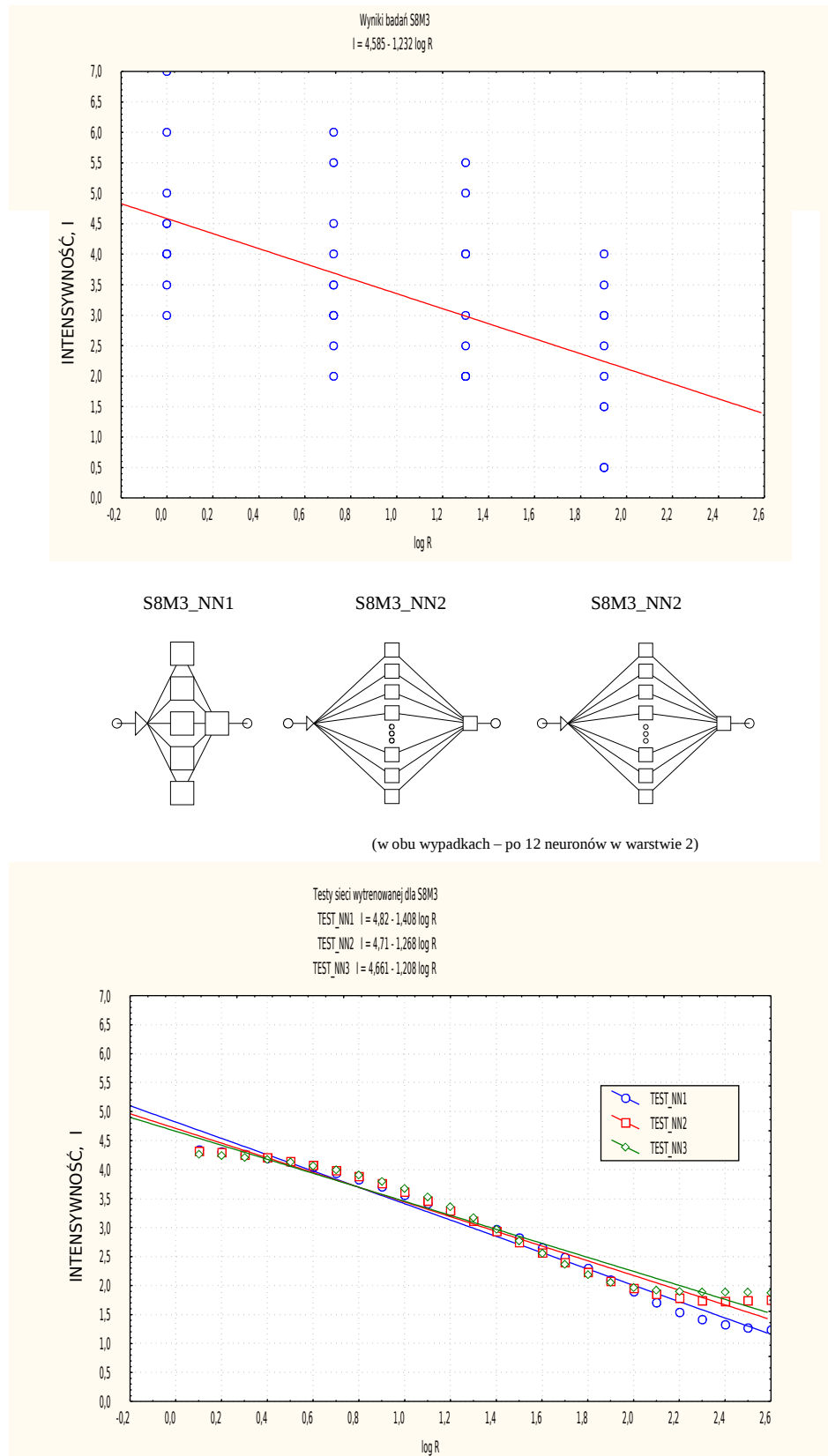
Poszukiwania funkcji: $I = f$ (stężenia odorantów) są prowadzone również z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych, które pozwalają znaleźć empiryczne równania zależności $I = f(R)$ bez wstępnych założeń dotyczących jej charakteru.

Jedna seria treningów była wykonywana z użyciem zbioru indywidualnych ocen intensywności zapachu czterech próbek o tych samych względnych udziałach odorantów, lecz różnych łącznych stężeniach (różne rozcieńczenia próbki podstawowej). Po szkoleniu sieci z jednym wejściem (R) i jednym wyjściem (I) otrzymywano neuronowy model, który wykorzystywano do obliczenia intensywności I odpowiadających różnym wartościom R . Trzy typowe przykłady ilustrujące otrzymywane wyniki przedstawiono na rysunkach 9-11. Stwierdzono, że neuronowe modele $I = f(R)$ rzadko odpowiadają założeniom Webera dotyczącym stałości „najmniejszej zauważalnej różnicy” – wydaje się, że funkcja $I = f(R)$ przeważnie nie jest liniowa.

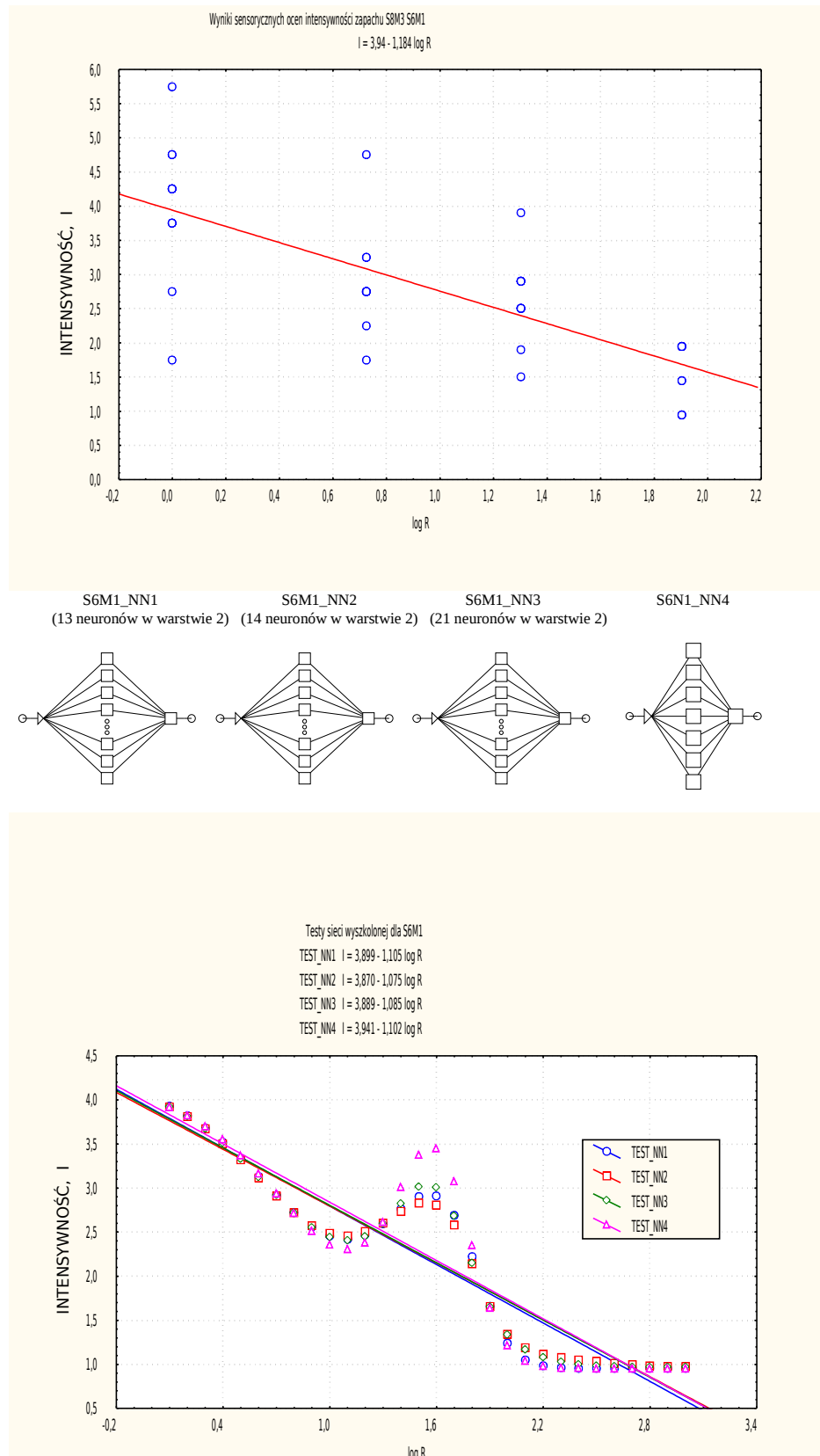
Rozpoczęte badania zamierzamy kontynuować w kierunku wyjaśnienia wpływu właściwości odorantów i ilościowego składu mieszanin na wielkość i kierunek odchyień od prawa Webera-Fechnera.



Rys. 9. Zależność $I = f(R)$ określona przez sztuczną sieć neuronową (przykład 1)



Rys. 10. Zależność $I = f(R)$ określona przez sztuczną sieć neuronową (przykład 2)



Rys. 11. Zależność $I = f(R)$ określona przez sztuczną sieć neuronową (przykład 3)

Zadanie 3 (styczeń- grudzień 2002)

Oznaczenia stężeń progowych węchowej wyczuwalności mieszanin dwóch i trzech związków chemicznych (oceny interakcji węchowych). Badania próbek MGP (równoczesne badania odorymetryczne i GC) - drugi etap gromadzenia zbioru treningowego dla rozpoznającej zapach sieci neuropodobnej

Badania dotyczące możliwości przygotowania sztucznej sieci neuronowej do określania intensywności zapachu mieszanin odorantów obejmowały:

- etap I - orientacyjne oszacowanie wielkości zbiorów treningowych, potrzebnych w wypadku próbek zawierających trzy odoranty,
- etap II - określenie możliwości przygotowania sieci do określania intensywności zapachu próbek zawierających 1÷3 odoranty i różne ilości (0÷20) zanieczyszczeń bezwonnych i nie wpływających na zapach odorantów,
- etap III- badania dotyczące próbek zawierających wiele zanieczyszczeń niezidentyfikowanych, nie całkowicie rozdzielanych w kolumnie chromatograficznej.

Wyniki dwóch pierwszych etapów pracy opublikowano w czasopiśmie *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* [2] oraz prezentowano na dwóch konferencjach międzynarodowych (Dortmund, Praga) [3-4]. Przygotowywane są kolejne publikacje (*Food Quality and Preferences*, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*) [5, 6]. Najważniejszym efektem tych badań było określenie niezbędnego zakresu pomiarów, które muszą poprzedzać trenowanie sieci określającej intensywność zapachu MGP (etap III).

Oceny intensywności zapachu MGP były wykonywane w Laboratorium Odorymetrii wyposażonym w wysokosprawną instalację wentylacyjno-klimatyzacyjną. We wszystkich pomiarach uczestniczył ten sam zespół 12 osób (studenci IV roku Ochrony Środowiska, 8 kobiet, 4 mężczyzn), po sesji szkoleniowej. Jednodniowe serie ocen sensorycznych wykonywano w ramach dwóch sesji czterogodzinnych, z dwugodziną przerwą między nimi. Podczas każdej sesji oceniano intensywność zapachu 6-7 próbek. Przerwa między ocenami kolejnych próbek przez jedną osobę wynosiła 20-30 minut.

Zgromadzono zbiór około 1600 indywidualnych ocen intensywności zapachu próbek „modelowego gazu przemysłowego”.

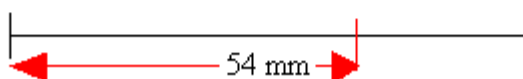
Poza intensywnością zapachu próbki MGP określano jego inne cechy, takie jak jakość hedoniczna, stopień podobieństwa do matrycy i inne.

Pomiędzy ocenami kolejnych próbek zachowywano co najmniej kilkunastominutową przerwę. Wykonywano jedną sesję pomiarową w tygodniu. W ramach jednej sesji oceniano zapach od dziesięciu do piętnastu próbek. Oceniający byli proszeni o określenie intensywności zapachu każdej z nich i jego jakości hedonicznej, oraz o ocenę w kategoriach: słodki – cierpki, ciężki – lekki, prosty – złożony, podobny do cytryny – nie podobny do cytryny itp. Wszystkie oceny wykonywano z użyciem siedmiopunktowej skali liczbowej. Podczas ocen intensywności zapachu stosowano też skalę wzorców n–butanolowych, a podczas ocen jakości hedonicznej – niestrukturyzowaną skalę graficzną. Opinie notowali na anonimowych, indywidualnych kartach oceny (tabela 2).

Tabela 2. Indywidualna karta oceny jakości zapachu (przykład)

NUMER WZORCA SKALI	>10	10-9	9-8	8-7	7-6	6-5	5-4	4-3	3-2	2-1	<1
Próg wyczuwalności				X							
Zapach próbki						X					

BARDZO, BARDZO NIEPRZYJEMNY											BARDZO, BARDZO PRZYJEMNY
--------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------------------------



SYMBOL PRÓBK	OKREŚLENIE 1	1	2	3	4	5	6	7	OKREŚLENIE 2
S..M..P...	bardzo, bardzo słaby					X			Bardzo, bardzo mocny
	nieprzyjemny						X		przyjemny
	słodki			X					cierpki
	lekki					X			ciężki
	łagodny, delikatny					X			nie łagodny
	prosty						X		złożony, intrygujący
	stęchły							X	świeży
	zupełnie cytrynowy					X			typowa cytryna
	inne proponowane określenia								

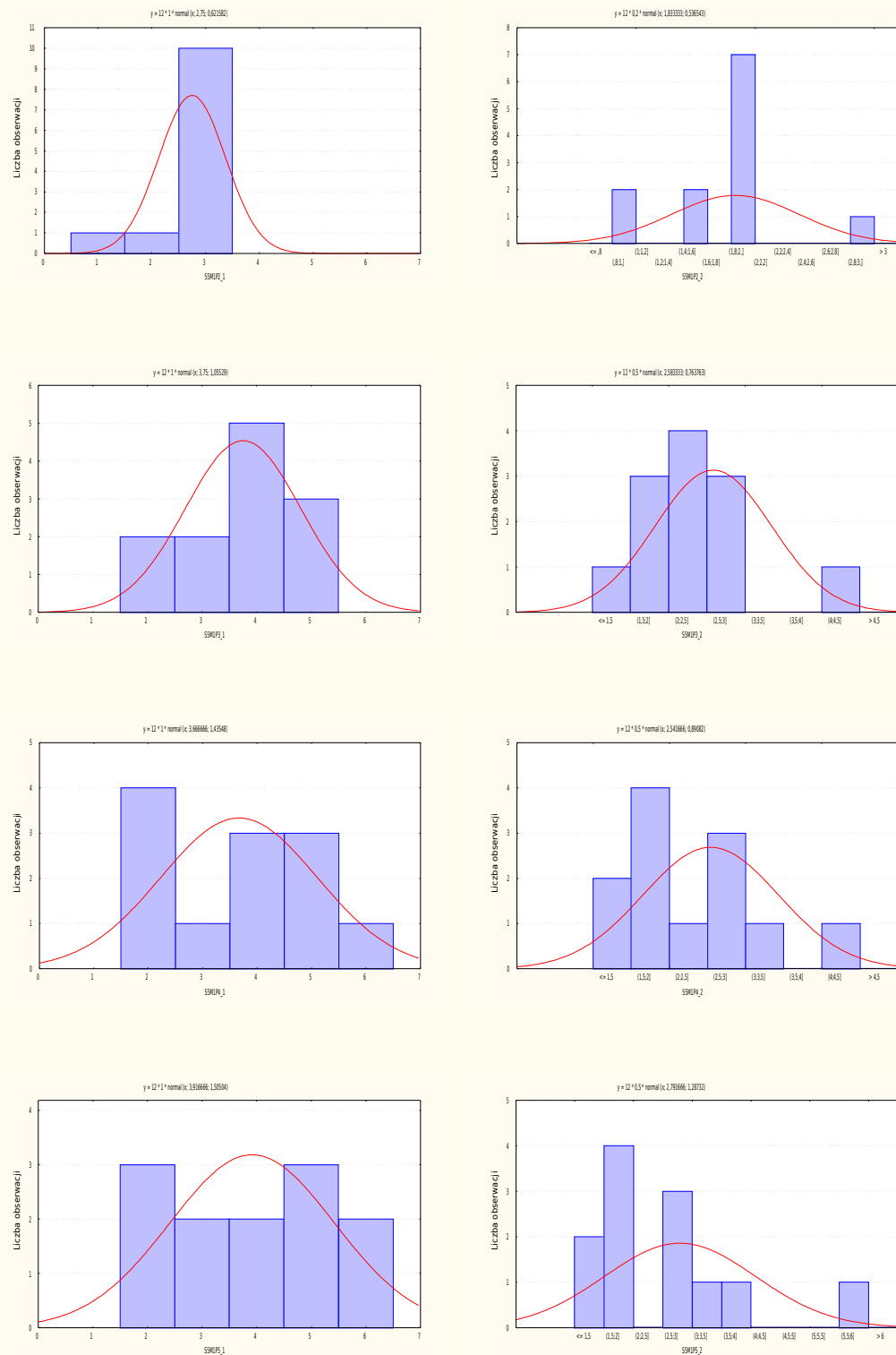
Każde oznaczenie intensywności zapachu z użyciem skali n–butanolowej rozpoczynano od określenia indywidualnego progu wyczuwalności n–butanolu. Analizę przeprowadzano metodą

limitów. Oceniający otrzymywał serię próbek o regularnie zwiększającym się natężeniu bodźca. Serię stanowiło dziesięć kolbek stożkowych o numerach od 1 do 10 (skala wzorców). Kolbki zawierały wodne roztwory n-butanolu, które sporządzono przez kolejne rozcieńczanie roztworu podstawowego (8 cm^3 n-butanolu w 100 cm^3 wody). Krok rozcieńczeń wynosił 2,86. Kolbka z numerem 1 zawierała roztwór podstawowy. Oceniający wahał zawartości poszczególnych kolbek skali wzorców, zaczynając od tej z numerem 10, aż do wykrycia w którejś z nich zapachu. Uznawano, że indywidualny próg wyczuwalności leży w połowie między numerem kolbki, w której wykryto zapach, a numerem poprzedniej.

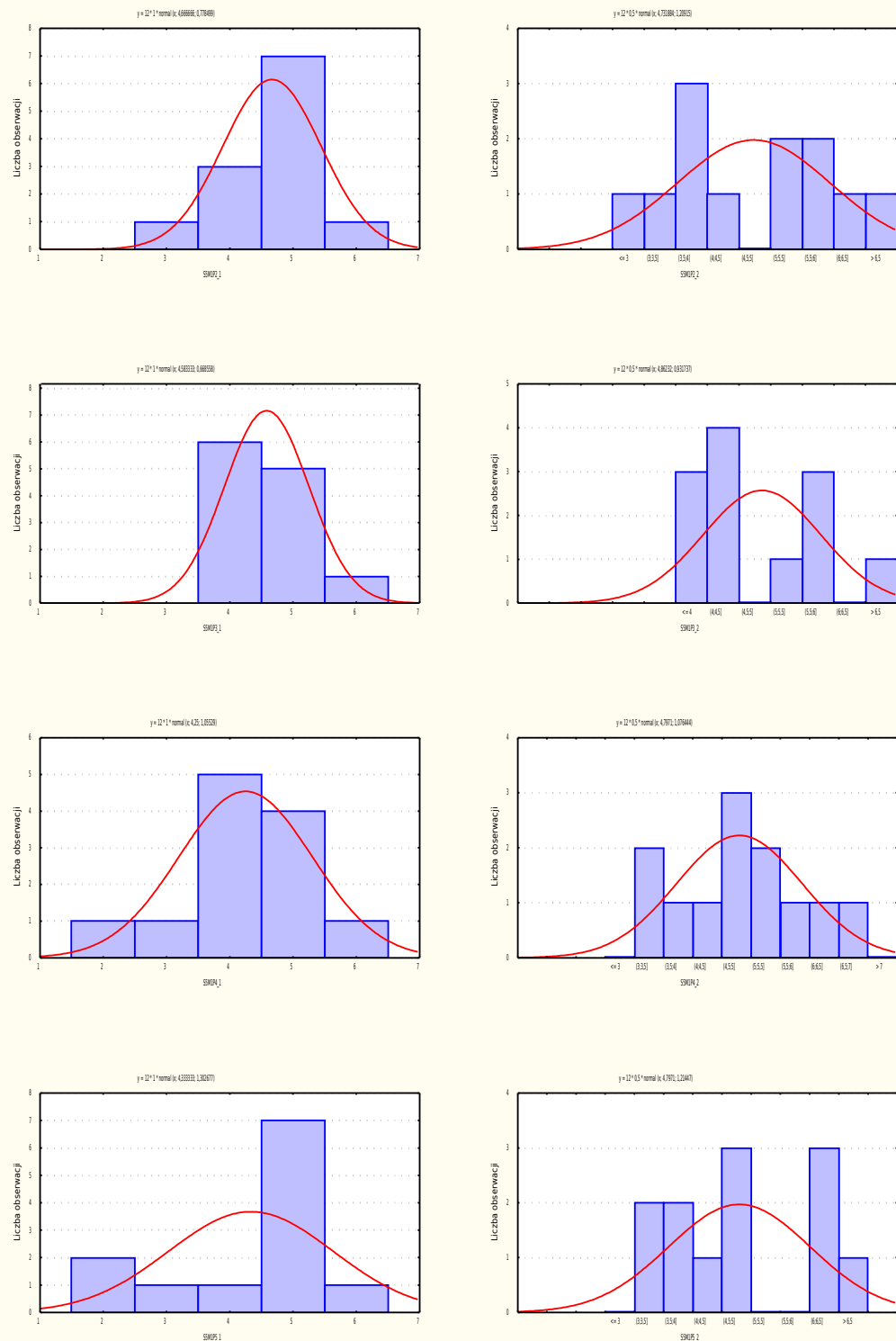
Podczas oceny intensywności zapachu próbki poszukiwano odpowiedzi na pytanie, który z kolejno wąchanych wzorców pachnie tak samo mocno lub nieco silniej. Wyniki ocen zaznaczano na indywidualnej karcie wyników. Intensywność zapachu próbki wyznaczano licząc ilość kolumn dzielących zaznaczoną wartość siły zapachu próbki od progu wyczuwalności. Położenie krzyżyków w tabeli 2 oznacza, że korzystając ze skali wzorców oceniający przypisał próbce intensywność zapachu $I = 2$. Odpowiadając na pytanie, czy zapach jest przyjemny (jakość hedoniczna) przypisał mu sześć punktów dodatnich na siedem możliwych (podobną opinię zanotował na skali graficznej).

Precyzję ocen intensywności i hedonicznej jakości zapachu scharakteryzowano przykładami dotyczącymi kilku badanych próbek, przedstawionymi na rysunkach 12 i 13. Analizując wszystkie zgromadzone wyniki stwierdzono, że z dwóch porównywanych metod określania hedonicznej jakości zapachu bardziej precyzyjna jest metoda siedmiopunktowa. Większą odtwarzalność i powtarzalność pomiarów intensywności zapachu można osiągnąć stosując skalę wzorców n-butanolowych. Dominująca wartość odchylenia standardowego wynosi odtwarzalność tym przypadku $SD = 0,7-0,8$, a wartość średnia $SD_{sr} = 0,85$ (rys. 14).

Wyniki wykonanych z użyciem skali wzorców sensorycznych ocen intensywności zapachu 132 próbek MGP zestawiono na rysunku 14 (uporządkowanie rosnąco według średnich).



Rys.12. Wyniki ocen intensywności zapachu (przykłady):
kolumna lewa – rozkład ocen wykonanych metodą siedmiopunktową,
kolumna prawa – rozkład ocen wykonanych z użyciem skali butanolowej



Rys. 13. Wyniki ocen hedonicznej jakości zapachu (przykłady):
kolumna lewa – rozkład ocen wykonanych metodą siedmiopunktową,
kolumna prawa – rozkład ocen wykonanych z użyciem skali graficznej.

Chromatograficzne analizy ocenianych próbek wykonywano w warunkach ustalonych wcześniej (zadanie 1) z użyciem chromatografu gazowego *Chromatron GCHF 18.3* z detektorem FID i z użyciem kolumny pakowanej ($d_{ww} = 4 \text{ mm}$) *Chromosorbem W NAW 60-80 mesh* pokrytym *Carbowaxem 20M* (20%). Określano powierzchnie wybranych pików chromatogramu (14 lub 5 w zależności od stosowanego programu GC).

Efektom pomiarów były zbiory treningowe dla sieci neuronowej:

- zbiory zawierające wszystkie indywidualne sensoryczne oceny intensywności zapachu 132 próbek (po 12 ocen każdej z próbek),
- zbiór 132 median.

Oba typy zbiorów zawierały:

Rys.14. Wyniki ocen intensywności zapachu badanych próbek (uszeregowanych rosnąco według średniej)

- czternaście lub pięć kolumn z danymi wejściowymi (*zmienne objaśniające*: powierzchnie pięciu wybranych pików na chromatogramach lub wielkość sygnału w czternastu punktach ekstremalnych),
- kolumnę z wartościami wyjściowymi (*zmienna objaśniana*: intensywność zapachu).

Fragmenty wymienionych zbiorów przedstawiono treningów [tabelach 3 i 4](#).

Podczas treningów sieci stosowano program *STATISTICA Neural Networks*. Wykorzystano *Automatic Network Designer* – narzędzie programowe umożliwiające wybór najdokładniejszych modeli predykcyjnych spośród proponowanych: *Linear*, *PNN*, *GRNN*, *Radial Basis Function* i *Multilayer Perceptron (MLP)*. W większości wypadków "projektant" wybierał sieć *Multilayer Perceptrons* z trzema lub czterema warstwami ukrytymi po 5 - 8 neuronów.

Precyzję określania intensywności zapachu, osiąganą w toku szkolenia, weryfikacji i testów, oceniano na podstawie miernika *SD.RATIO* oraz wartości błędu *RMS*. Dodatkowo założono, że odpowiedzi sieci udzielane w czasie testów będą uznawane za poprawne, jeżeli: $|I_{1m} - I_{2m}| < 0,5$, gdzie: I_{1m} - średnia intensywność zapachu wyznaczona sensorycznie, I_{2m} – średnia odpowiedź wytrenowanej sieci.

Stwierdzono, że celowe jest rozpoczęcie badań, zmierzających do opracowania metod monitoringu intensywności zapachu gazów odlotowych z wytwórni kwasu fosforowego. Wytwórnice przetwarzające fosforyty afrykańskie są bardzo uciążliwe dla mieszkańców ich otoczenia [\[7\]](#).

Tabela 3. Fragment zbioru treningowego zawierającego 14 zmiennych objaśniających ($h_1 - h_{14}$) i jedną zmienną objaśnianą - intensywność zapachu

(zbiór uporządkowany według symbolu serii analiz sensoryczno-chromatograficznych)

L.p.	Symbol próbki	Wysokości 14 charakterystycznych punktów na chromatogramach, h [mm]														I_I
		h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}	h_{11}	h_{12}	h_{13}	h_{14}	
1	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	4,5
2	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	6
3	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	3
4	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	4,5
5	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	4,5
6	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	4
7	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	4
8	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	4
9	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	5
10	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	4,5
11	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	2
12	S6M1P5	7	86	16	47	9	140	28	52	26	27	24	118	32	154	5
13	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	3
14	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	3,5
15	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	4
16	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	3,5
17	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	3,5
18	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	4
19	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	7
20	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	3
21	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	2
22	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	5
23	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	5
24	S6M2P5	7	7	7	44	8	8	6	31	16	21	18	87	22	110	4,5
25	S6M3P5	8	20	6	6	6	52	15	53	27	33	29	146	35	198	3
26	S6M3P5	8	20	6	6	6	52	15	53	27	33	29	146	35	198	4
29	S6M3P5	8	20	6	6	6	52	15	53	27	33	29	146	35	198	4
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
683	S15M3P4	6	18	8	12	5	5	5	12	8	12	11	38	14	81	4
684	S15M3P4	6	18	8	12	5	5	5	12	8	12	11	38	14	81	4
685	S15M3P4	6	18	8	12	5	5	5	12	8	12	11	38	14	81	5,5
686	S15M3P4	6	18	8	12	5	5	5	12	8	12	11	38	14	81	3,5

Tabela 4. Fragment zrandomizowanego zbioru treningowego zawierającego pięć zmiennych objaśniających - powierzchnie pików GC (program 1) i jedną zmienną objaśnianą - intensywność zapachu (I_I)

L.p.	P_t [mm ²] - powierzchnia pików GC o czasie retencji t [min]					INTENSYWNOŚĆ ZAPACHU, I_t
	15,5 min	11,8 min	8,4 min	5,3 min	3,8 min	
1	196	47	196	149	8	5,0
2	126	37	25	0	2	2,5
3	99	49	15	0	2	2,0
4	99	24	15	39	17	2,0
5	196	47	196	149	8	3,5
6	767	685	216	593	44	3,0
7	60	20	6	6	3,32	3,0
8	76	20	9	8	5	2,0
9	776	687	217	0	44	4,0
10	99	31	23	34	22	4,0
11	93	47	14	29	17	3,0
12	78	44	13	24	13	2,0
13	99	49	15	0	2	3,0
14	126	37	25	0	2	3,0
15	247	152	48	111	8	4,0
16	106	27	7	3	0	2,0
17	99	31	23	34	22	5,5
18	94	33	47	0	13	2,0
19	60	20	6	6	3	1,0
20	94	33	47	0	13	2,5
21	99	49	15	0	2	3,0
22	93	47	14	29	17	3,5
23	265	64	21	2	4	1,0
24	816	269	221	99	44	4,0
25	1230	584	171	791	89	5,0
26	776	331	379	692	443	4,0
27	79	33	6	40	18	3,5
28	1035	252	398	395	89	3,5
29	125	55	17	29	2	2,0
30	247	152	48	111	8	3,0
31	776	687	217	0	44	3,0
...						
1574	98	48	15	29	2	1,5
1575	765	399	377	98	354	7,0
1576	98	48	15	29	2	2,0
1577	138	40	10	14	0	2,5
1578	834	202	141	593	0	4,5

Zadanie 4 (styczeń-czerwiec 2003):

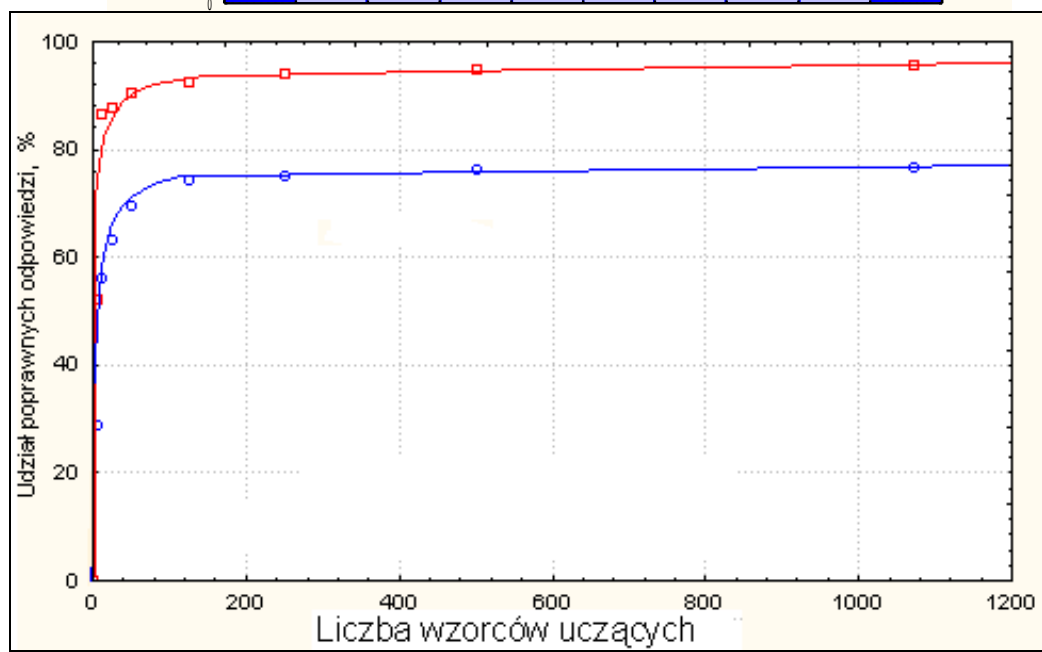
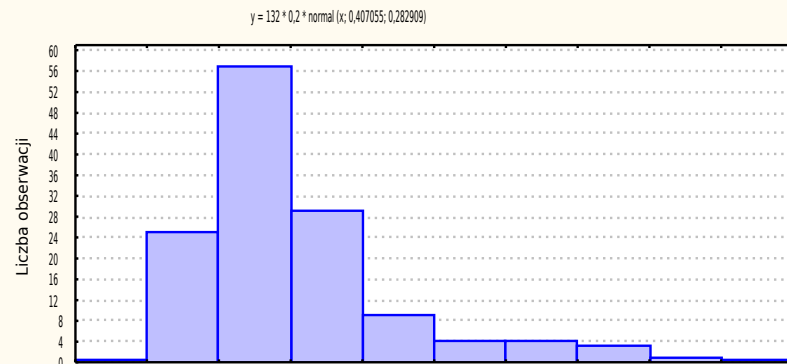
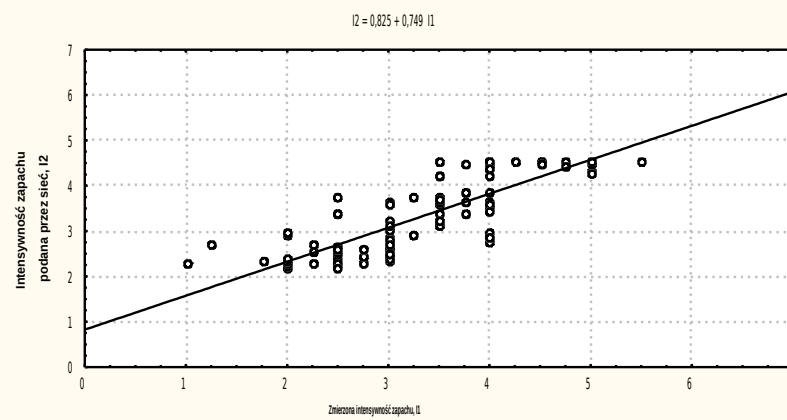
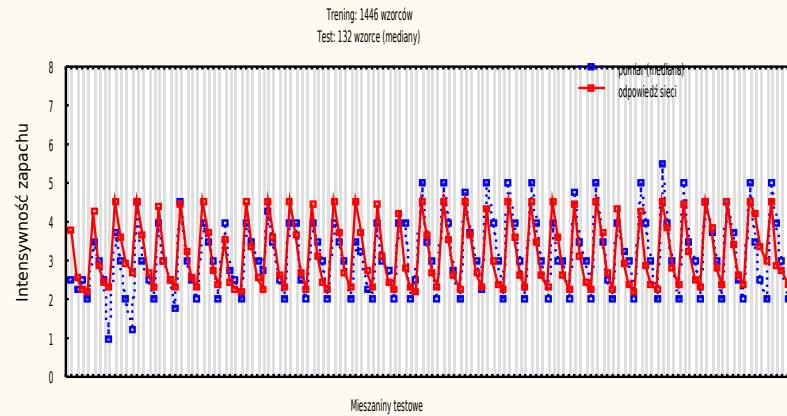
Opracowanie wyników pomiarów. Trening sieci neuropodobnej w rozpoznawaniu zapachu. Kontrola efektów treningu z wykorzystaniem mieszanin wzorców i gazów przemysłowych

Zbiory wyników chromatograficzno-sensorycznych analiz 132 próbek „modelu gazu przemysłowego” (MGP), zgromadzone w czasie realizacji zadania 2 i 3, wykorzystano podczas treningów sieci neuronowych. Wykorzystano opcję *Automatic Network Designer* dostępną w programie *Statistica Neural Network (StatSoft)*.

Największą ilość treningów wykonano stosując zbiory, w których intensywność zapachu każdej z próbek (I_1) była „objaśniana” informacjami o powierzchniach pięciu pików na odpowiednich chromatogramach (zmienne objaśniające, $P_{t1} \div P_{t5}$). W kolejnych etapach badań stosowano pełny zbiór indywidualnych ocen intensywności zapachu każdej z próbek, zbiór wygładzony - sporządzony przez odrzucenie ocen sensorycznych nie mieszczących się w zakresie $I_{1,\text{sr}} \pm SD_{\text{sr}}$ (odchylenie standardowe ocen sensorycznych: $SD_{\text{sr}} = 0,85$), zbiory wygładzone o stopniowo zmniejszanej liczbie wzorców (zakres: $50 \div 1500$) oraz zbiór 132 median ocen sensorycznych ($I_{1,\text{med}}$).

Zdolność wyszkolonej sieci do generalizacji oceniano na podstawie testów wykonywanych z użyciem zbioru median. Za błędną uznawano odpowiedź, która różniła się od odpowiedniej mediany o więcej niż 0,5 lub 1,0 stopnia skali intensywności zapachu.

W wypadku użycia podczas treningu zbioru median bezwzględna wartość różnicy między wartością określoną przez sieć i medianą ocen sensorycznych nie była większa od 0,5 w 70% przypadków i od 1,0 w 90% przypadków. Korzystniejsze okazało się zastosowanie zbiorów wygładzonych (uniknięcie efektów przetrenowania). Wyniki jednego z testów przedstawiono na **rysunku 15**. Stwierdzono, że częstość występowania większych od 1,0 odchyłeń od mediany nie przekraczała 5% po szkoleniach wykonanych z użyciem 1000-1400 wzorców i 10 % - po szkoleniach z użyciem 50-100 wzorców (**rys.16**).



15. Wyniki

Rys. 16. Zależność udziału poprawnych odpowiedzi sieci od wielkości zbioru treningowego

Efekty zastosowania systemu GC-NN do analiz intensywności zapachu MGP uznano za bardzo obiecujące. Celem kolejnego etapu pracy stało się zgromadzenie zbiorów treningowych umożliwiających przygotowanie sieci do monitoringu intensywności zapachu rzeczywistych gazów przemysłowych.

W ramach niniejszej pracy tak sformułowane zadanie postanowiono wykonać w odniesieniu do gazów emitowanych z wytwórni kwasu fosforowego, których skład badano przed rozpoczęciem realizacji grantu. Postanowiono sprawdzić, czy zgromadzone wyniki analiz mogą być wykorzystane podczas treningów NN jako zmienne objaśniające intensywność zapachu. Założono, że intensywność może być „objaśniona” przez wysokości pików GC zanieczyszczeń o największej potencjalnej uciążliwości zapachowej:

$$PU = \log (S/S_{PWW})$$

gdzie: S – stężenie zanieczyszczenia w warunkach typowych dla procesu, S_{PWW} - próg węchowej wyczuwalności

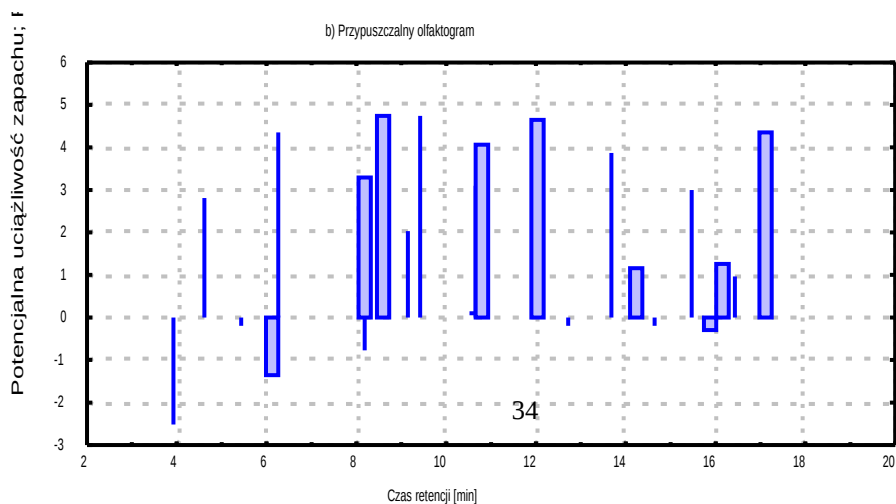
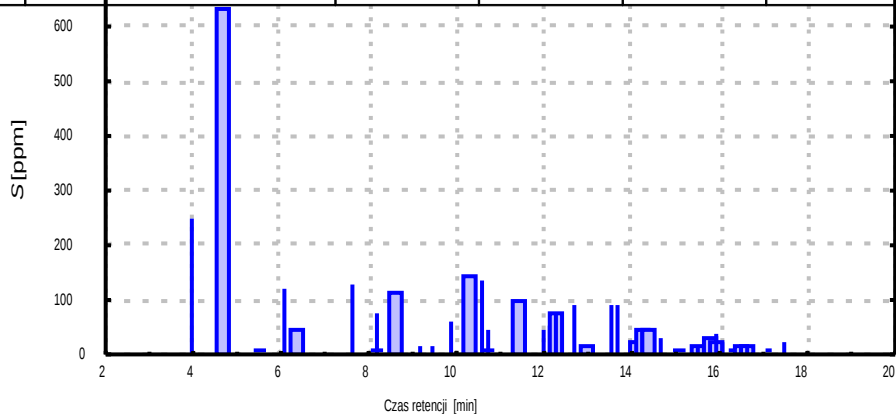
Określając potencjalną zapachową uciążliwość zidentyfikowanych zanieczyszczeń wykorzystano tablice progów wyczuwalności opracowane przez Amoore'a i Hautala oraz Devos'a i współpracowników. Stwierdzono, że wśród zidentyfikowanych zanieczyszczeń badanych gazów odlotowych największymi wartościami *PU* charakteryzują się: izopropanotiol, metanotiol, sulfid dimetylowy, izobutanotiol i disulfid dietylowy (tabele 5 i 6, rys. 17). Informacje o wysokościach ich pików GC będą prawdopodobnie najbardziej istotnymi zmiennymi objaśniającymi intensywność zapachu. Uzupełniające informacje wejściowe mogą dotyczyć pików sulfidu metylo-etylowego (MES), disulfidu dimetylowego (DMDS) i etanotiolu oraz o stężeniu siarkowodoru. Informacje o wysokościach pików wytypowanych związków mogą być wprowadzane do sieci bezpośrednio lub po uwzględnieniu właściwych wag – na przykład ilorazów stężenia progowego kolejnych składników przez S_{PWW} jednego z nich – uznanego za wewnętrzny wzorzec zapachowy.

Tabela 5. Zidentyfikowane zanieczyszczenia gazów odlotowych z wytwórni kwasu fosforowego

L. p.	Nazwa związku	Czas retencji [min]	Sygnał GCMS	Stężenie S [ppm]
1.	Ditlenek węgla	3,999	1361752	247,9
2.	Ditlenek siarki (+COS)	4,694	5055010	632,7
3.	Izobutan	5,538	42180	5,8
4.	Butan	6,123	847415	117,0
5.	Metanotiol	6,364	273245	45,6
6.	2-Metylobutan	7,692	1156518	128,7
7.	Etanotiol	8,19	10934	1,4
8.	Pentan	8,267	676736	75,3
9.	Dimetylowy sulfid	8,592	898780	116,1
10.	Disiarczek węgla	9,25	119747	12,6
11.	Izopropanotiol	9,493	165300	17,4
12.	2-Metylopentan	9,926	638329	59,5
13.	3-Metylopentan	10,288	1559162	145,2
14.	Heksan	10,631	1478970	137,8
15.	Propanotiol	10,74	11025	1,2
16.	Metylowoetylowy sulfid	10,816	446212	47,0
17.	Metylocyklopentan	11,447	1054415	100,6
18.	Izobutanotiol	12,045	519001	46,2
19.	Metylowoizopropylowy sulfid	12,188	585916	52,2
20.	2-Metyloheksan	12,275	985538	79,0
21.	3-Metyloheksan	12,35	919919	73,7
22.	Heptan	12,797	1117842	89,5
23.	Metylowopropylowy sulfid	12,993	139029	12,4
24.	Metylocykloheksan	13,586	1079633	88,3
25.	Dimetylowy disulfid	13,723	1019344	86,9
26.	Izooktan	14,096	348333	24,5
27.	Toluen	14,218	530079	46,2
28.	Metylowo-2-metylopropylowy sulfid	14,328	570298	43,9
29.	Metylowobutylowy sulfid	14,351	560801	43,2
30.	Oktan	14,701	477376	33,5
31.	6-Metykodekan	15,105	199769	10,3
32.	Metylowoetylowy disulfid	15,5	210450	15,6
33.	Propylocyklopentan	15,594	196673	14,1
34.	Etylocykloheksan	15,756	393918	28,2
35.	Nonan	15,896	361889	22,6
36.	p-Ksylen	16,026	547349	41,0
37.	m-Ksylen	16,15	321857	19,7
38.	Oktanotiol	16,292	198731	10,9
39.	Dekan	16,512	292346	16,3
40.	Metylowoizopropylowy disulfid	16,622	359012	16,7
41.	o-Ksylen	16,67	199258	14,9
42.	DEDS	17,12	125518	8,2
43.	Cykloheksanotiol	17,561	276529	23,6

Tabela 6. Potencjalna uciążliwość zapachu wybranych zanieczyszczeń gazu odlotowego z wytwórni kwasu fosforowego: $PU = \log (S / S_{PWW})$; S – stężenie zanieczyszczenia, S_{PWW} – progi wyczuwalności zapachu

L. p.	Nazwa związku	Sygnał GCMS	Stężenie S [ppm]	S_{PWW} [ppm]	$LJZ=S/S_{PWW}$ [jz/m ³]	$PU \log (S/S_{PWW})$
1.	Dimetylowy sulfid	898780	116,13	0,002	58065	4,66
2.	Izopropanotiol	165300	17,42	0,00035	49782	4,60
3.	Izobutanotiol	519001	46,20	0,0011	41996	4,52
4.	Metanotiol	273245	45,60	0,002	22801	4,26
5.	Dietylowy disulfid	125518	8,24	0,0004	20605	4,21
6.	Metyloetoetylowy sulfid	446212	47,03	0,004	11758	3,97
7.	Dimetylowy disulfid	1019344	86,87	0,012	7239	3,76
8.	Etanotiol	10934	1,41	0,0008	1766	3,15
9.	Propanotiol	11025	1,16	0,001	1162	2,96
10.	Metyloetoetylowy disulfid	210450	15,61	0,014	1115	2,95
11.	Ditlenek siarki (+COS)	5055010	632,73	1,1	575	2,66
12.	Disiarczek węgla	119747	12,62	0,11	115	1,96
13.	m-Ksylen	321857	24,10	1,1	22	1,24
14.	Toluen	530079	46,16	2,9	15,9	1,10
15.	Dekan	292346	16,49	1,89	8,73	0,84
16.	Heksan	1478970	137,77	130	1,06	-0,08
17.	Oktan	477376	33,55	48	0,70	-0,26



Rys. 17. Porównanie wyników oszacowania stężeń kolejnych eluatów w badanej próbce (S)
i potencjalnej uciążliwości zapachu zanieczyszczeń $PU = \log (S / S_{PWW})$

Sformułowane założenia mogą być wykorzystane podczas przygotowywania GC-NN do monitoringu emisji odorantów z wytwórni kwasu fosforowego. Dotychczasowe wyniki pozwalają stwierdzić, że przygotowanie niezbędnych baz danych będzie można rozpocząć od pobrania około 100 reprezentatywnych próbek gazów (w różnych warunkach technologicznych).

Ogólną procedurę przygotowania GC-NN do monitoringu intensywności zapachu przedstawiono na **rysunku 18**.

Olfaktometryczne oznaczenia intensywności zapachu próbek powinny być prowadzone z udziałem co najmniej dziesięciu oceniających.

Na podstawie statystycznej analizy rozkładu indywidualnych ocen badanych próbek należy wytypować wygładzony zbiór ocen (intensywności zapachu, które mieszczą się w zakresie $I1, med \pm SD$) oraz zbiór median.

Analizy chromatograficzne powinny być wykonywane w zróżnicowanych warunkach (ze zmianami wypełnienia kolumn, typu detektora, fizycznych warunków rozdzielu GC). Im bogatsza będzie baza danych chromatograficznych tym bardziej prawdopodobne będzie, że znajdą się w niej parametry ściśle skorelowane z wynikami pomiarów sensorycznych. *Selekcja* - wytypowanie optymalnego zbioru parametrów, będzie zadaniem wymagającym udziału ekspertów.

Następnie należy utworzyć *zbiory treningowe - uczący i testowy*.

Zbiór uczący powstaje w wyniku zestawienia wygładzonego zbioru wyników analiz sensorycznych z kompletami wybranych cech chromatogramów odpowiednich próbek.

W *zbiorze testowym* kompletowi wybranych cech każdego chromatogramu odpowiada tylko jedna wartość intensywności zapachu - mediana indywidualnych ocen sensorycznych.

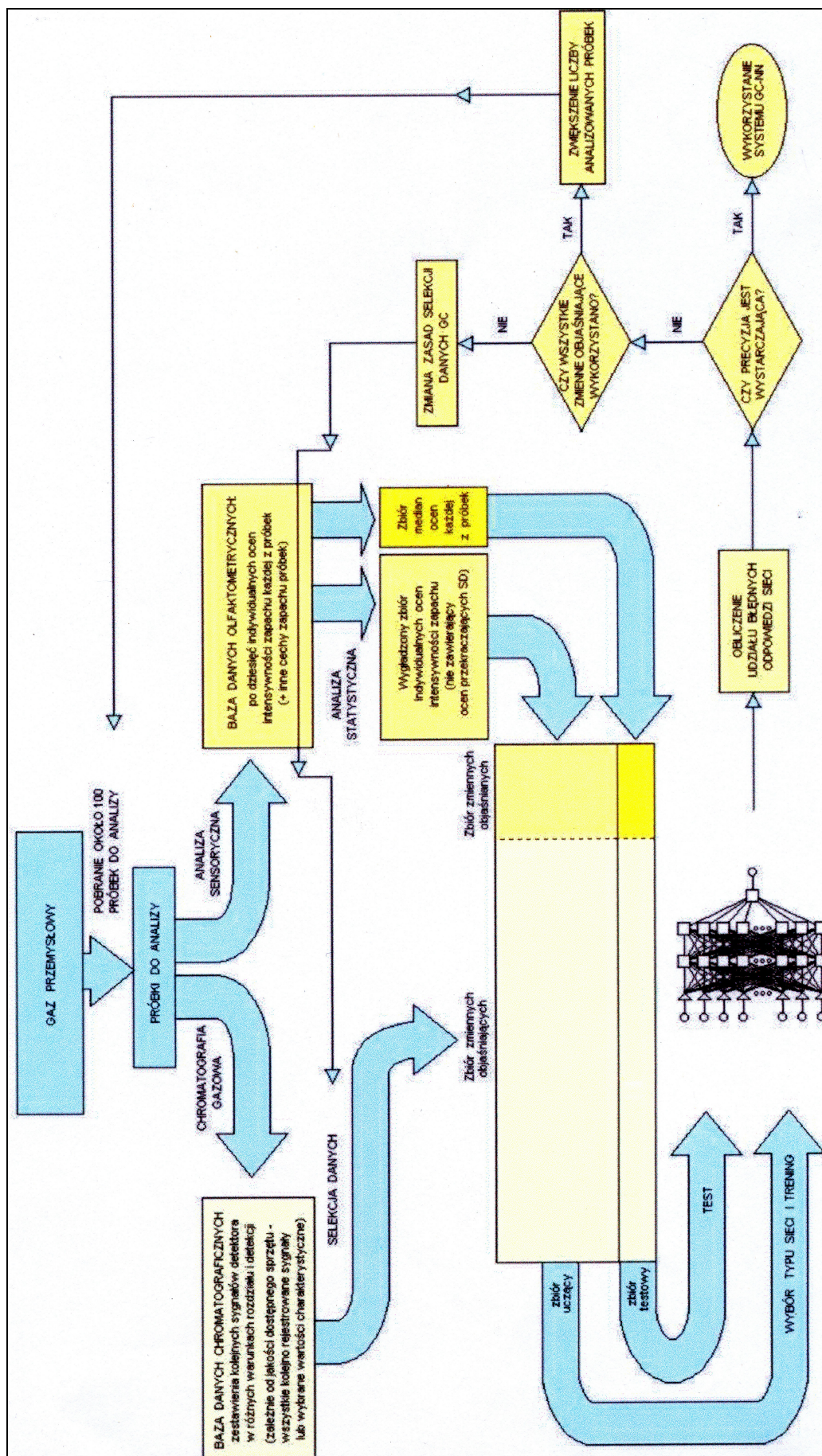
Podczas wyboru typu sieci oraz parametrów uczenia możliwe jest użycie *Automatycznych Projektantów Sieci*.

Po testach poprawności predykcji należy obliczyć *udział poprawnych odpowiedzi sieci*.

Jeżeli precyzja okaże się zadowalająca – system GC-NN może być zastosowany do monitoringu intensywności zapachu gazów przemysłowych.

Jeżeli precyzja okaże się **nie satysfakcjonująca**, wtedy należy zwiększyć ilość zmiennych objaśniających (wykorzystać dodatkowe parametry z bazy danych chromatograficznych).

Jeżeli precyzja będzie niezadowalająca mimo wykorzystania wszystkich dostępnych parametrów, niezbędne będzie pobranie i zanalizowanie dodatkowych próbek (powiększenie chromatograficznych i sensorycznych baz danych).



Rys. 18. Procedura przygotowania systemu monitorującego intensywność zapachu z wykorzystaniem chromatografii gazowej i sztucznych sieci neuronowych (system GC-NN)

Publikacje zawierające wyniki realizacji projektu badawczego

1. Kośmider J.: *Model analizatora intensywności zapachu*. Arch. Ochr. Środ. 3/2003.
2. Kośmider J., M. Zamelczyk-Pajewska: *Sieć neuronowa oceniająca zapach mieszanin cykloheksanu i heksanu*. Inżynieria Chemiczna i Procesowa 23/2, s. 207-218, 2002.
3. Kośmider J., M. Zamelczyk-Pajewska: *Odour intensity assessment using GC-ANN method*. The sixth sense. 6th Sensometrics meeting, Dortmund 2002, P-04, s.59-61.
4. Kośmider J., M. Zamelczyk-Pajewska: *Neural networks in odour measurements*. W materiałach: CHISA 2002, P5.24, s.192-193.
5. Linder R.^{*)}, Zamelczyk-Pajewska M., Pöppel S.J.^{*)}, Kośmider J.: *An artificial neural network is capable of predicting odour intensity*. W redakcji *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* (^{*)} Univ. of Lübeck, Inst. for Medical Informatics).
6. Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M., Linder R., Wagner M.^{*)}: *Estimating intensity of composite odours in air samples using an artificial neural network*. W redakcji *Food Quality and Preference* (^{*)} Univ. Homburg, Germany).
7. Kośmider J., M. Zamelczyk-Pajewska: *The raw material influence on odour nuisance of phosphoric acid production*. W materiałach: 15th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2002, P7.17, s.188-189.

TEKSTY PUBLIKACJI