

Oceny intensywności zapachu metodą GC-NN

Joanna Kośmider, Małgorzata Zamelczyk-Pajewska

Technical University of Szczecin, Institute of Chemical Engineering and of Processes of Environmental Protection, Air Odour Quality Laboratory, Aleja Piastów 42, 71-065 Szczecin, Poland;

Key words: intensywność zapachu, idea sztucznego węchu, metoda GC-NN

* Corresponding author. Tel., fax: ++ 4391228; E-mail address: gosiazam@interia.pl

1. Introduction

Intensywność zapachu jest, obok jakości hedonicznej, jednym z najbardziej charakterystycznych cech artykułów spożywczych, pozwalających ocenić poprawność parametrów technologicznych, takich jak czas i warunki fermentacji zacieru podczas produkcji wina lub piwa, sposób destylacji whisky czy parametry rektyfikacji wódki czystej. Jest jedną z cech, które mogą stanowić kryterium autentyczności aromatu podczas jego kontroli i wpływać na akceptację lub negację żywności.

Możliwości ciągłego monitoringu intensywności zapachu są dotychczas ograniczone. Trudna identyfikacja składników złożonych mieszanin odorantów i oznaczenie ich stężeń nie jest wystarczające - nie jest znana zależność wiążąca intensywność zapachu ze stężeniami składników mieszaniny. Próby sformułowania takiego ogólnego prawa psychofizycznego są dotychczas podejmowane na podstawie

wyników badań mieszanin dwóch (wyjątkowo trzech) odorantów (Berglund).

Proponowane równania nie mają charakteru ogólnego. Stwierdza się, że parametry równań wyznaczone dla określonej pary związków zachowują stałe wartości tylko w ograniczonym zakresie ich stężenia i wzajemnych proporcji (Kośmider & Wyszyński,.....; Kośmider & Wyszyński & Zamelczyk-Pajewska,.....; Wnuk, 2000).

O zapachu artykułów spożywczych decydują mieszaniny setek lub tysięcy odorantów. Ich analiza jakościowa i ilościowa jest zadaniem bardzo trudnym, a wyniki nie pozwalają określić intensywności wrażeń węchowych. Zapach powinien być oceniany metodami analizy sensorycznej (Baryłko-Pikielna, 1975). Już od dawna umożliwia ona przeprowadzanie kontroli jakości produktów, etapów produkcji czy też stanu środowiska (Kośmider & Mazur-Chrzanowska, 1998).

Sensoryczne oceny intensywności zapachu polegają na prezentacji badanych próbek grupie oceniających, którzy określają siłę wrażenia w stopniach wybranej skali. Powtarzalność metod skalowania badań jest największa w wypadku stosowania wzorców. Zestawy wzorców są uznawane za liniową skalę intensywności zapachu, jeżeli ich stężenia tworzą szereg geometryczny.

Pomiary sensoryczne cechuje czasochłonność i wysokie koszty. Dlatego nie ustają poszukiwania metod instrumentalnej oceny intensywności zapachu. Szczególnie duże nadzieje budzi tak zwany elektroniczny nos (sztuczny węch) - technika naśladowująca działanie ludzkiego węchu (Kośmider & Wyszyński, 2000).

Elektroniczny nos - analizator rozpoznający wzorce zapachowe, zawiera pole kilkunastu lub kilkudziesięciu czujników o zróżnicowanej charakterystyce, równocześnie poddawanych działaniu badanej mieszaniny (Kośmider & Mazur Chrzanowska & Wyszyński, 2002). Zbiór sygnałów o określonym pobudzeniu czujników jest analizowany z wykorzystaniem różnych technik analizy statystycznej oraz sztucznych sieci

neuronowych (NN). Analizowane jest podobieństwo pobudzenia do wzorca – zbioru oczekiwanego. Wzorcami są najczęściej zbiory sygnałów odpowiadających określonemu rodzajowi zapachu (np. gatunek kawy).

Podjęliśmy próby sprawdzenia możliwości wykorzystania idei sztucznego węchu do określania intensywności zapachu na podstawie instrumentalnie oznaczanych właściwości mieszanin odorantów. Postanowiliśmy wykorzystać chromatografię gazową. Na chromatogramach mieszanin składników informacje istotne z punktu widzenia zapachu są zwykle ukryte wśród wielu danych nie istotnych (dotyczących związków bezwonnych). Przygotowanie sieci neuronowej do ocen intensywności zapachu na podstawie cech chromatogramu powinno umożliwiać wytypowanie danych istotnych i określenie ich związku z oczekiwaną odpowiedzią (metoda GC-NN).

Wstępne treningi dotyczyły intensywności zapachu hipotetycznych mieszanin trójskładnikowych (Kośmider & Zamelczyk-Pajewska, 2001) oraz rzeczywistych próbek powietrza zanieczyszczonego heksanem i cykloheksanem (Kośmider & Zamelczyk-Pajewska, 2002). W drugim wypadku treningowe zbiory wzorców zawierały informacje o stężeniach obu zanieczyszczeń i ocenach intensywności ich zapachu. Po treningu wykonanym z użyciem 750 wzorców odpowiedzi udzielane przez sieć były niemal dokładnie równe średnim z ocen przypisywanych przez uczestników pomiarów.

Celem niniejszej pracy było zbadanie przebiegu treningu sieci neuronowej przygotowywanej do ocen intensywności zapachu bardziej skomplikowanych mieszanin rzeczywistych. Badano próbki powietrza zawierającego dwa związki zapachowe cykloheksanol (A), cykloheksanon (B) i dwadzieścia związków bezwonnych (N) oraz trzy odoranty: cykloheksanol (A), cykloheksanon (B), cykloheksan (C) i 10, 15, 20 związków (N) nie wpływających na zapach A, B, C. Określono wielkości zbiorów treningowych które muszą być zgromadzone – niezbędną ilość wzorców jakimi są informacje o

stężeniach odorantów i związków bezwonnych w kolejnych próbkach, oraz wyniki sensorycznych ocen intensywności ich zapachu.

2. Experimental

W laboratorium sporządzono (metodą statyczną) wzorcowe próbki powietrza zanieczyszczonego związkami A, B oraz A, B, C (Wyszyński, 2001). Różne ilości tych składników wprowadzano strzykawką chromatograficzną (Hamilton 700 Series Syringe) pojedynczo, oba albo wszystkie trzy związki łącznie do odmierzonej ilości powietrza 6 dm³. Próbki przygotowywano w workach z folii zaopatrzonych w teflonowe rurki wlotowe z zatyczką. Obliczone stężenia składników w mieszaninach gazowych AB: S_A 9÷431 ppm i S_B 9÷432 ppm oraz w ABC: S_A 4÷156 ppm, S_B: 4÷156 ppm i S_C: 151÷1643 ppm zastępowały informacje o wysokościach pików GC. Po upływie 30 ÷ 40 minut kondycjonowania folii worki opróżniano i powtarzano procedurę odmierzenia powietrza i odorantów. Oceny intensywności zapachu próbek wykonywano w laboratorium odorymetrycznym wyposażonym w wysokosprawną instalację wentylacyjną. Zapach próbek oceniała grupa ośmiu osób (studenci) z użyciem szeregu roztworów n-butanolu jako wzorców skali intensywności zapachu (krok rozcieńczeń: 20/7).

Zadaniem oceniających było:

- wskazanie, w którym z wzorców - prezentowanych „sekwencyjnie w górę” – wyczuwają „obcy” zapach,
- powąchanie strumienia ocenianego powietrza, kierowanego z wylotu worka bezpośrednio do nosa,
- ustalenie, który z wzorców ma zapach tak samo silny lub nieznacznie silniejszy od zapachu próbki.

Sposób wypełniania indywidualnej karty ocen wykonywanych w jednej serii pomiarów przedstawiono na rysunku 1. Z karty wynika, że oceniający nie wyczuwał zapachu n-butanolu we wzorcu NrB = 10, a wyczuł we wzorcu NrB = 9. Poza tym zanotował, że:

- intensywności zapachu próbki pierwszej (P_1) i wzorca NrB = 8 są porównywalne,
- zapach próbki drugiej (P_2) jest silniejszy od zapachu NrB = 8, ale słabszy od zapachu NrB = 7,
- zapach próbki trzeciej (P_3) jest silniejszy od zapachu NrB = 6, ale słabszy od zapachu NrB = 5,
- intensywność zapachu próbki czwartej (P_4) i wzorca NrB = 3 są porównywalne.

Oznacza to, że oceniający przypisał próbce pierwszej intensywność $I = 1,5$, drugiej – $I = 2,0$, trzeciej - $I = 4,0$ i czwartej - $I = 6,5$.

Zgromadzono zbiór 800 indywidualnych ocen intensywności zapachu $I_{1, AB}$ próbek o różnych stężeniach A i B (S_A, S_B) oraz 684 oceny $I_{1, ABC}$ próbek o określonych stężeniach A, B, C (S_A, S_B, S_C). Podczas treningu NN stosowano zbiory danych, które obok wartości intensywności zapachu oraz stężeń odorantów, zawierały parametry nieistotne dla intensywności zapachu – stężenia zanieczyszczeń bezwonnych N_1 - N_{20} . Założono, że stężenia zanieczyszczeń bezwonnych zmieniają się losowo, a zbiory ich wartości cechują rozkłady normalne o różnych wartościach średniej (dla mieszanin AB: N_{1m} - N_{20m} 20÷750 ppm i dla ABC: N_{1m} - N_{20m} 20÷700 ppm) i odchylenia standardowego (AB: N_{1SD} - N_{20SD} 1,4÷3,2 i ABC: N_{1SD} - N_{20SD} 1,8÷2,5).

Wykorzystano program Neural Networks (Stat Soft). Na podstawie wyników badań wstępnych wybrano sieć wielowarstwowej percepcji MLP (Multilayer Perceptrons) złożoną z trzech warstw neuronów: 3, 13, 18, 22 lub 23 neuronów w warstwie wejściowej, odpowiednio 2, 7, 9, 11, 12 neuronów w warstwie ukrytej i jednego w warstwie wyjściowej (np.: 23 wejścia: S_A, S_B, S_C, N_1 - N_{20} i $I_{1, ABC}$; jedno wyjście: $I_{2, ABC}$).

Sieć szkolono metodą szybkiej propagacji błędów. Do neuronów warstwy wejściowej wprowadzano - w kolejności losowej - informacje o stężeniach odorantów oraz bezwonných zanieczyszczeń powietrza w ocenianých próbkach. Stosowano zbiory zawierające: 5, 10, 25, 50, 100, 200, 350, 400, 600 wzorców treningowych, 25 - 200 wzorców weryfikacyjnych oraz 25 - 200 wzorców testowych. 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.

Przetwarzanie informacji wejściowych w neuronach przebiegało z udziałem funkcji aktywacji. W pierwszej warstwie neuronów sygnałami wyjściowymi były sumy iloczynów stężeń składników przez wagi na wejściach (liniowa funkcja aktywacji). W drugiej i trzeciej warstwie funkcja aktywacji miała charakter nieliniowy (funkcja sigmoidalna, logistyczna):

$$\text{sygnał wyjściowy} = 1 / (1 + e^{-\sum \text{waga} * \text{sygnał wejściowy}})$$

Precyzję określania intensywności zapachu, osiąganą w toku szkolenia, weryfikacji i testów oceniano na podstawie miernika SD.RATIO oraz wartości błędu RMS. Miernik SD.RATIO jest ilorazem odchylenia standardowego średniej różnicy między wartościami poprawnymi i otrzymywanymi na wyjściu ($I_1 - I_2$) przez odchylenie standardowe średniej z wartości poprawnych:

$$SD.RATIO = SD_{BŁĄD_{\text{śr}}} / SD_{I_{\text{śr}}}$$

$$BŁĄD_{\text{śr}} = \Sigma (I_1 - I_2) / m$$

a błąd RMS to pierwiastek z błędu średniego:

$$RMS = \sqrt{BŁĄD_{\text{śr}}}$$

RMS jest wyznaczony w jednostkach wartości mierzonej - intensywności zapachu.

Rejestrację miernika i błędu RMS przeprowadzano po kolejnych 10 prezentacjach zbioru treningowego (po 10 epokach szkolenia). Trening kontynuowano do chwili osiągnięcia minimum tych wartości (przed ponownym ich wzrostem).

3. Results and discussion

Tab. 1

Wyniki indywidualnych ocen intensywności zapachu $I_{1,AB}$ części spośród badanych próbek mieszanin AB zestawiono w tabeli 1. Rozrzuty pomiędzy ocenami wynikają z odmiennej indywidualnej wrażliwości na zapach osób biorących udział w pomiarach.

Rys. 2

Podczas treningu sieci neuronowej wzorce prezentowano w kolejności losowej (rys. 2). Po średnio 50 etapach uczenia osiągnięto minimalne wartości - utrzymujące się przez kolejne 50 epok - mierników SD.Ratio oraz błędów RMS. Dotyczy to zarówno mieszanin zawierających dwa jak i trzy odoranty. Otrzymane wartości mierników wskazują na osiągniętą dużą precyzję określania intensywności zapachu.

Rys. 3

Na przykładzie próbek powietrza o jednakowych stężeniach A i B i różnych stężeniach N_1-N_{20} przedstawiono wyniki zastosowania zbioru 200 wzorców treningowych (rysunek 3). Porównano sensoryczne oceny intensywności zapachu kolejnych wzorców zbioru testowego z odpowiedziami sieci (rys. 3a) oraz rozkłady ocen w całych zbiorach $I_{1,AB}$ i $I_{2,AB}$ (rys. 3b). Maksima obu rozkładów mieszczą się w jednej klasie intensywności (6,0;6,5), co uznano za wynik satysfakcjonujący.

Rys. 4

Zależność bezwzględnego błędu $|I_{1m,AB} - I_{2m,AB}|$ dla mieszanin zawierających dwa odoranty od wielkości zbioru treningowego przedstawiono na rysunku 4 na wybranym przykładzie ($S_A=359$ ppm, $S_B=360$ ppm). Poziom istotności błędu bezwzględnego dla zbiorów treningowych zawierających od 25 do 400 wzorców był podobny – mniejszy lub nieco większy od 0,5. Użycie 10 i mniej wzorców powodowało zwiększenie błędu do 1

stopnia w skali intensywności zapachu. Można stwierdzić, że spełnienie warunku $|I_{1m,AB} - I_{2m,AB}| < 0,5$ w przypadku mieszanin zawierających dwa odoranty i dwadzieścia związków bezwonnych wymaga stosowania ponad 200 wzorców treningowych.

Rys. 5

Na rysunku 5 przedstawiono zależność bezwzględnego błędu $|I_{1m,ABC} - I_{2m,ABC}|$ od ilości składników w mieszaninach (zawierających oprócz trzech odorantów ABC również 0, 10, 15 i 20 związków bezwonnych) w przypadku, gdy użyto 50 i 350 wzorców treningowych. Użycie 50 wzorców okazało się niewystarczające dla skutecznego wyszkolenia sieci w przypadku wszystkich rodzajów badanych mieszanin z trzema odorantami. Okazuje się, że wprowadzenie do mieszaniny zawierającej dwa odoranty i 20 związków bezwonnych (AB+20N) trzeciego odorantu C (ABC+20N) powoduje zwiększenie błędu od wartości 0,2 aż do 0,6 przy użyciu 50 wzorców uczących. Błąd bezwzględny był mniejszy od 0,5 przy zastosowaniu 350 mieszanin uczących dla wszystkich mieszanin ABC.

Można wnioskować, że dodanie jednego odorantu do mieszanin typu AB+20N (warunek $|I_{1m,AB} - I_{2m,AB}| < 0,5$ spełniony jest przy użyciu ponad 200 mieszanin uczących) wiąże się ze zwiększeniem ilości wzorców o 150 (do 350), aby dla mieszanin ABC+20N było również spełnione założone kryterium.

Jak widać odpowiedni dobór liczby wzorców uczących w metodzie GC-NN jest bardzo ważny i ściśle związany ze złożonością mieszanin o monitorowanej intensywności zapachu. Warunkuje on dobre przygotowanie sensoryczno - instrumentalnej kontroli produkcji żywności i samej żywności.

Acknowledgements

This research was supported by an grant from the KBN.

References

- Baryłko-Pikielna, N.** (1975) Zarys analizy sensorycznej żywności, *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne*,-.....
- Kośmider, J., & Mazur-Chrzanowska, B.** (1998). Uciążliwość zapachowa. Terenowa weryfikacja wyników obliczeń komputerowych. *Arch. Ochr. Środ.*, 3-4, 19-24.
- Kośmider, J., & Mazur-Chrzanowska, B., & Wyszyński, B.** (2002). *Odory*. *Wydawnictwo Naukowe PWN*. W druku.
- Kośmider, J., & Wyszyński, B.** (....). Olfactory interactions in mixtures of hexane and cyclohexane. *Chemical Senses*.,-.....
- Kośmider, J., & Wyszyński, B.** (2000). Artificial olfaction. *Chem. Anal.*, 45, 483-500.
- Kośmider, J., & Wyszyński, B., & Zamelczyk-Pajewska, M.** (....). Odour of mixtures of cyclohexane and cyclohexanone. *Arch. Ochr. Środ.*,-.....
- Kośmider, J., & Zamelczyk-Pajewska, M.** (2001). Trening sieci neuronowej określającej intensywność zapachu. *Inż. Chem. i Proc.*, 22, 645-660.
- Kośmider, J., & Zamelczyk-Pajewska, M.** (2002). Sieć neuronowa oceniająca zapach mieszanin cykloheksanu i heksanu. *Inż. Chem. i Proc.* W druku.
- Wnuk, K.** (2000) Intensywność zapachu mieszanin heksanu, cykloheksanonu i cykloheksanolu. *Praca magisterska (maszynopis)*, *Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej*.
- Wyszyński, B.** (2001). Metody oceny skuteczności dezodoryzacji. *Praca doktorska (maszynopis)*, *Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska*.

Figures

Fig. 1

Przykład indywidualnej karty sensorycznych ocen intensywności zapachu próbek $P_1 \div P_4$

Fig. 2

Fragment treningowego zbioru wzorców: a – wyniki indywidualnych ocen intensywności zapachu badanego powietrza zawierającego odoranty z kolejnością podawania wzorców do sieci (przykład)

Fig. 3

Wyniki testu wytrenowanej sieci na przykładzie wzorców o stężeniach $S_A \approx S_B \approx 360$ ppm: a) Kolejne sensoryczne oceny $I_{1,AB}$ i odpowiedzi sieci $I_{2,AB}$; b) Rozkłady $I_{1,AB}$ i $I_{2,AB}$ w zbiorze dwudziestu wzorców testowych

Fig. 4

Przykład zależności bezwzględnego błędu $|I_{1m,AB} - I_{2m,AB}|$ w testach od wielkości zbioru treningowego

Fig. 5

Przykład zależności bezwzględnego błędu $|I_{1m,ABC} - I_{2m,ABC}|$ w testach od ilości składników w mieszaninach przy zastosowaniu podczas treningów 50 i 350 wzorców uczących

Tables

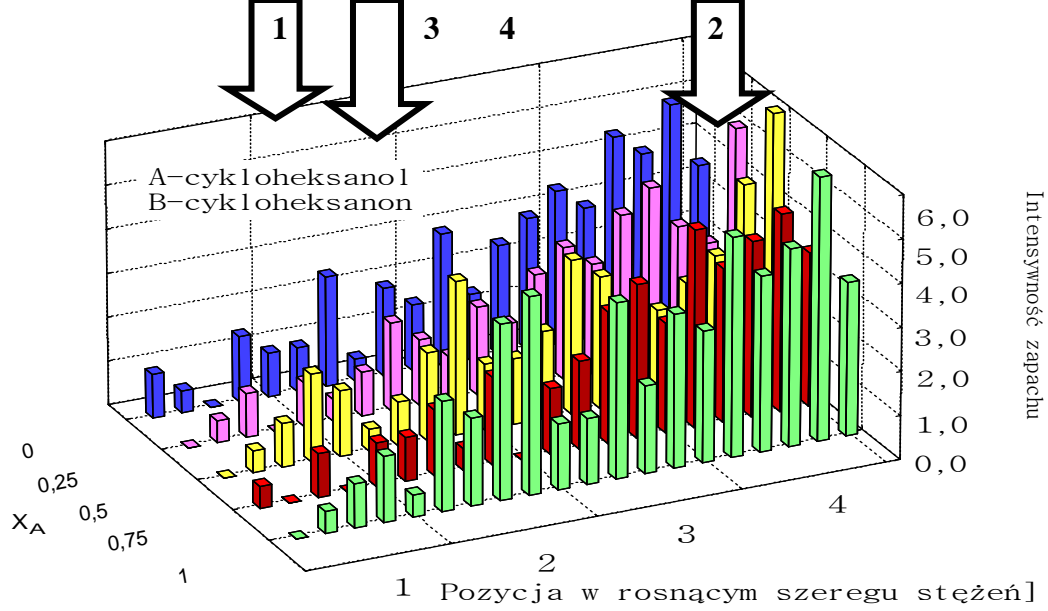
Table 1

Intensywność zapachu próbek powietrza zanieczyszczonego cykloheksanolem (A) i cykloheksanonem (B); część zbioru indywidualnych ocen sensorycznych

Rys. 1

Przykład indywidualnej karty sensorycznych ocen intensywności zapachu próbek P₁-P₄

Numer wzorca n-butanolowego	Numer wzorca przypisany próbce					Intensywność zapachu
	0	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	
NrB	0	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	I
> 10						
10 - 9	x					0
9 - 8		x				1
8 - 7		x	xx			2
7 - 6						3
6 - 5				xx		4
5 - 4						5
4 - 3					x	6
3 - 2					x	7
2 - 1						
< 1						

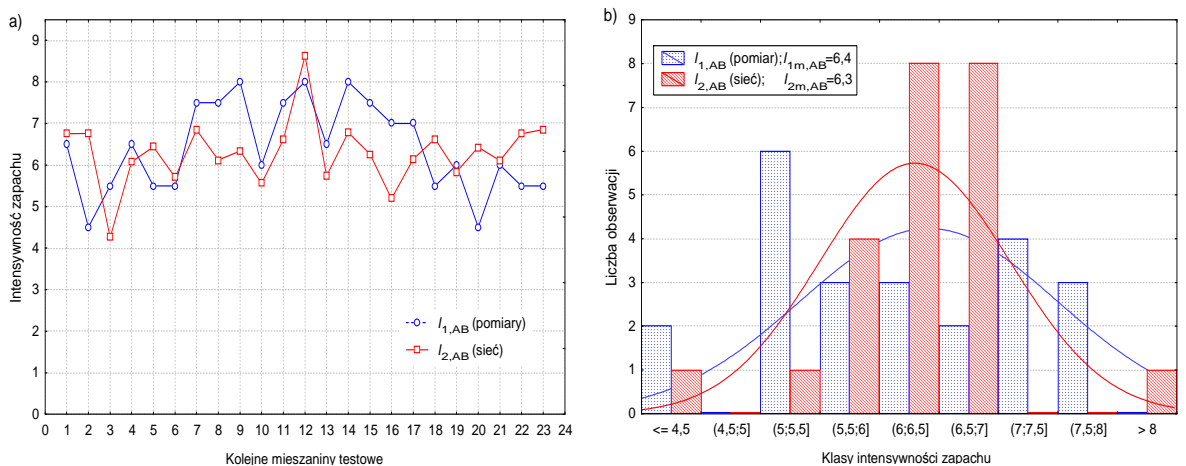


Rys. 2

Fragment treningowego zbioru wzorców: a – wyniki indywidualnych ocen intensywności zapachu badanego powietrza zawierającego odoranty z kolejnością podawania wzorców do sieci (przykład)

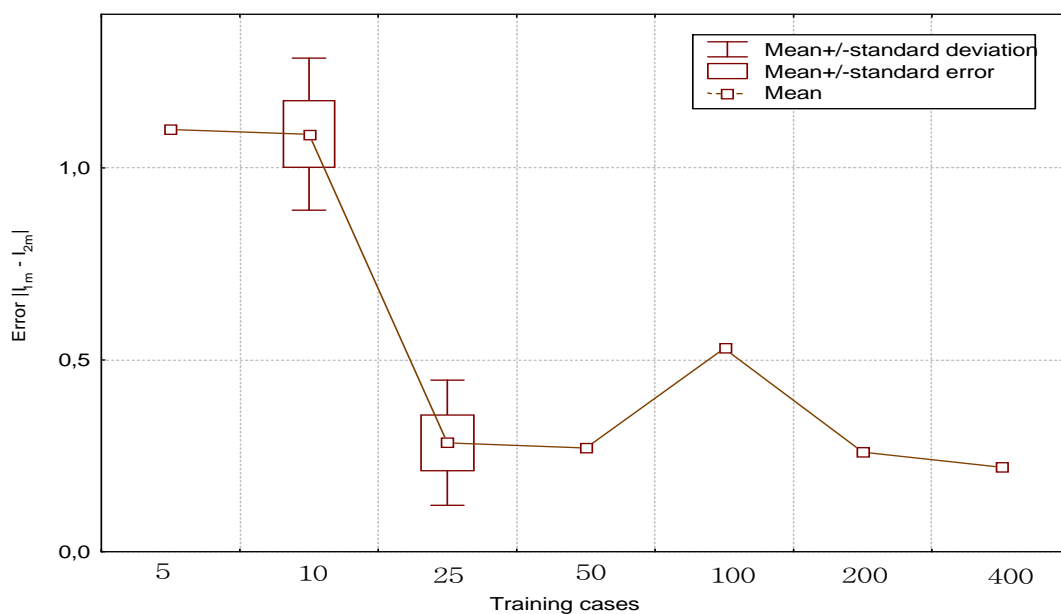
Rys. 3

Wyniki testu wytrenowanej sieci na przykładzie wzorców o stężeniach $S_A \approx S_B \approx 360$ ppm: a) Kolejne sensoryczne oceny $I_{1,AB}$ i odpowiedzi sieci $I_{2,AB}$; b) Rozkłady $I_{1,AB}$ i $I_{2,AB}$ w zbiorze dwudziestu wzorców testowych



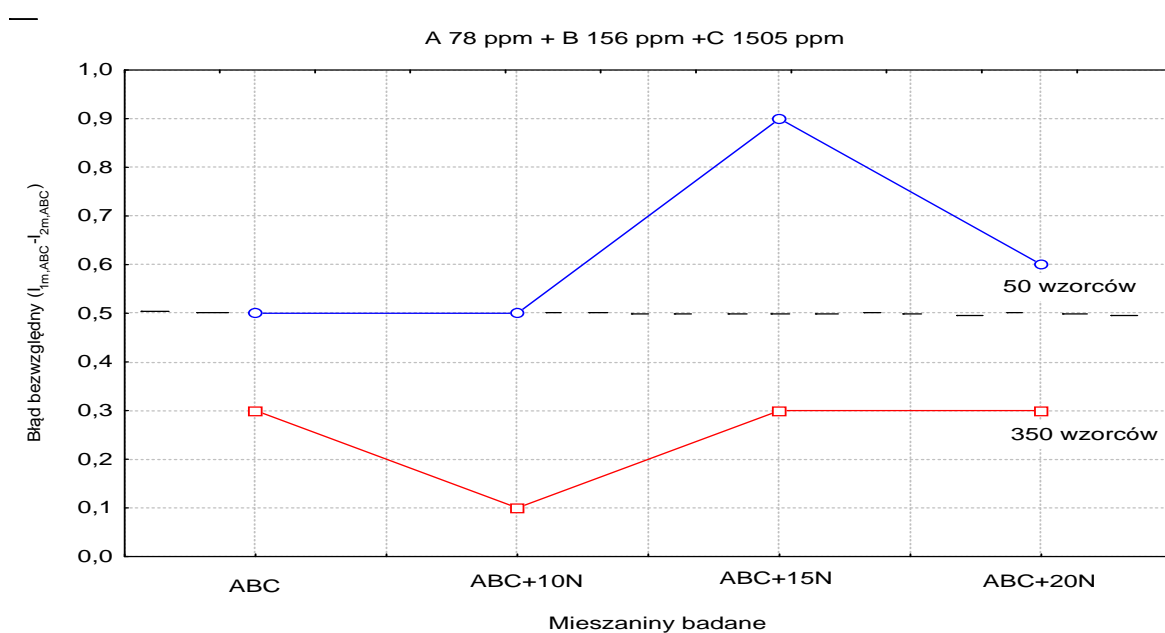
Rys. 4

Przykład zależności bezwzględnego błędu $|I_{1m,AB} - I_{2m,AB}|$ w testach od wielkości zbioru treningowego



Rys.5

Przykład zależności bezwzględnego błędu $|I_{1m,ABC} - I_{2m,ABC}|$ w testach od ilości składników w mieszaninach przy zastosowaniu podczas treningów 50 i 350 wzorców uczących



Tab. 1

Intensywność zapachu próbek powietrza zanieczyszczonego cykloheksanolem (A) i cykloheksanonem (B); część zbioru indywidualnych ocen sensorycznych

Stężenie [ppm]			Intensywność zapachu $I_{1,AB}$ według oceniających 1 - 8							
A	B	A+B	1	2	3	4	5	6	7	8
9	27	36	1,0	1,0	2,0	1,0	1,5	2,0	1,0	1,0
269	90	359	3,5	4,5	5,0	4,0	4,5	5,0	4,5	5,0
531	0	531	6,0	5,5	6,0	5,5	5,0	6,0	6,0	5,0
360	360	720	4,5	5,5	5,5	6,0	5,5	5,5	5,5	6,0
17,9	0	17,9	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,0	2,5	1,5
27	9	36	1,5	2,0	1,5	1,0	1,5	2,0	2,5	1,0
0	387	387	5,0	4,5	4,0	5,5	6,0	5,5	5,5	5,0
108	36	144	3,5	2,0	3,5	2,5	3,5	2,5	3,0	4,0
431	144	575	5,5	6,0	6,5	5,5	6,0	4,5	5,5	6,5
36	0	36	1,5	3,0	2,5	3,0	1,0	2,0	2,0	1,5
144	432	576	4,5	5,5	5,5	5,5	5,0	5,5	5,5	5,5
0	1143	1143	6,5	6,0	6,0	7,0	6,5	7,0	6,5	6,5
18	18	36	1,0	1,5	1,5	1,5	1,0	1,0	1,5	1,0
9	27	36	1,5	2,0	2,0	1,0	1,5	1,0	1,0	1,5
884	0	884	6,5	5,5	5,0	6,0	6,0	6,5	5,0	7,0
144	144	288	3,5	4,5	4,5	5,0	4,0	3,5	5,0	4,0
176	180	136	4,5	5,5	4,0	4,5	5,5	5,0	6,0	4,0
0	106	106	1,5	2,0	1,5	3,5	3,0	2,0	2,0	2,0
88	270	348	5,5	6,0	5,5	4,5	4,0	5,5	4,0	4,5
36	36	72	2,5	2,0	3,5	3,5	2,0	3,0	2,5	3,0