

Bartosz SZULCZYŃSKI*, Jacek GĘBICKI*, Marian KAMIŃSKI*

POWIĄZANIE INTENSYWNOŚCI ZAPACHOWEJ Z SYGNAŁAMI CZUJNIKÓW ELEKTRONICZNEGO NOSA

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania tematyką wykorzystania sztucznych zmysłów w analizie chemicznej. Szczególną pozycję zajmuje urządzenie, mające naśladować zmysł węchu - elektroniczny nos. Jest to instrument umożliwiający holistyczną analizę składu mieszaniny gazowej, bez rozdzielania i identyfikacji jej poszczególnych składników. Głównym zadaniem, stawianym tym urządzeniom, jest automatyczne rozróżnianie próbek na podstawie różnic w składzie ich frakcji lotnej (profilu zapachowym). Elektroniczne nosy coraz częściej zastępują również tradycyjne olfaktometry, urządzenia do badania zapachu za pomocą węchu ludzkiego, ze względu na znacząco krótszy czas analizy i możliwą automatyzację. W pracy podjęto się próby powiązania intensywności zapachowej z sygnałami czujników półprzewodnikowych elektronicznego nosa za pomocą modelu liniowego. Badania przeprowadzono na mieszaninach trzech substancji zapachowych zidentyfikowanych w pobliżu oczyszczalni ścieków: toluenu, limonenu oraz disiarczku dimetylu. Wykazano, że wzajemne interakcje tych substancji w mieszaninach powodują wzmocnienie intensywności zapachowej, co również potwierdziły badania z wykorzystaniem elektronicznego nosa.

1. METODY POMIARU ZAPACHU

1.1. OLFAKTOMETRIA

Techniką pomiarową najczęściej wykorzystywaną do oceny powietrza atmosferycznego pod kątem intensywności zapachowej, jakości hedonicznej czy stężenia odorantów jest olfaktometria dynamiczna. O popularności tej techniki, może świadczyć to, że jest najczęściej proponowaną techniką w krajach, które podejmują się rozwiązywania problemów związanych z uciążliwością zapachową. Do głównych zalet tej techniki można zaliczyć znormalizowanie pomiaru stężenia substancji/mieszaniny

*Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

zapachowej. Wprowadzona w Polsce norma PN-EN 13725 *Jakość powietrza. Oznaczenie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej* [3] określa zasady doboru zespołu oceniającego oraz sposób prowadzenia badań: od pobierania, przez rozcieńczanie, pomiar oraz analizę uzyskanych wyników. Definiuje ona również jednostkę zapachową ($1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$), która jest równa ilości substancji zapachowej (lub mieszaniny związków zapachowych) wprowadzonej do 1 m^3 gazu obojętnego (powietrze, azot) tak, aby prawdopodobieństwo wykrycia zapachu przez grupę osób oceniających wynosiło 50%.

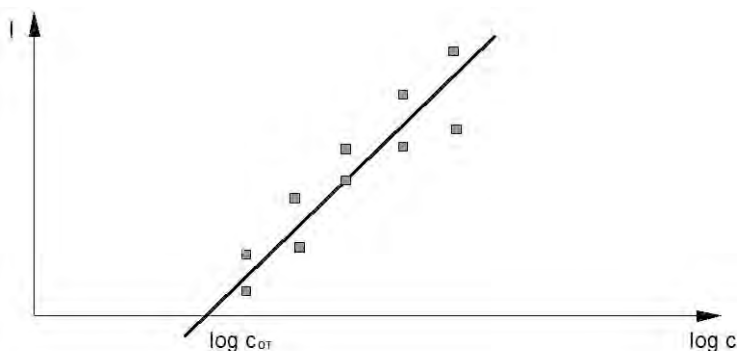
1.2. METODY POMIARU ZAPACHU OPARTE NA ANALIZIE SENSORYCZNEJ

Metody oceny zapachu oparte na analizie sensorycznej są w przeciwieństwie do olfaktometrii dynamicznej metodami nieznormalizowanymi. Jednak za ich stosowaniem przemawiają: niski koszt, prostota oraz szybkość przeprowadzenia analizy. Pomiar zapachu przeprowadza się z wykorzystaniem wielu metod, jedną z nich jest metoda ekstrapolacyjna polegająca na sporządzeniu serii rozcieńczeń badanych próbek. Wykonuje się je w taki sposób, aby można było uzyskać wyraźne różnice intensywności zapachów występujących po sobie. Ważne jest także, aby stężenia substancji stanowiły ciągi geometryczne. Często zalecane jest stosowanie kolejnych rozcieńczeń dwukrotnych. Metodę ekstrapolacyjną pomiaru stężeń zapachów można zastosować prawie w każdym laboratorium analitycznym. Nie wymaga ona zakupu drogiego sprzętu analitycznego jakim są olfaktometry, a wykonanie dokładnych rozcieńczeń jest możliwe metodą statyczną. Po przygotowaniu serii rozcieńczeń zespół oceniający ma za zadanie przypisanie subiektywnej liczby ze skali punktowej do wszystkich próbek zaczynając od tych najbardziej rozcieńczonych do tych o najwyższych stężeniach. Istotne jest by po każdym zapachu robić przerwy w celu uzyskania rzetelnych wyników. Badanie trzeba powtórzyć trzykrotnie w powtarzalnych warunkach temperatury i wilgotności powietrza [4].

W przypadku metody ekstrapolacyjnej oszacowanie stężenia zapachowego polega na wykorzystaniu prawa Webera-Fechnera. Określa ono zależność pomiędzy fizyczną miarą bodźca (zmysły bodźców świetlnych, dźwiękowych, mechanicznych lub cieplnych oraz zmysły chemiczne: smak i węch), a reakcją układu biologicznego [3]. W przypadku związków zapachowych prawo Webera-Fechnera określa zależność między intensywnością zapachu, a logarytmem ze stężenia substancji zapachowej (1).

$$I = k \cdot \log c \quad (1)$$

gdzie: I – intensywność zapachu, k – współczynnik Webera-Fechnera, c – stężenie substancji zapachowej. Korzystając z tego prawa można wyznaczyć dwa parametry: współczynnik Webera-Fechnera oraz próg wyczuwalności zapachowej - c_{OT} (rys. 1.). Jest to takie stężenie substancji przy którym 50% członków grupy oceniającej uznaje, że intensywność zapachu wynosi zero.



Rys. 1. Wykres zależności intensywności zapachowej od wielkości bodźca obrazujący prawo Webera-Fechnera

Intensywność zapachową mieszaniny kilku związków określa się z wykorzystaniem modelu percepcyjnego zaproponowanego przez Zwaardemakera w 1908 roku. Polega on na wyznaczeniu intensywności zapachowej mieszaniny z zastosowaniem sumowania wektorowego intensywności zapachowej poszczególnych składników. Dla mieszanin dwóch związków stosuje się zależność (2). W przypadku mieszanin trójskładnikowych zastosowanie ma zależność (3).

$$I_{ab}^2 = I_a^2 + I_b^2 + 2I_a I_b \cos(\alpha_{ab}) \quad (2)$$

$$I_{abc}^2 = I_a^2 + I_b^2 + I_c^2 + 2(I_a I_b \cos(\alpha_{ab}) + I_b I_c \cos(\alpha_{bc}) + I_a I_c \cos(\alpha_{ac})) \quad (3)$$

gdzie: I – intensywność zapachu, $\cos(\alpha)$ – wyznaczona doświadczalnie stała interakcji (kąt α przyjmuje wartości z zakresu $102 - 115^\circ$) [3].

1.3. ELEKTRONICZNY NOS

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania tematyką wykorzystania sztucznych zmysłów w analityce chemicznej. Szczególną pozycję zajmują urządzenia, mające naśladować zmysł węchu - elektroniczne nosy. Są to instrumenty umożliwiające holistyczną analizę składu mieszaniny gazowej, bez rozdzielania jej na poszczególne składniki (tak jak ma to miejsce w przypadku metod chromatograficznych). Pod względem budowy są to urządzenia wyposażone w zestaw kilku/kilkunastu gazowych czujników chemicznych oraz w odpowiedni system obliczeniowy porównywania otrzymanych wyników z wzorcem zdolny do rozpoznawania (identyfikacji) prostych i złożonych zapachów. E-nosy w swoim funkcjonowaniu przypominają

zmysł węchu człowieka - czujniki są analogiem receptorów węchowych w nabłonku nosa, zamieniając informację chemiczną na sygnał użyteczny analitycznie. Sygnał ten jest wysyłany do systemu rozpoznawania, którym w przypadku człowieka jest mózg, a w przypadku e-nosa odpowiedni algorytm matematyczno-statystyczny. Najczęściej stosowanymi metodami obróbki danych są: analiza głównych składowych (PCA) oraz sztuczne sieci neuronowe (ANN). Wykorzystanie sztucznych sieci neuronowych jest najbardziej celowe, ze względu na fakt, iż w założeniu architektura sztucznej sieci neuronowej ma oddawać działanie ludzkiego mózgu. Elektroniczny nos składa się z czterech podstawowych i niezależnych elementów:

- system pobierania próbek - eliminuje wszystkie niepożądane czynniki, mogące wpływać na odpowiedź czujników oraz zapewniać stabilne i powtarzalne warunki pomiarowe (temperatura, wilgotność, prędkość przepływu gazu),

- system wykrywania - zespół czujników umieszczonych w komorze pomiarowej (zazwyczaj teflonowej), które wykazują różną selektywność i czułość na poszczególne składniki próbki, jednak jako całość generują one charakterystyczny obraz chemiczny mieszaniny gazowej (tzw. „odcisk palca”),

- system gromadzenia danych - odpowiada za przetwarzanie i uśrednianie sygnału,

- system rozpoznawania obrazów chemicznych - przypisuje otrzymany zbiór sygnałów do jednej z klasy wzorców, natomiast zapachy charakteryzowane są na podstawie większego lub mniejszego podobieństwa cech i przypisywane do danej klasy.

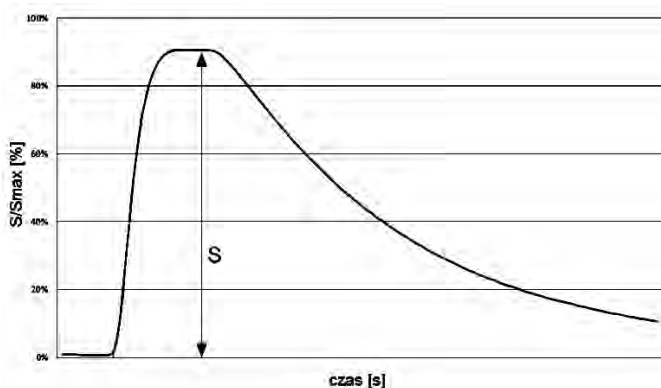
Najpowszechniej wykorzystywanym rodzajem czujników w elektronicznych nosach są czujniki półprzewodnikowe typu MOS (ang. *Metal Oxide Sensor*). Zależność sygnału czujnika (zmiana jego rezystancji) od stężenia substancji gazowej występującej w otoczeniu czujnika opisuje się równaniem (4).

$$R_s = B \cdot c^{-\alpha} \quad (4)$$

gdzie: R_s – rezystancja czujnika, B , α – parametry stałe charakteryzujące czujnik, c – stężenie substancji zapachowej [6].

Elektroniczne nosy uważane są za urządzenia, które w przyszłości mogą zastąpić tradycyjne olfaktometry, głównie ze względu na znacząco krótszy czas analizy i możliwe zautomatyzowanie pomiaru.

Przykładową odpowiedź czujnika elektronicznego nosa w funkcji czasu trwania analizy przedstawiono na rysunku 2. Jako sygnał użyteczny analitycznie do analizy danych wykorzystuje się różne parametry zarejestrowanego przebiegu. Do najczęściej stosowanych należą: wartość sygnału w określonym czasie, maksymalna lub minimalna wartość sygnału w określonym przedziale czasu, średnia z wartości sygnału w wybranym przedziale czasu, całka z sygnału czujnika w wybranym przedziale czasu, iloraz różnicowy sygnału czujnika w wybranym przedziale czasu oraz stała czasowa odpowiedzi czujnika.



Rys. 2. Odpowiedź czujnika typu MOS

2. MATEMATYCZNY MODEL POWIĄZANIA INTENSYWNOŚCI ZAPACHOWEJ Z SYGNAŁAMI CZUJNIKÓW ELEKTRONICZNEGO NOSA

W celu zaproponowania modelu matematycznego wiążącego intensywność zapachową z sygnałami czujników elektronicznego nosa wykonano badania sensoryczne oraz analizę elektronicznym nosem tych samych próbek. Wiążąc zależności (1) oraz (4) wykazano w pracy [2], że równanie (5) jest zależnością liniową. Z tego względu do dalszych obliczeń wybrano model liniowy przedstawiony w równaniu (6).

$$I = f\left(-\log \frac{1}{S}\right) \quad (5)$$

$$I = a_1 \cdot \log \frac{1}{S_1} + a_2 \cdot \log \frac{1}{S_2} + \dots + a_n \cdot \log \frac{1}{S_n} \quad (6)$$

gdzie: I – intensywność zapachu, S – sygnał z czujnika, a – parametr modelu. Jako sygnał użyteczny analitycznie do obliczeń wykorzystano maksymalną wartość sygnału czujników. Jako sygnał rejestrowano napięcie wyjściowe dzielnika napięcia zbudowanego z czujnika (R_S) oraz rezystora precyzyjnego (R). Zależność sygnału od rezystancji czujnika przedstawia zależność (7).

$$S = V_{we} \cdot \frac{R}{R_S + R} \quad (7)$$

gdzie: S – sygnał z czujnika, V_{we} – napięcie wejściowe dzielnika (5 V), R – rezystancja opornika precyzyjnego, R_S – rezystancja czujnika.

W celu określenia istotności wyznaczonych parametrów modelu wyznaczono przedziały ufności współczynników modelu. Są to przedziały, w których, z prawdopodobieństwem $1-\alpha$ (α zazwyczaj wynosi 0,05 lub 0,10) znajduje się oczekiwana wartość współczynnika modelu. Środek przedziału ufności określa wyznaczona wartość współczynnika, natomiast promień przedziału obliczono zgodnie ze równaniem (8).

$$r_{a,j} = t_{\alpha} \cdot \sqrt{c_{jj}} \cdot s \quad (8)$$

gdzie: $r_{a,j}$ – promień przedziału ufności j -tego współczynnika modelu, t_{α} – wartość statystyki t-Studenta, c_{jj} – j -ty element głównej przekątnej macierzy $(S^T S)^{-1}$, s – odchylenie standardowe modelu równe pierwiastkowi z wariancji resztowej modelu.

W badaniach wykorzystano prosty sposób oceny istotności współczynników modelu. Uznaje się, że wpływ danej zmiennej jest istotny, jeśli odpowiadający jej współczynnik modelu istotnie różni się od zera, inaczej mówiąc zero nie mieści się w przedziale ufności danego współczynnika [5].

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

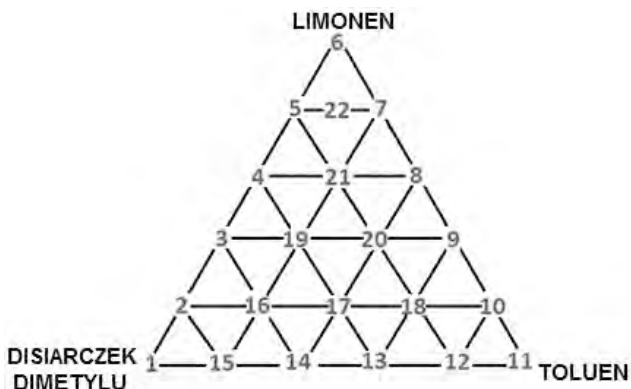
3.1. WYZNACZENIE PROGÓW WYCZUWALNOŚCI ZAPACHOWEJ

Do oceny intensywności zapachowej w pracy wykorzystano mieszaniny trzech związków chemicznych zidentyfikowanych w pobliżu oczyszczalni ścieków [7]: toluenu, limonenu oraz disiarczku dimetylu. Roztwory wzorcowe przygotowano w zakresie stężeń od 250 ppm v/v do 5000 ppm v/v w wodzie dejonizowanej z krokiem rozcieńczeń wynoszącym 2. W badaniach oceny sensorycznej intensywności zapachu udział wzięły 4 osoby. Osoby te (zespół panelistów) zostały wyselekcjonowane z grupy 12 osób zgodnie z procedurą opisaną w pracy [1]. Wyselekcjonowany zespół panelistów został przeszkolony w zakresie przeprowadzenia analizy sensorycznej i znajomość zasad prowadzenia pomiarów sensorycznych została zweryfikowana na tydzień przed właściwymi badaniami. Osoby oceniające zapach nie były palaczami papierosów oraz ich stan psychofizyczny oceniono jako bardzo dobry. Na godzinę przed rozpoczęciem każdej analizy paneliści nie spożywali pokarmu ani nie pili napojów w celu uniknięcia interferencji obcych zapachów z badanymi substancjami zapachowymi. Każdy z członków zespołu oceniającego zapach miał za zadanie przypisać danej próbce, odpowiednią wartość intensywności zapachu za pomocą skali punktowej. Intensywność zapachową określano z wykorzystaniem skali 7-stopniowej (0-6), opisanej w niemieckiej normie VDI 3940, gdzie intensywności zapachowej wyrażonej w sposób werbalny przypisano odpowiadającą wartość punktową: 0 - brak

zapachu, 1 - bardzo słaby zapach, 2 - słaby zapach, 3 - wyraźny zapach, 4 - mocny zapach, 5 - bardzo mocny zapach, 6 - skrajnie mocny zapach. Na podstawie przeprowadzonych ocen sensorycznych, wykorzystując równanie (1) oszacowano progi wyczuwalności zapachowej dla poszczególnych związków. Znajomość progów wyczuwalności zapachowej oraz współczynnika Webera-Fechnera pozwoliła określić stężenia roztworów wodnych badanych związków, przy których odnotowano intensywność zapachową równą 1 wg skali VDI 3940. Stężenia te wynosiły odpowiednio: 20 ppm v/v dla disiarczku dimetylu, 10 ppm v/v dla toluenu i 30 ppm v/v dla limonenu.

3.2. OSZACOWANIE INTENSYWNOŚCI ZAPACHOWEJ

W celu określenia wzajemnych interakcji pomiędzy wybranymi związkami chemicznymi sporządzono 22 roztwory. Próbkę wyjściową 1, 6 i 11 charakteryzowały się intensywnością zapachową równą 1 wg skali VDI 3940. Pozostałe próbki przygotowano w proporcjach objętościowych 4:3:2:1 określonych przez położenie danej próbki w trójkącie reprezentującym układ trójskładnikowy (rys. 3.).



Rys. 3. Trójkąt reprezentujący składniki badanych próbek

Intensywność zapachową tych próbek określono na dwa sposoby:

- 1) za pomocą równania (2) i (3) poprzez dodawanie wektorowe intensywności zapachowej poszczególnych składników,
- 2) za pomocą panelu sensorycznego oceniającego intensywność zapachową wg skali VDI 3940.

3.3. ANALIZA Z WYKORZYSTANIEM ELEKTRONICZNEGO NOSA

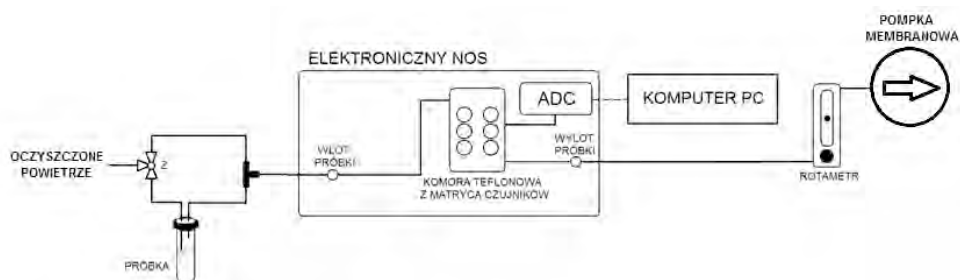
Przygotowane próbki poddano analizie z wykorzystaniem prototypu elektronicznego nosa, skonturowanego w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Wydziału

Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Wykorzystywane urządzenie wyposażone jest w teflonową komorę pomiarową zawierającą 6 czujników typu MOS. Typy czujników przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Substancje chemiczne wykrywane przez czujniki zainstalowane w prototypowym e-nosie

Model czujnika	Substancje wykrywane
TGS 2104	wodór, tlenek węgla, węglowodory
TGS 2106	diltlenek azotu
TGS 2180	para wodna
TGS 2600	metan, tlenek węgla, etanol, wodór
TGS 2602	wodór, amoniak, etanol, siarkowodór, toluen
TGS 2201	wodór, etanol, diltlenek azotu

Schemat stanowiska pomiarowego elektronicznego nosa przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat stanowiska badawczego z wykorzystaniem elektronicznego nosa

Pompka membranowa wymusza przepływ oczyszczonego powietrza przez układ pomiarowy. Umieszczony przed pompką rotametr pozwala na regulację natężenia przepływu gazu. Podczas badań wartość objętościowego natężenia przepływu wynosiła $300 \text{ cm}^3/\text{min}$. Analizie poddano fazę nadpowierzchniową przygotowanych mieszanin. Zmiana położenia zaworu (Z) pozwala na skierowanie przepływu powietrza przez próbkę. Czas przepływu próbki wynosił 10 sekund. Po tym czasie ponownie przełączano zawór (Z) i do komory pomiarowej kierowano oczyszczone powietrze w celu regeneracji zainstalowanych czujników. Sygnały z czujników rejestrowano z wykorzystaniem przetwornika analogowo-cyfrowego (*Simex SIAi-8*) i zapisywano na komputerze PC.

4. WYNIKI I WNIOSKI

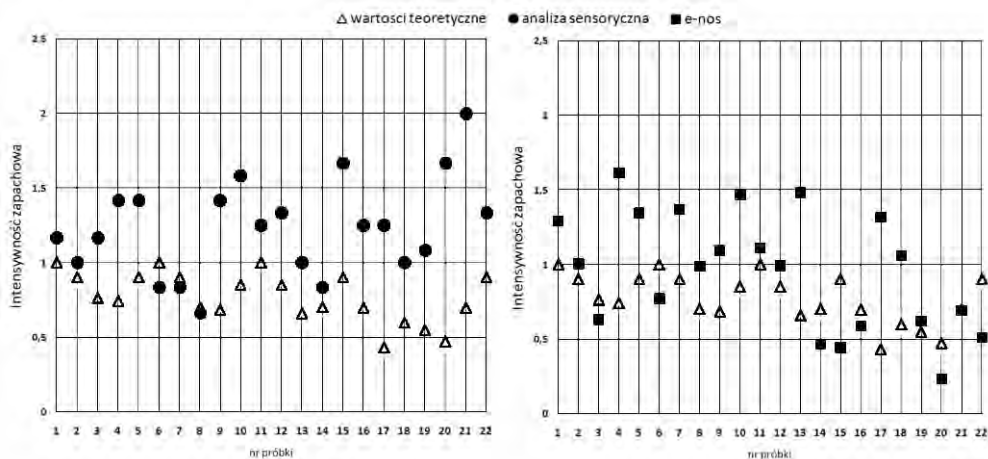
Na podstawie analizy sensorycznej 22 roztworów toluenu, limonenu oraz disiarczku dimetylu zbudowano model (6) wiążący intensywność zapachową z wartością sygnałów czujników elektronicznego nosa. W tabeli 2 przedstawiono wyznaczone para-

metry modelu oraz ich przedziały ufności wyznaczone zgodnie ze wzorem (7) dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$. Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że wszystkie parametry modelu są statystycznie istotne. Dla określenia jakości dopasowania modelu wyznaczono współczynnik determinacji modelu: $R^2 = 0,84$.

Tabela 2. Parametry modelu matematycznego

Parametr modelu	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
Wartość parametru modelu	17,200	3,130	-8,710	4,840	1,6070	-15,856
Przedział ufności	$\pm 0,018$	$\pm 0,038$	$\pm 0,054$	$\pm 0,040$	$\pm 0,0023$	$\pm 0,012$

Zaproponowany model wykorzystano do wyznaczenia intensywności zapachowej próbek mieszanin analizowanych za pomocą elektronicznego nosa. Uzyskane wyniki zestawiono (rys. 5.) z wartościami wyznaczonymi z analizy sensorycznej oraz oszacowanymi teoretycznie z wykorzystaniem równań (2) i (3).



Rys. 5. Porównanie wartości intensywności zapachowej badanych próbek uzyskanych z wykorzystaniem analizy sensorycznej oraz elektronicznego nosa z wartościami teoretycznymi

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że skonstruowany prototyp elektronicznego nosa wraz z zaproponowanym liniowym modelem matematycznym może być z powodzeniem stosowany do szacowania intensywności zapachowej mieszanin toluenu, limonenu oraz disiarczku dimetylu jako przykładowych zanieczyszczeń odorowych występujących w pobliżu oczyszczalni ścieków. Wykazano również, że w przypadku mieszanin wyżej wymienionych związków zapachowych zarówno panel sensoryczny, jak i wykorzystywany prototyp elektronicznego nosa wskazują na wzmocnienia intensywności zapachowej badanych próbek. Świadczy to o występowaniu wzajemnych interakcji pomiędzy składnikami mieszaniny zapachowej, które powodują wzrost intensywności zapachowej. Rozszerzenie zaproponowanego modelu

liniowego na większą ilość substancji zapachowych mogłoby dać odpowiedź czy prototyp elektronicznego nosa zbudowany na bazie czujników półprzewodnikowych jest w stanie prawidłowo określać intensywność zapachową mieszanin i występujące w tych mieszaninach interakcje.

LITERATURA

- [1] GĘBICKI J., DYMERSKI T., RUTKOWSKI S., *Identification of odor of volatile organic compounds using classical sensory analysis and electronic nose technique*, Environment Protection Engineering, 2014, Vol. 40, 103-116.
- [2] GĘBICKI J., SZULCZYŃSKI B., KAMIŃSKI M., *Determination of authenticity of brand perfume using electronic nose prototypes*, Measurement Science and Technology, 2015, Vol. 26, 1-11.
- [3] KOŚMIDER J., MAZUR-CHRZANOWSKA B., WYSZYŃSKI B., *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012, 93-153.
- [4] KOŚMIDER J., WYSZYŃSKI B., *Ocena skuteczności dezodoryzacji*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 2001, Vol. 22, 363-381.
- [5] MAZERSKI J., *Chemometria praktyczna - Interpretuj wyniki swoich pomiarów*, Wydawnictwo Małamut, Warszawa 2016, 55-107.
- [6] SZCZUREK A., *Pomiary lotnych związków organicznych rezystancyjnymi czujnikami gazów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006, 105.
- [7] ZARRA T., NADDEO V., BELGIORNO V., et al., *Odour monitoring of small wastewater treatment plant located in sensitive environment*, Water Science and Technology, 2008, Vol. 58, No. 1, 89-94.

LINKING THE ODOUR INTENSITY WITH ELECTRONIC NOSE SENSORS SIGNALS

In recent years there has been a significant increase in interest in the subject of the use of artificial senses in analytical chemistry. A special position is held by a device designed to mimic the sense of smell - an electronic nose. It is an instrument that allows a holistic analysis of the composition of the gas mixture, without the separation and identification of its individual components. The main task posed such devices, is an automatic distinguish between samples based on the difference in the composition of their volatile fraction (fragrance profile). Electronic noses are increasingly replacing the conventional olfactometers, due to the significantly shorter analysis time and the possible automation. In the work authors attempt to link a fragrance intensity with the metal oxide sensor signals by a linear model. Tests were performed on mixtures of three fragrances identified near the sewage treatment plant: toluene, limonene and dimethyl disulfide. It has been shown that interactions in the mixtures of these substances causes a fragrance intensity enhancement. It has been also confirmed by tests of an electronic nose.