

嗅觉模拟技术综述

高大启, 杨根兴

(华东理工大学计算机系, 上海 200237)

摘要: 详细阐述了嗅觉模拟技术的基本原理, 介绍了嗅觉模拟技术研究的历史、应用现状与发展趋势, 指出了嗅觉模拟技术研究中需要解决的问题, 展望了嗅觉模拟技术在香料香精、卷烟、酒等轻工业品香气质量定性评定中的广阔应用前景。

关键词: 嗅觉模拟; 气敏传感器阵列; 数据处理方法; 香气评定

中图分类号: TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2001) 12A-1749-04

Olfactory Analogue Technologies: A Review

GAO Da qi, YANG Gen xing

(Department of Computer, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The olfactory analogue is a newly rising technology developed in the last ten years, and its development closely depends upon such research fields as new material, precision manufacture technology, multi sensor mixture, computer, pattern recognition, applied mathematics, and relative application ones as well. Therefore, its study has very important theoretical significance. The olfactory analogue technology has widely application prospects in quality evaluations of such odorous products as foods, and in environmental supervision, chemical industry, transportation, medical treatments and the others. This paper goes into details the basic principle of the technology, introduces its history, state of the art work and future development, points out some problems in its applications that remain unsolved. And furthermore, this paper elaborates with an emphasis on its widely application prospects in qualitatively evaluating the odor qualities of perfumes, cigarettes, alcoholic drinks as well as other aromatic materials in the light industry. This paper goes into details the basic principle of olfactory analogue technology, introduces its history, state of the art work and future development, points out some problems in its applications that remain unsolved. And furthermore, this paper elaborates with an emphasis on its widely application prospects in qualitatively evaluating the odor qualities of perfumes, cigarettes, alcoholic drinks as well as other aromatic materials in the light industry.

Key words: olfactory analogue; odor Sensor array; data processing methods; evaluation of odors

1 引言

嗅觉模拟技术是探索如何模仿生物嗅觉机能的一门学问。不论是高级的还是低级的动物, 都具有对周围环境中的化学刺激气味进行感知并作出适当反应的能力。随着社会的发展, 人的嗅觉器官在日常生活中的重要性有所下降, 但嗅觉在食品、化妆品、香料香气质量评定与生产过程控制、环境污染监测、战争毒气检测、能源、化工、交通、医疗等方面的重要性却与日俱增。因此, 许多发达国家已把生物嗅觉机理及其功能的模仿—嗅觉模拟技术列入优先发展的研究课题。《经济日报》2000. 1. 14 日报道, 日本已把具有嗅觉和味觉功能的感官信息技术列为近、中期信息技术的重要发展方向。嗅觉模拟技术涉及材料、精密制造工艺、多传感器融合、计算机、应用数学以及各具体应用领域的科学与技术, 具有重要的意义。本文详细介绍了嗅觉模拟技术发展历史和研究现状, 重点展望了这门新兴技术在香气质量评定中的广阔应用前景。

2 嗅觉模拟技术原理及其研究进展

2.1 人的嗅觉

嗅觉是生物鼻腔受某种挥发性分子的刺激后产生的一种

生理反应, 是一种复杂而模糊的感觉。生理研究表明, 人的每个鼻腔上部有一块面积约为 2.5cm^2 的嗅上皮, 含有约 5.0×10^7 个嗅感受器细胞, 每个嗅细胞上数根直径约为 $0.15\mu\text{m}$ 的嗅纤毛通过嗅粘膜伸出, 正是这些嗅粘毛末梢直接感受气味分子的刺激。嗅细胞受气味分子刺激而产生的微弱响应信号经嗅神经被传送至嗅小球、僧帽细胞、颗粒细胞, 最后传到大脑中枢, 如图 1 所示。每个嗅细胞的生存期有 22 天左右, 其灵敏度并不很高(约为 $1.0 \times 10^{-6}\text{V/V}$, ppm 级), 至今还没有发现只对一种特定分子有敏感反应的嗅细胞^[1]。令人惊叹的是, 大量嗅细胞从复杂背景中感受到的多维微弱有用信号经嗅神经、嗅觉球和大脑中枢处理后, 背景噪声被除去, 嗅觉系统的整体灵敏度因此提高 3 个数量级以上, 从而具有识别数千种气味的能力^[1]。这说明, 单个嗅细胞的性能是有限的, 多个嗅细胞的性能是彼此重叠的, 生物嗅觉系统的识别能力是大量



图 1 人的嗅觉对气味的感知过程



图 2 嗅觉模拟系统原理框图

嗅细胞、嗅神经和大脑中枢共同作用的结果。尽管现在对生物嗅觉机理的了解还十分肤浅,但以下观点人们是普遍接受的^[2]:一个嗅细胞能对多种气味分子产生响应,生物嗅觉系统整体灵敏度和选择性比单个嗅细胞高几个数量级的前提条件是大量似乎并不必要的嗅感受器细胞的存在和单个嗅细胞的宽带响应,生物对气味的辨别能力是一种整体效应。比较而言,人们对嗅觉机理的了解远不如对视觉、听觉和触觉机理那么深入。

2.2 嗅觉模拟技术原理

香气组成成分很复杂,仅用单个气敏传感器是无法评定香气质量的,于是,气敏传感器阵列装置应运而生。图 2 为嗅觉模拟技术原理框图。从功能上讲,气敏传感器阵列相当于生物嗅觉系统中的嗅感受器细胞,数据处理器和智能解释器相当于生物的大脑,其余部分相当于嗅神经信号传递系统。嗅觉模拟系统至少在以下几个方面模拟了人的嗅觉功能^[1,3]:

(1) 将性能彼此重叠的多个气敏传感器组成阵列,模拟人鼻内的大量嗅感受器细胞,藉助精密测试电路,得到对气味瞬时敏感的阵列检测器。

(2) 气敏传感器的响应经滤波、A/D 转换后,将对研究对象而言的有用成分和无用成分加以分离,得到多维有用响应信号的数据处理器。

(3) 利用多元数据统计分析方法、神经网络方法和模糊方法将多维响应信号转换为感官评定指标值或组成成分的浓度

表 1 一些商品化的嗅觉模拟装置

| 名称 | 传感器阵列类型 | 传感器个数 | 主要应用对象 | 厂商与国别 | 参考文献 |
|-----------|---------------------------------|-------|--------------|---------------|------|
| 便携式气味监测仪 | SnO ₂ MOS | 6, 8 | 一般可燃性气体 | 美国 | 1 |
| Fox2000 | SnO ₂ MOS | 12 | 一般可燃性气体 | Alpha 公司(法) | 1 |
| BH114 | Polymer, SnO ₂ MOS | 16 | 一般可燃性气体 | Leeds 大学(英) | 12 |
| MOSES II | Polymer, SnO ₂ , QMB | 24 | 橄榄油, 塑料, 咖啡 | Ubingen 大学(德) | 3 |
| Aromascan | Polymer | 32 | 食品, 包装材料, 环保 | 路易发展公司(英) | 13 |

2.4 气敏传感器及其阵列

气敏传感器按敏感材料类型主要有化学电阻型和膜型两大类,前者包括金属氧化物半导体(MOS)和有膜聚合物膜(Polymer),后者主要为石英晶振(QMB)与声表面波(SAW)。嗅觉模拟技术研究初期,人们将较多的注意力放在高灵敏度、高选择性和高重复性气敏传感器的研究上,认为只要单个气敏器件的性能足够高,嗅觉模拟装置的性能自然就会很高。经过持续不断的努力,目前,单个气敏传感器的灵敏度已达到较高的水平。例如,借助于精密测试电路,商品化的 TGS 型气敏传感器对乙醇等挥发气的灵敏度已达 $1.0 \times 10^{-8} \text{ V/V}^{[1]}$ 。客观地说,对有些气体,单个气敏器件的灵敏度比人高,有些没有人高^[14],但选择性始终与人们的期望存在很大的距离。除 Pd

值,得到被测气味定性分析结果的智能解释器。

只对一种气味分子有敏感响应的气敏器件是不存在的。一般地说,即使有参考标准气体,由单个传感器的响应我们也不能推断某种气体的存在。由适当数目的 n 个传感器测量由 m 种成分组成的气味,则得到一个 n 维响应向量^[3,4],理论上我们可以据此近似确定各组成成分的浓度,或者用模式分类与曲线拟合方法对之进行定性分析,以确定气味的类别或强度,如图 3 所示^[1,3]。

2.3 嗅觉模拟技术发展历史

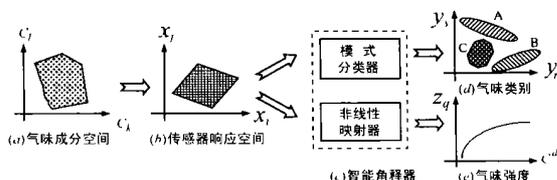


图 3 嗅觉模拟装置对气味分析过程

人类对化学传感器的探索已有悠久的历史,最早可追溯到 19 世纪末^[1]。1967 年,日本 Figaro 公司率先将 SnO₂ 金属氧化物半导体气敏传感器商品化。而认识到单个传感器的作用十分有限,从而开展嗅觉模拟技术研究则是近十几年的事。1982 年, Persuad 和 Dodd^[1] 用 3 个商品化的 SnO₂ 气敏传感器(TGS813、812、711)模拟生物嗅感受器细胞对乙醇、乙醚、戊酸等有机挥发气进行了类别分析,开嗅觉模拟研究之先河。从那时起,人们不断探索用嗅觉模拟装置测定简单气体的类别和浓度;确定酒、卷烟、咖啡的类别和产地^[1,5,6,7];判断肉鱼类制品的新鲜程度^[1];确定香料的香型^[1];监测环境空气质量^[8,9];诊断疾病^[10,11],等等。

随着嗅觉模拟技术的迅速发展,第一届化学传感器国际学术会议 1990 年在德国柏林举行^[1],近来每年举行一次,1998 年第 7 届年会在中国北京举行。国际著名杂志《Sensors and Actuators》1990 年分 A、B 两卷发行,其中 B 卷为化学卷。1994 年,学术届给嗅觉模拟技术下了如下的定义:嗅觉模拟装置由性能彼此重叠的多个化学传感器(简称传感器阵列)和适当模式识别方法所组成,具有识别简单和复杂气味的能力^[1]。国际上一些商品化的嗅觉模拟装置如表 1 所示。

MOSFET 型气敏器件对氢的选择性比较理想外,金属氧化物半导体、有机聚合物、石英晶振、声表面波这些常用敏感膜材料的选择性都不好。通过与生物嗅感受器细胞的性能相比较,人们认识到:只对一种气味有敏感响应的气敏器件几乎是不存在的。试想,咖啡和茶叶的香气成分有数百种,卷烟烟气成分多达数千种,用数百乃至数千个气敏器件同时测量一种气味既不现实也不必要。因此,从某种意义上讲,单个气敏器件的敏感带宽不是缺点而是优点^[1,15],嗅觉模拟系统正是利用各个气敏器件对复杂成分气体都有响应却又互不相同这一特点,才得以借助数据处理方法对多种气味进行识别,才得以对气味质量进行评定。在气敏传感器阵列的小型化方面,有机聚合物膜类型最具优势,32 个气敏器件集成的阵列其表面积仅

如一枚小型邮票般大小^[13]。

2.5 气体取样方式

合适的气体取样方式能大大改善嗅觉模拟装置的性能,甚至可使灵敏度提高三个数量级^[14]。考虑到散热等因素,嗅觉模拟装置的测试箱容积一般为 1~5L^[5,12]。这样一来,静态顶空取样法往往会将待测气体大大稀释,甚至远远低于测试装置的检测下限;而液体和固体蒸发法使传感器直接位于待测样品的上方,这一方面会使传感器接触气体的时间变长,从而使得恢复时间变长;另一方面又易于引起传感器“中毒”。改进方法一是尽量采用小容积的测试箱,其次是采用箱外蒸发法,三是尽量缩短气敏器件接触气体的时间,因为吸附时间长,脱附或还原时间就相应增加^[16]。

2.6 数据分析与处理方法

气敏传感器的选择性比较差,而由多个气敏器件组成的嗅觉模拟装置却具有很高的选择性,这主要是模式分类方法在起作用^[14]。不仅如此,模式识别对改善嗅觉装置灵敏度和重复性也发挥着十分重要的作用。生物嗅觉信号处理系统能从十分复杂的背景“噪声”中提取出有用的信息,并能将整体灵敏度提高几个数量级,训练有素的人具有识别 4000 多种气味的能力。我们必须记住:调香师、评酒师、评烟师对化学或嗅

表 2 嗅觉模拟装置的一些应用实例

| 测试对象 | 阵列类型 | 传感器数 | 数据处理方法 | 分析结果 | 参考文献 |
|----------------|--|---------|-------------|-----------|------|
| 油漆房、废水厂等室内空气检测 | SnO ₂ | 12 | PCA、ANN | 80% | 8 |
| 微生物培育、发酵过程监测 | Polymer | 16 | PCA | 93~96% | 12 |
| 塑料、咖啡、橄榄油、啤酒等 | SnO ₂ + QMB + Pa- MOSFET | 8+ 8+ 5 | PLS、PCA、ANN | | 22 |
| 啤酒、葡萄汁 | SnO ₂ | 16 | DFA(判别函数) | 100% | 6 |
| 鳕、牛肉、西红柿酱、啤酒 | QMB | 8 | PCA | 新鲜程度 | 7 |
| 简单气体、香水、啤酒 | SnO ₂ | 4 | PCA、ANN | 93%, 100% | 23 |
| 水果成熟程度 | SnO ₂ | 4, 8 | PCA、ANN | 100% | 24 |

根据国标 GB/T14454.2-93,香料香气质量用纯正(39.1~40分)、较纯正(36.0~39.0分)、可以(32.0~35.9分)、尚可(28.0~31.9分)、及格(24.0~27.9分)和不及格(24.0分以下)表述。专家评定方法是,液体香料用辨香纸分别蘸取待测试样与标准样品约 1~2cm,然后用嗅觉进行评香;固体香料可直接进行评香。当某种香料的香气质量或香型经专家评定以后,嗅觉模拟系统将之作为学习样本。用 n 个气敏传感器组成的阵列对某种香气进行一次测量,则得到一个 n 维向量 $x_p \in R^n$; 设香气感官指标得分或香型为 $d_p \in R^s$ (目标输出), 则得到一种对应关系 $f: R^n \rightarrow R^s$, 所谓的一个学习样本对。由 x_p 确定香气质量得分是非线性映射过程, 而由 x_p 确定香型是模式分类过程。 x_p 与 d_p 之间的函数关系 f 一般是不知道的, 即使不是黑箱也是灰箱, 很难用明确的数学表达式表示出来。神经网络方法用于这种场合比较合适。在学习阶段, 对于一个学习样本对, 若神经网络的实际输出 $y_p \in R^s$ 与目标输出 d_p 之间的误差超过允许值, 则反复调整其权值, 直到对训练集全部样本, 误差平方和不超过允许值为止。在学习并掌握了必要的知识之后, 对一种香气, 嗅觉模拟系统就可以通过一次测量, 迅速给出其香气质量得分或香型。这样的嗅觉模拟系统就具

有理论未必有很深的了解, 也未必知道某种香气的化学成分, 但这丝毫不妨碍他们对香气细微变化的分辨和鉴赏能力。相比之下, 嗅觉模拟技术中的数据处理方法在理论和实践上还有待于进一步的研究。仿照视觉图像的观点, 人们提出了嗅觉“图像”的概念^[3], 它可能远比视觉图像复杂, 在测量空间肯定存在多处重叠和交叉, 因此, 计算机嗅觉技术对数据处理方法有更高的要求。早期的嗅觉模拟系统^[1]一般用主成分分析(PCA)、多元线性拟合、聚类分析(CA)等数据处理方法。由于气敏传感器的响应与被测气体浓度之间的关系一般是非线性的, 由于环境温度与湿度的变化和传感器自身重复性的影响, 现在的嗅觉模拟系统多用神经网络(ANN)方法和偏最小二乘法(PLA)^[16]。神经网络将分析系统看成一个黑箱, 通过学习自动掌握隐藏在传感器响应和气味类型与强度之间的、难以用明确的数学模型表示的对应关系; 而偏最小二乘法对相关程度较高的多因变量数据的拟合效果较好。事实上, 由于气味是随时间而缓慢变化的, 传感器的响应也是随时间而缓慢变化的^[17], 因此, 数据预处理对改善嗅觉模拟技术性能是十分重要的。例如, 利用响应曲线上升部分的斜率, 可提高测试速度^[18]; 利用响应曲线的积分值, 可提高装置的灵敏度与选择性。若把单个气敏器件看成一个时变系统, 用更新参考点和系

统辨识等方法可显著抑制其长期漂移^[19]。文献[20]用波前电路对传感器的瞬态响应信号进行处理使响应时间从 10s 提高到 2s。文献[4]用自适应控制方法把一个嗅觉模拟装置的测量时间缩短到 2 分钟以内, 同时有效地抑制了单个气敏器件的漂移。文献[21]通过同时测量温度和电压, 提高了 SnO₂ 传感器的选择性。表 2 列出了嗅觉模拟装置在一些领域的应用实例。

有了某种程度的智能, 可以部分代替人来评定香气的质量或确定香气的类型。嗅觉模拟系统的这种通过学习-测试再学习再测试, 多次反复, 而不断提高分析能力的过程犹如培训一个评香师的过程。

3 嗅觉模拟技术的应用前景

香气是评价香料、食品、化妆品内在质量的主要指标之一。迄今为止, 这些物品内在品质与风格的评定主要还是依靠人的感官。感官评定方法受人的生理、经验、情绪、环境等主客观因素的影响往往难以做到科学与客观, 同时, 人的感官易疲劳、适应和习惯。从某种意义上讲, 感官方法比物理、化学分析方法更难掌握。长期以来, 人们一直企望通过测量化学组成来确定物品的香气质量。气相色谱、质谱等分析方法因此得到了较为广泛的应用。但是, 气味的化学组成繁多, 影响感官感受的成分大多属于微量、痕量乃至超痕量级, 其中有些化合物是不稳定的、瞬息即变的, 难以有效地提取、浓缩和分离, 尽管随着分析仪器的日趋灵敏, 人们从气味中发现了愈来愈多的化学成分, 并且知道一些构成物质主体香味的化合物, 但从定性角度出发, 那些对物质气味产生特殊影响的因子还很少被人们理解和掌握; 因此, 成分分析方法的作用是有限的。例如, 香

料质量分析中就经常遇到纯度高的香料其感官质量不一定好这样的问题. 不仅如此, 手性和气味合成过程中的增强、掩蔽、抵消等现象也给成分分析方法带来了困难. 此外, 通过测定所有成分来确定香气质量的想法在很多情况下是不现实的. 例如, 卷烟烟气有 4,000 多种化学成分, 这个数据是科学工作者经过多年努力才得到的. 人们期盼仪器所得到的不再仅仅是化学组成与浓度, 而是与人的感官感受相一致的结果. 正是在这种情况下, 嗅觉模拟方法日益受到人们的重视.

根据 GB5606.4-96, 卷烟感官质量定性评定指标为: 色泽(满分 6 分, 下同)、香气(36)、协调(6 分)、杂气(16 分)、刺激性(16 分)、余味(20 分). 除色泽外, 所有指标都与嗅觉有或多或少或少的关系. 评烟师凭感觉给出上述指标的实际得分. 质量监督人员几乎每天都要重复这一过程, 十分繁琐. 嗅觉模拟系统通过学习掌握了必要的知识以后, 可望代替人来做这些经常性、重复性的工作.

香气在酒类感官质量中的比重一般为 25%, 以浓郁、较浓郁或纯正、清雅、较纯正等模糊术语描述, 而茶叶香气质量则用高香、纯正、平正、钝浊等术语描述. 这些都是嗅觉模拟技术的应用领域. 嗅觉模拟技术的其它应用领域包括: 化妆品香气是否纯正, 贮藏或进口货物是否霉烂变质, 环境中是否出现异常气味, 通过人呼出的气体和体气诊断疾病, 等等, 应用前景十分广阔.

4 结束

近 20 年来, 嗅觉模拟技术研究取得了长足进展. 尽管受敏感膜材料、制造工艺、数据处理方法等方面的限制, 嗅觉模拟装置的检测与识别范围与人们的期望还存在距离, 但是, 将之应用于食品、化妆品、香料香精等轻工产品香气质量评定的时机已经成熟了. 这正如机器视觉的识别能力在一些方面远不如三岁的小孩子, 但这丝毫不妨碍它在很多领域取得巨大成功一样.

参考文献:

- [1] Gardner J W, et al. Electronic Noses: Principles and Applications [M]. Oxford University Press, 1999.
- [2] ClekT A, et al. Concentration tuning mediated by spare receptor capacity in olfactory sensory neurons: a theoretical study [J]. Neural Computation, 1999, 11(7): 1673- 1690.
- [3] Gopel W, et al. Chemical imaging I: Concepts & visions for electronic and bioelectronic noses [J]. Sensors and Actuators B, 1998, 52: 125-142; II: trends in practical multiparameter sensor system. Sensors and Actuators B, 1998, 52: 143- 61.
- [4] Nakamoto T, et al. High speed active gas/odor sensing system using adaptive control theory [J]. Sensors and Actuators B, 1997, 41: 183-188.
- [5] Rella R, et al. Air quality monitoring by mean of soft gel integrated tin oxide thin films [J]. Sensors and Actuators B, 1999, 58: 283- 288.
- [6] Sayago I, et al. Discrimination of grape juice fermented wine using a tin oxide multisensor [J]. Sensors and Actuators B, 1999, 57: 249- 254.
- [7] Natale C D, et al. An electronic nose for the recognition of the vineyard of a red wine [J]. Sensors and Actuators B, 1996, 33: 83- 88.
- [8] Romain A C, et al. Use of a simple tin oxide array to identify five mal odors collected in the field [J]. Sensors and Actuators B, 2000, 62: 73- 79.
- [9] Negri R M, et al. Identification of pollutant gases and its concentrations with a multisensor array [J]. Sensors and Actuators B, 2001, 75: 172-78.
- [10] Gardner J W, et al. An electronic nose system to diagnose illness [J]. Sensors and Actuators B, 2000, 70: 19- 24.
- [11] Ryabtsev S V, et al. Application of semiconductor gas sensors for medical diagnostics [J]. Sensors and Actuators B, 1999, 59: 26- 29.
- [12] Gibson T D, et al. Detection and simultaneous identification of microorganisms from headspace samples using an electronic nose [J]. Sensors and Actuators B, 1997, 44: 413- 422.
- [13] Amrani M E H, et al. A intelligent gas sensing system [J]. Sensors and Actuator B, 1997, 44: 512- 516.
- [14] Doleman B J, et al. Comparison of odor detection thresholds and odor discriminabilities of a conducting polymer composite electronic nose versus mammalian olfaction [J]. Sensors and Actuator B, 2001, 72: 41- 50.
- [15] Williams D E. Semiconductor oxides as gas sensitive resistors [J]. Sensors and Actuators B, 1999, 57: 1- 16.
- [16] Mielle P, et al. An alternative way to improve the sensitivity of electronic olfactometers [J]. Sensors and Actuators B, 1999, 58: 526- 535.
- [17] Orts J, et al. Selective methane detection under varying moisture conditions using static and dynamic sensor signals [J]. Sensors and Actuators B, 1999, 60: 106- 117.
- [18] Llobet E, et al. Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick film tin oxide gas sensor array [J]. Sensors and Actuators B, 1997, 41: 13-21.
- [19] Holmberg M, et al. Drift counteraction for an electronic nose [J]. Sensors and Actuators B, 1996, 35- 36, 528- 535.
- [20] Wilson D M, et al. Signal processing for improving gas sensor response time [J]. Sensors and Actuators B, 1997, 41: 63- 70.
- [21] Heilig A, et al. Selectivity enhancement of SnO₂ gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures [J]. Sensors and Actuators B, 1999, 58: 302-309.
- [22] Ulmer H, Mirovics J, Neotzel G, et al. Odors and flavors identified with hybrid modular sensor systems [J]. Sensors and Actuators B, 1997, 43: 24- 33.
- [23] Hong H K, et al. Electronic nose system with micro gas sensor array [J]. Sensors and Actuators B, 1996, 35-36: 338- 341.
- [24] Breames J, et al. Fruit ripeness monitoring using an electronic nose [J]. Sensors and Actuators B, 2000, 69: 223- 229.

作者简介:



高 大 启 男. 1957 年 2 月出生于湖北省襄阳县. 副教授. 1993 年 3 月在重庆大学获硕士学位, 1996 年 8 月在浙江大学获博士学位, 1996 年 9 月至 1998 年 8 月在江苏理工大学做博士后研究. 现为华东理工大学计算机系教师. 主要研究领域为机器嗅觉、神经网络、模式识别和信号处理.