

SPRAWOZDANIE Z REALIZACJI PROJEKTU BADAWCZEGO

pt.

**ODORYMETRIA
Nowe metody pomiarów**

Umowa Nr 1398/T0/2005/29

Kierownik projektu:

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

Adres prywatny:

Miejsce zatrudnienia:

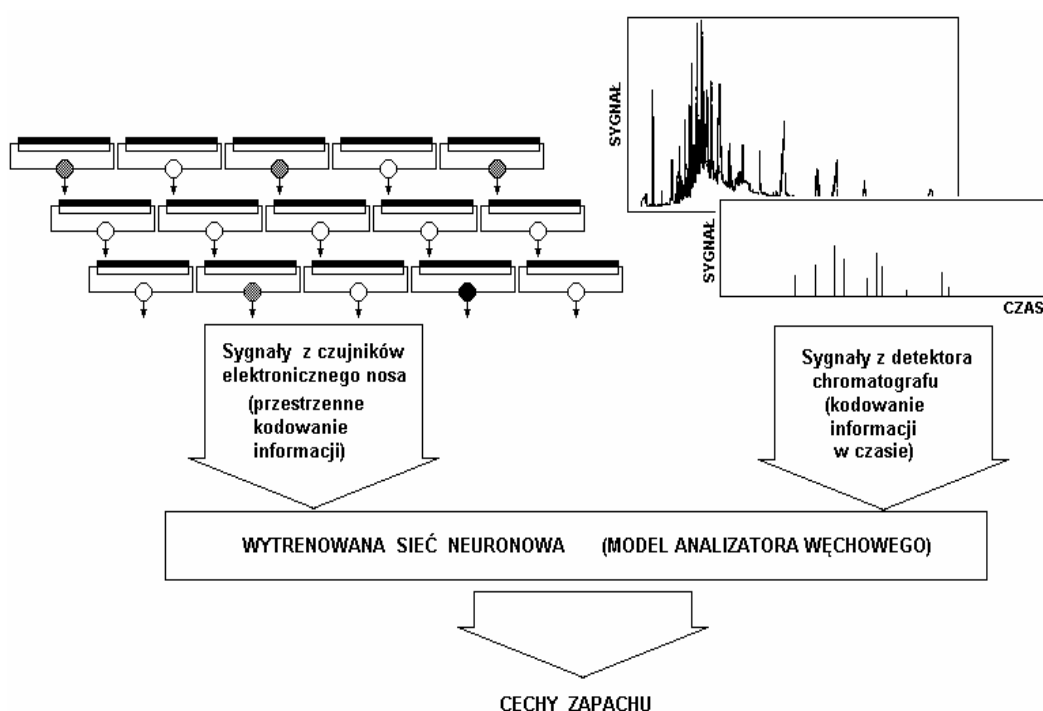
**POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska
Zakład Ekologicznych Podstaw Inżynierii Środowiska
Pracownia Zapachowej Jakości Powietrza
Aleja Piastów 42, 71-065 SZCZECIN
tel. (48-91) 449-45-35; 449-45-19
e-mail: Joanna.Kosmider@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

SPIS TREŚCI

Cel i zakres badań	3
Zadanie 1 (grudzień 2005 – grudzień 2007)	5
<i>Badania stopnia zróżnicowania węchowej wrażliwości studentów WTilCh PS - uczestników pomiarów sensorycznych</i>	
Zadanie 2 (grudzień 2005 – grudzień 2006)	13
<i>Opracowanie neuronowych modeli zależności cech zapachu powietrza zanieczyszczonego n-butanolem (B), acetonem (A) i etanolem (E) od chromatograficznych zmiennych objaśniających (kolejne lub przesiane sygnały detektora FID)</i>	
Zadanie 3 (listopad 2006 –lipiec 2007)	20
<i>Badania możliwości wykorzystania systemu GC(FID)-NN do identyfikacji wieloskładnikowych mieszanin zanieczyszczeń powietrza</i>	
3A. Benzyna silnikowa z domieszkami metanolu i etanolu	20
3B. Mieszaniny benzyny silnikowej i rozpuszczalnika ftalowego	33
3C. Rozpoznawcze badania możliwości klasyfikacji fosforytów pod kątem ich potencjalnej zapachowej uciążliwości podczas produkcji kwasu fosforowego i superfosfatu.	43
Zadanie 4 (maj 2007 – grudzień 2007)	45
<i>Opracowanie aplikacji wykorzystującej algorytmy graficznej analizy podobieństwa obrazów dla przebiegów chromatogramów substancji zapachowo czynnych (opracowanie: Mariusz Witkowski, Barbara Mazur-Chrzanowska)</i>	
Zadanie 5 (lipiec 2007 – grudzień 2007)	52
<i>Badania możliwości rozpoznawania mieszanin węglowodorów z użyciem SPME i zestawu detektorów FID_FPD</i>	
PODSUMOWANIE	56
Publikacje zawierające wyniki realizacji projektu badawczego	57

Cel i zakres badań

Cele PB „ODORYMETRIA. Nowe metody pomiarów” określono na podstawie wyników uzyskanych w czasie realizacji PB „INTENSYWNOŚĆ ZAPACHU Prawa psychofizyczne i sztuczne sieci neuronowe” (2001-2003, Nr 7 T09C 050 21) oraz równolegle prowadzonych badań własnych. Za najważniejszy cel uznano określenie możliwości wykorzystywania systemu GC-NN (chromatografia gazowa + sieci neuronowe) jako uproszczonego „sztucznego węchu”. Istotę koncepcji przedstawiono na rysunku 1. Wyniki badań poprzedzających sformułowanie koncepcji były publikowane w latach 2001-2005 (p. piśmiennictwo do „Cel i zakres badań”).



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

Stwierdzono, że jest celowa kontynuacja badań możliwości:

- uzyskania pełniejszej zapachowej charakterystyki analizowanych próbek dzięki wykorzystaniu większej liczby zmiennych objaśniających (danych chromatograficznych),
- częściowej automatyzacji procesu gromadzenia danych.

Problemy te objął niniejszy projekt badawczy. W toku realizacji program został rozszerzony o zagadnienia wynikające z wprowadzenia przez Polski Komitet Normalizacyjny normy „Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry”, PN-EN 13725:2005(U) i PN-EN 13725:2007. Dodatkowo podjęto próby udoskonalenia metod opracowywania zbiorów danych chromatograficzno-sensorycznych dzięki wykorzystaniu – zamiast ANN - technik rozpoznawania obrazów.

W okresie realizacji projektu Wykonawcy:

1. zgromadzili bogaty zbiór danych doświadczalnych, charakteryzujących stopień zróżnicowania i zmienność węchowej wrażliwości studentów kierunku „Ochrona środowiska” - uczestników pomiarów sensorycznych,
2. opracowali neuronowe modele zależności cech zapachu powietrza zanieczyszczonego n-butanolem (B), acetonem (A) i etanolem (E) od chromatograficznych zmiennych objaśniających (kolejne lub przesiane sygnały detektora FID),
3. opracowali neuronowe modele umożliwiające wykorzystanie chromatograficznych zmiennych objaśniających do identyfikacji wieloskładnikowych mieszanin zanieczyszczeń powietrza (przedmiot badań: benzyna silnikowa z domieszkami metanolu i etanolu, mieszaniny benzyny silnikowej z rozpuszczalnikiem ftalowym),
4. podjęli próby wykorzystania technik analizy skupień i rozpoznawania obrazów podczas klasyfikacji chromatogramów próbek zanieczyszczonego powietrza na podstawie podobieństwa do wzorców,
5. rozpoczęli badania możliwości rozpoznawania chromatogramów zanieczyszczeń fosforytów stosowanych w produkcji kwasu fosforowego i superfosfatu,
6. rozpoczęli badania możliwości rozpoznawania chromatogramów mieszanin węglowodorów (o różnej zawartości siarki) z użyciem SPME i zestawu detektorów FID_FPD.

Piśmiennictwo cyt. w pkt „Cel i zakres badań”:

1. Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M.: *Trening sieci neuronowej określającej intensywność zapachu*. Inż. Chem. i Proc. 22, 645-660, 2001
2. Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M.: *Sieć neuronowa oceniająca zapach cykloheksanu i heksanu*. Inż. Chem. i Proc. 23, 207-218, 2002
3. Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M., Wyszyński B.: *Odour of mixtures of cyclohexane and cyclohexanone*. Arch. Ochr. Środ. 28 (2), 29-43, 2002
4. Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M.: *Odour Intensity Assessment Using GC-ANN Method*, 6th Sensometrics Meeting: *The Sixth Sense*, Dortmund, 2002, s. 59-61
5. Zamelczyk-Pajewska M.: *Sztuczne sieci neuronowe w odorymetrii*, praca doktorska (promotor: dr hab. inż. J. Kośmider), WTilCh PS, Szczecin 2003
6. Krajewska B., Kośmider J.: *Level of information noise and perspective of odour assessing GC-NN system*. Intern. Conf. Environmental Odour Management, Kolonia, 17-19 listopada 2004, str. 521-524
7. Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M., Krajewska B.: *Intensywność zapachu gazów przemysłowych. Możliwość pomiarów instrumentalnych*. Ochrona Powietrza 2, 54-61, 2004
8. Krajewska B.: *Monitoring zapachu z użyciem GC-NN. Analizator intensywności zapachu (14 zmiennych objaśniających)* – praca dyplomowa, WTilCh PS Szczecin 2003, II nagroda w Konkursie Ministra Środowiska *Nauka na rzecz ochrony środowiska i przyrody* na najlepsze prace magisterskie przygotowane w polskich szkołach wyższych w 2003 roku (promotor: prof. dr hab. inż. Joanna Kośmider)
9. Kośmider J., Krajewska B.: *Odour Chromatography GC Detector Treated as Sensors Field*. International Symposium on Olfaction and Electronic Noses *ISOEN 2005*, Barcelona, 13-15 kwietnia 2005
10. Kośmider J., Krajewska B.: *GC-NN system evaluating odour quality*, Arch. Ochr. Środ. 1, 3-12, 2005

Zadanie 1 (2006-2007)

Badania stopnia zróżnicowania węchowej wrażliwości studentów WTilCh PS – uczestników pomiarów sensorycznych

W pierwszym etapie realizacji zadania (grudzień 2005 - kwiecień 2006) badania wrażliwości sensorycznej wykonywano określając wartości indywidualnych oszacowań progu węchowej wyczuwalności n-butanolu, octanu etylu i heksanal. Pomiary wykonano stosując trzy metody pomiarów olfaktometrycznych:

- A. metodę olfaktometrii dynamicznej z wykorzystaniem olfaktometru TO7, zgodną z EN 13725 (rys. 2)
- B. metodę ekstrapolacyjną, opracowaną w Politechnice Szczecińskiej,
- C. testy różnicowe trójkątowe, wykonywane metodą statyczną (*Japanese Triangle Bag Metod* [Nagata Y., *Measurement of Odor Threshold by Triangle Odour Bag Metod*; Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center 190, 17pp]; (rys. 3).

Pomiary wykonywano w pomieszczeniach Pracowni Zapachowej Jakości Powietrza, wyposażonych w wysokosprawną instalację wentylacyjno-klimatyzacyjną. W skład zespołów oceniających zapach wchodziłi studenci Politechniki Szczecińskiej (kierunek kształcenia: „Ochrona Środowiska” - ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu „Odorymetria”, prace dyplomowe oraz zajęcia nadobowiązkowe). W części pomiarów uczestniczyli współpracownicy z Tokyo Metropolitan Government (Research Institute for Environmental Protection) – Mr. Hiroyuki Ueno i Mrs. Saeko Amano.



Rys. 2. Pomiar stężenia zapachowego metodą rozcieńczeń dynamicznych (PN-EN 13725)



Rys. 3. Pomiar stężenia zapachowego metodą trójkątową (rozcieńczenia statyczne)

Podstawowe próbki powietrza były przygotowywane przez wprowadzanie do odmierzonej ilości powietrza, oczyszczonego w filtrze z węglem aktywnym, określonych ilości badanych związków (preparaty czystości „do chromatografii gazowej”). Stężenia zanieczyszczeń w próbkach podstawowych oznaczano chromatograficznie z użyciem chromatografu SRI 8610C.

Stwierdzono występowanie znacznych różnic między wynikami oznaczeń progu wyczuwalności, wykonanymi w Szczecinie z użyciem czterostanowiskowego olfaktometru TO7 produkcji ECOMA i przy udziale zespołu polskiego, a wynikami wcześniej zebranymi w Tokio, z użyciem olfaktometru dwustanowiskowego Oftaktomat-n2 produkcji OdourNet Holding BV. Różnice te były prawdopodobnie konsekwencją zróżnicowania węchu uczestników pomiarów oraz konstrukcyjnych różnic między olfaktometrami, wymuszających zastosowanie różnych technik analizy sensorycznej.

W urządzeniach „Olfaktomat-n” każde stanowisko jest wyposażone w dwa porty wylotowe (http://www.odournet.com/tools_analysis.html), co umożliwia bezpośrednie porównania zapachu rozcieńczonej próbki i powietrza odniesienia. Port, z którego jest prezentowana próbka jest losowo zmieniany, a zadaniem oceniających jest jego wskazanie na podstawie zapachu.

W aparatach serii TO powietrze zanieczyszczone i powietrze odniesienia są prezentowane naprzemiennie przez ten sam port (w odstępach 3-sekundowych). Pomiary muszą być wykonywane metodą TAK/NIE, czyli w oparciu o odpowiedzi „czuję zapach” lub „nie czuję”. Porównywanie zapachu próbki z zapachem powietrza odniesienia, prezentowanego przed próbką, budzi wątpliwości (nie jest to powietrze zupełnie czyste).

Jest niewątpliwe, że najbardziej wiarygodne wyniki oznaczeń progów wyczuwalności i stężenia zapachowego uzyskuje się stosując olfaktometry wielostanowiskowe (co najmniej dwustanowiskowe) i różnicowe techniki pomiarów sensorycznych.

W drugim etapie realizacji zadania 1 (październik 2006 - grudzień 2007) badania wrażliwości węchowej prowadzono głównie z użyciem olfaktometru dynamicznego TO7. W pomiarach uczestniczyło około 60 studentów WTilCh PS. W tabeli 1 zestawiono dla przykładu wyniki zgromadzone w czasie jednego dnia pomiarów progów węchowej wyczuwalności acetonu. Większą uwagę zwrócono na wyniki badań dotyczących węchowej wrażliwości na zapach n-butanolu, uznanego za wzorzec europejski..

Zgodnie z PN-EN 13725 pomiary stężenia zapachowego powinny być wykonywane przez zespół, którego członkowie spełniają następujące kryteria:

- średnia geometryczna z co najmniej dziesięciu indywidualnych oszacowań progów $ITE_{n\text{-butanol}}$ mieści się w zakresie od $62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $246 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (20-80 ppb),
- antylogarytm z odchylenia standardowego logarytmów $ITE_{n\text{-butanol}}$ (S_{ITE}) jest mniejszy niż 2,3.

W warunkach laboratorium niekomercyjnego możliwości spełnienia wymogu systematycznej kontroli węchu oceniających i ich selekcji są ograniczone. Wykonując pomiary z udziałem przypadkowo dobranych grup oceniających (takich jak studenckie grupy ćwiczeniowe) trzeba liczyć się z tym, że część wyników powinna być odrzucona w toku weryfikacji wstecznej. Wyniki zgromadzone podczas realizacji projektu pozwalają przewidywać, jaka powinna być początkowa liczebność zespołu oceniających, aby pomiar był ważny (aby kryteria wstępnej selekcji i weryfikacji wstecznej spełniały co najmniej 4 osoby).

W tabelach 2 i 3 zestawiono wyniki kilku sesji pomiarów indywidualnego progów n-butanolu ($ITE_{n\text{-butanol}}$), wykonanych przez jedną ze studenckich grup ćwiczeniowych. Stwierdzono, że oba warunki normy spełniało około 25% studentów. Rysunek 4 ilustruje statystyczny rozkład uzyskanych wartości $ITE_{n\text{-butanol}}$. Zmienność wrażliwości węchu osób, które spełniały kryteria normy, przedstawiono na rysunku 5.

Tabela 1. Wyniki indywidualnych oszacowań progów wyczuwalności acetonu (ITE_{aceton}), zgromadzone w czasie jednego dnia pomiarów (czerwonym kolorem czcionki wyróżniono sytuacje, w których oceniający wyczuwał zapach najbardziej rozcieńczonej próbki serii rozcieńczeń)

Próbka podstawowa $c_0 = 52960 \text{ ppm}$ acetonu

Odour threshold panellist protocol (dilutions):

Z_{TAK}						Z_{ITE}				$ITE \text{ [ppm]}$			
13.06.2007 10:54H $Z_0 = 1\ 307$													
sequence	start step	Smużniak A.	Tomaka A.	Saja T.	Wiącek K.	Smużniak A.	Tomaka A.	Saja T.	Wiącek K.	Smużniak A.	Tomaka A.	Saja T.	Wiącek K.
1	196480	384	196480	6140	98240	543	277865	8683	138932	97,5	0,2	6,1	0,4
2	196480	6140	196480	12280	49120	8683	277865	17367	69466	6,1	0,2	3	0,8
3	196480	12280	98240	6140	24560	17367	138932	8683	34733	3	0,4	6,1	1,5
4	196480	6140	98240	6140	24560	8683	138932	8683	34733	6,1	0,4	6,1	1,5
						5164	196480	10326	58414	10,3	0,3	5,1	0,9

13.06.2007 11:08H $Z_0 = 2\ 307$					
sequence	start step	Smużniak A.	Sikora A.	Saja T.	Wiącek K.
1	196480	6140	12280	6140	12280
2	196480	6140	6140	24560	24560
3	49120	6140	6140	12280	12280
4	49120	6140	6140	6140	24560

Smużniak A.	Sikora A.	Saja T.	Wiącek K.
8683	17367	8683	17367
8683	8683	34733	34733
8683	8683	17367	17367
8683	8683	8683	34733
8683	10326	14603	24560

Smużniak A.	Sikora A.	Saja T.	Wiącek K.
6,1	3	6,1	3
6,1	6,1	1,5	1,5
6,1	6,1	3	3
6,1	6,1	6,1	1,5
6,1	5,1	3,6	2,2

13.06.2007 11:31H $Z_0 = 3\ 478$					
sequence	start step	Smużniak A.	Sikora A.	Saja T.	Tomaka A.
1	305920	9560	9560	9560	305920
2	305920	9560	9560	9560	152960
3	305920	9560	9560	9560	76480
4	305920	9560	9560	19120	152960

Smużniak A.	Sikora A.	Saja T.	Tomaka A.
13520	13520	13520	432636
13520	13520	13520	216318
13520	13520	13520	108159
13520	13520	27040	216318
13520	13520	16078	216318

Smużniak A.	Sikora A.	Saja T.	Tomaka A.
3,9	3,9	3,9	0,1
3,9	3,9	3,9	0,2
3,9	3,9	3,9	0,5
3,9	3,9	2	0,2
3,9	3,9	3,3	0,2

13.06.2007 12:08H $Z_0 = 4\ 478$					
sequence	start step	Wiącek K.	Sikora A.	Saja T.	Tomaka A
1	305920	9560	9560	9560	305920
2	305920	305920	9560	9560	76480
3	305920	38240	9560	305920	76480
4	305920	38240	38240	38240	305920

Wiącek K.	Sikora A.	Saja T.	Tomaka A
13520	13520	13520	432636
432636	13520	13520	108159
54080	13520	432636	108159
54080	54080	54080	432636
64312	19120	45475	216318

Wiącek K.	Sikora A.	Saja T.	Tomaka A
3,9	3,9	3,9	0,1
0,1	3,9	3,9	0,5
1	3,9	0,1	0,5
1	1	1	0,1
0,8	2,8	1,2	0,2

13.06.2007 12:30H $Z_0 = 5\ 597$					
sequence	start step	Wiącek K.	Sikora A.	Smużniak A.	Tomaka A.
1	382080	23880	11940	11940	382080
2	382080	11940	23880	11940	95520
3	382080	11940	11940	11940	191040
4	382080	47760	11940	11940	191040

Wiącek K.	Sikora A.	Smużniak A.	Tomaka A.
33771	16886	16886	540343
16886	33771	16886	135086
16886	16886	16886	270171
67543	16886	16886	270171
28398	20081	16886	270171

Wiącek K.	Sikora A.	Smużniak A.	Tomaka A.
1,6	3,1	3,1	0,1
3,1	1,6	3,1	0,4
3,1	3,1	3,1	0,2
0,8	3,1	3,1	0,2
1,9	2,6	3,1	0,2

13.06.2007 12:48H $Z_0 = 6\ 995$					
sequence	start step	Smużniak A.	Wiącek K.	Sikora A.	Tomaka A
1	636800	19900	79600	19900	159200
2	636800	19900	19900	39800	159200
3	636800	19900	39800	19900	159200

Smużniak A.	Wiącek K.	Sikora A.	Tomaka A
28143	112571	28143	225143
28143	28143	56286	225143
28143	56286	28143	225143
28143	56286	35458	225143

Smużniak A.	Wiącek K.	Sikora A.	Tomaka A
1,9	0,5	1,9	0,2
1,9	1,9	0,9	0,2
1,9	0,9	1,9	0,2
1,9	0,9	1,5	0,2

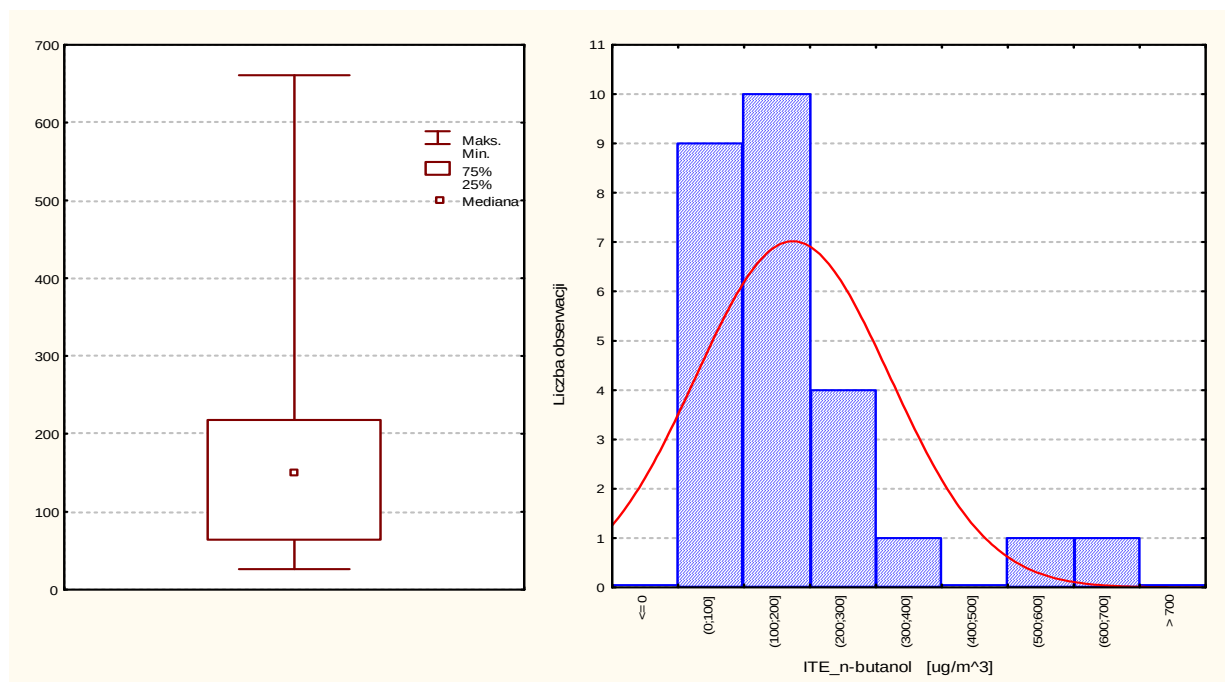
Tabela 2. Wyniki indywidualnych oszacowań progu węchowej wyczuwalności n-butanolu, zgromadzone w czerwcu 2006 przez jedną z grup studentów

Nazwisko	Lp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Michniak M.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	130	65	130	130	144	144	72	144	47	24	95	95	24	24	12	47			
	log <i>ITE</i>	2,12	1,81	2,12	2,12	2,16	2,16	1,86	2,16	1,68	1,38	1,98	1,98	1,38	1,38	1,07	1,68			
Mielniczuk E.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	130	130	130	65	287	72	287	287	47	95	95	95	95	190	95	3040			
	log <i>ITE</i>	2,12	2,12	2,12	1,81	2,46	1,86	2,46	2,46	1,68	1,98	1,98	1,98	1,98	2,28	1,98	3,48			
Łukowska B.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	517	517	261	517	144	287	574	144	95	380	380	380							
	log <i>ITE</i>	2,71	2,71	2,42	2,71	2,16	2,46	2,76	2,16	1,98	2,58	2,58	2,58							
Baran D.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	2104	1052	1052	1052	628	628	628	157	380	760	760	760	1520	1520	1520	24			
	log <i>ITE</i>	3,32	3,02	3,02	3,02	2,80	2,80	2,80	2,20	2,58	2,88	2,88	2,88	3,18	3,18	3,18	1,38			
Drabik H.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	33	65	65	130	94	47	47	78	39	78	157	24	24	47	47	47	95	95	47
	log <i>ITE</i>	1,51	1,81	1,81	2,11	1,97	1,67	1,67	1,89	1,59	1,89	2,20	1,38	1,38	1,68	1,68	1,68	1,98	1,98	1,68
Jarosławski B.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	130	260	65	1041	15073	754	94	157	628	157	78	95	47	95	23,7	190	190	47	190
	log <i>ITE</i>	2,11	2,42	1,81	3,02	4,18	2,88	1,97	2,20	2,80	2,20	1,89	1,98	1,68	1,98	1,38	2,28	2,28	1,68	2,28
Kadłubek M.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	521	65	521	260	377	377	47	314	628	157	157								
	log <i>ITE</i>	2,72	1,81	2,72	2,42	2,58	2,58	1,67	2,50	2,80	2,20	2,20								
Czyżewski A.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	130	260	521	521	377	377	377	314	157	314	157	47	47	47	47	47	190	12	95
	log <i>ITE</i>	2,11	2,42	2,72	2,72	2,58	2,58	2,58	2,50	2,20	2,50	2,20	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	2,28	1,07	1,98
Ratajczyk J.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	69	69	138	69	20	157	78	157											
	log <i>ITE</i>	1,84	1,84	2,14	1,84	1,29	2,20	1,89	2,20											
Poliński P.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	1104	1104	4416	4416	4	32	8	63											
	log <i>ITE</i>	3,04	3,04	3,65	3,65	0,60	1,50	0,90	1,80											
Cebula I.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	552	276	138	276	78	628	314	78											
	log <i>ITE</i>	2,74	2,44	2,14	2,44	1,89	2,80	2,50	1,89											
Farbotko A.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	552	138	552	69	78	314	314	314											
	log <i>ITE</i>	2,74	2,14	2,74	1,84	1,89	2,50	2,50	2,50											
Drapikowska R.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	17	35	69	138	78	78	78	78	47	24	24	47	12	95	190	1520			
	log <i>ITE</i>	1,24	1,54	1,84	2,14	1,89	1,89	1,89	1,89	1,68	1,38	1,38	1,68	1,07	1,98	2,28	3,18			
Smużniak A.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8833	4416	2208	552	144	287	72	287	380	380	380	380							
	log <i>ITE</i>	3,95	3,65	3,34	2,74	2,16	2,46	1,86	2,46	2,58	2,58	2,58	2,58							
Konopko D.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	35	69	69	69	78	20	39	39	24	24	24	24	95	95	47	380			
	log <i>ITE</i>	1,54	1,84	1,84	1,84	1,89	1,29	1,59	1,59	1,38	1,38	1,38	1,38	1,98	1,98	1,68	2,58			
Sadowska A.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8833	552	138	2208	314	628	314	314	95	190	95	380	12	47	24	95			
	log <i>ITE</i>	3,95	2,74	2,14	3,34	2,50	2,80	2,50	2,50	1,98	2,28	1,98	2,58	1,07	1,68	1,38	1,98			

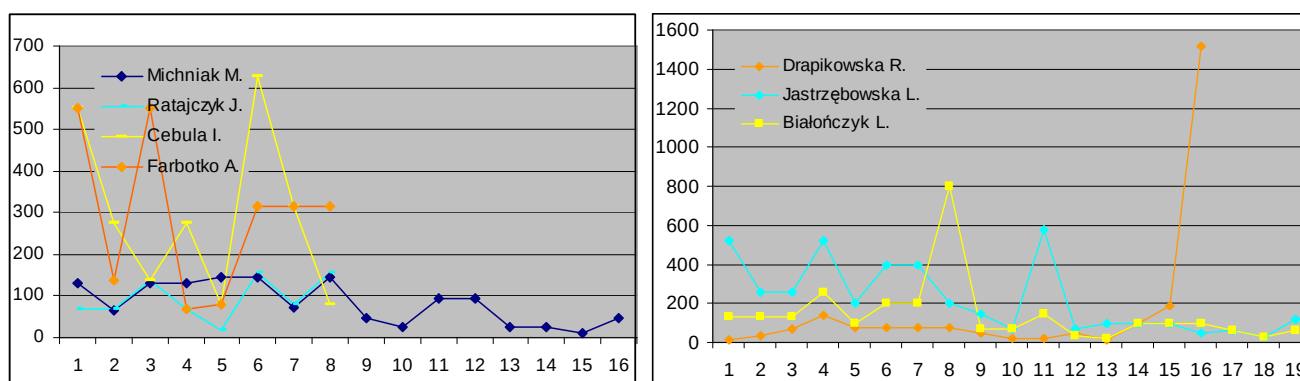
Sadowska A.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8833	552	138	2208	314	628	314	314	95	190	95	380	12	47	24	95			
	log <i>ITE</i>	3,95	2,74	2,14	3,34	2,50	2,80	2,50	2,50	1,98	2,28	1,98	2,58	1,07	1,68	1,38	1,98			
Noga A.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	32	65	130	65	78	78	157	39	47	24	47	47							
	log <i>ITE</i>	1,512	1,813	2,114	1,813	1,895	1,895	2,196	1,594	1,677	1,376	1,677	1,677							
Jędrasik M.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	65	130	260	8320	78	78	78	314	47	6	6	190	95	95	190	3040			
	log <i>ITE</i>	1,81	2,11	2,41	3,92	1,89	1,89	1,89	2,50	1,68	0,77	0,77	2,28	1,98	1,98	2,28	3,48			
Koniecznyńska M.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	65	32	520	520	314	78	78	314	95	190	190	190							
	log <i>ITE</i>	1,81	1,51	2,72	2,72	2,50	1,89	1,89	2,50	1,98	2,28	2,28	2,28							
Byczkiwicz M.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	65	16	16	65	50	12	50	100	18	18	287	36	24	6	6	6	30	15	15
	log <i>ITE</i>	1,81	1,21	1,21	1,81	1,70	1,10	1,70	2,00	1,25	1,25	2,46	1,56	1,38	0,77	0,77	0,77	1,48	1,18	1,18
Jastrzębowska L.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	520	260	260	520	200	399	399	200	144	72	574	72	95	95	95	47	61	30	121
	log <i>ITE</i>	2,72	2,41	2,41	2,72	2,30	2,60	2,60	2,30	2,16	1,86	2,76	1,86	1,98	1,98	1,98	1,68	1,78	1,48	2,08
Białończyk L.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	130	130	130	260	100	200	200	799	72	72	144	36	24	95	95	95	61	30	61
	log <i>ITE</i>	2,11	2,11	2,11	2,41	2,00	2,30	2,30	2,90	1,86	1,86	2,16	1,56	1,38	1,98	1,98	1,98	1,78	1,48	1,78
Wyka Ł.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	520	260	130	260	100	100	200	200	2297	574	144	72	47	47	190	95	24	47	380
	log <i>ITE</i>	2,72	2,41	2,11	2,41	2,00	2,00	2,30	2,30	3,36	2,76	2,16	1,86	1,68	1,68	2,28	1,98	1,38	1,68	2,58
Wojtków E.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	132	132	264	1057	39	157	157	314	157	78	157	157	24	95	47	47			
	log <i>ITE</i>	2,12	2,12	2,42	3,02	1,59	2,20	2,20	2,50	2,20	1,89	2,20	2,20	1,38	1,98	1,68	1,68			
Wiącek K.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	132	132	17	66	63	63	63	63	24	24	24	47							
	log <i>ITE</i>	2,12	2,12	1,22	1,82	1,80	1,80	1,80	1,80	1,38	1,38	1,38	1,68							
Tomaka A.	<i>ITE</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	1057	132	66	132	32	8	63	63	47	12	95	47							
	log <i>ITE</i>	3,02	2,12	1,82	2,12	1,50	0,90	1,80	1,80	1,68	1,07	1,98	1,68							

Tabela 3. Wyniki kontroli zgodności wrażliwości węchu członków jednej z grup studenckich z kryteriami PN-EN 13725 (szarym tłem komórek wyróżniono osoby, które spełniają oba kryteria PN-EN 13725; czerwonym kolorem czcionki – wartości wykraczające poza zakres dopuszczalny, wskazany w normie)

L,p,	Nazwisko	$ITE_{\text{śr. geom.}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\log ITE_{\text{śr}}$	$S_{\log ITE}$	Antylogarytm $S_{\log ITE}$	Wynik kontroli
1.	Michniak M.	65	1,81	0,35	2,24	+
2.	Mielniczuk E.	148	2,17	0,42	2,63	-
3.	Łukowska B.	305	2,48	0,26	1,81	-
4.	Baran D.	661	2,82	0,47	2,95	-
5.	Drabik H.	56	1,77	0,23	1,69	-
6.	Jarosławski B.	198	2,26	0,62	4,21	-
7.	Kadłubek M.	240	2,38	0,37	2,35	-
8.	Czyżewski A.	165	2,15	0,46	2,89	-
9.	Ratajczyk J.	80	1,90	0,30	1,98	+
10.	Poliński P.	187	2,27	1,22	16,73	-
11.	Cebula I.	227	2,36	0,35	2,23	+
12.	Farbotko A.	227	2,36	0,36	2,27	+
13.	Drąpiowska R.	64	1,81	0,34	2,19	+
14.	Smużniak A.	554	2,36	0,60	4,02	-
15.	Konopko D.	50	1,70	0,33	2,15	-
16.	Sadowska A.	217	2,34	0,71	5,09	-
17.	Noga A.	59	1,77	0,24	1,72	-
18.	Jędrasik M.	127	2,10	0,80	6,24	-
19.	Konieczna M.	157	2,20	0,38	2,40	-
20.	Byczkiewicz M.	26	1,40	0,44	2,76	-
21.	Jastrzębowska L.	186	2,19	0,24	1,72	+
22.	Białończyk L.	115	2,00	0,35	2,25	+
23.	Wyka Ł.	178	2,19	0,47	2,94	-
24.	Wojtków E.	122	2,08	0,40	2,49	-
25.	Wiącek K.	49	1,69	0,29	1,97	-
26.	Tomaka A.	62	1,79	0,54	3,46	-
ŚREDNIA		174				
MEDIANA		152				
ODCH.STD.		148				
MIN		26				
MAKS		661				



Rys. 4. Rozkład wyników indywidualnych oszacowań progu węchowej wyczuwalności n-butanolu, zgromadzonych w czerwcu 2006 przez jedną z grup studentów



Rys. 5. Zmiany wartości $ITE_{n-butanol}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] siedmiu studentów grupy 2006/2007 spełniających kryteria PN-EN 13725

Zadanie 2 (grudzień 2005 – grudzień 2006)

Opracowanie neuronowych modeli zależności cech zapachu powietrza zanieczyszczonego n-butanolem (B), acetonem (A) i etanolem (E) od chromatograficznych zmiennych objaśniających (kolejne lub przesiane sygnały detektora FID)

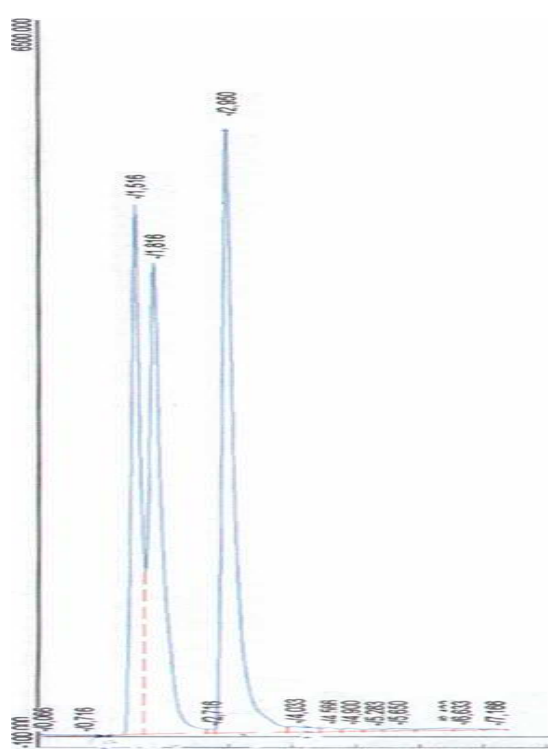
Gromadzenie zbiorów wyników chromatograficzno-sensorycznych analiz próbek powietrza zanieczyszczonego n-butanolem, acetonem i etanolem

(12 grudzień 2005 – czerwiec 2006)

Kontynuując badania możliwości wykorzystania systemu GC-NN do określenia cech zapachu zanieczyszczonego powietrza wykonano olfaktometryczne pomiary stężenia zapachowego i intensywności zapachu próbek powietrza zawierających znane ilości acetonu (A), etanolu (E) i n-butanolu (B).

Wykonano chromatograficzne analizy badanych próbek z użyciem chromatografu SRI 8610C. Podczas oznaczeń stężenia zapachowego i intensywności zapachu stosowano czterostanowiskowy olfaktometr TO7.

Zgromadzono łącznie około 1700 indywidualnych oszacowań stężenia zapachowego próbek o różnym składzie. Wykonano ponad 350 analiz GC z wykorzystaniem trzech programów. Jeden z nich umożliwiał całkowite rozdzielanie pasm wszystkich składników (DOBRY.AEB), dwa pozostałe – rozdział częściowy (ZŁY1.AEB i ZŁY2.AEB). Programy zostały wybrane podczas badań wstępnych. W czasie pomiarów rejestrowano chromatogramy (format chr) oraz pliki w formacie ASCII (wszystkie kolejne wartości sygnałów detektora GC, jeden na sekundę). Na rysunku 6 przedstawiono chromatogram typowy dla programu ZŁY1.AEB.



Rys. 6. Chromatogram próbki zanieczyszczonej acetonem, etanolem i n-butanolem (program ZŁY1.AEB; przykład)

Intensywność zapachu oceniano po dynamicznym rozcieńczeniu próbki podstawowej czystym powietrzem. Stopień rozcieńczenia (Z) zmieniano w zakresie od $Z = 2000$ do $Z = 5$ (szereg geometryczny wartości Z, czynnik szeregu: 2, kolejność prezentacji stężeń: sekwencyjnie w górę).

Tabela 4 zawiera fragment zbioru wyników, zgromadzonych w czasie jednego pomiaru.

Tabela 4. Wyniki ocen intensywności zapachu (S) jednej z badanych próbek (fragment).
 Próbką podstawowa: $c_B = 108,5$ ppm, $c_A = 51,7$ ppm, $c_E = 1257,8$ ppm

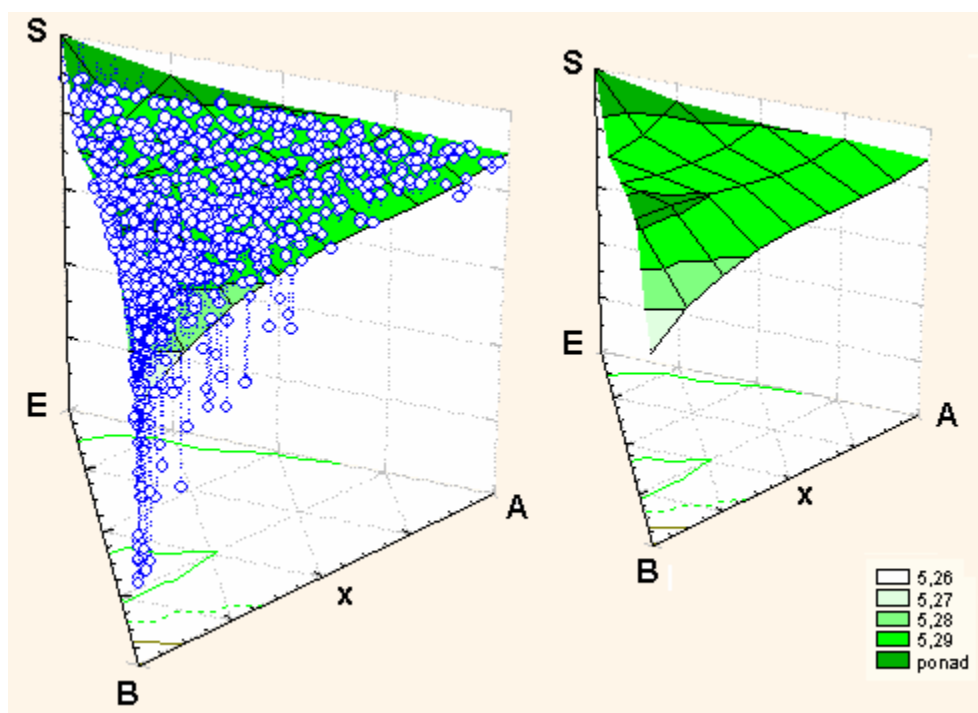
Rozcieńczenie Z	Stężenia zanieczyszczeń			Ocena intensywności, S	
	c_B ppm	c_A ppm	c_E ppm	S	Stanowisko
2000	0,05	0,03	0,63	1	1
				2	2
				0	3
				1	4
				0	1
				1	2
				0	3
				0	4
1000	0,11	0,05	1,26	2	1
				2	2
				1	3
				2	4
				1	1
				1	2
				0	3
				0	4
---	---	---	---	---	---
5	21,72	10,33	251,56	5	1
				4	2
				5	3
				5	4
				5	1
				5	2
				6	3
				5	4

Opracowanie modeli zależności intensywności zapachu i stężenia zapachowego (c_{od} [ou/m³]) od stężenia zanieczyszczeń B, A i E (c [ppm])

(lipiec 2006 – wrzesień 2006)

Wyniki wykonanych z użyciem TO7 olfaktometrycznych pomiarów stężenia zapachowego (c_{od} [ou/m³]) i ocen intensywności zapachu (S) oraz chromatograficznych oznaczeń stężenia n-butanolu (B), acetonu (A) i etanolu (E) wykorzystano do opracowania neuronowych modeli $c_{od} = f(c_B, c_A, c_E)$ oraz $S = f(c_B, c_A, c_E)$.

Na rysunku 7 przedstawiono przykład zastosowania jednego z otrzymanych neuronowych modeli $c_{od} = f(c_B, c_A, c_E)$. Otrzymana sieć została wykorzystana do obliczeń intensywności zapachu powietrza zawierającego łącznie 500 ppm n-butanolu, acetonu i etanolu. Wykres pozwala przeanalizować zależność intensywności zapachu od proporcji między składnikami.



Rys. 7. Wyniki obliczeń intensywności zapachu powietrza zanieczyszczonego acetonem, etanolem i n-butanolem (sumaryczne stężenie: 500 ppm, x – objętościowe udziały składników)

Przygotowania zbiorów treningowych dla NN na podstawie chromatogramów w formacie ASCII; różna liczba sygnałów GC jako zmienne objaśniające stężenie zapachowe)

(lipiec 2006 – wrzesień 2006)

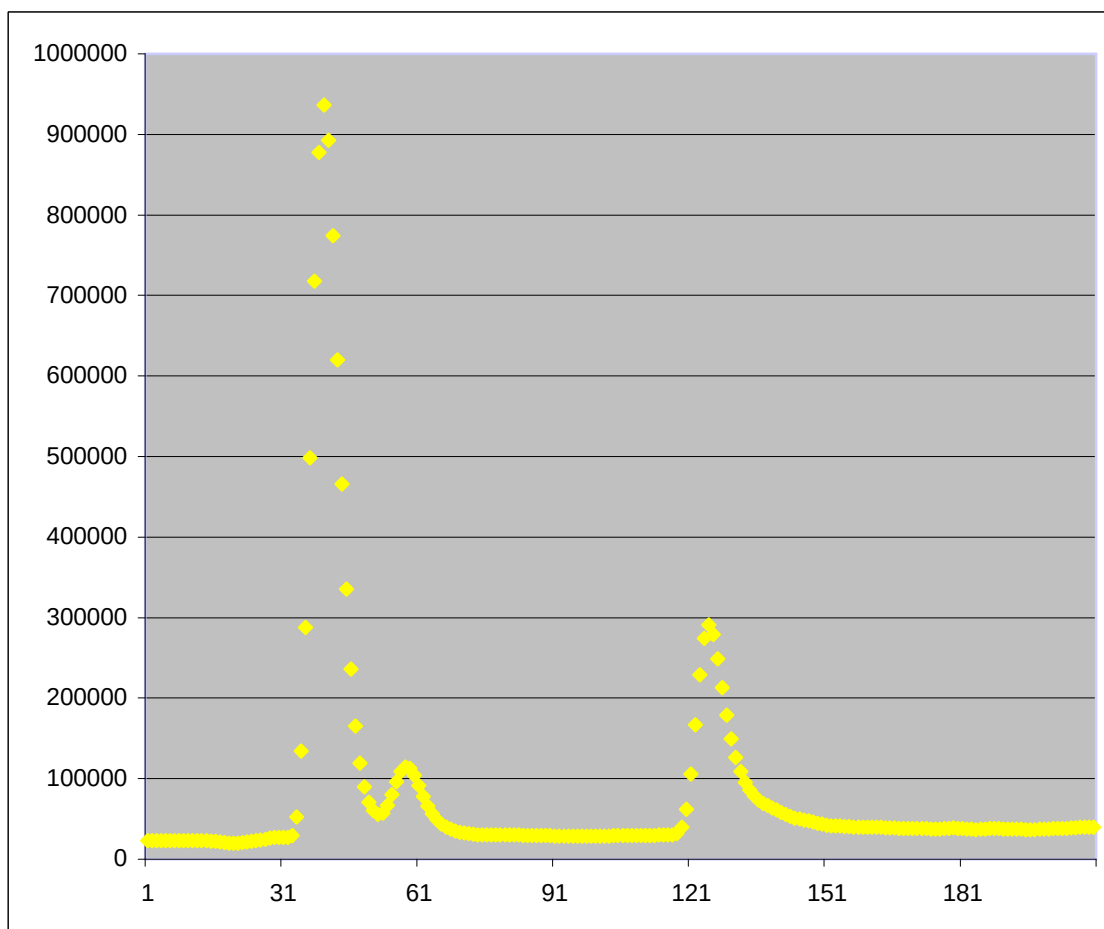
Podczas przygotowania zbiorów treningowych zbiory danych GC, zarejestrowane w PeakSimple w formacie ASCII, przenoszono do programu *Statistica* StatSoft i poddawano analizie zmierzającej do wyodrębnienia charakterystycznego przedziału czasu retencji, mieszczącego w sobie informacje o wszystkich składnikach analizowanej mieszaniny ABC (zbiór podstawowy).

Sposób postępowania ilustruje przykład przygotowania danych do generowania sieci określającej stężenie zapachowe ABC na podstawie chromatogramów zarejestrowanych przy użyciu programu ZŁY1. Sporządzono trzy treningowe zbiory danych:

- zbiór X5P224: tabela o 6. kolumnach i 224. wierszach
(5 zmiennych objaśniających, 1 zmienna objaśniana – $\log c_{od}$),
- zbiór X210P224: tabela o 211 kolumnach i 224 wierszach
(210 zmiennych objaśniających, 1 zmienna objaśniana – $\log c_{od}$),
- zbiór X210P3548: tabela o 211 kolumnach i 3548 wierszach
(210 zmiennych objaśniających, 1 zmienna objaśniana – $\log Z_{ITE}$).

Sposób pozyskiwania zmiennych objaśniających ilustrują dane dotyczące jednej z próbek, analizowanych 30.01.06 (próbka M3, zapach oceniany przez czteroosobowy zespół G2).

Chromatogram jednej badanej próbki, zapisany jako zbiór kolejnych sygnałów ASCII, przedstawiono na rysunku 8. Wyniki jednego pomiaru sensorycznego zawiera tabela 5.



Rys. 8. Kolejne sygnały FID, zarejestrowane 30.01.06 w czasie analizy próbki M3 (przykład)

Tabela 5. Wyniki olfaktometrycznego oznaczenia stężenia zapachowego zanieczyszczeń w próbce M3, ocenianej 30.01.06 przez zespół G2 (przykład)

30.1.2006	15:49H	ABE M3 G2 30.01.06			
Odour threshold panellist protocol (dilutions):					
sequence	start step	Panellist 1	Panellist 2	Panellist 3	Panellist 4
1	16000	1000	500	1000	2000
2	16000	1000	1000	1000	2000
3	16000	1000	1000	2000	8000
Średnia geometryczna:		1000	794	1260	3175
		1335 ou/m ³			

Dane uzyskane po chromatograficznej i sensorycznej analizie próbki są wprowadzane do jednego wiersza zbioru X5P224 (tabela 6) i zbioru X210P224 (tabela 7) oraz czterech wierszy zbioru X210P3548 (tabela 8). W analogiczny sposób wprowadzano dane uzyskiwane w wyniku analiz wszystkich sporządzonych próbek, o różnym sumarycznym stężeniu acetonu, etanolu i n-butanolu oraz różnych udziałach poszczególnych składników mieszaniny AEB.

Tabela 6 Wycinek zbioru treningowego X5P224
(30.01.06, próbka M3, grupa 2)

Data	Symbol próbki	Wielkości sygnału FID w ekstremach GC					log c_{od} (c_{od} [ou/m ³])
		Maks. A	Min.AE	Maks. E	Min.EB	Maks. B	
		1	2	3	4	5	
30.01.06	M3	936631	57537	112572	29482	290545	3,125

Tabela 7 Wycinek zbioru treningowego X210P224
(30.01.06, próbka M3, grupa 2)

Data	Symbol próbki	Kolejne sygnały z detektora FID chromatografu gazowego									log c _{od}
		1	2		39	40	41		209	210	(c _{od} [ou/m ³])
30.01.06	M3	23442	23424		877893	936631	892942		40036	40005	3,125

Tabela 8 Wycinek zbioru treningowego X210P3548
(30.01.06, próbka M3, grupa 2)

Data	Symbol próbki	Kolejne sygnały z detektora FID chromatografu gazowego									log Z _{ITE}		
		1	2			39	40	41				209	210
30.01.06	M3	23442	23424			877893	936631	892942			40036	40005	3,000
		23442	23424			877893	936631	892942			40036	40005	2,900
		23442	23424			877893	936631	892942			40036	40005	3,100
		23442	23424			877893	936631	892942			40036	40005	3,502

Opracowanie neuronowych modeli zależności stężenia zapachowego (c_{od} [ou/m³]) od wybranych zmiennych objaśniających

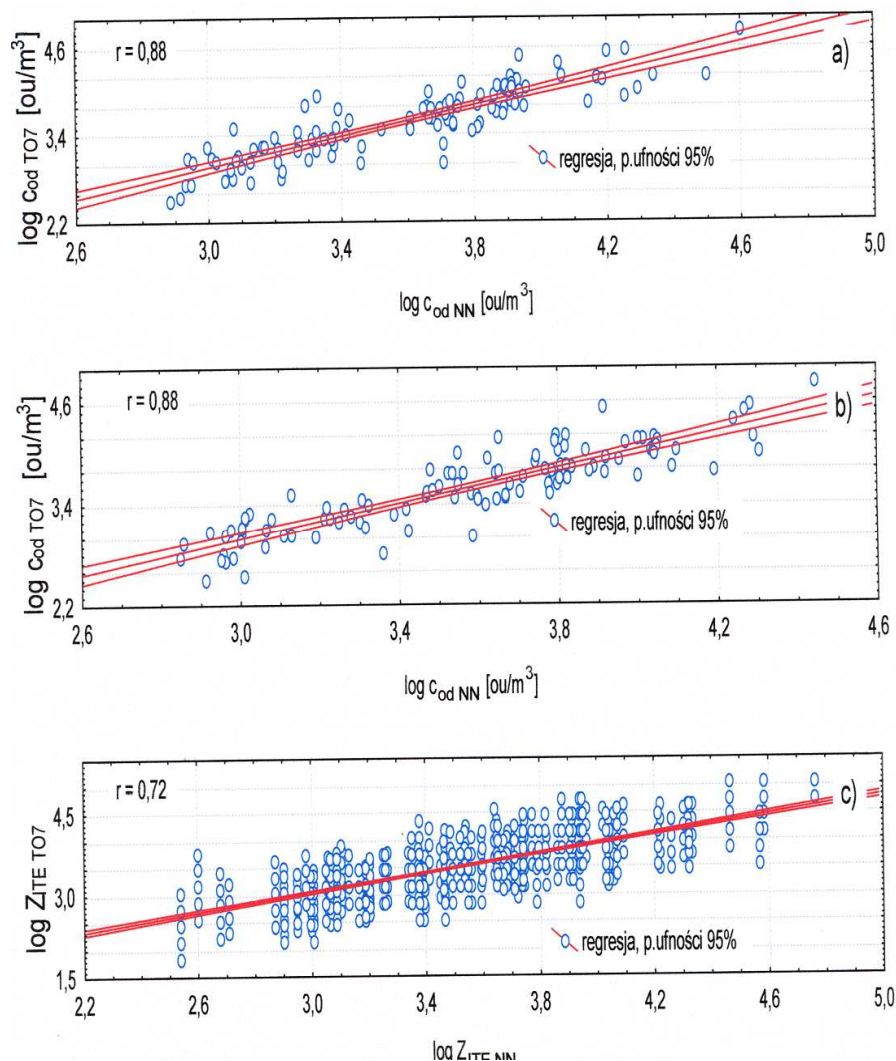
(październik – listopad 2006)

W czasie treningów sieci ze zbiorów danych chromatograficzno-sensorycznych wyodrębniano zbiór testowy, a pozostałe przypadki dzielono losowo między zbiory uczący i weryfikacyjny. Treningi powtarzano co najmniej 10-krotnie. Spośród otrzymanych modeli neuronowych wybierano ten, który charakteryzował się najmniejszą wartością błędu RMS.

Sieci otrzymywane z użyciem zbiorów o różnej liczbie zmiennych objaśniających i przypadków cechowały zbliżone błędy RMS, co ilustruje tabela 9. Stosując zbiory z tabel 6 i 7 otrzymano sieci, dla których współczynniki korelacji między wartościami oczekiwanymi i obliczonymi były jednakowe (rys. 9).

Tabela 9. Porównanie błędów RMS, popełnianych przez sieci wyszkolone z użyciem zbiorów o różnej liczbie zmiennych objaśniających (X) i przypadków (P)

Zbiór	Przedział błędów RMS
X5P224	0,099 – 0,144
X210P224	0,108 – 0,160
X210P3548	0,122 – 0,136



Rys. 9. Korelacja między oczekiwanymi na podstawie pomiaru (TO7) i obliczonymi (NN) wartościami $\log c_{od}$ i $\log Z_{ITE}$; zastosowane zbiory treningowe: a – X5P224, b – X210P224, c – X210P3548

Potwierdzono więc, że udział specjalisty-analityka nie jest niezbędny podczas przygotowywania systemu GC-NN. Analityk opisuje położenie punktów chromatogramów, które charakteryzują rodzaj i stężenie występujących w próbce zanieczyszczeń lub punktów na linii podstawowej, które potwierdzają brak spodziewanych składników (prawdopodobnie kształtujących wrażenie zapachowe).

Takiego świadomego (niełatwego) działania człowieka można uniknąć. Zmiennymi objaśniającymi stężenie zapachowe lub intensywność zapachu próbki mogą być regularnie, zupełnie automatycznie zbierane sygnały detektora chromatografu. W obu przypadkach błędy predykcji cech zapachu przez wygenerowane sieci są podobne i nieuniknione (konsekwencja zróżnicowania węchu oceniających próbki testowe).

Prace opublikowane w I etapie badań

Wagner M., Zamelczyk-Pajewska M., Landes C., Sudhoff H., Kosmider J., Richards T., Krause U., Stark R., Groh A., Weichert F., Linder R.: *Simulating soft data to make soft data applicable to simulation*. In Vivo 20 (1), 49-54, 2006

Kośmider J., Krajewska B.: *Comparison of odour concentration measurment methods-dynamic olfactometry versus psychophysical model*, 8th Workshop Odour and Emissions of Plastic Materials, Kassel March 2006

Kośmider J., Krajewska B.: *Sensoryczne metody oznaczania emisji zanieczyszczeń powietrza*, Materiały VIII Środowiskowej Konferencji Naukowej Chemików „Chemia w Zrównoważonym Rozwoju”, s. 125, Poznań 5-7 czerwca 2006

Kośmider J., Krajewska B.: *Comparison of odour concentration measurment methods-dynamic olfactometry versus psychophysical model*, 8th Workshop Odour and Emissions of Plastic Materials, Kassel March 27-28, 2006

Zadanie 3 (listopad 2006 – grudzień 2007)

Badania możliwości wykorzystania systemu GC(FID)-NN do identyfikacji wieloskładnikowych mieszanin zanieczyszczeń powietrza

Zadanie 3A. Benzyna silnikowa z domieszkami metanolu i etanolu

Gromadzenie zbiorów doświadczalnych danych dotyczących próbek powietrza zawierającego wieloskładnikowe mieszaniny zanieczyszczeń

(listopad – grudzień 2006)

Za cel kolejnego etapu badań uznano sprawdzenie:

- o czy wartości błędów RMS będą mniejsze wówczas, gdy technikę GC(FID)-NN zastosuje się do predykcji „niesensorycznych” cech mieszaniny odorantów (określanych dokładniej),
- o czy predykcja będzie bardziej poprawna, jeżeli interpretacja chromatogramów („obrazów próbki”) będzie wykonywana z zastosowaniem technik rozpoznawania obrazów zamiast NN.

Przystąpiono do gromadzenia chromatogramów wieloskładnikowych mieszanin rzeczywistych, różniących się składem. W pierwszej kolejności postanowiono wykorzystać chromatogramy benzyny silnikowej, zawierającej różne dodatki alkoholi.

Badane próbki przygotowywano w formie roztworów w cykloheksanonie. Do 5cm³ rozpuszczalnika dodawano 50µl benzyny oraz różne ilości metanolu i etanolu (tab. 10). Rejestrowano chromatogramy próbek o różnej wielkości 0,1-1,0 (tab.10).

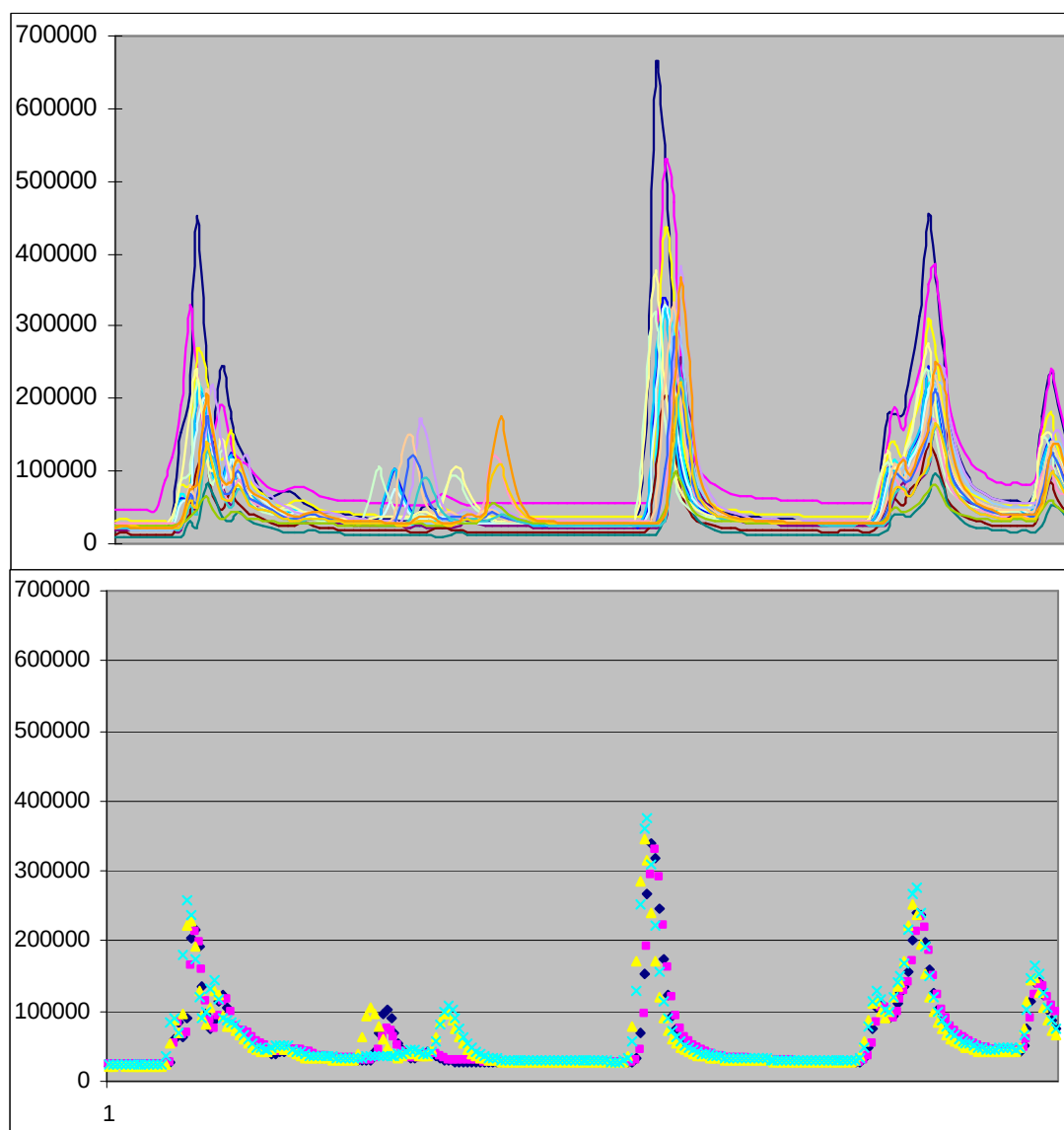
Tabela 10. Skład i wielkość zastrzyków chromatograficznych

Uwaga: W niniejszym etapie badań zmiany udziału dodatków metanolu i etanolu określano jako zmiany „rodzaju zapachu”, a zmiany wielkości zastrzyku GC jako zmiany „siły zapachu”.

Wielkość domieszek alkoholi (symulacja zmian „rodzaju zapachu”)		Zastrzyk GC („siła zapachu”)
metanol	etanol	
µl/50 µl benzyny	µl/50 µl benzyny	µl
0	0	1
0	0	0,8
0	0	0,6
0	0	0,5
0	0	0,4
0	0	0,3
0	0	0,2

Wielkość domieszek alkoholi (symulacja zmian „rodzaju zapachu”)		Zastrzyk GC („siła zapachu”)
metanol	etanol	
µl/50 µl benzyny	µl/50 µl benzyny	µl
5	0	0,5
5	0	0,5
3	0	0,5
5	5	0,6
0	5	0,6
0	1	0,5
0	10	0,3
10	1	0,6
10	1	0,5
10	1	0,4
10	1	0,3
1	10	0,1
1	10	0,3
1	10	0,5

Porównanie niektórych spośród chromatogramów przedstawiono na rysunku 10 (chromatogramy jako typowe linie ciągłe oraz „przesiane” sygnały FID). Poza różnicami związanymi ze zmianami składu próbki i wielkości zastrzyku łatwo dostrzegalne są różnice spowodowane zmianami warunków wykonywania analiz (np. przesunięcie linii podstawowej spowodowane zmianami czystości gazu nośnego i temperatury w laboratorium).

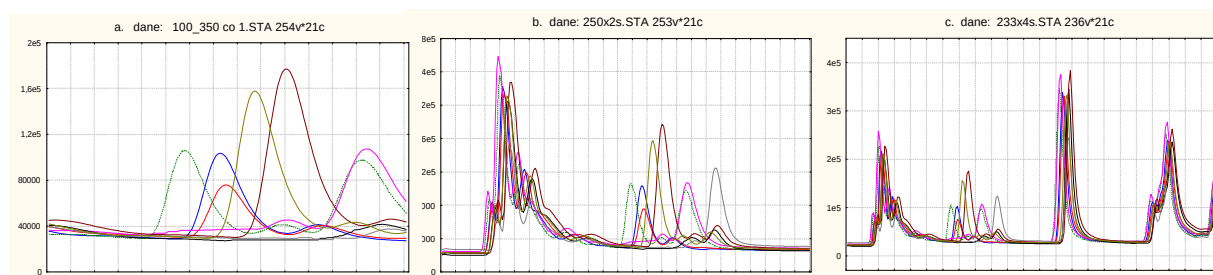


Rys 10. Chromatogramy próbek benzyny z dodatkami metanolu i etanolu (przykład)

Generowanie neuronowych modeli zależności umownych „cech zapachu” mieszanin od sygnałów FID jako zmiennych objaśniających

(styczeń –luty 2007)

Treningi sieci neuronowych wykonano stosując jako podstawowe źródło zmiennych objaśniających „surowe” pliki ASC oraz pliki skorygowane, uzyskane przez przesunięcie wszystkich chromatogramów do wspólnego poziomu bazowego. Zbiory treningowe zawierały dane dotyczące różnych fragmentów chromatogramów zbioru treningowego (przykład: rys. 11 i tab. 11). Zawierały kolejne sygnały FID, rejestrowane co sekundę, lub sygnały rejestrowane co 2, 4 lub 8 sekund (zbiory „przesiane”).



Rys. 11. Fragmenty chromatogramów, wykorzystywane jako źródło zmiennych objaśniających (kolejne lub przesiane sygnały FID)

W każdym przypadku zmiennymi objaśnianymi były trzy wartości charakteryzujące badaną próbkę: wielkość zastrzyku GC („siła zapachu”) oraz ilości metanolu i etanolu, dodanych do benzyny ($\mu\text{l}/50\mu\text{l}$; „rodzaj zapachu”).

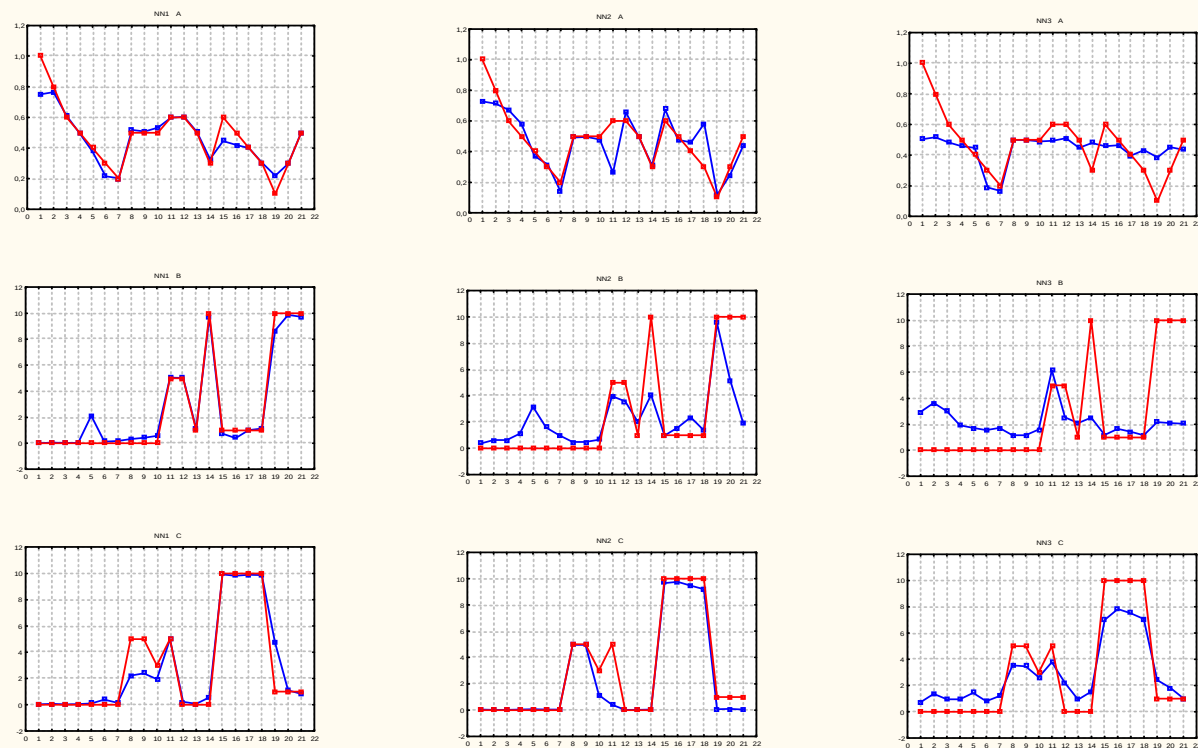
Rysunki 12 a-c charakteryzują dziewięć spośród otrzymanych sieci neuronowych. Ilustrują jakość aproksymacji zależności siły i rodzaju zapachu od zbioru surowych zmiennych objaśniających (patrz rys. 11):

- a – 250 kolejnych sygnałów FID, rejestrowanych w okresie od 100s do 350s analizy,
- b – 250 sygnałów FID, rejestrowanych co 2s (500 sekund analizy),
- c – 233 sygnałów FID, rejestrowanych co 4 sekundy (932 sekundy analizy).

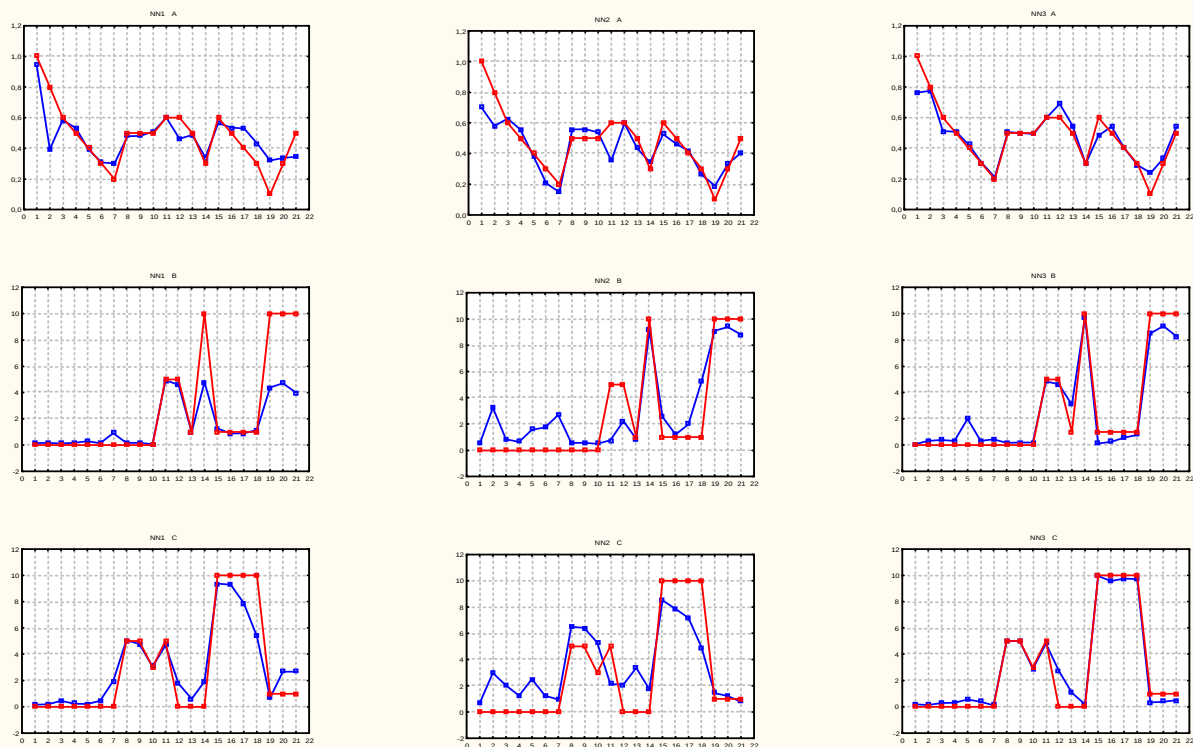
Lepszą aproksymację umożliwiały sieci NN otrzymane po szkoleniach wykonywanych z użyciem wstępnie skorygowanych zbiorów danych chromatograficznych – otrzymanych przez przesunięcie wszystkich chromatogramów do wspólnego początkowego poziomu sygnałów FID (rys. 13 a-c).

Tabela 11. Fragment zbioru przesianych danych chromatograficznych zgromadzonych podczas analiz próbek benzyny z domieszkami etanolu i metanolu (przykład; wartości sygnałów FID rejestrowane co 8 sekund)

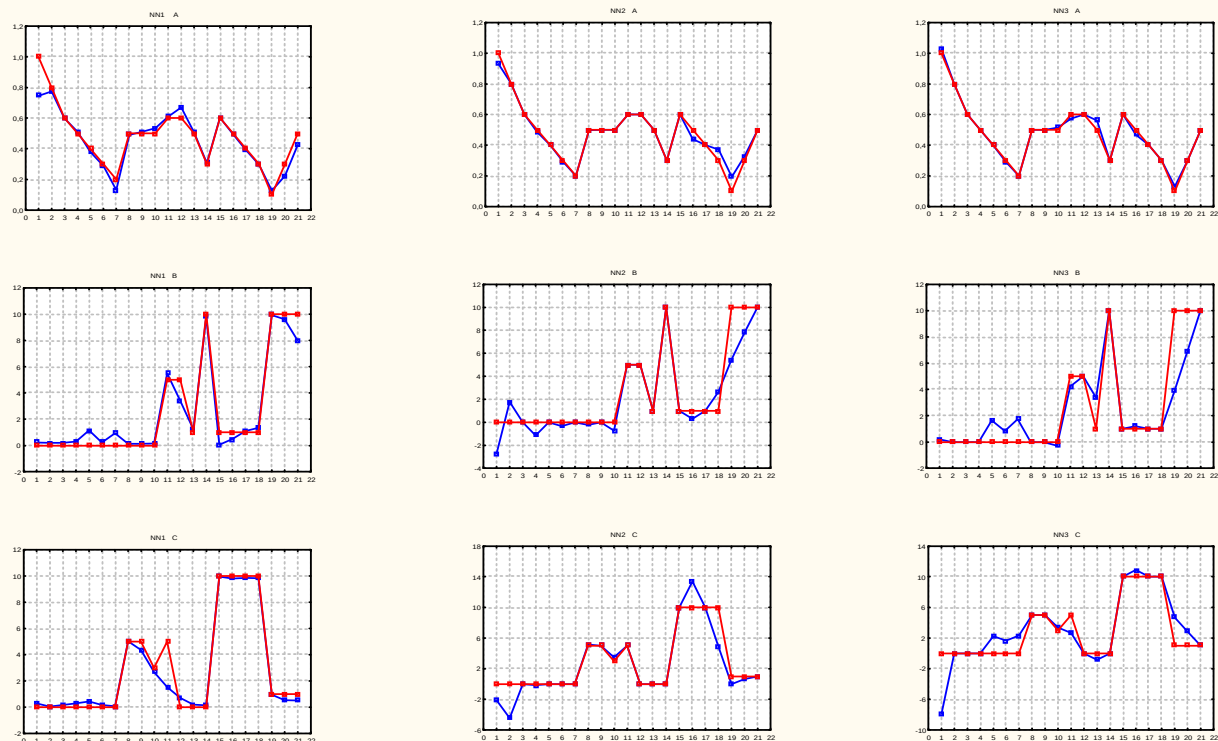
„Rodzaj zapachu”		„Siła”	Symbol	1	2	3	4	5		42	43	44
metanol	etanol	zastrzyk		Sekunda rejestracji sygnału FID								
ul/50ul	ul/50ul	ul		s1	s9	s17	s25	s33		s336	s344	s352
0	0	1	M0E0 1	130598	135138	434509	256342	129646		9120	8983	8605
0	0	0,8	M0E0 08	87665	54923	278915	257617	132630		12414	12235	12033
0	0	0,6	M0E0 06	77520	69413	248445	155836	70504		7992	7995	7914
0	0	0,5	M0E0 05	64141	65894	197910	117701	55608		6586	6483	6462
0	0	0,4	M0E0 04	45392	35119	137677	102841	50184		6275	6091	6029
0	0	0,3	M0E0 03	38486	40031	117787	73213	34817		4816	4806	4716
0	0	0,2	M0E0 02	23847	24654	74314	51607	24962		4182	4113	4106
5	0	0,5	M5E0 05A	63608	73489	196756	116676	56557		6573	6494	6243
5	0	0,5	M5E0 05B	63833	70914	195483	115299	56006		6683	6599	6343
3	0	0,5	M3E0 05	61931	47701	192499	137108	64879		6642	6587	6334
5	5	0,6	M5E5 06	66129	108104	202703	99122	64672		7767	7236	6883
0	5	0,6	M0E5 06	72064	118236	222295	108357	70461		8189	7560	7045
0	1	0,5	M0E1 05	58267	40048	180483	158150	82829		10280	9182	8624
0	10	0,3	M0E10 03	38643	39621	124247	76187	35804		11185	8902	7879
10	1	0,6	M10E1 06	65175	44931	200970	176156	92466		11856	10636	10016
10	1	0,5	M10E1 05	59845	45406	190593	139518	65623		9305	8786	8485
10	1	0,4	M10E1 04	47712	37401	153126	114044	53322		8466	7828	7534
10	1	0,3	M10E1 03	36185	27621	114329	87487	41460		8482	7534	7052
1	10	0,1	M1E10 01	14070	24333	43233	24565	12789		7924	6813	6345
1	10	0,3	M1E10 03	36399	37288	114221	77814	36534		14738	10645	8968
1	10	0,5	M1E10 05	55374	46893	181191	149215	72393		25921	15653	11680



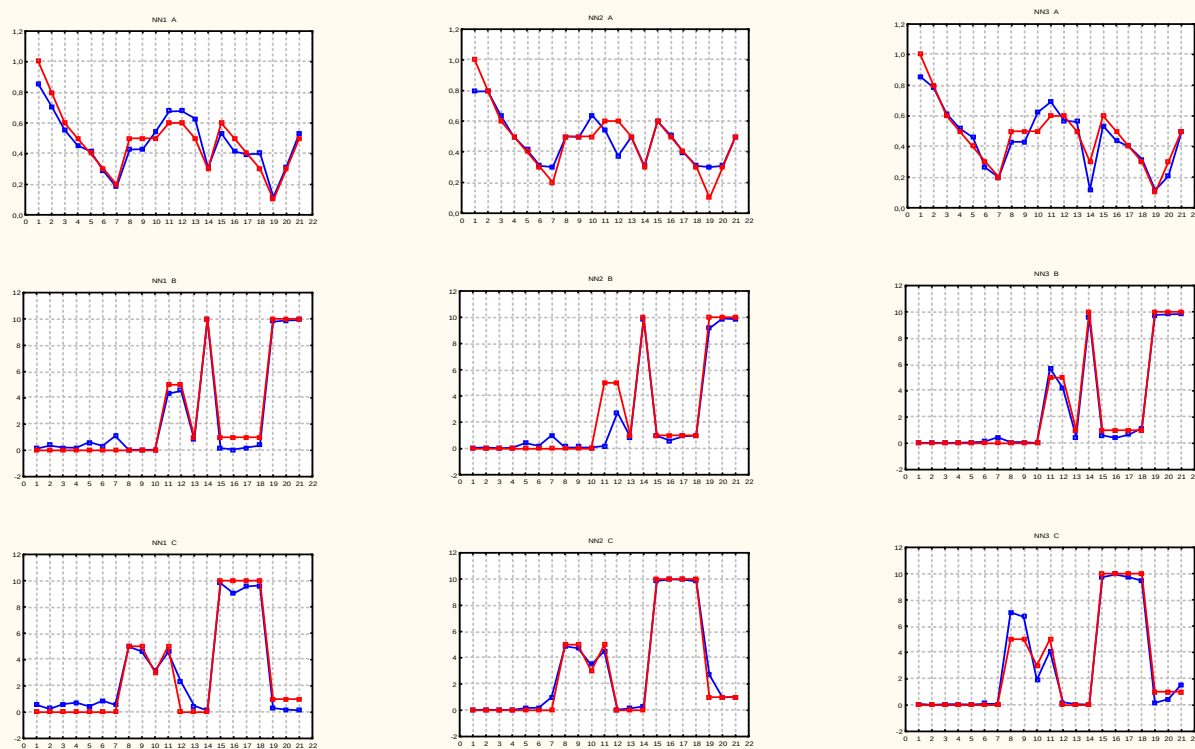
Rys. 12a. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC surowy; 100-350s; A - zastrzyk [ul], B - etanol [ul/50ul], C - metanol [ul/50ul]



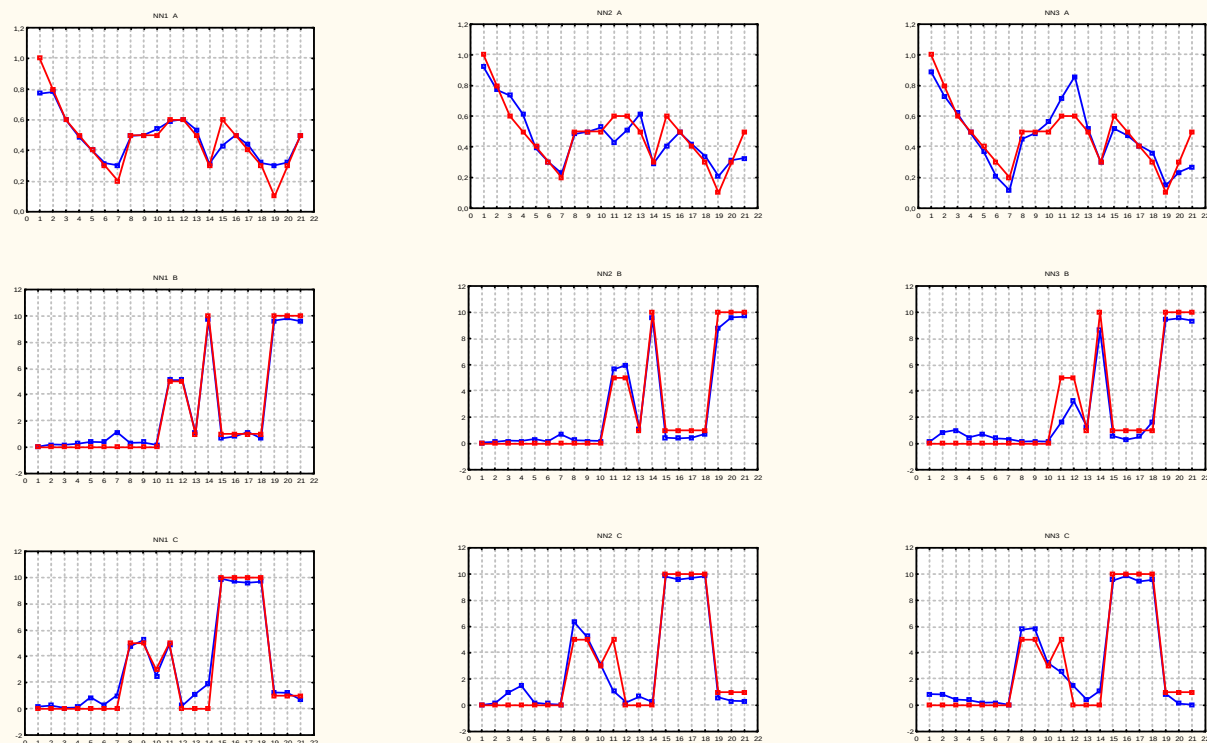
Rys. 12b. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC surowy; 250 x 2s; A - zastryk [ul], B - etanol [ul/50ul], C - metanol [ul/50ul]



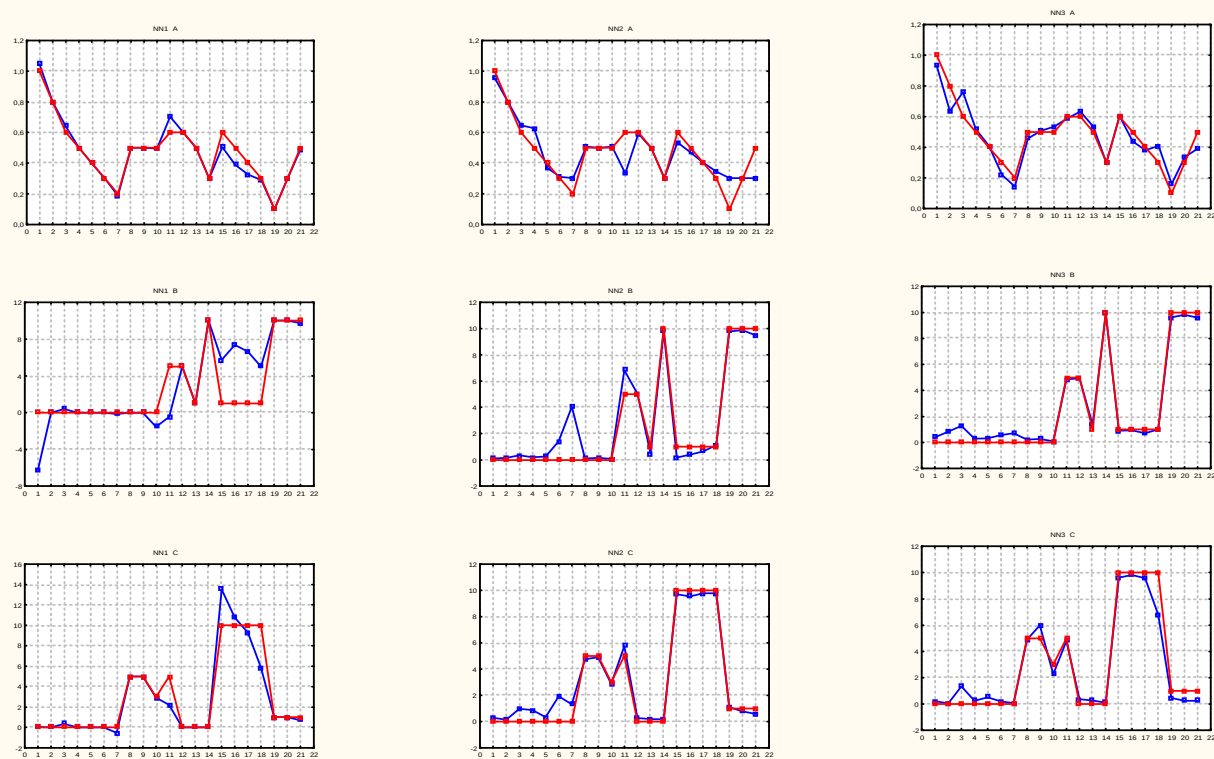
Rys. 12c. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC surowy; 233 x 4s; A - zastrzyk [ul], B - etanol [ul/50ul], C - metanol [ul/50ul]



Rys. 13a. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC skorygowany; 90-340s; A - zastrzyk [ul], B - etanol [ul/50ul], C - metanol [ul/50ul]



Rys. 13b. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC skorygowany; 250 x 2s; A - zastrzyk [ul], B - etanol [ul/50ul], C - metanol [ul/50ul]



Rys. 13c. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC skorygowany; 233 x 4s; A - zastrzyk [ul], B - etanol [ul/50ul], C - metanol [ul/50ul]

Badania możliwości klasyfikacji badanych mieszanin metodami analizy skupień dostępnymi w programie STATISTICA: aglomeracja, metoda k-średnich i grupowanie obiektów i cech

(styczeń-luty 2007)

W kolejnym etapie pracy przeprowadzono próby klasyfikacji chromatogramów metodami analizy skupień, które są stosowane przeważnie wtedy, gdy nie dysponujemy żadnymi hipotezami a priori. Analiza skupień obejmuje kilka różnych algorytmów klasyfikacji. Spośród ogólnych typów analizy skupień, dostępnych w programie STATISTICA, wybrano aglomerację oraz grupowanie metodą k-średnich.

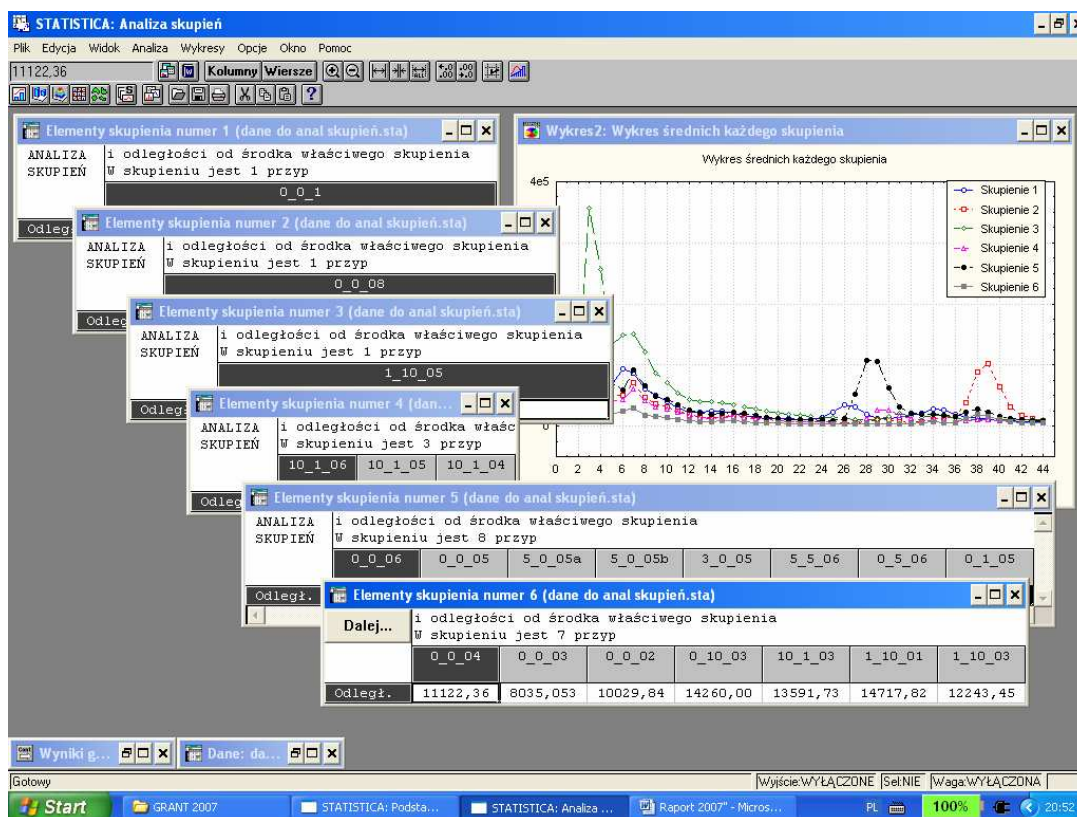
Algorytm aglomeracji łączy klasyfikowane obiekty w coraz to większe wiązki, przy czym stosowana jest pewna miara podobieństwa lub odległości (np. odległości euklidesowe). Wynikiem grupowania jest drzewo hierarchiczne lub macierz odległości euklidesowych. Grupowanie metodą k-średnich jest stosowane, jeżeli można przewidywać liczbę skupień klasyfikowanych obiektów. Algorytm umożliwia podział zbioru obiektów na k możliwie odmiennych klas. Program rozpoczyna analizę od stworzenia k skupień losowych, a następnie przenosi obiekty między nimi tak aby zminimalizować zróżnicowanie wewnątrz skupień lub zmaksymalizować różnice między skupieniami.

Możliwość wykorzystania wymienionych technik analizy do klasyfikacji chromatogramów ilustruje przykład dotyczący zbiorów 44 sygnałów FID zapisywanych co 8 sekund (tab. 11).

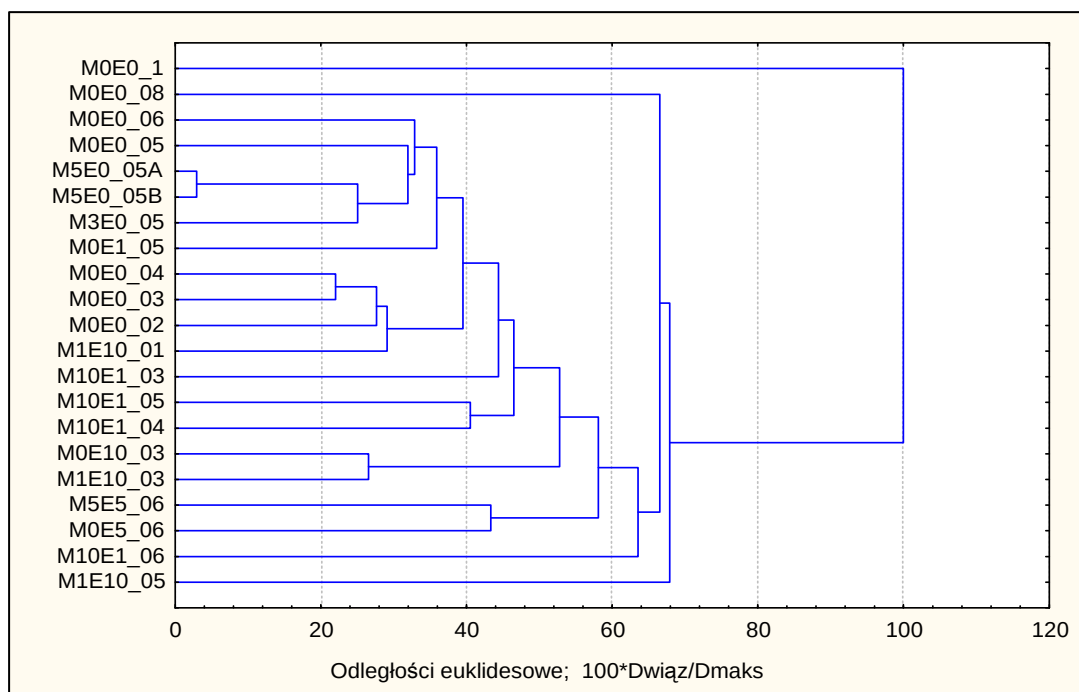
Wykonując klasyfikację metodą k-średnich wstępnie założono, że zbiór można podzielić na sześć klas – trzy klasy „siły zapachu” i po dwie klasy „rodzaju zapachu” w każdej z klas „siły” (benzyna bez domieszek i benzyna z domieszkami). Wyniki grupowania chromatogramów przedstawione na rysunku 14 wskazują, że algorytm „k-średnich” wskazał inne kryteria klasyfikacji, których sprecyzowanie wymaga zastosowania większego zbioru danych. W dwóch osobnych skupieniach (nr 1 i 2) znalazły się największe próbki nie zawierające domieszek. Skupienie nr 4 zawiera trzy spośród czterech próbek o największej zawartości metanolu (10µl/50µl). Czwarta z nich znalazła się w skupieniu nr 6. Próbkę o największej zawartości etanolu (10µl/50µl) przypisano do skupień nr 3 i 6.

Na rysunkach 15 i 16 przedstawiono wyniki aglomeracji chromatogramów: drzewo hierarchiczne i graficzną ilustrację macierzy odległości euklidesowych.

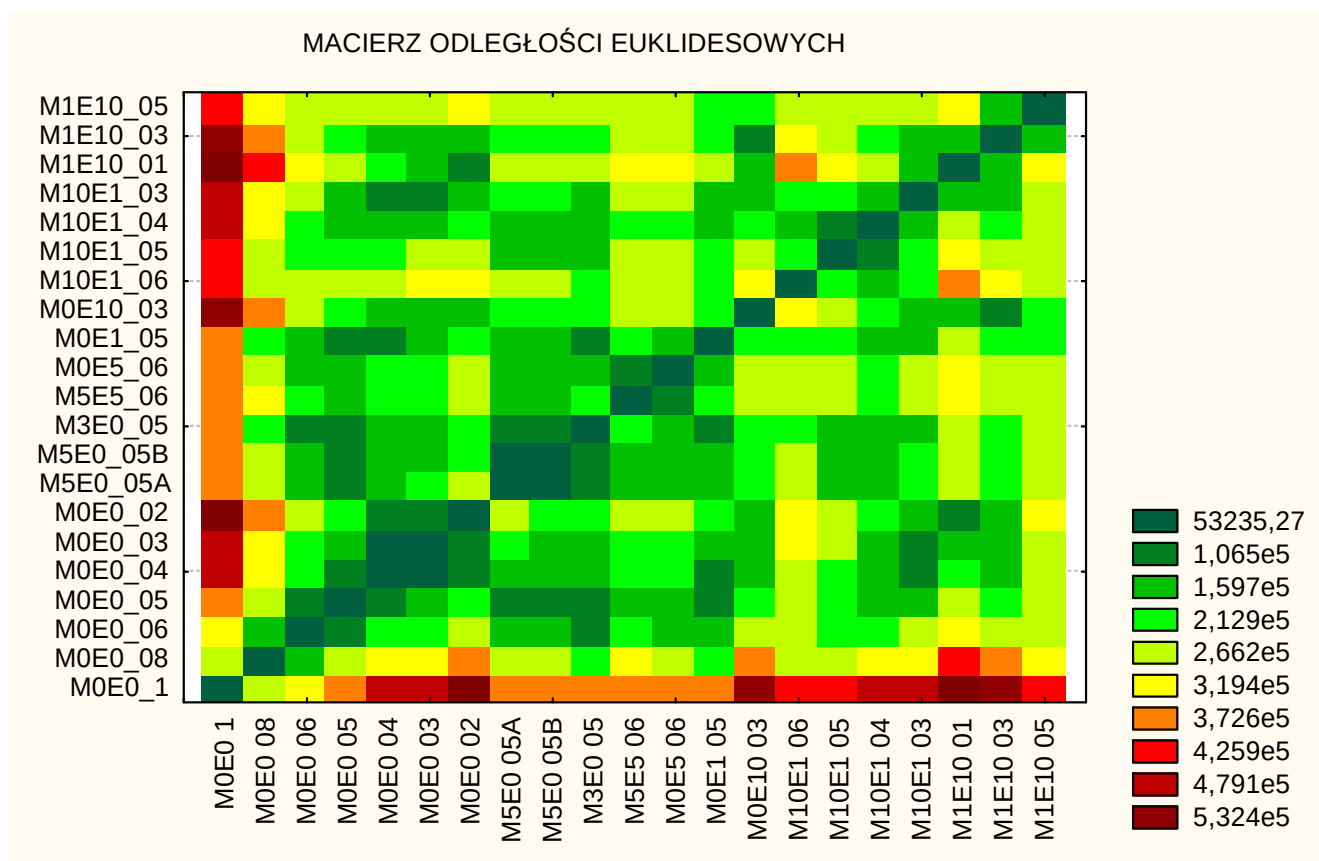
Wyniki obu wstępnych prób zastosowania analizy skupień do klasyfikacji chromatogramów są mniej satysfakcjonujące od wyników modelowania neuronowego. Mimo to typ analiz może być uznany za obiecujący sposób szybkiej orientacyjnej klasyfikacji dużych zbiorów danych chromatograficznych.



Rys. 14. Wyniki grupowania chromatogramów metodą k-średnich (przykład)



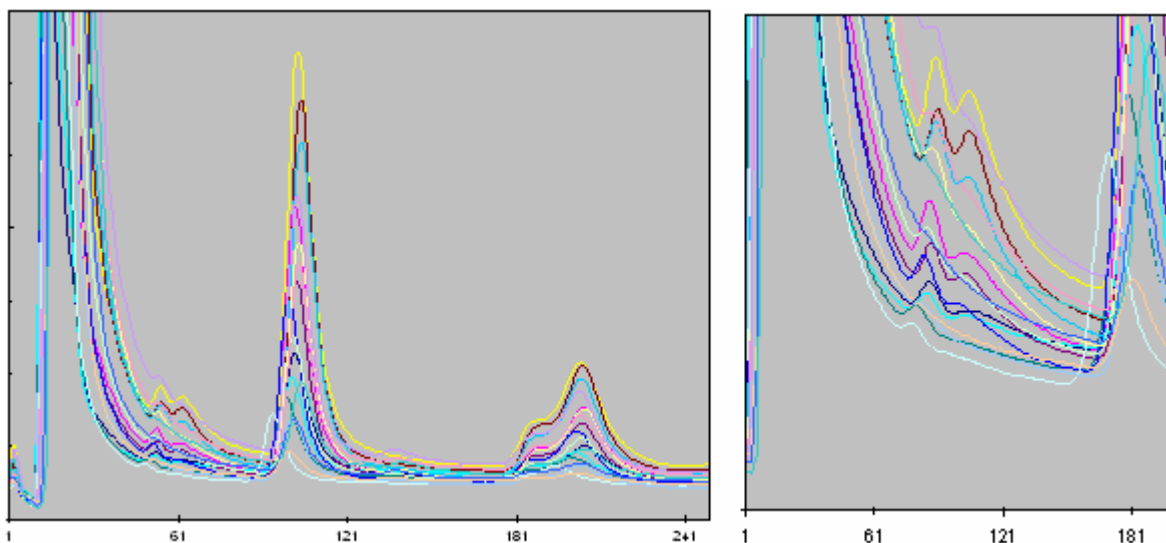
Rys. 15. Wyniki aglomeracji chromatogramów na podstawie odległości euklidesowych (przykład)



Rys. 16. Stopień podobieństwa chromatogramów jako mapa odległości euklidesowych (przykład)

Zadanie 3B. Mieszanki benzyny silnikowej i rozpuszczalnika ftalowego

Kolejny zbiór danych GC zgromadzono analizując próbki gazowe, które przygotowywano wstrzykując 80 μl ciekłych zanieczyszczeń do 5 dm^3 powietrza (rys. 17, tab. 12). Rolę zanieczyszczeń przypisano dwóm rzeczywistym mieszaninom wieloskładnikowym: benzynie silnikowej i rozpuszczalnikowi ftalowemu. Umowną funkcję „rodzaju zapachu” odgrywał objętościowy udział rozpuszczalnika ftalowego w całej mieszaninie zanieczyszczeń, przyjmujący wartości: 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75; 0,875 i 1. Funkcją „siły zapachu” przypisano wielkości gazowego zastrzyku GC: 0,5 cm^3 , 1,0 cm^3 i 2,0 cm^3 .



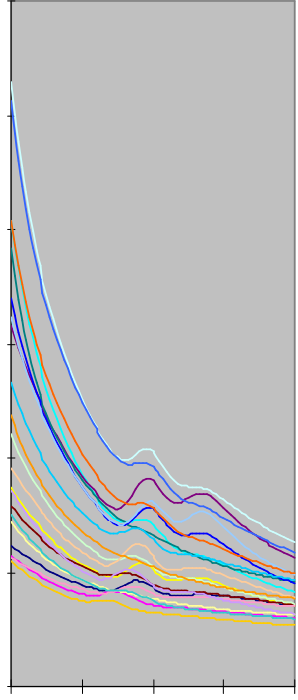
Rys. 17. Fragmenty chromatogramów próbek powietrza zanieczyszczonego benzyną silnikową i rozpuszczalnikiem ftalowym (przykłady; zbiory 250 x 2s i 20-220s)

Rysunki 18a-d charakteryzują jakość modeli neuronowych aproksymujących zależność między umownymi „cechami zapachu” a kształtem chromatogramów. Za zmienne objaśniające uznawano zbiory sygnałów FID rejestrowanych w wybranych okresach biegu analizy (wszystkie kolejne sygnały lub zbiory „przesiewane”). Rysunki ilustrują poszukiwania fragmentu chromatogramów, który zawiera informacje najbardziej istotne z punktu widzenia jakości zapachu. Dotyczą dwunastu sieci otrzymanych z użyciem następujących zbiorów danych:

- rys. 18a - 125 sygnałów FID zapisywanych co 4s (symbol 125 x 4s; 500 s analizy),
- rys. 18b - 250 sygnałów FID zapisywanych co 2s (symbol 250 x 2s; 500 s analizy),
- rys. 18c - 200 kolejnych sygnałów FID z zakresu od 20s do 220s (symbol 20-220s),
- rys. 18d - 80 kolejnych sygnałów FID z zakresu od 70s do 150s (symbol 70-150s).

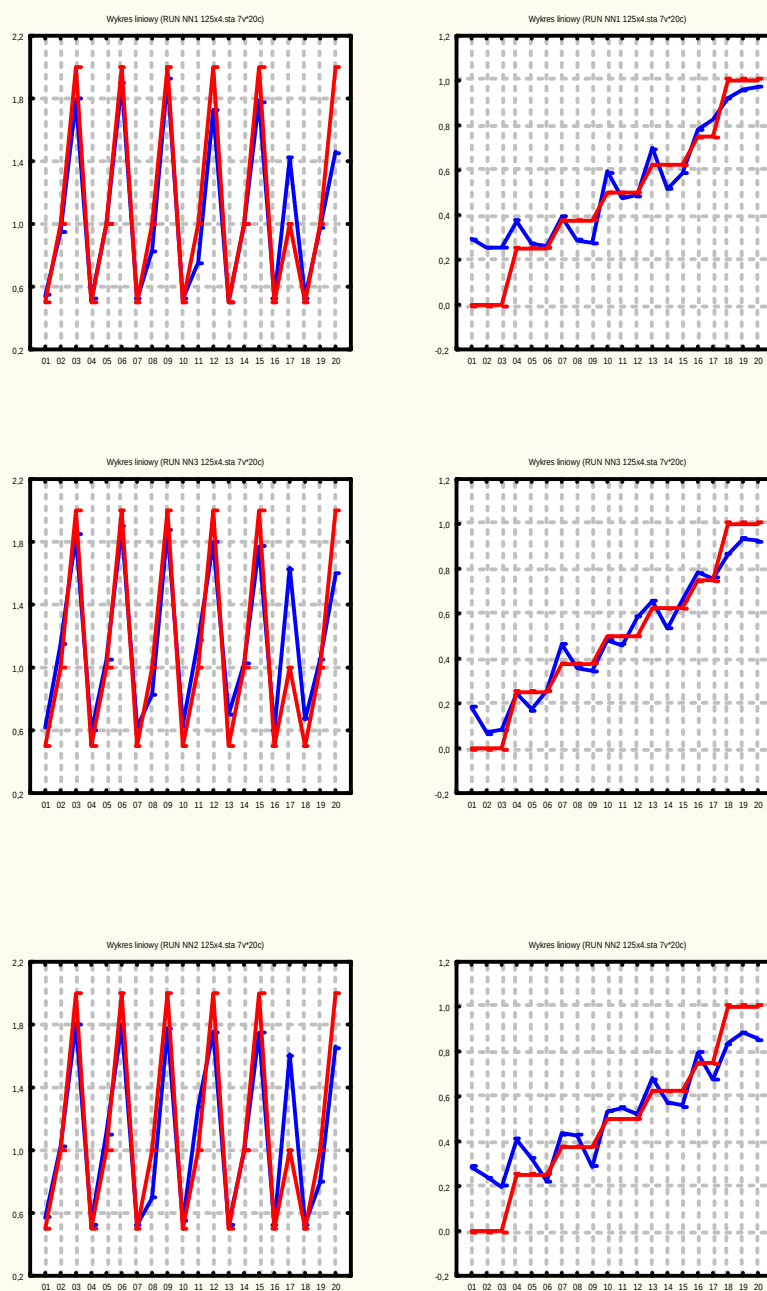
Zestawienie błędów RMS aproksymacji zawiera tabela 13 i rysunek 19.

Tabela 12. Fragment zbioru danych chromatograficznych zgromadzonych podczas analiz próbek powietrza zanieczyszczonego benzyną silnikową i rozpuszczalnikiem ftalowym (przykład; 70-150s)

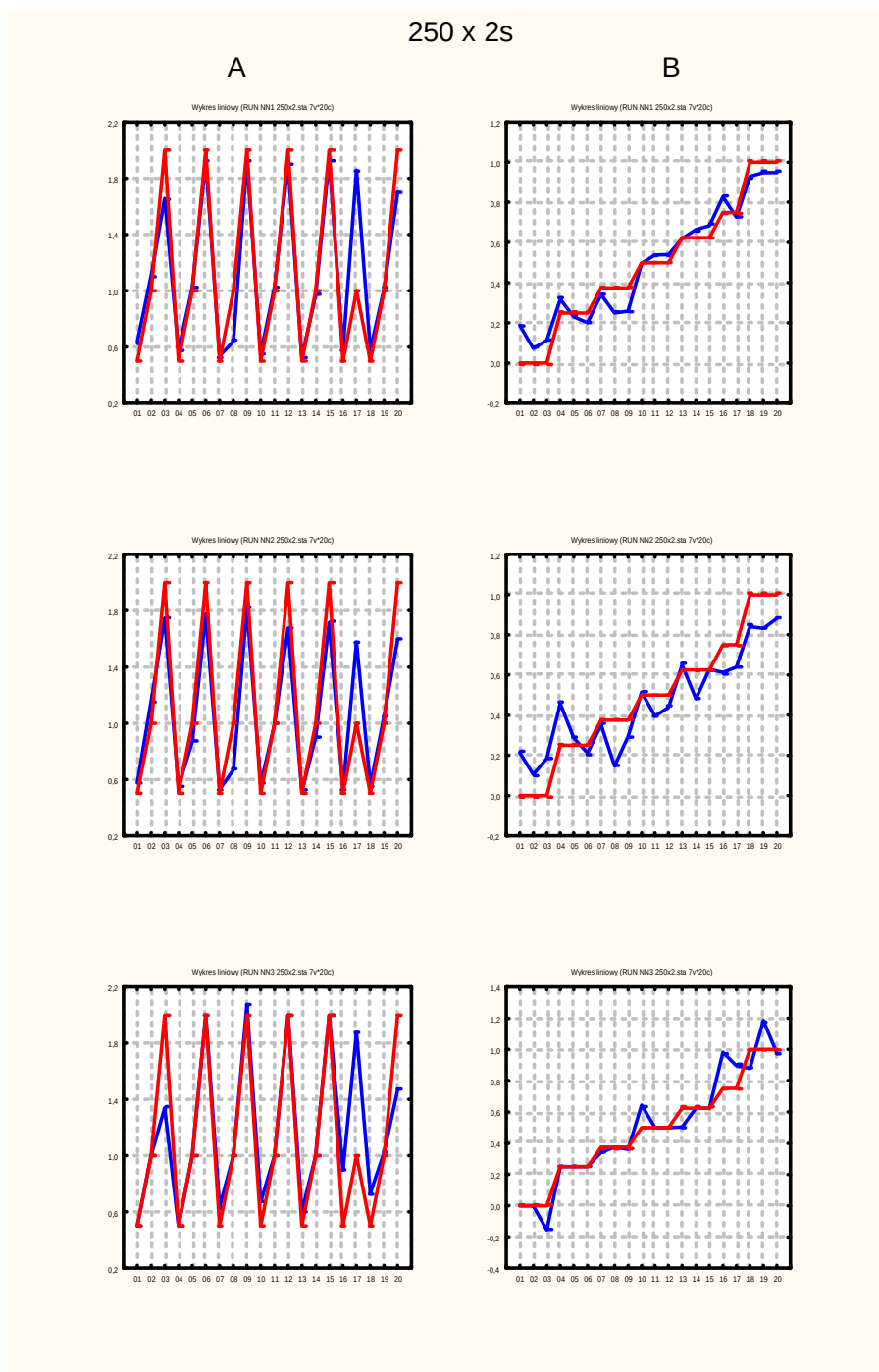
	„ZAPACH”		1	2	3	4		78	79	80	81
	„rodzaj”	„siła”	s70	s71	s72	s73		147	148	149	150
	udział RF	V [cm ³]	Sygnały detektora FID								
	0	0,5	122959	120586	118322	116154		72417	72069	71735	71409
	0	1	191636	186360	181384	176650		80422	79606	78822	78063
	0	2	315629	305748	296426	287664		116786	115208	113692	112241
	0,25	0,5	113135	110995	108970	107092		70692	70453	70222	70003
	0,25	1	174586	169110	164084	159444		73048	72403	71794	71209
	0,25	2	322835	309864	297976	287088		101791	100451	99161	97936
	0,375	0,5	114495	111939	109516	107200		61006	60756	60517	60300
	0,375	1	171979	166393	161205	156371		64883	64398	63925	63473
	0,375	2	339182	324122	310397	297894		93904	92707	91559	90468
	0,625	0,5	109313	106610	104059	101598		54281	54101	53929	53770
	0,625	1	220615	212545	205181	198418		74206	73660	73134	72621
	0,625	2	407182	385664	366203	348558		85668	84730	83829	82951
	0,75	0,5	150031	145362	141050	137062		59926	59688	59454	59219
	0,75	1	407744	387093	368557	351891		101212	100319	99446	98593
	0,75	2	512334	484407	459434	437187		121102	119884	118728	117618
	1	0,5	144781	139926	135564	131644		63271	63056	62853	62660
	1	1	238209	227850	218589	210305		78352	77970	77594	77219
	1	2	382939	359547	338748	320320		93310	92755	92213	91677
	0,5	0,5	158474	154144	150114	146384		72800	72454	72114	71778
	0,5	1	266491	256260	246921	238379		94847	94206	93584	92989
	0,5	2	528702	501045	476062	453506		130766	129302	127878	126516

125 x 4s

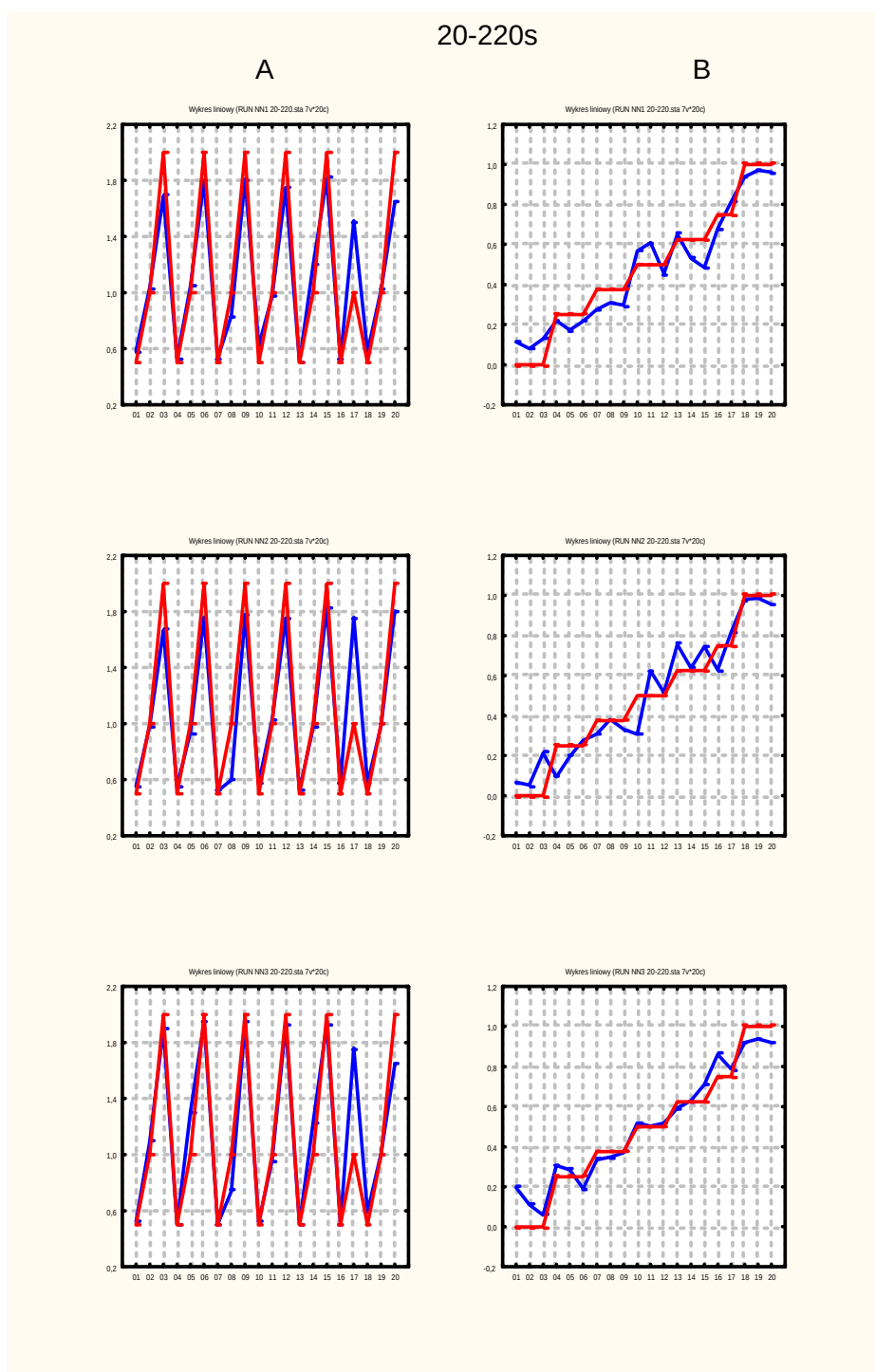
A



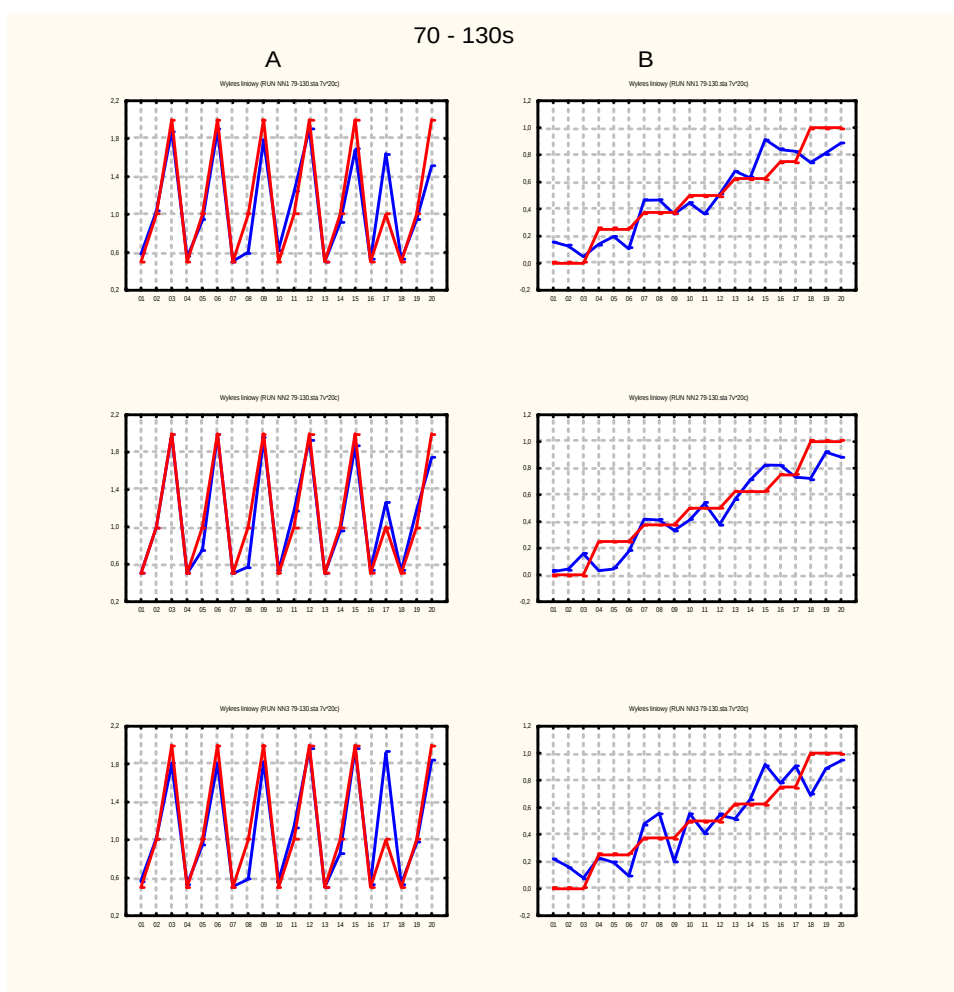
Rys. 18a. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC: 125x4s; A - zastrzyk [cm³], B - objętościowy udział rozpuszczalnika ftalowego



Rys. 18b. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC: 250 x 2s; A - zastrzyk [cm³], B - objętościowy udział rozpuszczalnika ftalowego



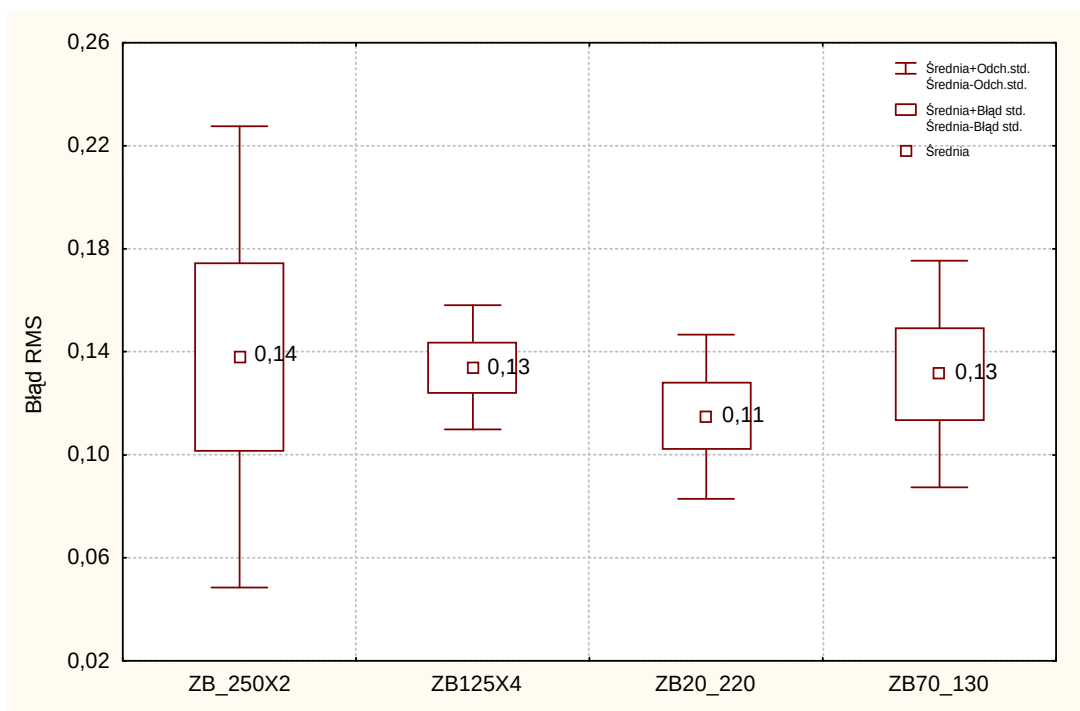
Rys. 18c. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC: 20-220s; A - zastrzyk [cm³], B - objętościowy udział rozpuszczalnika ftalowego



Rys. 18d. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu";
zbiór GC: 70-130s; A - zastrzyk [cm³], B - objętościowy udział rozpuszczalnika ftalowego

Tabela 13. Błędy RMS aproksymacji zależności umownych „cech zapachu” od sygnałów FID, traktowanych jako zmienne objaśniające dla sieci neuronowych (objaśnienia symboli zbiorów – w tekście)

Zbiór treningowy i symbol sieci	Błędy	
	RMS tr	RMS wer
250 x 2s		
NN1	0,0809	0,1611
NN2	0,2045	0,1306
NN3	0	0,251
125x4s		
NN1	0,145	0,1622
NN2	0,1143	0,1542
NN3	0,1282	0,09987
20-220s		
NN1	0,1094	0,106
NN2	0,1519	0,1063
NN3	0,06634	0,1489
70-130s		
NN1	0,1032	0,174
NN2	0,09545	0,1202
NN3	0,09722	0,1983



Rys. 19. Porównanie błędów RMS popełnianych przez sieci neuronowe, wygenerowane z użyciem różnych zbiorów sygnałów FID GC (objaśnienia symboli zbiorów – w tekście)

W kolejnej serii treningów sieci neuronowych wygenerowano modele aproksymujące zależność między kształtem chromatogramów a stężeniem zapachowym:

$$c_{od} [\text{ou}/\text{m}^3] = V_{5\text{dm}3} / V_{05\text{dm}3}$$

i intensywnością zapachu (S), obliczoną z zależności:

$$S = k \log (V_{5\text{dm}3} / V_{05\text{dm}3}),$$

gdzie:

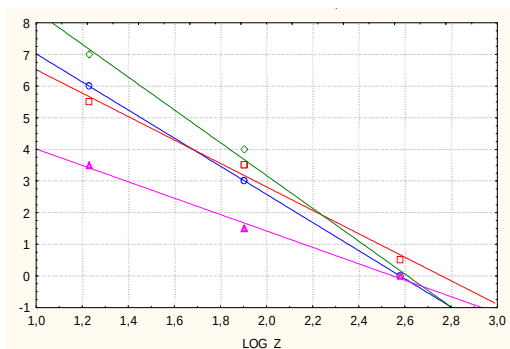
$V_{5\text{dm}3}$ – ilość mikrolitrów zanieczyszczeń w 5-litrowej próbce powietrza, z której do analizy GC pobierano 2 cm^3 ,

k – wyznaczony w odrębnej serii pomiarów współczynnik Webera-Fechnera mieszaniny odorantów o określonym składzie jakościowym,

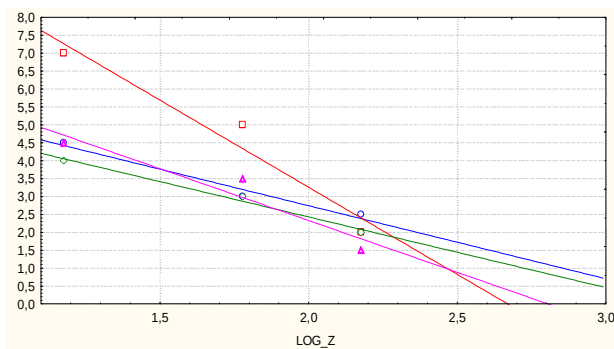
$V_{05\text{dm}3}$ – wyznaczone w odrębnej serii pomiarów progowe stężenie mieszaniny zanieczyszczeń, wyrażone w mikrolitrach ciekłych zanieczyszczeń wprowadzonych do 5-litrowej próbki powietrza.

Na rysunku 20 przedstawiono część zgromadzonych zależności Webera-Fechnera, wyznaczonych przez dwa czteroosobowe zespoły studentów PS.

a)



b)



Rys. 20. Wyniki indywidualnych ocen intensywności zapachu (S) zanieczyszczonego powietrza od stopnia rozcieńczenia (Z) próbki podstawowej powietrzem czystym; zanieczyszczenia: a – rozpuszczalnik ftalowy, b – benzyna

W tabeli 14 zestawiono wartości wcześniej stosowanych umownych miar „rodzaju zapachu” i „siły zapachu” z sensorycznie oznaczonymi wartościami k i $V_{05\text{dm}3}$ oraz obliczonymi wartościami stężenia zapachowego ($c_{od} [\text{ou}/\text{m}^3]$) i intensywności zapachu (S).

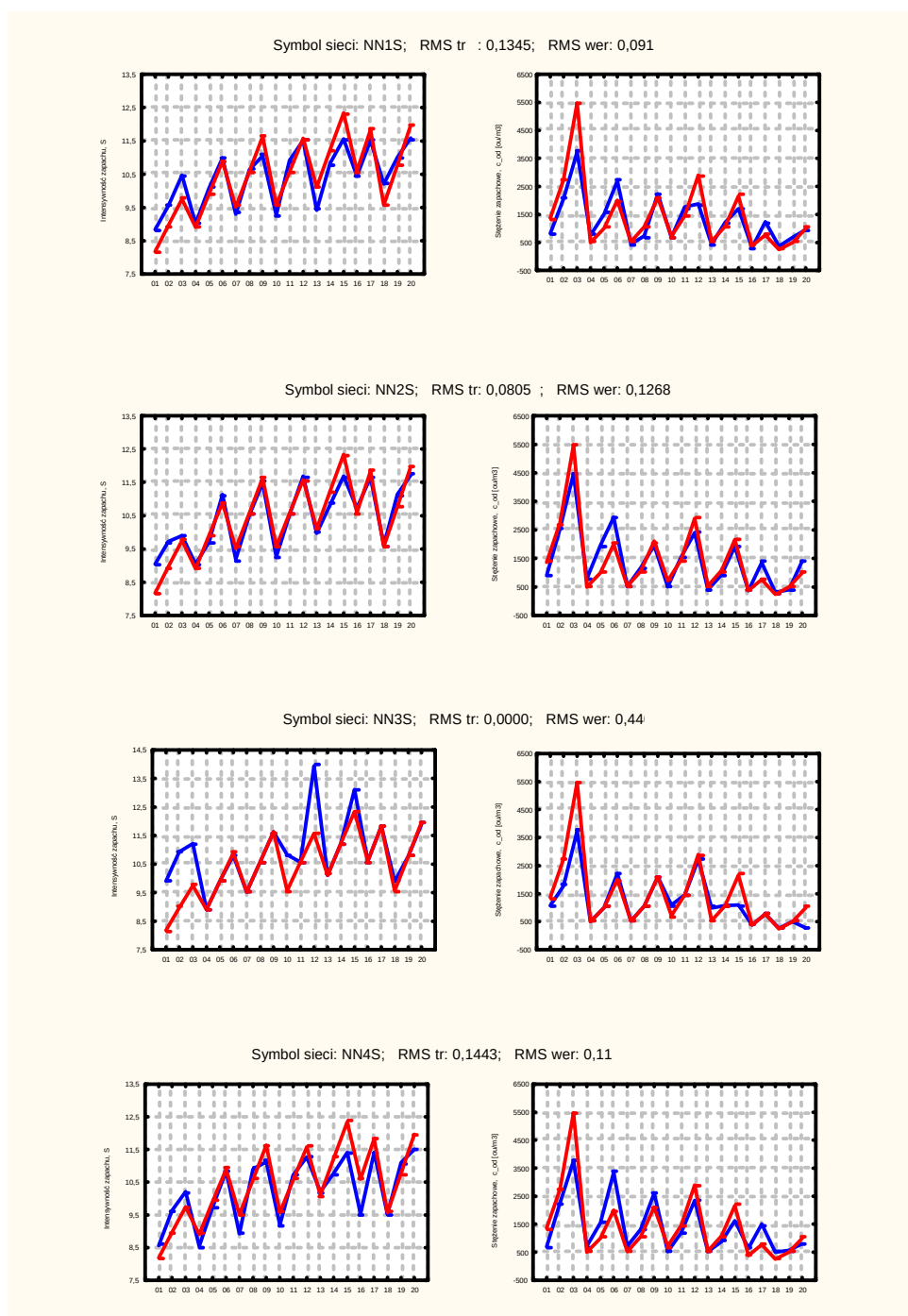
W stosowanych poprzednio zbiorach treningowych (takich jak przedstawiony w tabeli 12) zmienne objaśniane, zamieszczone w kolumnach 1 i 2 tabeli 14, zastąpiono zmiennymi z kolumn 6 i 7 z tej tabeli. Po treningach otrzymano modele neuronowe, których charakterystykę przedstawiono na rysunku 21 (przykłady czterech sieci wyszkolonych z użyciem zmodyfikowanego zbioru 250x2s).

Tabela 14

Zestawienie wartości zmiennych objaśnianych, wprowadzanych do zbiorów treningowych dla modeli neuronowych określających:

- umowne „cechy zapachu” – udział rozpuszczalnika w próbce („rodzaj”) i „siłę” (wielkość zastrzyku GC),
- stężenie zapachowe (c_{od} [ou.m³]) i intensywność zapachu (S).

„ZAPACH” próbek do analiz GC (80µl zanieczyszczeń w 5l powietrza)		Ilość µl domieszek w 5 dm ³ powietrza po przeliczeniu	Wyniki sensorycznych badań zależności intensywności zapachu od stężenia zanieczyszczeń (µl /5dm ³)			
„rodzaj”: udział RF	„siła”: zastrzyk GC [cm ³]	(założenie: zastrzyk GC=2 cm ³) V _{5dm3} [µl]	k	V _{05dm3}	c _{od} [ou/m ³]	S
1	2	3	4	5	6	7
0	0,5	20	2,61	0,015	1370	8,2
0	1	40	2,61	0,015	2740	9,0
0	2	80	2,61	0,015	5479	9,8
0,25	0,5	20	3,30	0,04	500	8,9
0,25	1	40	3,30	0,04	1000	9,9
0,25	2	80	3,30	0,04	2000	10,9
0,375	0,5	20	3,50	0,038	526	9,5
0,375	1	40	3,50	0,038	1053	10,6
0,375	2	80	3,50	0,038	2105	11,6
0,5	0,5	20	3,35	0,028	725	9,6
0,5	1	40	3,35	0,028	1449	10,6
0,5	2	80	3,35	0,028	2899	11,6
0,625	0,5	20	3,70	0,037	541	10,1
0,625	1	40	3,70	0,037	1081	11,2
0,625	2	80	3,70	0,037	2162	12,3
0,75	0,5	20	4,10	0,052	385	10,6
0,75	1	40	4,10	0,052	769	11,8
0,75	2	80	4,10	0,052	1538	13,1
1	0,5	20	3,99	0,080	250	9,6
1	1	40	3,99	0,080	500	10,8
1	2	80	3,99	0,080	1000	12,0



Rys. 21. Zestawienie rzeczywistych (czerwony) i obliczonych (niebieski) "cech zapachu"; zbiór GC: 250x2s; wykresy po lewej – intensywność zapachu, S; wykresy po prawej – stężenie zapachowe, c_{od} [ou/m³]

Zadanie 3C. Rozpoznawcze badania możliwości klasyfikacji fosforytów pod kątem ich potencjalnej zapachowej uciążliwości podczas produkcji kwasu fosforowego i superfosfatu

Jednym z najważniejszych perspektywicznych celów badań systemu GC-NN jest opracowanie metody instrumentalnego monitoringu emisji zapachowych z wytwórni kwasu fosforowego i nawozów fosforowych z surowców mineralnych zawierających znaczne ilości związków organicznych, w tym związków siarki. Celowe jest również poszukiwanie sposobu szybkiego instrumentalnego sprawdzania, jak duża emisja zapachowa może wystąpić podczas przetwarzania nowej partii fosforytu.

Podczas badań zapachowej uciążliwości produkcji kwasu fosforowego w Z.Ch. POLICE (1995-2001) zespół Pracowni Zapachowej Jakości Powietrza wielokrotnie określał metodami olfaktometrycznymi wskaźniki emisji odorantów, odniesione do jednostki masy przetwarzanych fosforytów z Tunezji i Togo¹. Najwięcej uwagi poświęcono fosforytom tunezyjskim. Stwierdzono, że wskaźniki zmieniają się w szerokich granicach. Wartości średnie odpowiednio 2300 ou/kg m³ i 114 ou/kg. W wypadku wytwórni przetwarzającej około 100 Mg fosforytu na godzinę do atmosfery odprowadza się odpowiednio 64000 lub 4000 jednostek zapachowych na sekundę (ou/s).

W latach 1998-2000² rozpoczęto próby określenia korelacji między zapachowym stężeniem zanieczyszczeń w gazach odlotowych (ou/m³) oraz wskaźnikami emisji zapachowej (ou/Mg) a zawartością związków organicznych w emitowanych gazach oraz przetwarzanych fosforytach. Na rysunku 22 przedstawiono typowe chromatogramy zatężonych ekstraktów z próbek fosforytów. Tabela 15 zawiera wyniki analizy jednej z 50-litrowych próbek gazów emitowanych w czasie produkcji kwasu fosforowego z fosforytu tunezyjskiego. Zanieczyszczenia były adsorbowane w rurce z węglem aktywnym, a następnie poddawane desorpcji termicznej techniką Purge and Trap i analizie metodą GC-MS.

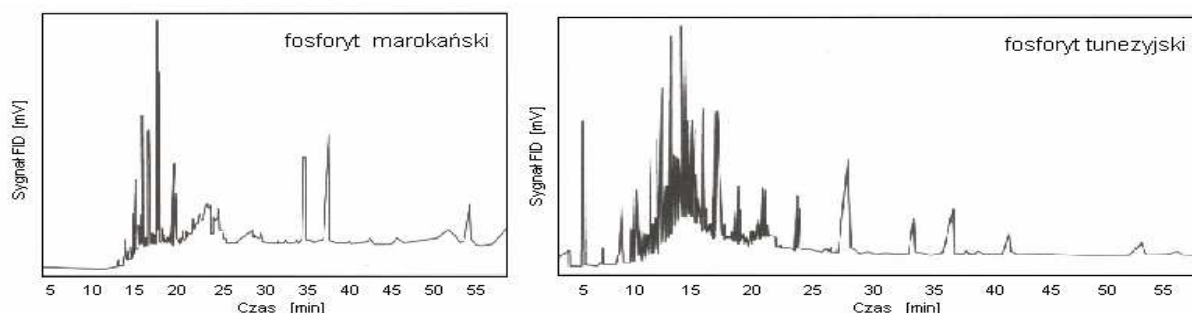
Wykonawcy niniejszego projektu uważają, że orientacyjne oceny jakości fosforytów pod kątem potencjalnej zapachowej uciążliwości ich przetwarzania mogą być wykonywane metodą uproszczoną, opartą na termicznej desorpcji zanieczyszczeń z próbek zmielonego fosforytu. Przyjęto, że można oczekiwać istotnej korelacji między wynikami chromatograficznej analizy gazów desorbowanych termicznie (kolejne sygnały FID) i wynikami sensorycznych pomiarów stężenia zapachowego w powietrzu zawierającym zanieczyszczenia uwalniane z fosforytów w procesie ekstrakcji P₂O₅ (pod wpływem kwasu siarkowego). Przewiduje się opracowanie modeli wiążących zbiory danych GC (kolejne sygnały detektora/detektorów) ze wskaźnikami emisji zapachowej (ou/Mg).

W roku 2007 przeprowadzono analizy rozpoznawcze, które potwierdzają słuszność koncepcji. Chromatograf GC SRI 8610C wyposażono w dodatkowy dozownik (z zaworem 10-drożnym), spełniający równocześnie rolę desorbera i ogrzewanej pętli prób. Gazy uwalniane z naważek fosforytów są okresowo kierowane do kolumny chromatograficznej. Na rysunku 23 przedstawiono chromatogramy mieszanin zanieczyszczeń uwolnionych z powierzchni kilku naważek różnych fosforytów

¹ Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B.: *Odour annoyance in production of phosphoric acid*. W materiałach EURODEUR'97 Congress: *Masking and deodorization - physiology and perception*. Paryż, 25-26 czerwca 1997; Mazur-Chrzanowska B.: *Zapachowa uciążliwość produkcji kwasu fosforowego* (praca doktorska) WTICh PS, Szczecin 1998; *Emisja odorantów z wytwórni kwasu fosforowego i możliwości jej zmniejszenia*. Raporty z badań wykonanych w latach 1995 - 1999 na zamówienie Dyrekcji Z. Ch. „POLICE” S.A.

² Kośmider J., Cichocki K., Zamelczyk-Pajewska M., Wyszyński B.: *Odory z wytwórni kwasu fosforowego*. Ochrona Powietrza **6**, 225-228, 1999; Zamelczyk-Pajewska M.: *Związki węgla w gazach odlotowych z wytwórni kwasu fosforowego*. Ochrona Powietrza **1**, 10-13, 2000

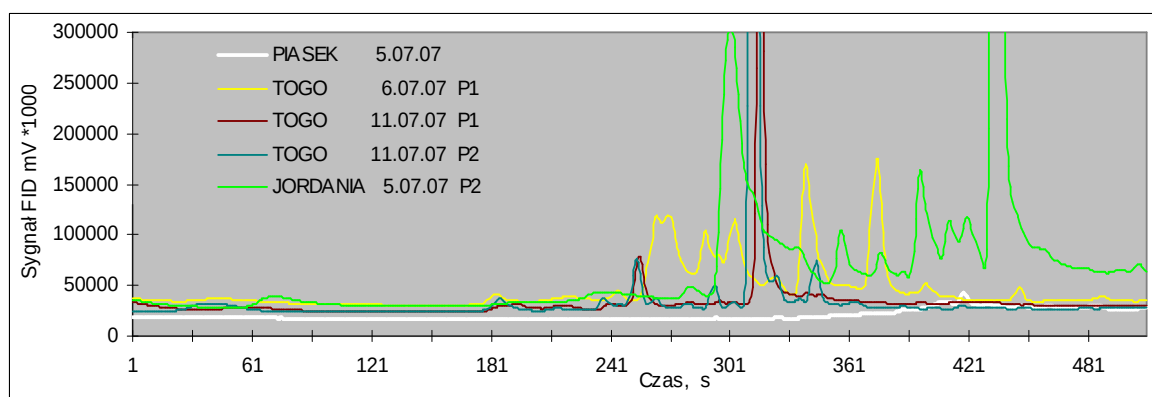
w prototypowej wersji przystawki desorpcyjnej. Przed przystąpieniem do gromadzenia zbiorów danych sensoryczno-chromatograficznych konieczne jest dokonanie zmian konstrukcji przystawki oraz procedury przygotowania próbek, umożliwiającich zwiększenie powtarzalności analiz GC.



Rys. 22. Chromatogramy zatężonych ekstraktów z próbek fosforytów sprowadzanych z Maroko i Tunezji w r. 1997 (Cichocki K., Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M., i wsp., 1997-2000)

Tabela 15. Wyniki analizy jednej z próbek gazów emitowanych w czasie produkcji kwasu fosforowego z fosforytu tunezyjskiego (próbka 50 dm³ → rurka ads. z C_{akt} → Purge and Trap → GC-MS)

Nazwa związku	t [min]	C [ppm]	Nazwa związku	t [min]	C [ppm]
Ditlenek siarki (+COS)	4,7	632,7	Metylowopropylowy sulfid	13,0	12,4
Izobutan	5,5	5,8	Metylocykloheksan	13,6	88,3
Butan	6,1	117	Dimetylowy disulfid	13,7	86,9
Metanotiol	6,4	45,6	Izooktan	14,1	24,5
2-Metylobutan	7,7	128,7	Toluen	14,2	46,2
Etanotiol	8,2	1,4	Metyl.-2-metyloprop. sulfid	14,3	43,9
Pentan	8,3	75,3	Metylowobutylowy sulfid	14,4	43,2
Dimetylowy sulfid	8,6	116,1	Oktan	14,7	33,5
Disiarczek węgla	9,3	12,6	6-Metykodekan	15,1	10,3
Izopropanotiol	9,5	17,4	Metylowoetylowy disulfid	15,5	15,6
2-Metylopentan	9,9	59,5	Propylocyklopentan	15,6	14,1
3-Metylopentan	10,3	145,2	Etylocykloheksan	15,8	28,2
Heksan	10,6	137,8	Nonan	15,9	22,6
Propanotiol	10,7	1,2	p-Ksylen	16,0	41
Metylowoetylowy sulfid	10,8	47	m-Ksylen	16,2	19,7
Metylocyklopentan	11,4	100,6	Oktanotiol	16,3	10,9
Izobutanotiol	12,0	46,2	Dekan	16,5	16,3
Metylowoizopropyl. sulfid	12,2	52,2	Metylowoizopropyl. disulfid	16,6	16,7
2-Metyloheksan	12,3	79	o-Ksylen	16,7	14,9
3-Metyloheksan	12,4	73,7	DEDS	17,1	8,2
Heptan	12,8	89,5	Cykloheksanotiol	17,6	23,6



Rys. 23. Chromatogramy gazów zdesorbowanych z próbek fosforytów TOGO i JORDANIA w dodatkowym dozowniku SRI 8631C

Zadanie 4 (maj 2007 – grudzień 2007)

Opracowanie aplikacji wykorzystującej algorytm graficznej analizy podobieństwa obrazów dla przebiegów chromatogramów substancji zapachowo czynnych (opracowanie: Mariusz Witkowski, Barbara Mazur-Chrzanowska)

Zadanie polegało na opracowaniu aplikacji, która po wczytaniu określonych przebiegów chromatogramów będzie mogła podać procentową zgodność badanej próbki z próbkami wzorcowymi. Największym problemem do rozwiązania (poza brakiem dokumentacji opisującej format plików ASC) było opracowanie takiego algorytmu analizy podobieństwa obrazów, by jak najbardziej przypominał w działaniu ludzkie oko. Założono, że nie powinien sprawdzać liczbowych wartości przebiegu chromatogramu w danym punkcie i kontrolować odchyłeń tych wartości względem próbki wzorcowej.

Prace rozpoczęto od analizy formatu plików ASC, na podstawie których gotowa aplikacja miała przeprowadzać testy zmierzające do określenia stopnia podobieństwa próbki X do wzorca Y. Okazało się, że pliki te są zwykłymi plikami tekstowymi, a więc analiza wiersz po wierszu wystarcza, by odczytać wymagane minimum informacji o pozostałej strukturze pliku, a następnie właściwych danych. Najważniejsze informacje zawarte są w dwóch liniach. Pierwsza zaczynająca się od „<RATE>=” zawiera informacje odnośnie częstotliwości próbkowania, natomiast druga, rozpoczynająca się „<SIZE>=” zawiera informacje na temat ilości danych zapisanych w bieżącym pliku. Praktycznie cały plik składa się z dwóch segmentów – jeden jest segmentem nagłówkowym, drugi danych – różnią się one jedynie występowaniem znaku < na początku wiersza.

Kolejnym problemem, który należało rozwiązać, był wybór docelowego języka programowania, w którym cała aplikacja zostanie stworzona. Pod uwagę należało wziąć między innymi łatwość implementacji algorytmów, szybkość wykonania, łatwość rozszerzania aplikacji o nową funkcjonalność, ewentualną możliwość łatwego tworzenia portu programu dla innego środowiska docelowego. Po dokładnej analizie uznano język Python za wystarczająco dobrze spełniający wszystkie założenia, poczynwszy od łatwości implementacji algorytmów na przenośności kodu skończywszy.

W celu ułatwienia pracy całe GUI³ programu zostało stworzone z wykorzystaniem otwartej biblioteki wxWidgets⁴ z wykorzystaniem programu wxGlade⁵. Do obsługi wszelkich funkcji związanych z rysowaniem przebiegów chromatogramów, odczytem określonych danych z buforów podręcznych została użyta otwarta biblioteka PIL⁶.

Następnym etapem przygotowawczym do realizacji zadania było stworzenie funkcji rysującej przebieg chromatogramu o określonych wymiarach (identycznych dla każdej z próbek) na podstawie danych wejściowych zawartych w pliku ASC. Wszystkie funkcje dotyczące obsługi tego zadania (odczyt pliku, rysowanie przebiegu w pamięci podręcznej programu, zapisanie wyniku po przetworzeniu w celu przyspieszenia działania aplikacji) są zawarte w module `asc_tools.py`.

Po przygotowaniu środowiska pracy - stworzeniu funkcji odczytujących ASC i wykreślających przebiegi chromatogramów - przystąpiono do głównego zadania, czyli stworzenia algorytmu klasyfikującego. Założono, że optyczne podobieństwo obrazów umożliwi określenie do której z próbek wzorcowych jest najbardziej podobna analizowana próbka. W celu odnalezienia najbardziej optymalnego rozwiązania przetestowano kilka różnych algorytmów. Opis przeprowadzanych prób oraz uzyskiwanych wyników zostanie poprzedzony wyjaśnieniem zasady tworzenia bazy wzorcowej i blokowego przebiegu analizy chromatogramów. Program został napisany tak, że w prosty sposób można wymienić całą bazę wzorcową. Zapewniło to wysoką elastyczność i zwiększyło możliwości zastosowania programu.

W pierwszym etapie procedury przygotowania bazy danych, wyselekcjonowane pliki ASC, które są uznane za wzorcowe, należy skopiować do odpowiedniego podkatalogu w głównym folderze aplikacji (`data\ref`), a następnie z menu wybrać opcję regenerowania bazy danych. W tym momencie program skanuje wymieniony wyżej katalog, wyszukuje wszystkie pliki ASC, a następnie po kolei wczytuje je do pamięci, analizuje ilość próbek zawartych w tych plikach i przystępuje do wykreślenia przebiegu chromatogramu. W celu zwiększenia precyzji porównań, oraz uwzględnienia dużych różnic pomiędzy poszczególnymi, sąsiednimi wartościami, program kreśli trzy przebiegi chromatogramów, różniące się jedynie skalą odwzorowania względem osi Y. Bazą jest ten sam zestaw danych wejściowych. Uzyskiwany jest jeden plik zawierający trzy wersje przebiegu, rysowane różnymi kolorami podstawowymi (czerwony, niebieski, zielony). W celu zabezpieczenia fragmentów wykresów przed znikaniem podczas zmiany skali, są one kreślone z jednoczesnym zaznaczeniem pola pod danym przebiegiem (wypełnianie tym kolorem, co sam przebieg). Wersje GC są wykreślane w kolejności od największego do najmniejszego (rosnący stopień przeskalowania względem osi Y). Na rysunku 24 przedstawiono przekształcony chromatogram przed dalszą obróbką.

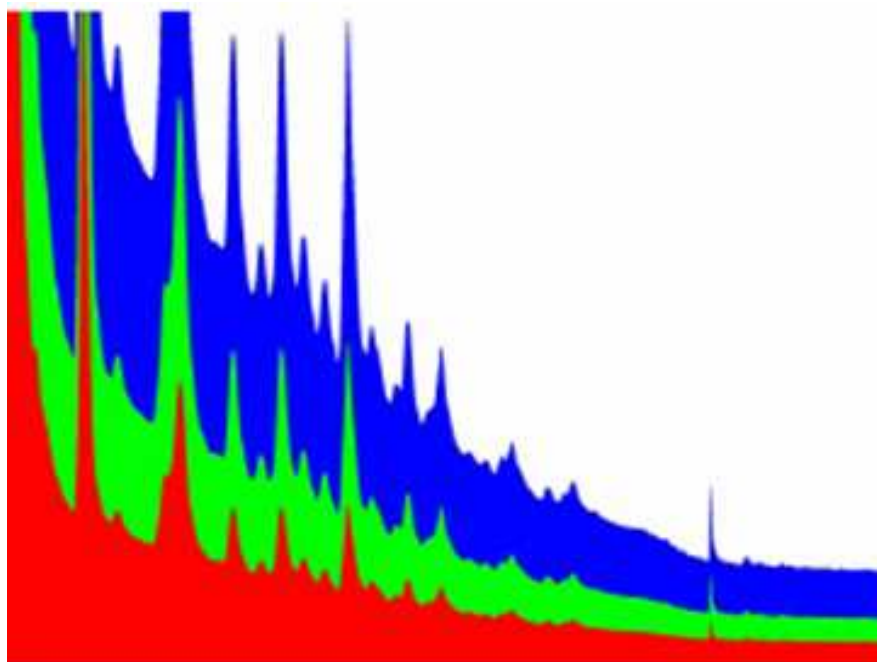
Kolejne operacje programu to przeskalowanie całego wykresu do zadanego formatu oraz zapisanie wyniku na dysku w celu przyspieszenia późniejszych operacji.

3 GUI – interfejs graficzny użytkownika

4 <http://wxwidgets.org/>

5 <http://wxglade.sf.net/>

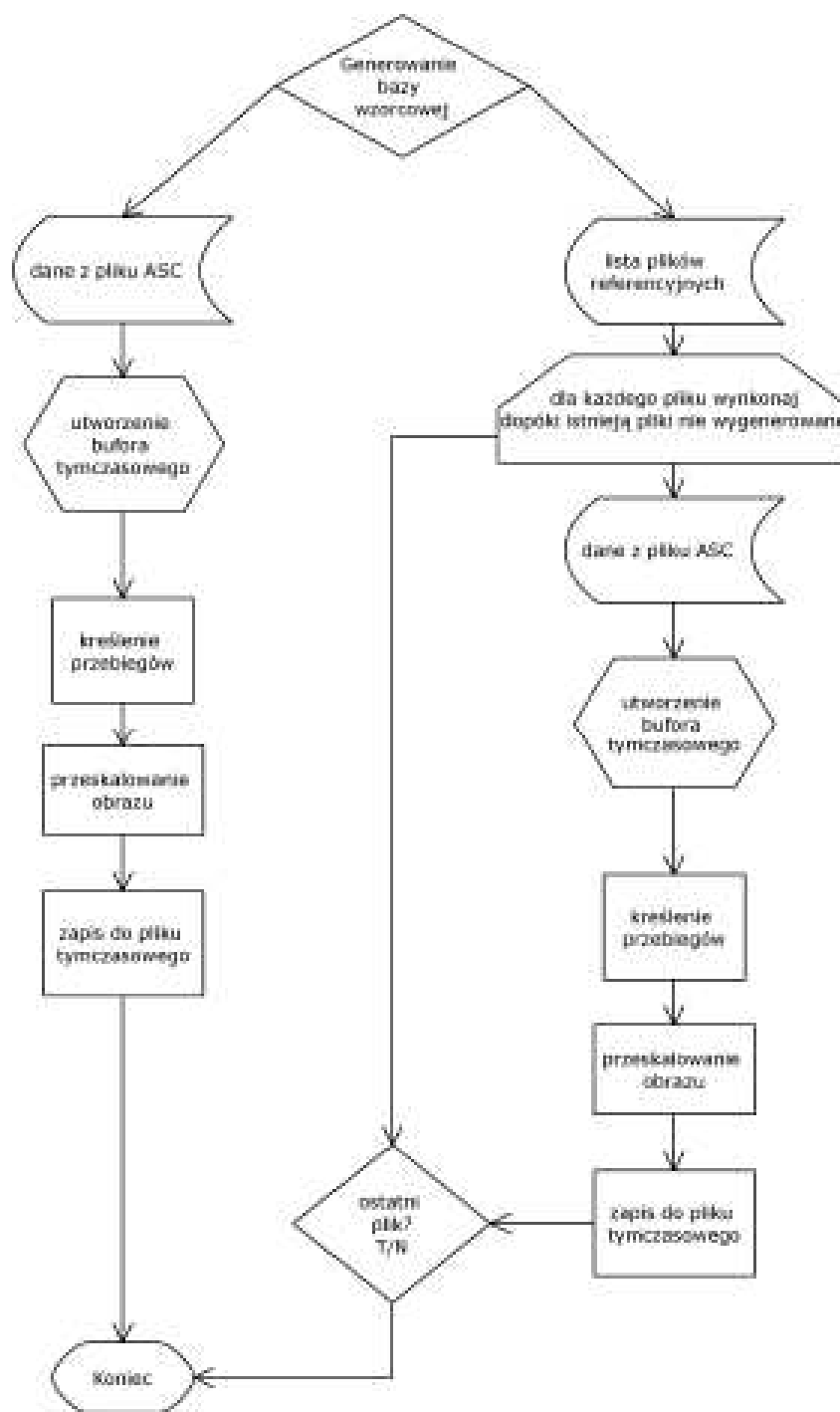
6 <http://www.pythonware.com/products/pil/>



Rys. 24. Przykładowy przebieg chromatogramu w trakcie generowania bazy wzorcowej

Po wczytaniu próbki przeznaczonej do analizy podobieństwa do wzorców program wykonuje początkowo te same operacje co przy przygotowaniu bazy wzorcowej. Efektem jest wygenerowanie pliku tymczasowego z wykresem. W kolejnej operacji wykonywane są testy porównawcze – porównanie próbki wejściowej z wszystkimi próbkami bazy. Po zakończeniu testów wyświetlana jest lista próbek bazy wraz z informacją o procentowej zgodności z testowaną próbką. Takie podejście do problemu umożliwia testowanie różnych algorytmów – wystarczy zamienić plik zawierający definicje klasy z odpowiednimi właściwościami i ponowić testy. Bieżący algorytm znajduje się w pliku `img_cmp.py`.

Przebieg przygotowania danych potrzebnych do pracy programu przedstawia diagram, zamieszczony na rysunku 25. Po przeprowadzeniu przedstawionej procedury program jest gotowy do pracy. Po wybraniu kliknięciem opcji przeprowadzenia testów program wywołuje algorytm testowania podobieństwa w pętli, a wyniki zapisuje w tablicy tymczasowej. Jej zawartość jest wyświetlana po skończeniu testów.



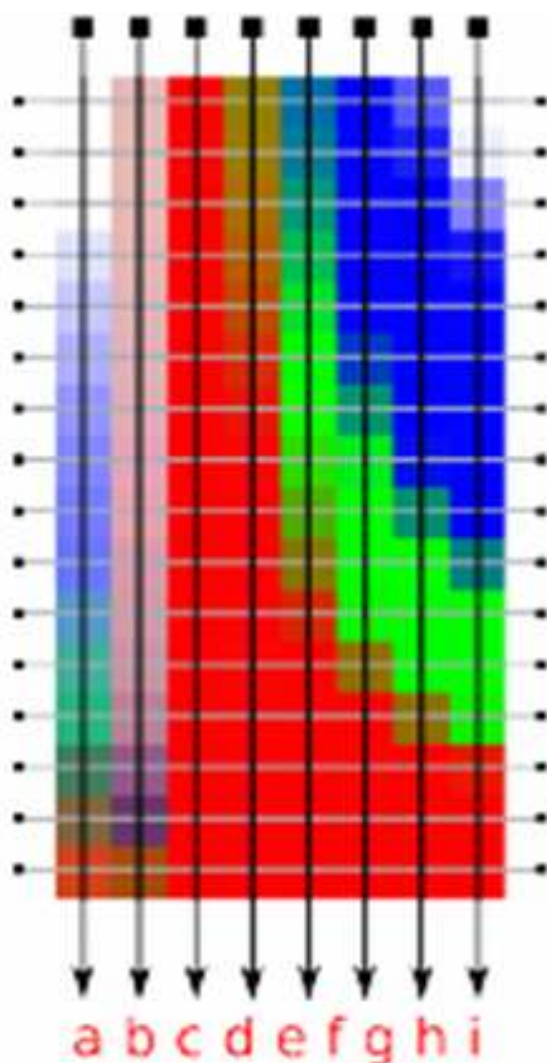
Rys. 25. Procedura przygotowań materiałów do pracy programu

W pierwszym algorytmie, który został przetestowany, wykorzystano wartości RMS (Root Mean Square), zwane też „wartościami skutecznymi”. Teoretycznie byłaby to idealna funkcja do rozwiązania problemu, jednakże praktyka pokazała, że wyniki uzyskiwane są dalekie od oczekiwanych. Założono, że przyczyną takiego stanu rzeczy było oparcie algorytmu na histogramie obrazu kolorowego. Próby wykorzystania dla obrazu w odcieniach szarości oraz obrazu dwutonowego nie potwierdziły tego

założenia (różnice były jeszcze większe). Seria testów wykazała, że algorytm nie jest wybrany właściwie i powinien być wykluczony z dalszych prób i analiz.

Następny algorytm był wymyślonym całkowicie od podstaw sposobem porównania dwóch obrazów. Polega na sprawdzaniu stopnia podobieństwa wartości składowych RGB dla kolejnych punktów i uśrednianiu tych wartości. Zaproponowany algorytm okazał się dużo bardziej efektywny niż RMS.

Pierwsza wersja programu była bardzo wrażliwa na wymiary porównywanych obrazów (zmiany szybkości pracy i zmiany zwracanych informacji o stopniu podobieństwa). Ostateczna wersja algorytmu jest wersją mocno zmodyfikowaną. Zastosowano przeskalowanie chromatogramów do wymiarów 8 na 16 pikseli (rys. 26). Dzięki temu zmniejszył się znacząco rozmiar bazy danych wzorcowych, a program zwiększył szybkość działania. Wykorzystanie funkcji antyaliasingu zapewniło zachowywanie przeważającej części informacji. Przeskalowanie większego obszaru do jednego piksela prowadzi do pojawienia się pól o różnym odcieniu i nasyceniu kolorów (łagodne przejścia między obszarami o różnej barwie). Sprawia to, że kolumny zmniejszonego rysunku są niepowtarzalne, a więc podobne dane wejściowe po przeskalowaniu różnią się w stopniu wystarczającym, by program różnicę wykrył.



Rys. 26. Zasada działania algorytmu

Zmniejszenie analizowanych obrazów jest odwzorowaniem początkowego zachowania ludzkiego wzroku. Obserwując obraz najpierw dostrzegamy ogólny kontur, a dopiero później przechodzimy do analizy szczegółów. Działanie algorytmu zaczyna się od rejestracji obrazu zmniejszonego aż do stopnia utracenia szczegółów, a następnie analizuje składowe kolorów traktując je tak, jak oko traktuje detale.

Dodatkowo algorytm został wyposażony w funkcję zwracania przedziałów czasowych, dla których dany wzorzec jest najbardziej zgodny z próbką.

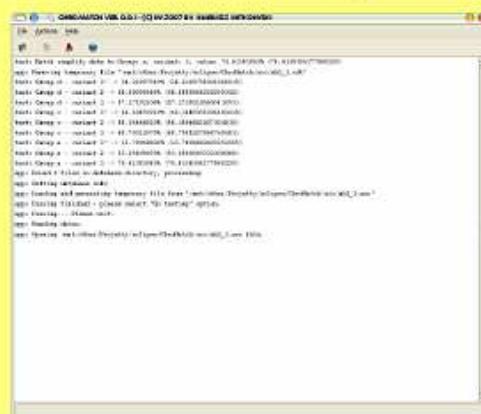
Dla zmniejszonych obrazków wynikowych (pliki bazy i pliki ocenianych próbek) są określone i zapisywane wartości składowych kolorów RGB dla kolejnych punktów (plik z rozszerzeniem .CDT). Analiza podobieństwa obrazu ocenianego i wzorca polega na porównywaniu wartości składowych RGB dla wszystkich odpowiadających sobie punktów obu obrazów i obliczaniu stopnia ich zgodności. Analiza odbywa się z góry na dół i od lewej strony do prawej. Wyniki są wpisywane do tablicy tymczasowej. Procentowa zgodność całych obrazów jest obliczana z uwzględnieniem wag, dobranych doświadczalnie dla każdej kolumny (rys. 26, czerwone litery a, b, c...). Dzięki temu uzyskano najwyższy stopień poprawności

działania algorytmu na tym etapie prac. Końcowym wynikiem analizy podobieństwa obrazów jest średnia arytmetyczna sum wyników podobieństwa każdej z kolumn.

Po zakończeniu analizy są zapisywane wyniki o największym stopniu podobieństwa (lista wzorców najbardziej podobnych do próbki wraz z informacją o procentowo określonym stopniu podobieństwa). Ułatwia to końcową interpretację wyników testu, jeżeli wynik nie jest jednoznaczny.

Poniżej przedstawiono dla przykładu dwie strony opracowanej instrukcji obsługi programu ChroMach wersja 0.0.1 (autor: Mariusz Witkowski).

ChroMach - Instrukcja obsługi

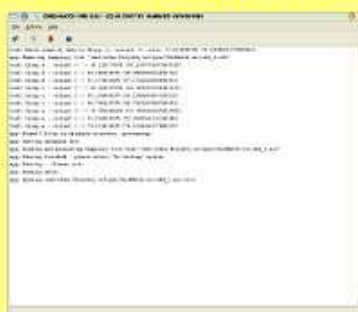


Autor: Mariusz Witkowski
Wersja: 0.0.1

ChroMach - instrukcja obsługi

Analiza próbki w programie

W celu przeprowadzenia analizy porównawczej wczytanej próbki do programu należy z menu Actions wybrać pozycję **Go testing** wywołującą główną funkcję programu. Można też kliknąć po prostu 2 ikonkę od lewej strony znajdującą się na pasku narzędzi. Po wywołaniu opcji testowania, należy poczekać na wyniki analizy, czas oczekiwania jest zależny od wielkości próbek wejściowych wprowadzonych do bazy danych. Im większa baza danych tym dłuższy czas oczekiwania na wyniki końcowe. Program po przeprowadzeniu testów podaje procentową zgodność badanej próbki z wpisami w bazie, a następnie w pierwszym wierszu okna zawierającego komunikaty i wyniki działania algorytmu podaje najbardziej pasujący wariant. W przypadku tej opcji używana pozycja z menu pokazana jest poniżej, natomiast przykładowe wyniki działania programu znajdują się na ilustracji obok.



Autor: Mariusz Witkowski
Wersja: 0.0.1

Dane zamieszczone dla przykładu na drugiej z przedstawionych stron instrukcji uzyskano w czasie testów, które wykonano z użyciem chromatogramów mieszanin benzyny z rozpuszczalnikiem ftalowym.

Za wzorce trzech klas „rodzaju zapachu” (baza) uznano próbki benzyny (a), rozpuszczalnika ftalowego (d) i mieszaniny obu cieczy, zawierającej 62,5% rozpuszczalnika (c). W każdej z klas wyodrębniono trzy warianty: 1, 2 i 3 (zapach słaby-silny-mocny; małe, piki GC: małe-średnie-duże; zastrzyk GC: 0,5-1,0-2,0 cm³). Po przeprowadzeniu testów podobieństwa chromatogramów wzorców i jednej z pozostałych analizowanych próbek otrzymano wyniki:

```
test: Group d - variant 3 -> 38.21997549%
test: Group d - variant 2 -> 48.08096646%
test: Group d - variant 1 -> 57.17192106%
test: Group c - variant 3 -> 42.10459919%
test: Group c - variant 2 -> 50.15468810%
test: Group c - variant 1 -> 60.79012079%
test: Group a - variant 3 -> 33.78968826%
test: Group a - variant 2 -> 53.25405693%
test: Group a - variant 1 -> 74.61383042%
```

Wyniki te pozwalają stwierdzić, że chromatogram próbki jest w około 75% zgodny z chromatogramem a1, czyli że „zapach” próbki jest najbardziej podobny do zapachu benzyny (klasa a) i słaby (wariant 1). Wynik ten jest zgodny z oczekiwanym. Na drugim miejscu znalazł się stopień podobieństwa do wzorca c1 (słaby zapach mieszaniny benzyna-rozpuszczalnik; zgodność około 61%).

Podczas dalszych próbnych testów okazało się, że algorytm w pełni poprawnie klasyfikuje większość próbek. Najwięcej pomyłek popełnia w przypadku plików należących do grupy d, co wymaga wyjaśnienia w toku dalszych badań.

Zadanie 5 (lipiec 2007 – styczeń 2008)

Badania możliwości rozpoznawania mieszanin węglowodorów z użyciem SPME i zestawu detektorów FID-FPD

Za cel badań rozpoczętych w ostatnim etapie niniejszej pracy uznano sprawdzenie, w jakim stopniu można zmniejszyć błędy popełniane podczas rozpoznawania mieszanin przez system GC-NN.

Postanowiono:

- zwiększyć precyzję dozowania analizowanych próbek,
- zwiększyć ilość danych chromatograficznych, zapisywanych w czasie jednej analizy GC,
- zwiększyć liczbę wzorców wprowadzanych do zbiorów treningowych.

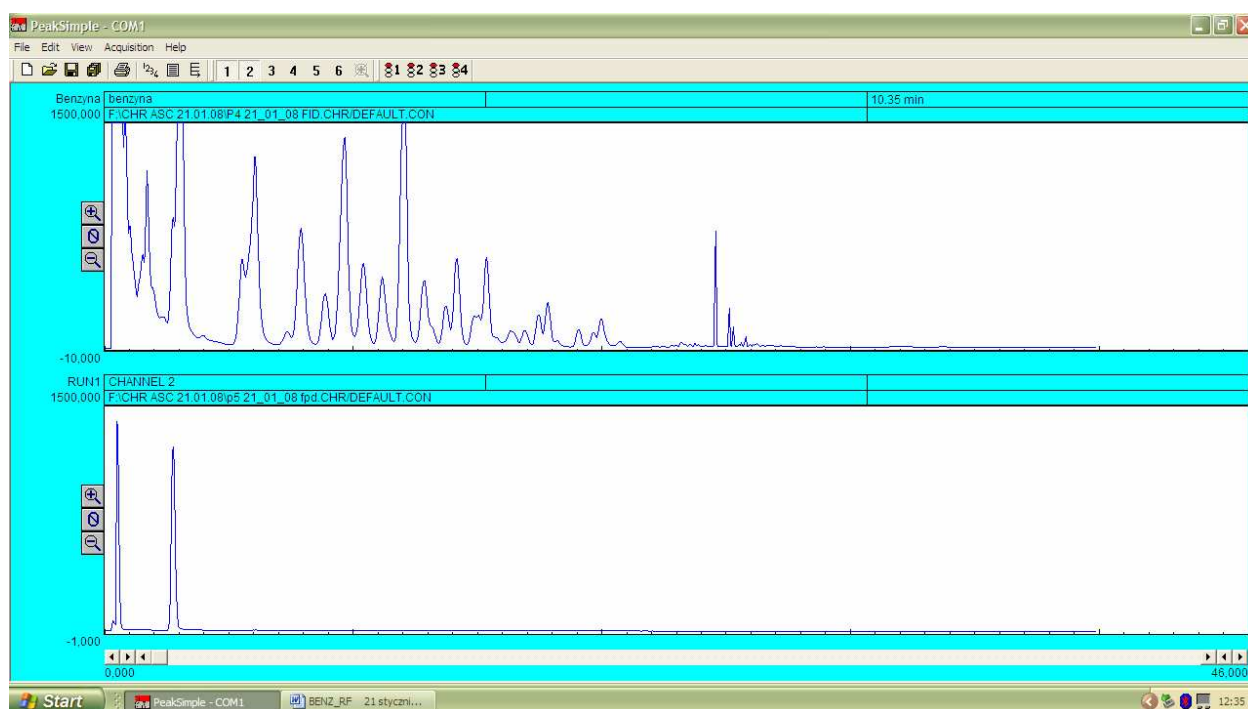
Aby zminimalizować błędy dozowania próbek GC postanowiono wykonać analizy chromatograficzne ciekłych mieszanin węglowodorów. Za obiekt badań uznano etylinę 95, paliwo lotnicze i rozpuszczalnik ftalowy oraz ich mieszaniny. Do pobierania i dozowania próbek GC zastosowano SPME z włóknem o małej polarności.

W celu zwiększenia ilości danych GC, zapisywanych w czasie jednej analizy:

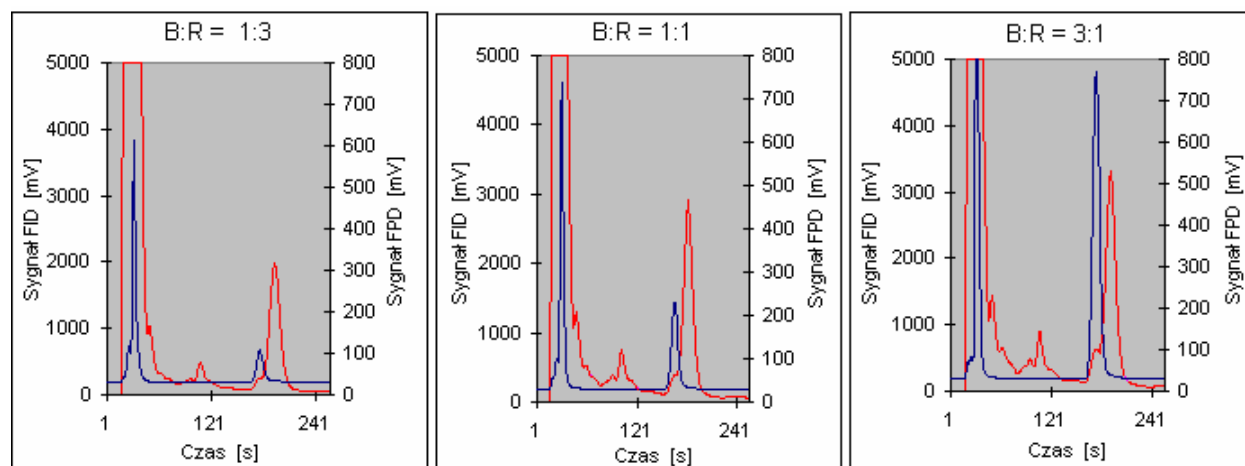
- wybrano kolumnę chromatograficzną umożliwiającą lepszy rozdział składników mieszanin (uzyskanie bardziej „urozmaiconych” obrazów .chr),
- uruchomiono równocześnie działające dwa detektory; poza FID zastosowano detektor płomieniowo fotometryczny (FPD), o zwielokrotnionej czułości na związki siarki (zmiana kształtu obrazu .chr).

Na rysunku 27 przedstawiono okno programu Peak Simple w czasie analizy próbki etyliny 95, zawierającej domieszki disiarczku węgla i tiofenu (około 1%). Zestawienie reakcji detektorów FID (czerwony) i FPD (granatowy) rejestrowanych w czasie analiz próbek kilku mieszanin benzyny (B) zanieczyszczonej związkami siarki z paliwem lotniczym (PL) i rozpuszczalnikiem ftalowym (R) zamieszczono na rysunkach 28 i 29.

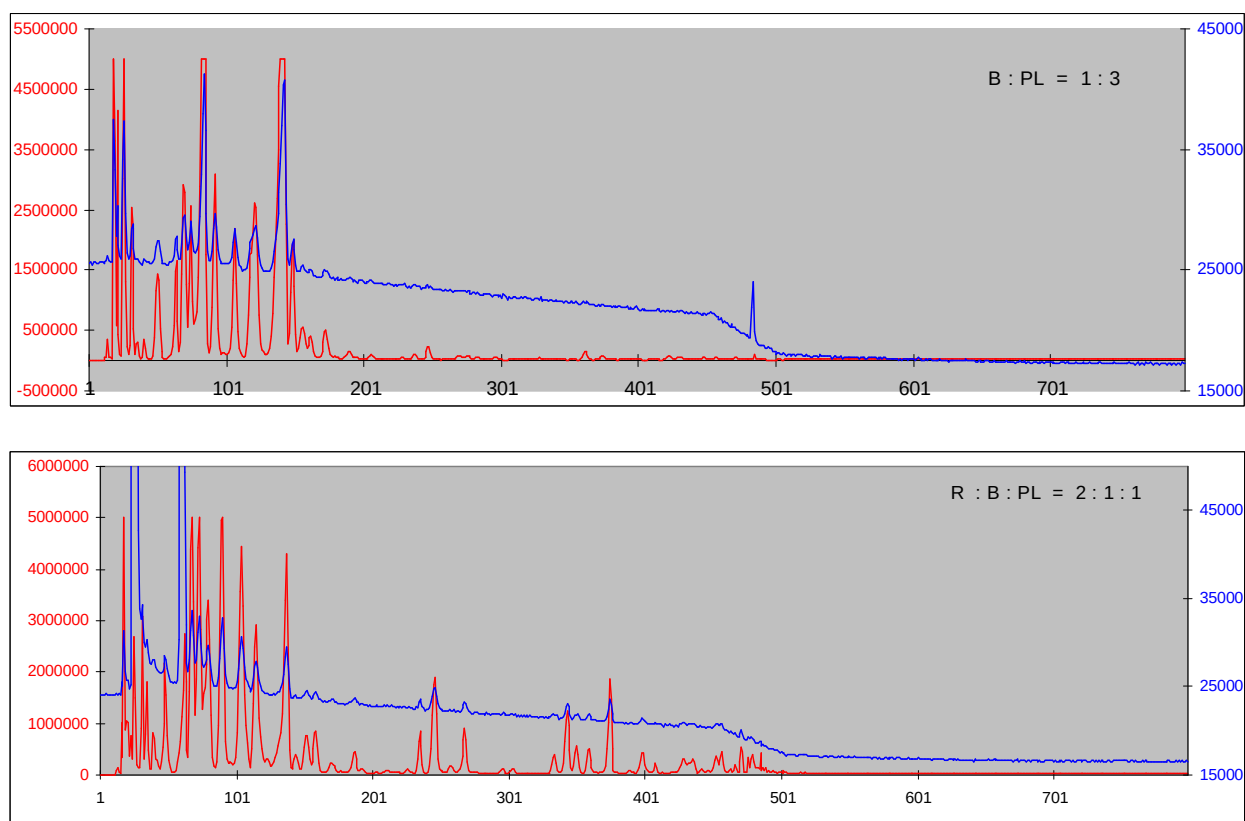
Fragment zbioru danych zgromadzonych do chwili zakończenia okresu umowy przedstawiono w tabeli 16. Badania są w toku. Wstępną orientacyjną ocenę zwielokrotnienia liczby zmiennych objaśniających trzy zmienne wyjściowe (udziały B, R i PL w mieszaninach) umożliwia rysunek 30. Na wykresach porównano rzeczywiste wartości zmiennych wyjściowych z wartościami obliczonymi przez jedną z kilku wygenerowanych sieci neuronowych. Biorąc pod uwagę, że sieci szkolono korzystając ze zbioru zaledwie dwunastu wzorców treningowych, można stwierdzić, że błędy aproksymacji są małe. Dowodzi to celowości kontynuacji badań.



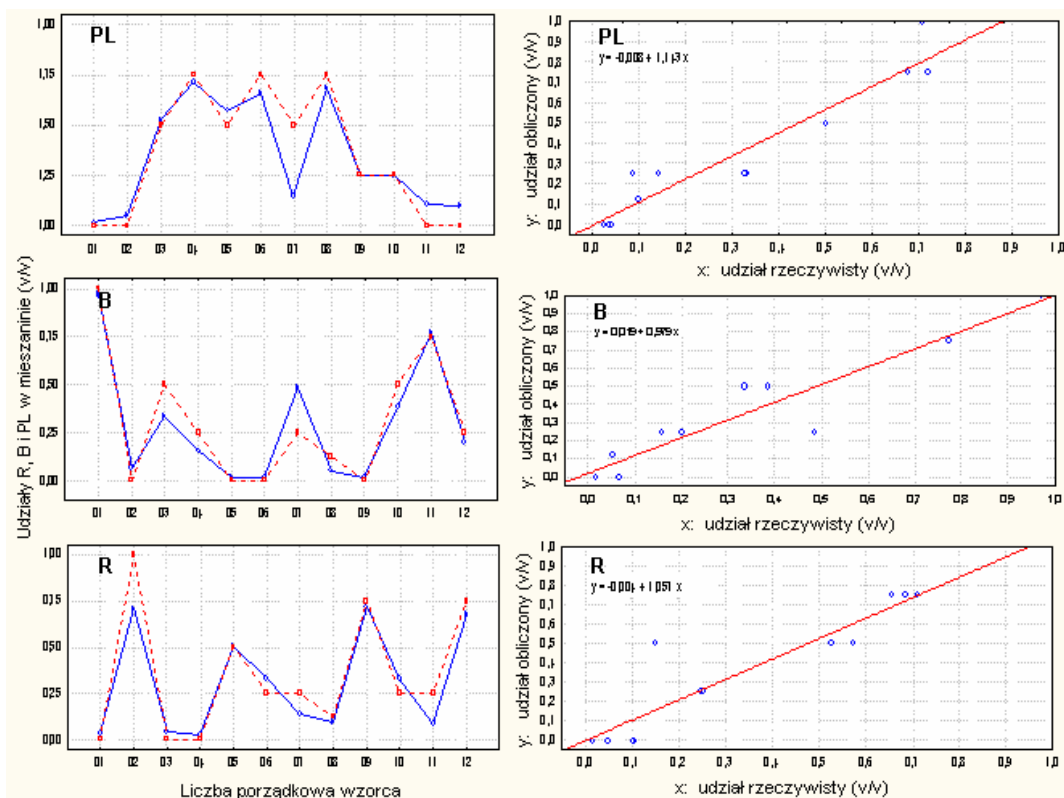
Rys. 27. Okno programu Peak Simple po uruchomieniu zestawu dwóch detektorów: FID (góra) i FPD (dół); chromatogram próbki benzyny silnikowej z dodatkami dwusiarczku węgla i tiofenu (około 1%v/v)



Rys. 28. Zestawienie reakcji detektorów FID (czerwony) i FPD (granatowy) rejestrowanych w czasie analizy próbek mieszanin benzyny (B) zanieczyszczonej związkami siarki i rozpuszczalnika ftalowego (R)



Rys. 29. Zestawienie reakcji (sygnały mV) detektorów FID (czerwony) i FPD (granatowy) rejestrowanych w czasie analizy próbek dwóch mieszanin benzyny zanieczyszczonej związkami siarki (B), rozpuszczalnika ftalowego (R) i paliwa lotniczego (PL);



Rys. 30. Porównanie rzeczywistych udziałów paliwa lotniczego (PL), benzyny Pł 95 (B) i rozpuszczalnika ftalowego (R) z obliczonymi przez jedną z sieci neuronowych, wygenerowanych z użyciem zbioru dwunastu wzorców GC

Tabela 16. Fragment treningowego zbioru danych, gromadzonych w celu przygotowania systemu GC-NN określającego udziały rozpuszczalnika ftalowego (R), benzyny (B) i paliwa lotniczego (PL) w mieszaninach

Lp	Skład próbki (v)			Sekunda sygnału FID [mV]								Sekunda sygnału FPD [mV]					
	R	B	PL	32	38	44	50	434	440	446		1478	1484	218	224	230	236
1	0	1	0	10762	13636	104594	189542	108602	280054	881184		30986	23266	33364	27784	29120	28346
2	0	0	1	11266	268754	44458	311070	2711228	1171142	154080		15482	15622	33040	27576	27470	32734
3	0,5	0,5	0	10312	141068	25852	335556	342066	126570	265226		68216	44504	30476	33976	27682	28986
4	0,75	0,25	0	10118	31632	24658	240912	305068	233056	105854		40896	33678	31216	27618	26468	28202
5	0,5	0	0,5	10618	46528	39788	39608	1183012	1072304	189274		18904	19598	32422	32834	28362	27940
6	0,75	0	0,25	10336	29918	32198	31554	783914	598770	139462		23678	17754	31384	27676	28568	29052
7	0,5	0,25	0,25	10180	46058	39698	236040	488522	134642	463448		36414	30342	32788	32730	28484	32504
8	0,75	0,125	0,125	10122	27290	24446	151662	560984	335526	121062		32168	24472	27334	28998	26586	29188
9	0,25	0	0,75	10748	50064	50176	36206	284514	1122046	1990736		16462	14230	27974	29064	26586	26630
10	0,25	0,5	0,25	10488	45456	42562	324860	272086	925614	564934		50842	46140	27222	27272	30494	26862
11	0	0,75	0,25	10286	139510	36720	467066	290278	173874	505458		76758	51492	26020	26124	27608	36058
12	0	0,25	0,75	11314	77734	59092	234544	1785832	286790	207580		35470	29756	33364	27784	29120	35226

PODSUMOWANIE

Badania procesów percepcji zapachu oraz poszukiwania nowych metod pomiarów odorymetrycznych zmierzają do osiągnięcia perspektywicznych celów poznawczych oraz celów bezpośrednich – związanych z potrzebami ochrony środowiska, technologii środków zapachowych i innych dziedzin życia, w których zapach odgrywa bardzo istotną rolę.

W latach 2006-2007 kontynuowano badania zaproponowanego wcześniej „systemu GC-NN” – specyficznej dla mieszanin odorantów metody interpretacji chromatogramów (GC) z użyciem sieci neuronowych (NN). Koncepcja systemu GC-NN jest analogiczna do koncepcji „elektronicznego nosa”. W obu wypadkach nie są wykorzystywane informacje o rodzaju zanieczyszczeń, ich stężeniach i cechach zapachowych, lecz fizykochemiczna charakterystyka całej mieszaniny.

Koncepcja GC-NN została wstępnie sprawdzona w latach 2003-2005 (m.in. PB Nr 7 T 09C 050 21). W latach 2006-2007:

- zgromadzono bogaty zbiór danych charakteryzujących stopień zróżnicowania i zmienność węchowej wrażliwości studentów Politechniki Szczecińskiej; stwierdzono, że warunki selekcji członków zespołów określone w PN-EN 13725, spełnia około 25% badanych osób (bez wstępnego przygotowania),
- opracowano neuronowe modele wiążące chromatograficzne zmienne objaśniające (kolejne lub przesłane sygnały detektora) z cechami zapachu zanieczyszczonego powietrza lub z niesensorycznymi cechami próbek, decydującymi o rodzaju i sile zapachu (np. łączna ilość zanieczyszczeń lub ich pochodzenie); obiektami badań były próbki powietrza zanieczyszczonego n-butanolem, acetonem i etanolem, próbki benzyny z domieszkami alkoholi, próbki mieszanin benzyny z rozpuszczalnikiem ftalowym i paliwem lotniczym oraz mieszaniny gazów termicznie desorbowanych z próbek fosforytów stosowanych do produkcji kwasu fosforowego i superfosfatu (badania w toku); potwierdzono możliwość wykorzystania GC-NN w instrumentalnym monitoringu zapachowym,
- zaproponowano metodę klasyfikacji mieszanin odorantów według kryteriów rodzaju i siły zapachu, opartą na wykorzystaniu technik określania podobieństwa obrazów; opracowano program komputerowy oceniający podobieństwo chromatogramów próbek do chromatogramów wzorców określonej jakości; zastosowano specyficzny sposób automatycznego przekształcania i porównywania obrazów tworzonych na podstawie plików .asc z programu PeakSimple.

Publikacje zawierające wyniki realizacji projektu badawczego**Publikacje związane z realizacją PB Nr 1398/TO/2005/29:****Artykuły**

1. Wagner M., Zamelczyk-Pajewska M., Landes C., Sudhoff H., Kośmider J., Richards T., Krause U.M., Stark R., Groh A., Weichert F., Linder R.: *Simulating soft data to make soft data applicable to simulation*. **In Vivo** (International Journal of Experimental and Clinical Pathophysiology and Drug Research) **20** (1), 49-54, 2006
2. Kośmider J., Krajewska B.: *Pomiary zapachu – stan aktualny i perspektywy*. **Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów**, **41** (3-4), 86-92, 2007
3. Junga R., Sosialuk M.: *Oceny skuteczności dezodoryzacji. Redukcja stężenia zapachowego w biofiltrze*. (Assessment of deodorization efficiency. Odour concentration reduction within a biofilter), **Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów**, **4** (5), 130-142, 2007
4. Kośmider J., Krajewska B.: *Determining Temporary Odour Concentration under Field Conditions - Comparison of Methods* (Wyznaczanie chwilowych wartości stężenia zapachowego w warunkach terenowych – porównanie metod). **Polish J. of Environ. Stud.** **16** (2), 215-225, 2007

Konferencje

1. Kośmider J., Krajewska B.: *System GC-NN w pomiarach stężeń zapachowych mieszanin odorantów* (System GC-NN in measurements of odour concentration in odorants mixtures), V Międzynarodowa Konferencja Naukowa "Ochrona powietrza w teorii i praktyce", **Zakopane 19-21 października 2006**
2. Kośmider J., Krajewska B.: *Comparison of odour concentration measurement methods-dynamic olfactometry versus psychophysical model*, 8th Workshop Odour and Emissions of Plastic Materials, **Kassel, March 27-28, 2006**
3. Kośmider J., Krajewska B.: *Sensoryczne metody oznaczania emisji zanieczyszczeń powietrza*, Materiały VIII Środowiskowej Konferencji Naukowej Chemików „Chemia w zrównoważonym rozwoju”, s. 125, **Poznań 5-7 czerwca 2006**
4. Kośmider J.: *Odory i ilościowe metody ich pomiarów*, w materiałach Konferencji Naukowej: *Trendy rozwojowe współczesnego przemysłu chemicznego*, WTiCh PS, **Szczecin 13-15 września 2007**

Inne publikacje zespołu wykonawców badań w r. 2006-2007:

1. Kośmider J., Krajewska B.: *Calculations of emission with a method of backward modelling. Odour nuisance of mink farming*, **Polish Journal of Chemical Technology** **8** (1), 43-53, 2006
2. Kośmider J.: *Zapachowa uciążliwość emitorów zanieczyszczeń powietrza. Prognozowanie zasięgu i metody weryfikacji prognoz*. Wykład plenarny na VIII Środowiskowej Konferencji Naukowej Chemików „Chemia w zrównoważonym rozwoju”, **Poznań 5-7 czerwca 2006**
3. Kośmider J.: *Pomiary stężenia zapachowego – olfaktometria dynamiczna*. **Wodociągi i Kanalizacja** **10** (44), 34-35, 2007
4. Merecka B.: *Pozwolenia zintegrowane dla emisji odorów*. **Wodociągi Kanalizacja** **10** (44), 36-38, 2007
5. Merecka B.: *Ocena zapachowego oddziaływania oczyszczalni ścieków*. **Wodociągi Kanalizacja**, **10** (44), 40-42, 2007
6. Kośmider J., Gabriel U.: *Zapachowa jakość powietrza w zakładzie utylizacji odpadów komunalnych*, **Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów**, **41** (6), 166-176