

ZALEŻNOŚĆ INTENSYWNOŚCI ZAPACHU OD STĘŻENIA ODORANTÓW

JOANNA KOŚMIDER, MONIKA SOSIALUK

Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska,
Pracownia Zapachowej Jakości Powietrza, Aleja Piastów 42, 71-065 Szczecin

Keywords: odour intensity, odour threshold, psychophysical laws.

DEPENDENCE OF ODOUR INTENSITY ON ODORANTS CONCENTRATION

Searching for dependence of odour intensity on degree of dilution of basic samples with pure air, samples aromatised with citrus oil and containing different amounts of acetone, ethanol, isopropanol, isoamyl acetate were studied. 192 individual odour intensity assessments of 16 samples were collected. Dependence of odour intensity on acetone concentration determined with chromatographic analysis (110–16500 mg/m³) was defined on the basis of 311 individual odour intensity assessments of 24 samples. The measurements' results were elaborated without initial assumptions concerning character of a psychophysical equation and without initial selection of empirical data. *Automatic Networks Designer* (Statistica Neural Network, StatSoft) was used. Dependence of odour intensity on concentration was described with logistic function resembling Stevens law within a small concentrations range and Weber-Fechner law within a high concentrations range.

Streszczenie

Poszukując zależności intensywności zapachu powietrza od stopnia rozcieńczenia próbek podstawowych powietrzem czystym, badano próbki aromatyzowane olejkami cytrynowymi i zawierające różne ilości dodatków: acetonu, etanolu, alkoholu izopropylowego i octanu izoamylowego. Zgromadzono 192 indywidualne oceny intensywności zapachu 16 próbek. Zależność intensywności zapachu od stężenia acetonu oznaczanego chromatograficznie (110–16500 mg/m³) określono na podstawie 311 indywidualnych ocen intensywności zapachu 24 próbek. Wyniki pomiarów opracowano bez wstępnych założeń, dotyczących charakteru równania psychofizycznego i bez wstępnej selekcji danych doświadczalnych. Korzystano z *Automatycznego Projektanta Sieci* (program *Statistica Neural Network*, opcja *Automatic Networks Designer*, *StatSoft*). Zależność intensywności zapachu od stężenia opisano funkcją logistyczną, która przypomina prawo Stevensa w zakresie małych stężeń i prawo Webera-Fechnera – w zakresie stężeń wysokich.

WPROWADZENIE

Precyzję przewidywania intensywności zapachu na podstawie informacji o stężeniach zanieczyszczeń powietrza ograniczają niejasności dotyczące praw psychofizycznych. Zgodnie z popularnym prawem Webera-Fechnera [4, 6] przyjmuje się, że intensywność wrażeń zmysłowych (I) jest wprost proporcjonalna do logarytmu siły odpowiedniego bodźca. W odniesieniu do zmysłu węchu za miarę siły bodźca jest uzna-

wany iloraz stężenia (S) związku zapachowego w powietrzu i stężenia odpowiadającego progowi wyczuwalności:

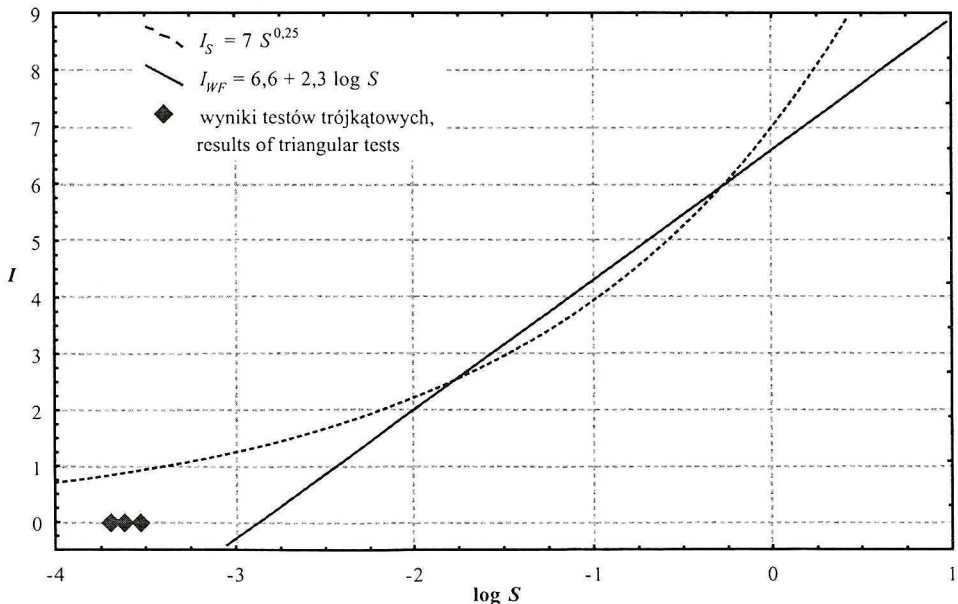
$$I = k_{WF} \log S / S_{pww} \quad (1)$$

W równaniu występują dwie stałe empiryczne – współczynnik proporcjonalności (k , współczynnik Webera-Fechnera) i próg węchowej wyczuwalności (S_{pww}). Odpowiednie wartości liczbowe są wyznaczone na podstawie wyników sensorycznych ocen intensywności zapachu próbek o różnym stężeniu, wykonywanych przez wieloosobowe zespoły oceniających. Próg wyczuwalności jest definiowany jako stężenie odoranta w próbce, której zapach wyczuwa połowa zespołu. Publikowane w piśmiennictwie wyniki pomiarów progów wyczuwalności znacznie różnią się między sobą [1, 5].

Od lat sześćdziesiątych XX wieku psychofizycy coraz częściej korzystają z zależności wynikających z potęgowego prawa Stevensa [6, 13]. W klasycznym równaniu występują dwie stałe empiryczne – k_s i n , którym nie nadano sensu psychofizycznego:

$$I = k_s S^n \quad (2)$$

Oba równania dobrze opisują wpływ stężenia odorantów na intensywność zapachu w zakresie odpowiadającym określeniom słaby – wyraźny – mocny [7, 8]. W wypadkach bardzo małych i bardzo wysokich intensywności zapachu obserwowane są odchylenia od obu praw. Charakterystyczne jest porównanie wyników doświadczalnych pomiarów progu wyczuwalności z wynikami odpowiednich obliczeń, zilustrowane poglądowo na rysunku 1.



Rys. 1. Zależność intensywności zapachu (I) od stężenia odoranta (S) według prawa Stevensa (I_s) i Webera-Fechnera (I_{WF}) i wyniki testów trójkątowych (rysunek poglądowy)
 Dependence of odour intensity (I) on odour concentration (S) according to Stevens law (I_s) and Weber-Fechner law (I_{WF}) and results of triangular tests (demonstrative figure)

Klasyką metodą pomiarów progów wyczuwalności są różnicowe testy trójkątowe [3, 6, 10]. W jednym teście oceniającemu prezentuje się trzy próbki, np. dwie próbki powietrza czystego i jedną zanieczyszczoną, o stężeniu S zbliżonym do progu wyczuwalności (określonego wcześniej przez prowadzącego pomiary lub przez innych oceniających). Po porównaniu zapachu próbek należy wskazać próbkę inną od dwóch pozostałych. W następnym teście stężenie odoranta w próbce zanieczyszczonej jest zwiększane lub zmniejszane. Za próg wyczuwalności uznaje się stężenie, przy którym liczba poprawnych odpowiedzi testu jest równa liczbie wskazań losowych (wynikającej z założenia, że w każdym wypadku oceniający jest zmuszony do „zgadywania” – próbki nie jest w stanie rozpoznać węchem). Poprawna interpretacja wyników badań wymaga wielokrotnych powtórzeń testów przez kilkunastu oceniających (lub co najmniej kilku – o sprawdzonej sprawności sensorycznej) [11, 12].

Prawo Webera-Fechnera (równanie 1) jest wykorzystywane do obliczania progów wyczuwalności na podstawie wyników oznaczeń intensywności zapachu (I) próbek o różnych stężeniach (S) wielokrotnie większych od progu. W wyniku ekstrapolacji w układzie współrzędnych $I - \log S$ do $I = 0$ otrzymuje się zwykle wartości S_{pww} kilkakrotnie większe od wyznaczonych w bezpośrednich testach sensorycznych [7, 8].

Klasyka postać równania wynikającego z prawa Stevensa (równanie 2) nie pozwala zdefiniować progu wyczuwalności zapachu. Charakter funkcji sugeruje domyślne założenie, że zakres bardzo małych stężeń odorantów charakteryzują nieznaczne zmiany intensywności zapachu – funkcja asymptotycznie zmierza do $I = 0$ w punkcie $S = 0$. Można więc sądzić, że zostało uwzględnione różne od zera prawdopodobieństwo wywołania wrażenia nawet przez pojedynczą cząsteczkę dowolnego odoranta. Bezpośrednie doświadczalne potwierdzenie takiego założenia metodami analizy sensorycznej wydaje się niemożliwe. Nie jest jednak sprzeczne z założeniami opisywanego wcześniej modelu analizatora węchowego [9]. Zgodnie z tym modelem pojawienie się wrażenia progowego można traktować jak zdarzenie losowe polegające na pobudzeniu określonej minimalnej liczby komórek nabłonka węchowego (warstwy recepcyjnej). Prawdopodobieństwo wystąpienia takiego zdarzenia zależy od:

- liczby cząsteczek, które mają możliwość pobudzenia receptorów (wielkość zależna od stężenia odoranta we wdychanym powietrzu oraz warunków wymiany masy między powietrzem w górnej części jamy nosowej i nabłonkiem węchowym),
- liczby odpowiednich komórek – receptorów danego odoranta – na powierzchni nabłonka (indywidualna cecha węchu osoby oceniającej),
- minimalnej liczby pobudzonych komórek w warunkach progowych.

Doświadczalnie wyznaczany próg wyczuwalności można zdefiniować jako stężenie, przy którym pobudzenie minimalnej z punktu widzenia percepcji liczby komórek jest najbardziej prawdopodobne. To samo zdarzenie (takie samo wrażenie) może wystąpić również wtedy, gdy stężenie jest wielokrotnie większe lub mniejsze. W skrajnym przypadku liczba cząsteczek odoranta w porcji wdychanego powietrza może być równa liczbie receptorów pobudzonych w warunkach progowych (teoretycznie każda z nich może wywołać pobudzenie odpowiedniego receptora). Z prawa Stevensa wynika potrzeba założenia, że percepcja może nastąpić już po pobudzeniu jednego neuronu warstwy recepcyjnej.

Założenia modelu analizatora węchowego nie pozwalają potwierdzić potęgowego charakteru funkcji opisującej zależność intensywności zapachu od stężenia. Umożliwiają

raczej przypuszczenie, że charakter tej funkcji nie jest jednakowy dla różnych odorantów. Zależnie od właściwości tych związków i indywidualnych cech węchu może to być funkcja logarytmiczna, potęgowa, liniowa lub inna.

Przedstawione wątpliwości, dotyczące sposobów interpretacji klasycznych praw psychofizycznych w odniesieniu do wrażeń węchowych – zwłaszcza wrażeń bardzo słabych – skłaniają do poszukiwań ogólnej zależności intensywności zapachu od stężenia odorantów. Wymaga to zmiany metodyki badań. Wydaje się, że aproksymacje powinny być wykonywane bez wstępnego wygładzania zbiorów danych doświadczalnych (uznając wszystkie oceny intensywności zapachu za poprawne). Interpretacji wyników doświadczeń nie należy ograniczać do ocen ich zgodności z wartościami wynikającymi z równań Webera-Fechnera i Stevensa.

Poniżej przedstawiono wyniki poszukiwań nieliniowych funkcji $I=f(S)$ w rozmytych zbiorach danych doświadczalnych z użyciem sztucznych sieci neuronowych. Aproksymacje prowadzono z wykorzystaniem zbiorów indywidualnych ocen intensywności zapachu próbek zanieczyszczonych acetonem oraz złożonymi mieszaninami lotnych składników olejku cytrynowego (z domieszkami).

Podczas ustalania metodyki badań laboratoryjnych nie udało się całkowicie uniknąć wykorzystania założeń wynikających z klasycznych praw psychofizycznych. Intensywność zapachu określano z użyciem wzorców *n*-butanolowych o stężeniach tworzących ciąg geometryczny [2, 6, 10]. Liniowości takiej skali można oczekiwać tylko w takim zakresie, w jakim jest spełniane prawo Webera-Fechnera. Możliwości wykorzystania wyznaczonych funkcji $I=f(S)$ są więc ograniczone. Otrzymane równania nie mogą być uznane za nowe równania psychofizyczne, są jednak interesujące z punktu widzenia praktycznej odorymetrii. Wskazują drogę do zwiększenia precyzji przewidywań standardowo ocenianej intensywności zapachu na podstawie wyników pomiarów stężenia odorantów lub na podstawie stopnia rozcieńczenia zanieczyszczonego gazu czystym powietrzem (na przykład w czasie rozprzestrzeniania się w otoczeniu emitorów przemysłowych).

METODYKA BADAŃ

Przygotowanie próbek zanieczyszczonego powietrza

Badane próbki zanieczyszczonego powietrza przygotowywano w workach z folii żaroodpornej (rękaw z folii do pieczenia), zaopatrzonych w teflonowe rurki wlotowe z zatyczką.

Procedura przygotowań próbek zawierających mieszaniny zanieczyszczeń obejmowała:

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

W celu przygotowania matrycy 2 cm³ olejku cytrynowego umieszczano w płucze Rychtera i przedmuchiwało strumieniem powietrza z prędkością 100 cm³/min stosując mikrodozującą pompkę tłokową typu ZALIMP 335B. Każdą z otrzymanych w ten sposób próbek (próbki 1–4) dzielono na cztery części, przetłaczając do mniejszych worków foliowych (po 12 dm³). Do każdej z porcji dozowano strzykawkami chromatograficznymi (*Hamilton 700 Series Syringe 10 μl*; 0,01 cm³) różne ilości acetonu, etanolu, izopropanolu i octanu izoamylowego (tab. 1).

Tabela 1. Sposób przygotowywania próbek podstawowych o zapachu cytrynowym (ilości dodatków wprowadzanych do powietrza aromatyzowanego olejkiem cytrynowym)
 The method of preparing basic samples of citrus flavour (amounts of additions brought into air aromatised with citrus oil)

Próbka Sample	Wielkość zastrzyków Injections' quantities [μl / 12 dm ³]			
	Aceton Acetone	Etanol Ethanol	Izopropanol Isopropanol	Octan izoamyłowy Isoamyl acetate
Próbka 1 Sample 1	6	10	2	7
Próbka 2 Sample 2	0	6	0	2
Próbka 3 Sample 3	8	4	2	0
Próbka 4 Sample 4	2	8	4	0

Tak sporządzone próbki podstawowe rozcieńczano 5, 20, 80 lub 320-krotnie czystym powietrzem otrzymując w każdej serii pomiarów 15 próbek o różnej intensywności zapachu. Probki (objętość > 8 dm³) były poddawane analizie sensorycznej przed upływem 20 godzin.

Przygotowując próbki zanieczyszczone acetonem:

- odmierzano do worków po około 15 dm³ czystego powietrza,
- wprowadzano od $7,5 \times 10^{-4}$ cm³ do 0,25 cm³ acetonu cz.d.a. (stosując *Hamilton Syringe 1, 5, 10, 25 i 100 μl*),
- po 15–18 godzinach kondycjonowania folii worki opróżniano i powtarzano czynności odmierzania powietrza i domieszki.

Sensoryczna i chromatograficzna analiza była wykonywana przed upływem 6 godzin od przygotowania próbki.

Analiza sensoryczna

Oceny intensywności zapachu wykonywano w laboratorium odorymetrycznym wyposażonym w wysokosprawną instalację wentylacyjną. Zapach oceniało pięć kilkunastuosobowych grup studentów (12–15 osób po krótkim instruktażu i sesji szkoleniowej).

Pomiary wykonywano z użyciem wzorców intensywności. Wzorcami były wodne roztwory n-butanolu umieszczone w kolbkach stożkowych o pojemności 50 cm³. Przygotowywano je z roztworu podstawowego (symbol NrB = 1) o ułamku molowym n-butanolu $x = 0,017$, sporządzonego przez rozcieńczenie 8 cm³ n-butanolu wodą destylowaną do 100 cm³. Zapach tego roztworu jest bardzo intensywny. Wzorec NrB = 2 otrzymywano dodając 13 cm³ wody do 7 cm³ roztworu NrB = 1. Analogicznie sporządzano kolejne wzorce NrB = 3–10. Intensywność zapachu została zdefiniowana jako:

$$I = \text{NrB}_{I=0} - \text{NrB} \quad (3)$$

gdzie:

NrB_{I=0} – numer wzorca odpowiadającego indywidualnemu progowi węchowej wyczuwalności n-butanolu,

NrB – numer wzorca, uznanego za pachnący tak samo mocno jak próbka.

Oznaczanie stężenia zanieczyszczeń

Za miarę stężenia odorantów w próbkach o zapachu cytryny, zawierających wieloskładnikowe mieszaniny tylko częściowo zidentyfikowanych związków, uznano stopień rozcieńczenia próbek podstawowych czystym powietrzem.

Próbki powietrza zanieczyszczonego acetonem analizowano chromatograficznie natychmiast po wykonaniu sensorycznych ocen intensywności zapachu. Stosowano chromatograf LABIO GC 07 z detektorem FID. Wypełnieniem stalowej kolumny o długości 2 m i \varnothing 4 mm był PEG 20M (15%) na Chromosorbie WAW 80/100 mesh. Kalibrację i oznaczenia stężeń acetonu (S [mg/m^3]) wykonywano w warunkach izotermicznych: kolumna – 70°C , dozownik i detektor – 150°C przy przepływie gazów: He – $33 \text{ cm}^3/\text{min}$, H_2 – $67 \text{ cm}^3/\text{min}$, powietrze – $375 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Przygotowanie zbiorów treningowych

Przygotowania do generowania neuronowych modeli zależności intensywności zapachu od stężenia zanieczyszczeń polegały na skompletowaniu pięciu zbiorów treningowych.

Wyniki sensorycznych badań powietrza aromatyzowanego olejkiem cytrynowym wykorzystano do przygotowania czterech zbiorów danych (zbiory 1–4). Każdy z nich dotyczył próbek otrzymanych przez rozcieńczanie jednej z czterech próbek podstawowych (Tab. 1). Za zmienną objaśniającą uznano logarytm ze stopnia rozcieńczenia ($\log R$). Rolę zmiennej objaśnianej przypisano indywidualnym ocenom intensywności zapachu. Zbiory treningowe zawierały 48 wzorców (12 indywidualnych ocen każdej z czterech sensorycznie ocenianych próbek).

Wyniki sensoryczno-chromatograficznych analiz próbek powietrza zanieczyszczonego acetonem zgromadzono w zbiorze 5. Zestawiono w nim wartości $\log (S$ [mg/m^3]) z odpowiadającymi im indywidualnymi ocenami intensywności zapachu. Zbiór zawierał 311 wzorców (24 próbki ocenione przez 12–15 osób).

Metody i kontrola efektów szkolenia sieci

Wykorzystano program *Statistica Neural Network (StatSoft)*. Generowano sieci z jednym wejściem ($\log R$ lub $\log S$ jako zmienna objaśniająca). Rolę zmiennej objaśnianej (wyjście) przypisano sensorycznym ocenom intensywności zapachu (niewygładzane zbiory indywidualnych ocen sensorycznych).

Podczas dobierania struktury sieci i algorytmu uczenia korzystano z Automatycznego Projektanta Sieci (opcja *Automatic Network Designer*). W zdecydowanej większości wypadków Projektant wskazywał Perceptron Wielowarstwowy (*Multilayer Perceptron, MLP*) jako sieć umożliwiającą osiągnięcie wyników obciążonych najmniejszymi błędami.

Otrzymane sieci wykorzystano do obliczeń intensywności zapachu hipotetycznych próbek o regularnie wzrastających wartościach $\log R$ lub $\log S$. Wyniki uzyskane z użyciem różnych sieci otrzymanych dla każdego ze zbiorów treningowych porównano graficznie. Określono również charakteryzujące jakość aproksymacji błędy RMS (*Root Mean Squared*):

$$\text{RMS} = (\sum (I_1 - I_2)^2 / m)^{0.5} \quad (4)$$

gdzie:

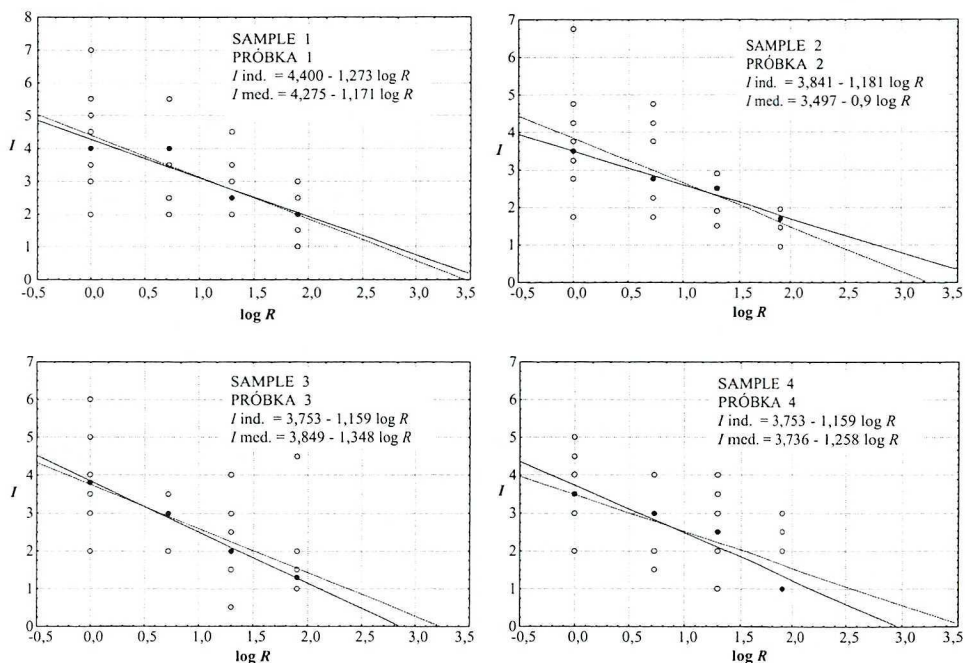
I_1 – wynik sensorycznej oceny intensywności zapachu,

I_2 – odpowiedź sieci,

m – liczba wzorców w zbiorze.

WYNIKI POMIARÓW SENSORYCZNYCH

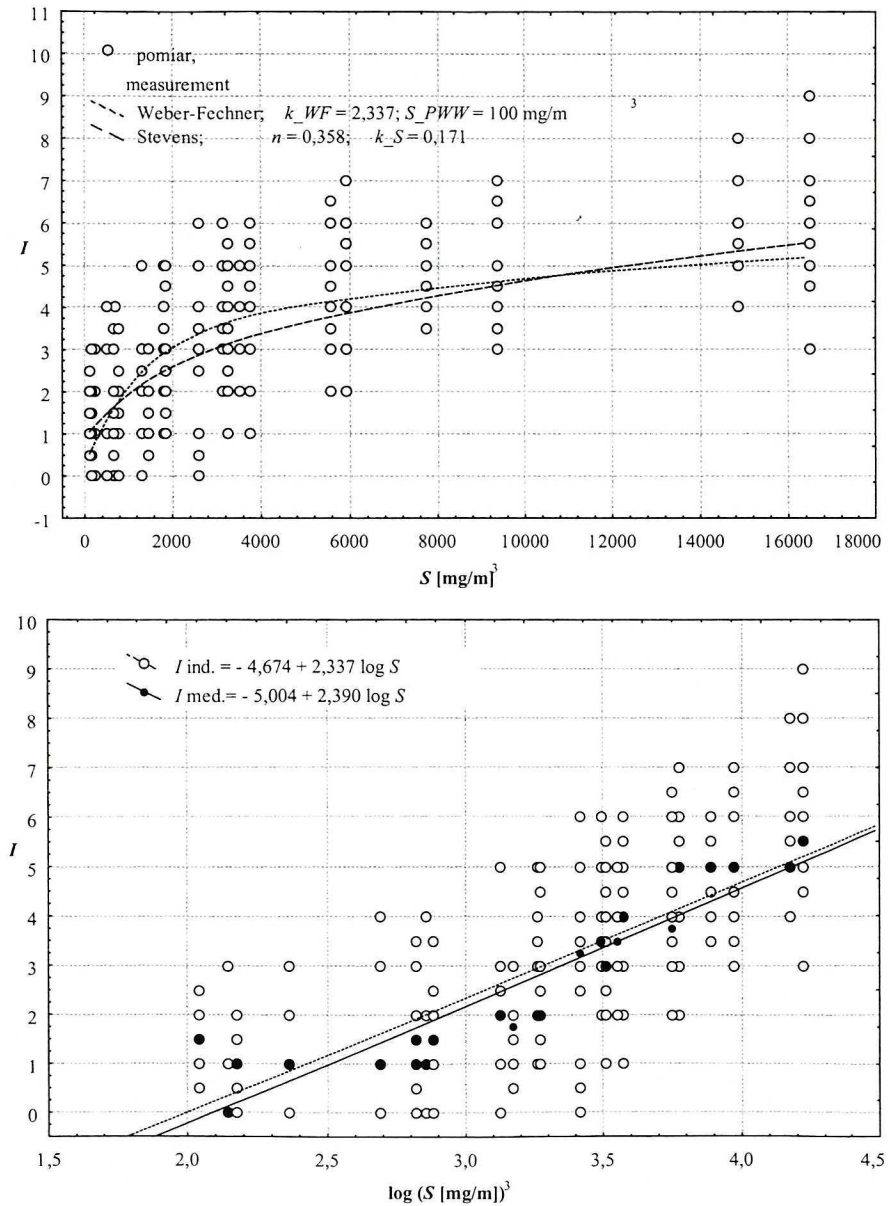
Wyniki sensorycznych oznaczeń intensywności zapachu próbek o zapachu cytrynowym przedstawiono na rysunku 2. Dla każdej z czterech próbek podstawowych (Tab. 1) określono zależność wyników ocen zapachu od stopnia rozcieńczenia czystym powietrzem (R). Na rysunku przedstawiono klasyczną aproksymację równaniami prostych: $I \text{ ind.} = f(\log R)$ i $I \text{ med.} = f(\log R)$, gdzie: $I \text{ ind.}$ – oceny indywidualne, $I \text{ med.}$ – mediany zbiorów indywidualnych ocen jednej próbki. Równania pierwszej z prostych zostały wyznaczone na podstawie 48 wartości $I \text{ ind.}$, drugiej – na podstawie czterech wartości $I \text{ med.}$



Rys. 2. Wyniki sensorycznych oznaczeń intensywności zapachu próbek o zapachu cytryny; sposób przygotowania próbek podstawowych 1–4: tabela 1; R – stopień rozcieńczenia próbek podstawowych czystym powietrzem, $I \text{ ind.}$ – wyniki indywidualnych ocen intensywności zapachu (kółka, linia przerywana), $I \text{ med.}$ – mediany zbiorów ocen indywidualnych (kropki, linia ciągła)

Results of sensory determination of intensity of citrus flavour samples; the method of preparing basic samples 1–4: table 1, R – degree of basic samples' dilution with pure air, $I \text{ ind.}$ – results of individual odour intensity assessments (circles, dashed line), $I \text{ med.}$ – median of a set of individual assessments (dots, full line)

Rysunek 3 ilustruje zależność intensywności zapachu powietrza od stężenia acetonu (S), zmienianego w zakresie 110–16500 mg/m³. Parametry równań Webera-Fechnera i Stevensa zostały wyznaczone na podstawie 311 wyników ocen $I \text{ ind.}$ (do wyznaczenia parametrów pierwszego z równań wykorzystano również wartości mediany $I \text{ med.}$ dwudziestu czterech ocenianych próbek).



Rys. 3. Wyniki sensorycznych oznaczeń intensywności zapachu powietrza zanieczyszczonego acetonem; S – stężenie [mg/m^3], $I \text{ ind.}$ – wyniki indywidualnych ocen intensywności zapachu; $I \text{ med.}$ – mediany zbiorów ocen indywidualnych, k_{WF} , k_S , n – parametry równań Webera-Fechnera i Stevensa, S_{PWW} – próg węchowej wyczuwalności acetonu, wyznaczony metodą ekstrapolacji w oparciu o prawo Webera-Fechnera Results of sensory determination of scent intensity of air polluted with acetone; S – concentration [mg/m^3]; $I \text{ ind.}$ – results of individual odour intensity assessments; $I \text{ med.}$ – median of a set of individual assessments; k_{WF} , k_S , n – parameters of Weber-Fechners and Stevens equations; S_{PWW} – odour detection threshold of acetone, appointed with extrapolation method basing on the Weber-Fechner law

WYNIKI SZKOLENIA SIECI NEURONOWYCH

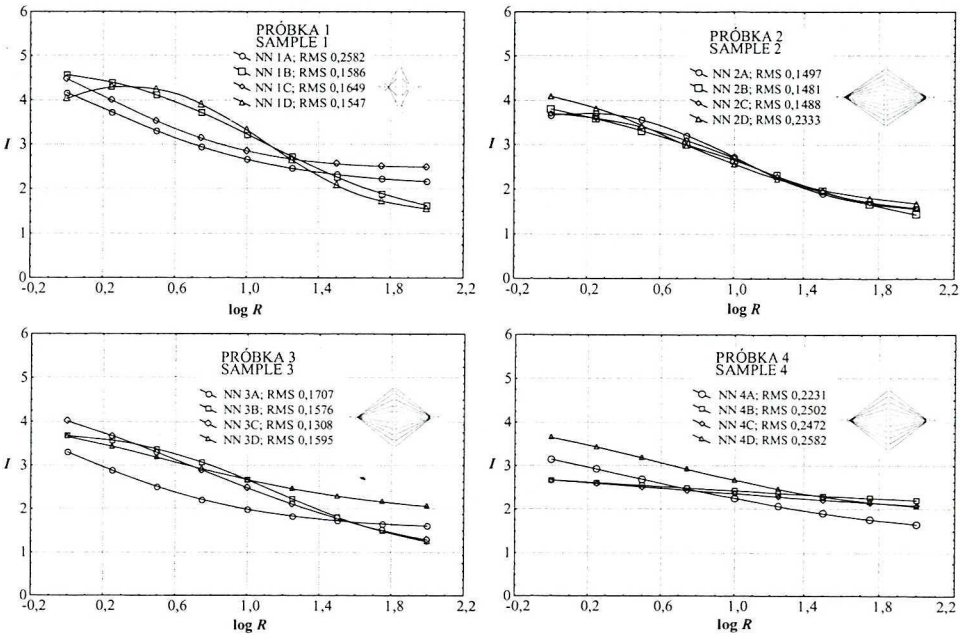
Wykonane analizy sensoryczne i chromatograficzne pozwoliły sporządzić:

- zbiory treningowe 1–4, określające zależność intensywności zapachu cytrynowego od stopnia rozcieńczenia (R) czterech próbek podstawowych czystym powietrzem (48 przypadków, zmienna objaśniana: I ind., zmienna objaśniająca: $\log R$),
- zbiór 5 – dotyczący zależności intensywności zapachu acetonu od jego stężenia w powietrzu (311 przypadków, zmienna objaśniana: I ind., zmienna objaśniająca: $\log S$).

Dla każdego ze zbiorów wykonano cztery treningi i zarejestrowano otrzymane sieci – neuronowe modele zależności intensywności zapachu od zmiennych objaśniających.

W wypadku treningów wykonanych z użyciem zbiorów 1–4 (zapach cytryny, 40 wzorców uczących, 8 wzorców weryfikacyjnych) otrzymano sieci trójwarstwowe o liczbie neuronów w warstwie ukrytej zmieniającej się w zakresie od jednego do dwunastu. Stosowana była logistyczna funkcja aktywacji i liniowa funkcja potencjału postsynaptycznego (*Post Synaptic Potential, PSP*).

Funkcje wyznaczone z użyciem sieci neuronowych NN 1 – NN 4 (wygenerowanych na podstawie zbiorów 1–4) przedstawiono na rysunku 4. Dla zbioru 1 (wyniki badań zapachu próbek otrzymanych metodą rozcieńczania podstawowej próbki 1) wyznaczono przebieg czterech linii, uzyskanych w oparciu o otrzymywane po kolejnych treningach

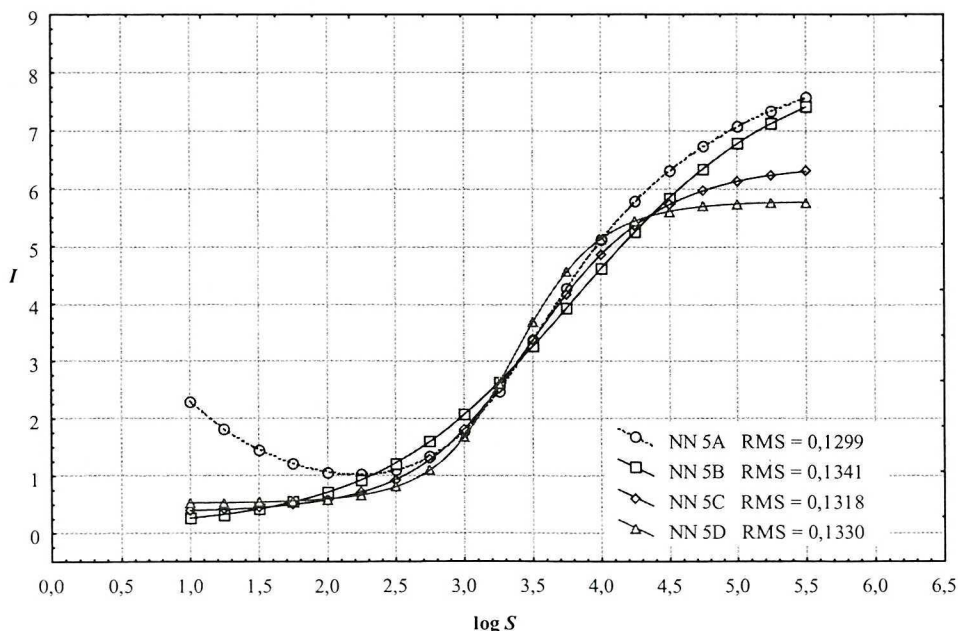


Rys. 4. Wyniki aproksymacji zależności intensywności zapachu cytrynowego od stopnia rozcieńczenia próbek podstawowych czystym powietrzem (R); NN A, NN B, NN C i NN D – symbole czterech sieci wygenerowanych z użyciem jednego zbioru treningowego, określonego numerem próbki podstawowej
Results of approximation of dependence of citrus scent intensity on basic samples dilution degree with pure air (R); NN A, NN B, NN C and NN D – symbols of four networks generated by employing one training set, described with a number of the basic sample

neuronowe modele NN 1A, 1B, 1C i 1D. W porównywanych wypadkach błąd RMS aproksymacji mieścił się w zakresie od 0,1547 do 0,2582. Mniejsze wartości błędu RMS cechowały sieci określające zależność $I = f(\log R)$ funkcją typu odwróconego S (największy współczynnik nachylenia w zakresie średnich wartości zmiennej niezależnej, punkt przegięcia). Niektóre z wyników otrzymanych podczas treningów dotyczących zbiorów 2–4 potwierdzają to spostrzeżenie. Postanowiono sprawdzić, czy znajduje ono bardziej jednoznaczne potwierdzenie w wynikach badań zapachu acetonu – równoczesnych sensoryczno-chromatograficznych analiz 24 próbek powietrza.

Podczas stosowania treningowego zbioru 5 (261 wzorców uczących, 50 wzorców weryfikacyjnych) wśród czterech zaprojektowanych sieci MLP (modele NN 5A–5D) dwie zawierały jeden neuron ukryty, a pozostałe – szesnaście i sześćdziesiąt sześć. Jak poprzednio wykorzystywana była logistyczna funkcja aktywacji i liniowa funkcja przetwarzania danych (PSP).

Otrzymane zależności $I = f(\log S)$ wraz z wartościami błędu RMS graficznie zilustrowano na rysunku 5. Spośród nich odrzucono funkcję otrzymaną z użyciem sieci NN 5A, mimo że cechował ją najmniejszy błąd RMS – przewidywanie zmniejszania się intensywności zapachu wraz ze wzrostem stężenia nie jest racjonalne. Spośród pozostałych modeli wybrano NN 5C o $RMS = 0,1318$ – sieć z jednym neuronem w warstwie ukrytej. W tabeli 2 zestawiono współczynniki równań opisujących funkcje przekształceń danych wejściowych i wyjściowych oraz funkcje aktywacji neuronów.



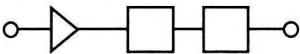
Rys. 5. Zależność intensywności zapachu od stężenia acetonu, S [mg/m^3]; zestawienie wyników aproksymacji wykonanej z użyciem czterech sieci neuronowych (A, B, C, D) wygenerowanych z użyciem zbioru 5
Dependence of odour intensity on concentration of acetone, S [mg/m^3]; specification of the results of the approximation realized using four neural networks (A, B, C, D) generated by employing the fifth set

Tabela 2. Parametry funkcji przekształceń danych wejściowych i wyjściowych oraz funkcji aktywacji neuronów sieci NN 5C według edytorów Network Editor i Pre/Post Processing Editor:

$\log S$ – zmienna objaśniająca, logarytm stężenia acetonu (S [mg/m^3]), $\log S^*$ – przeskalowana zmienna objaśniająca, $h1\#01$ – wyjście z komórki ukrytej (logistyczna funkcja $\log S^*$), I_2^* – przeskalowana wartość odpowiedzi sieci (logistyczna funkcja $h1\#01$), I_2 – nominalna wartość odpowiedzi sieci (intensywność zapachu)

The parameters of the transformation function of input and output data and the activation function of the NN 5C network neurons according to Network Editor and Pre/Post Processing Editor:

$\log S$ – defining variable, logarithm of acetone concentration (S [mg/m^3]), $\log S^*$ – rescaled defining variable, $h1\#01$ – the output from a hidden section (logistic function $\log S^*$), I_2^* – rescaled value of network's answer (logistic function $h1\#01$), I_2 – nominal value of network's answer (odour intensity)

		
$\log S \rightarrow \log S^* \rightarrow h1\#01 \rightarrow I_2^* \rightarrow I_2$		
Edytor sieci Network Editor		
	h1#01	I_2^*
próg	1,875	3,184
$\log S^*$	3,735	
h1#01		4,101
Edytor przetwarzania danych Pre/Post Processing Editor		
Zmienna Variable	Przesunięcie Shift	Współczynnik skalowania Scale coefficient
Wejście: $\log S$ Input: $\log S$	-0,938	0,460
Wyjście: I_2 Output: I_2	0,000	0,111

DYSKUSJA WYNIKÓW

Wykresy funkcji $I = f(\log R)$ oraz $I = f(\log S)$ wyznaczonych z użyciem sztucznych sieci neuronowych potwierdzają występowanie dodatnich odchyżeń od prawa Webera-Fechnera w zakresie najmniejszych stężeń odorantów i odchyżeń ujemnych – w zakresie, w którym zapach jest określany jako mocny lub bardzo mocny (krzywe typu S). Dotyczy to zarówno zapachu powietrza zanieczyszczonego mieszaninami zanieczyszczeń, jak i pojedynczymi odorantami. Znacznie bardziej poprawną aproksymację $I = f(\log S)$ umożliwiają sieci trójwarstwowe MLP, w których wykorzystywana jest logistyczna funkcja aktywacji.

Stwierdzono, że zależność intensywności zapachu powietrza od stężenia acetonu zmniejszającego w zakresie $100\text{--}16000 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($\log S = 2\text{--}4,2$) jest dobrze odwzorowywana przez neuronowy model NN 5C, którego parametry zestawiono w tabeli 2. Zestawione dane pozwalają nadać funkcjom przetwarzania danych oraz funkcjom aktywacji formę analityczną:

$$\log S^* = 0,460 \log S - 0,938 \quad (5)$$

$$h1\#01 = 1 / [1 + \exp(-3,735 \log S^* + 1,875)] \quad (6)$$

$$I_2^* = 1 / [1 + \exp(-4,101 \text{ h1\#01} + 3,184)] \quad (7)$$

$$I_2 = I_2^* / 0,111 \quad (8)$$

gdzie:

$\log S$ – zmienna objaśniająca (logarytm stężenia acetonu, S [mg/m^3]),

$\log S^*$ – przeskalowana zmienna objaśniająca,

h1\#01 – wyjście z komórki ukrytej (logistyczna funkcja zmiennej $\log S^*$),

I_2^* – przeskalowana wartość odpowiedzi (logistyczna funkcja zmiennej h1\#01),

I_2 – nominalna wartość odpowiedzi sieci (intensywność zapachu).

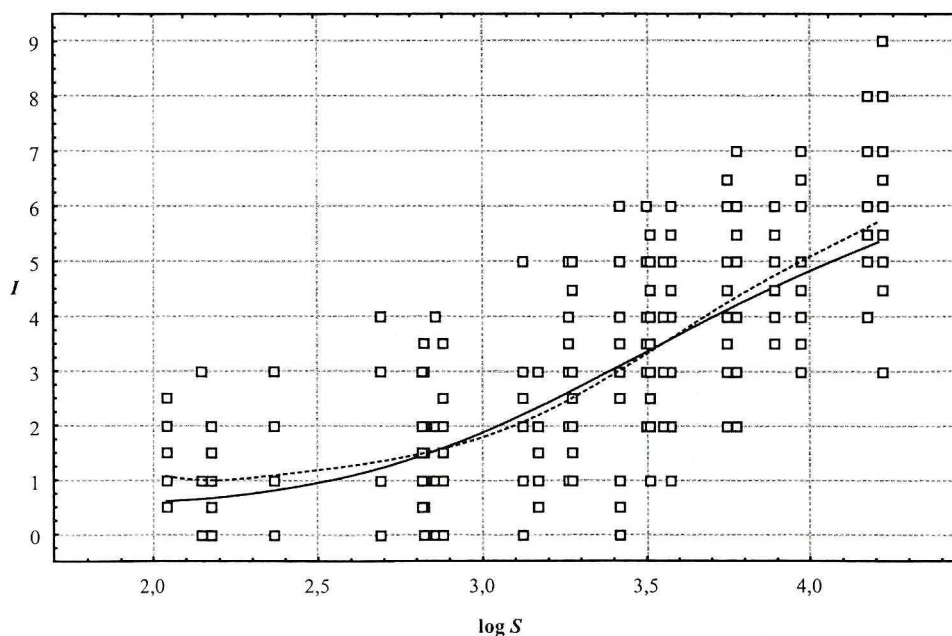
Po podstawieniach można otrzymać zależność intensywności zapachu (I) od stężenia acetonu (S [mg/m^3]):

$$I = 9,001 / [1 + \exp(-4,101 Q + 3,184)] \quad (9)$$

gdzie:

$$Q = 1 / [1 + \exp(-1,718 \log S + 5,378)] \quad (10)$$

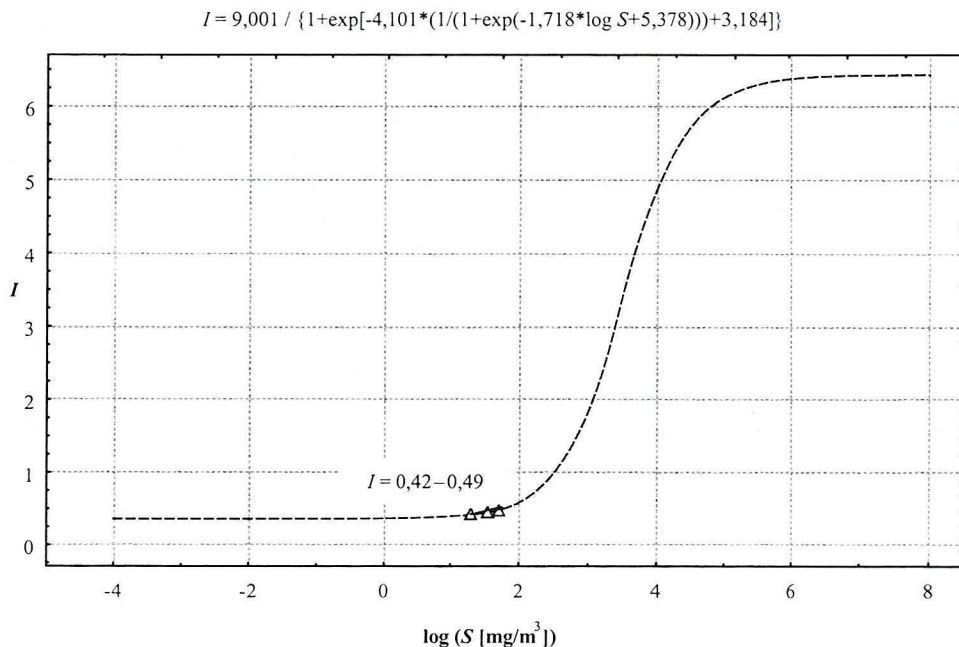
Wyniki pomiarów i obliczeń dotyczących zakresu $\log S = 2-4,2$ przedstawiono na rysunku 6 w układzie współrzędnych $I - \log S$.



Rys. 6. Zależność intensywności zapachu (I) od stężenia acetonu w zakresie $S = 100-16\,500 \text{ mg}/\text{m}^3$. Porównanie wyników ocen sensorycznych (punkty i linia przerywana) z rezultatami zastosowania sieci NN 5C (linia ciągła)
Dependence of odour intensity (I) on concentration of acetone within a range of $S = 100-16\,500 \text{ mg}/\text{m}^3$. Comparison of the results of sensory assessments (dots and dashed line) with results of employing NN 5C (solid line)

Ekstrapolacja zależności w kierunku malejących stężeń acetonu prowadzi do wyników niejednoznacznych (Rys. 7). Poniżej 100 mg/m^3 przebieg funkcji znacznie odbiega od przewidywanego na podstawie prawa Webera-Fechnera – w większym stopniu przypomina potęgową zależność Stevensa. W zakresie najniższych stężeń intensywność zapachu maleje bardzo wolno, asymptotycznie zbliżając się do wartości bliskiej zera. Wyjaśnia to rozbieżności między wynikami bezpośrednich pomiarów progu wyczuwalności, publikowanymi w piśmiennictwie. Analiza dostępnych danych pozwala stwierdzić, że większość doświadczalnie oznaczanych progów wyczuwalności acetonu mieści się w zakresie $20\text{--}50 \text{ mg/m}^3$ [1, 5]. Zgodnie z równaniami 9 i 10 granicom tego przedziału odpowiada intensywność zapachu $I = 0,42\text{--}0,49$ stopnia skali n-butanolowej. Warunkiem percepcji jest wówczas bardzo wysoka wrażliwość węchu osób oceniających i spełnienie najwyższych wymagań dotyczących warunków analizy sensorycznej. Percepcja zapachu acetonu przez oceniających o przeciętnym węchu staje się możliwa, gdy jego intensywność osiąga około $0,6\text{--}0,7$ stopnia skali lub więcej, czyli po zwiększeniu stężenia do poziomu $100\text{--}150 \text{ mg/m}^3$.

W zakresie stężeń acetonu większych od 15000 mg/m^3 zaobserwowano tendencję do ustalania się intensywności zapachu na poziomie około $I = 6,5$. Spstrzeżenie wymaga doświadczalnego potwierdzenia w czasie dalszych badań.



Rys. 7. Zależność intensywności zapachu (I) od stężenia acetonu w zakresie $S = 10^{-4}\text{--}10^8 \text{ mg/m}^3$. Dominujące w piśmiennictwie wyniki bezpośrednich oznaczeń progu wyczuwalności: $20\text{--}50 \text{ mg/m}^3$ (trójkąty) [1, 5], na tle funkcji realizowanej przez NN 5C

Dependence of odour intensity (I) on concentration of acetone within a range of $S = 10^{-4}\text{--}10^8 \text{ mg/m}^3$. The prevailing in literature results of direct odour threshold determination: $20\text{--}50 \text{ mg/m}^3$ (triangles) [3, 4] in the background of the function realised by NN 5C

WNIOSKI

1. Modelowanie zależności intensywności zapachu (I) od stopnia rozcieńczenia próbek czystym powietrzem (R) lub od analitycznie oznaczanego stężenia zanieczyszczeń (S) nie wymaga wstępnych założeń dotyczących słuszności prawa Webera-Fechnera lub Stevensa. Skutecznym narzędziem takiego modelowania są sztuczne sieci neuronowe.
2. Stosując sieci neuronowe do modelowania zależności intensywności zapachu acetonu od jego stężenia otrzymano model, który jest w przybliżeniu zgodny z prawem Stevensa w zakresie najmniejszych stężeń i z prawem Webera-Fechnera w zakresie stężeń średnich.
3. Próg wyczuwalności zapachu acetonu wyznaczany metodą trójkątową odpowiada sytuacji, dla której model przewiduje intensywność zapachu $I = 0,42-0,49$ stopnia stosowanej skali *n*-butanolowej. Celowe jest sprawdzenie możliwości uogólnienia tego spostrzeżenia na podstawie badań dotyczących innych odorantów.
4. W zakresie najwyższych stężeń acetonu ($>15000 \text{ mg/m}^3$) występują wyraźne ujemne odchylenia od obu klasycznych praw fizykochemicznych. Można przypuszczać, że intensywność zapachu acetonu ustala się na poziomie $I = 6,5$. Występowanie analogicznych efektów w wypadku innych odorantów byłoby pośrednim potwierdzeniem założeń opisanego wcześniej modelu analizatora węchowego.

LITERATURA

- [1] Amoore J.E., E. Hautala: *Odor as an Aid to Chemical Safety*, J. of App. Toxicol., 3, 272–290 (1983).
- [2] ASTM-D1391: *STM for Referencing Suprathreshold Odor Intensity*, Amer. Society for Testing and Materials, Philadelphia 1978.
- [3] EN1622: *Water analysis – Determination of the threshold odour number (TON) and threshold flavour number (TFN)*, 1997.
- [4] Fechner G.T.: *Elemente der Psychophysik*, Leipzig 1860.
- [5] Devos M., F. Patte, J. Rouault, P. Laffort, L.J. Van Gemert: *Standardized Human Olfactory Thresholds*, IRL Press at Oxford University Press, New York 1990.
- [6] Kośmider J., B. Mazur-Chrzanowska, B. Wyszyński: *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [7] Kośmider J., B. Wyszyński: *Relationship between odour intensity and odorant concentration: logarithmic or power equation?*, Arch. Ochr. Środ., 28 (1), 29–41 (2002).
- [8] Kośmider J., M. Zamelczyk-Pajewska, B. Wyszyński: *Odour of mixtures of cyclohexane and cyclohexanone*, Arch. Ochr. Środ., 28 (2), 29–43 (2002).
- [9] Kośmider J.: *Model analizatora intensywności zapachu*, Arch. Ochr. Środ., 29 (3) 17–30 (2003).
- [10] Kośmider J.: *Problemy normalizacji oznaczania stężenia odorów*, Normalizacja, 1, 8–14 (2000).
- [11] PN-65/A-0402: *Artykuły żywnościowe. Metody sprawdzania wrażliwości sensorycznej w zakresie smaku i węchu*, PKN, Warszawa 1965.
- [12] PN-ISO-8589(projekt): *Analiza sensoryczna. Ogólne wytyczne dotyczące projektowania pracowni analizy sensorycznej*, PKN, Warszawa 1992.
- [13] Stevens S.S.: *Psychophysics. Introduction to its perceptual, neural and social prospects*, J. Wiley&Sons, New York 1975.

Wpłynęło: 3 listopada 2003, zaakceptowano do druku: 20 stycznia 2004.