

# Chemosensorik und Geruchsmessung

## Stand der elektronischen Olfaktometrie

*Unter der Bezeichnung „Elektronische Nasen“ sind chemosensorische Messsysteme eingeführt worden, die in einem sehr allgemeinen Sinn dem Vorbild des biologischen Geruchssinnes nachgebildet sind. Obwohl diese Systeme nicht primär Geruchseigenschaften, sondern Zusammensetzungen von Gasmischungen analysieren können, werden sie auch für die „elektronische Olfaktometrie“ eingesetzt.*

*Im Beitrag werden die Hintergründe und die Probleme des Einsatzes und der Übertragung auf die Geruchsmessung diskutiert. Dabei zeigen sich die bisher eingesetzten Methoden als nicht aussagekräftig. Für die künftige Weiterentwicklung werden Perspektiven und Forschungsziele benannt.*

Dr. Peter Boeker ist Oberingenieur am Institut für Landtechnik der Universität Bonn, Nussallee 5, 53115 Bonn; e-mail: [boeker@uni-bonn.de](mailto:boeker@uni-bonn.de)  
**Referierter Beitrag der LANDTECHNIK, die Langfassung finden Sie unter LANDTECHNIK-NET.com**

### Stichworte

Elektronische Nase, Chemosensor-Array, elektronische Olfaktometrie

### Keywords

Electronic nose, chemosensor array, electronic olfactometry

### Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Dr. Gerhard Horner von HKR Sensorsysteme für vielfältige Anregungen und Diskussionen zur Methodik der Chemosensorik

Literaturhinweise sind unter LT 01405 über Internet <http://www.landwirtschaftsverlag.com/landtech/lo-cal/fliteratur.htm> abrufbar.

Das Versprechen, das im Begriff der „Elektronischen Nase“ lag, erwies sich als nicht einlösbar. Die Analogie zum biologischen Geruchssinn beschränkt sich auf die erste Stufe der Entstehung des Geruchseindrucks, in der Form vieler, sich in dem Ansprechverhalten unspezifisch verhaltender Sensoren. Daher konnten diese Systeme nicht die Funktionalität des Geruchssinnes abbilden.

Die Benennung der „Elektronischen Nase“ ist deshalb weitgehend zugunsten des neutraleren und zutreffenderen Begriffs der Chemosensor-Arrays fallengelassen worden [1]. Der typische Anwendungsbereich der kommerziell verfügbaren Systeme ist daher auch nicht eigentlich die Geruchsmessung, sondern das Erkennen von chemischen Merkmalen, die in den gasförmigen Anteilen von Proben enthalten sind. Das Wort vom „chemischen Abbilden“ [2] trifft diese Art des Untersuchens.

Es besteht aber großes Interesse an einer Anwendung der Chemosensor-Arrays für die Geruchsmessung, von der man sich größere Objektivität und kontinuierliche Langzeitbeobachtungen verspricht [3].

### Grundlagen des Messverfahrens

Chemosensor-Arrays sind Anordnungen von gassensitiven Sensoren, die mit verschiedenen Methoden der Datenverarbeitung gekoppelt sind. Es werden für Chemosensor-Arrays Sensoren bevorzugt, die nicht auf ganz bestimmte Gase, sondern auf Stoffklassen ansprechen, auf bestimmte chemische Funktionalitäten oder Formparameter. Die Sensorreaktionen repräsentieren daher in ihrer Gesamtheit verschiedene Aspekte der vorgelegten Stoffe. Das Sensor-Array gewinnt damit eine messtechnische Universalität, die es in Verbindung mit intelligenter Datenverarbeitung dazu befähigt, Informationen über Mischungen von gasförmigen Stoffen zu liefern und diese vor allem voneinander zu unterscheiden.

### Geruchsstoffe

Geruchsstoffe stellen eine Teilmenge der gesamten gasförmigen Stoffe in der Luft dar. Der Signalcharakter der Geruchsstoffe für

Lebewesen hat dazu geführt, dass nur die informationstragenden Stoffe für die Wahrnehmung herausgefiltert werden. Vom chemischen Standpunkt ergeben sich daraus irritierende Unterschiede der Geruchsschwellen bei chemisch ähnlichen Stoffen, die auf diese hochgradige Selektion und Filterung zurückgehen.

Die Chemosensorik wertet chemische Unterschiede aus. Meist werden chemisch ähnliche Stoffe zu ähnlichen Sensorreaktionen führen. Insbesondere die auf geringe Selektivität angelegten Sensoren von Chemosensor-Arrays zeigen dieses Verhalten.

### Reaktion des Arrays auf geruchstragende Luftmischungen

Die Reaktion eines Arrays auf Mischungen von Stoffen ist eine Superposition der Einzelreaktionen. Bild 1 zeigt für sechs Sensoren die Reaktion auf eine Stoffmischung von fünf Stoffen. Jeder Sensor zeigt ein unterschiedlich großes Signal, welches sich aus den Sensorreaktionen auf die einzelnen Stoffe zusammensetzt. Der Sensor unterscheidet nicht zwischen geruchsaktiven und geruchsneutralen Stoffen.

Die einzelne Sensorreaktion ist durch Formel 1 allgemein beschrieben, dabei können formal zwei Anteile unterschieden werden:

$$S_i = a_{i,0} + a_{i,1}c_1 + a_{i,2}c_2 + \dots + a_{i,n}c_n + a_{i,n+1}c_{n+1} + \dots + a_{i,m}c_m \quad (1)$$

Die Konzentrationen  $c_1$  bis  $c_n$  umfassen dabei die geruchsaktiven Komponenten,  $c_{n+1}$  bis  $c_m$  die geruchsneutralen Komponenten.

Die physiologisch-olfaktorische Reaktion auf eine Stoffmischung wird nur von den geruchsaktiven Komponenten verursacht.

### Messung der Geruchsstärke

Zur kontinuierlichen Überwachung von Geruchsquellen ist die Ermittlung der Geruchsstärke erforderlich. Die Referenzgröße der Geruchsstärke ist der am Olfaktometer durch stufenweise Verdünnung von Proben ermittelte Wert der Geruchseinheit pro Volumen ( $\text{GE}/\text{m}^3$ ). Er stellt die physiologische Wirkung der Geruchsstoffmischung dar.

Zwei Stoffe (oder Stoffgemische) mit gleicher Geruchsstärke in  $\text{GE}/\text{m}^3$  weisen im Allgemeinen aufgrund verschiedener Geruchs-

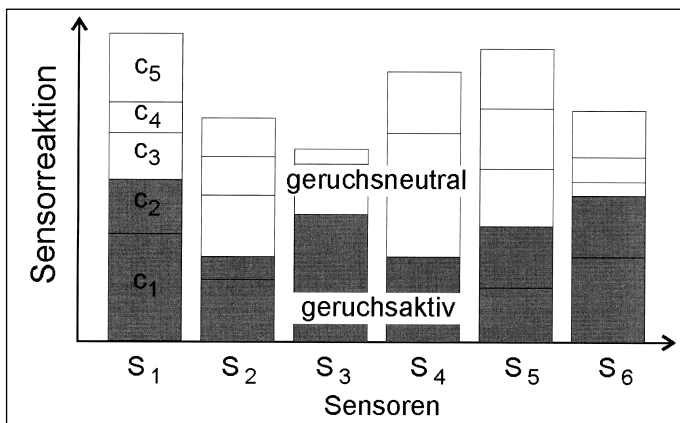


Bild 1: Anteile der geruchsaktiven und -neutralen Komponenten am Sensorsignal

Fig. 1: Percentage of odour-active and odour-neutral components within the sensor signal

schwelen der enthaltenen Stoffe unterschiedliche reale Konzentrationen auf.

Der resultierende Geruchseindruck mehrerer Stoffe ist nicht die Summe der einzelnen Eindrücke. Eine Vielzahl von Phänomenen, wie die gegenseitige Maskierung und Verstärkung, erlaubt keinen Rückschluss von der chemischen Komposition auf den Geruchseindruck.

### Verwendung von Sensor-Summensignalen

Der Standardweg in solchen Problemsituationen ist die empirische Datenerhebung und das Aufsuchen von Korrelationen, um damit den Zusammenhang zwischen Geruchseindruck und Mischungszusammensetzung zu ermitteln. Eine Reihe von Untersuchungen [3, 5, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16] ist diesen Weg gegangen und hat durch olfaktometrische Vergleichsmessungen – bei gleichzeitigem Einsatz von Chemosensoren – Korrelationen zwischen den Sensorsignalen und der Geruchsstärke bestimmt.

Bis auf die Quellen [13, 14] ist allen Ansätzen die Verwendung eines Summensignals gemeinsam, gebildet aus den Sensorsignalen der einzelnen Sensoren. Dieses Summensignal wird gegen die gemessenen Geruchsstärken aufgetragen und damit durch lineare Regression die gesuchte Beziehung zwischen Sensorsignalen und Geruchsstärke ermittelt. Das Summensignal von  $n$  Sensoren berechnet sich bei Annahme von linearen Kennlinien zu:

$$\begin{aligned} S_1 &= a_{1,0} + a_{1,1}c_1 + a_{1,2}c_2 + \dots + a_{1,m}c_m \\ S_2 &= a_{2,0} + a_{2,1}c_1 + a_{2,2}c_2 + \dots + a_{2,m}c_m \\ &\dots \\ S_n &= a_{n,0} + a_{n,1}c_1 + a_{n,2}c_2 + \dots + a_{n,m}c_m \\ \sum_1^n S_i &= \sum_1^n a_{i,0} + \sum_1^n a_{i,1}c_1 + \dots + \sum_1^n a_{i,m}c_m \end{aligned} \quad (2)$$

Wie Formel 2 zeigt, verhält sich das Summensignal wie das Signal eines einzelnen Sensors, mit „gemittelten“ Eigenschaften aller aufsummierten Sensoren. Bei unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Sensoren für verschiedene Stoffe zeigt das Summensignal ein breites Ansprechverhalten.

### Gewinnung von Korrelationen zwischen dem Geruch und den Sensorsignalen

In der veröffentlichte Literatur wird berichtet [16], dass die gefundenen Korrelationen

jeweils nur Gültigkeit bei ganz bestimmten Geruchsquellen haben und daher jeweils eigene Korrelationen für jede Quelle angewendet werden müssen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Korrelationen sich über längere Messperioden als nicht stabil erwiesen [13, 14].

Deshalb ist ein Blick auf die Entstehung und die zugrundeliegenden Daten für solche Korrelationen interessant. Bei biologischen Geruchsquellen handelt es sich um Substrate, in denen durch biochemische Prozesse Geruchsstoffe gebildet und freigesetzt werden. Die Mischung der Komponenten ist abhängig vom biochemischen Zustand. In Bild 2 ist eine Geruchsquelle dargestellt, die sich in einem belüfteten Gebäude befindet. Solche Konfigurationen treten bei eingehausten Kompostierungen, Stallanlagen oder Lagerbehältern auf. Im Gebäude werden Geruchsstoffe freigesetzt und durch den Luftstrom ausgetragen. Die Konzentration der Geruchsstoffe  $c_i$  berechnet sich aus dem Verhältnis der Freisetzungsmassenströme  $\dot{m}_i$  und dem Luftvolumenstrom  $\dot{V}$

$$c_i = \dot{m}_i / \dot{V} \quad (3)$$

Für die weitere Argumentation ist eine Annahme wichtig. Bei gekoppelter Entstehung der Geruchsstoffe in biochemischen Prozessen ändert sich das relative Verhältnis der Komponenten und damit die Mischungszusammensetzung mit dem Prozesszustand (siehe auch Bild 6 in LANDTECHNIKNET). Bei Kompostierungen ist es damit abhängig vom Rottegrad, in Stallanlagen etwa vom Alter der Tiere oder von deren Futterzusammensetzung. Bei langsam ablaufenden oder sich ändernden Prozessen ändert sich daher die Geruchsmischung ebenfalls langsam.

Die Freisetzung  $\dot{m}_i$  einer gegebenen Geruchsstoffmischung kann sich durch äußere Parameter ändern, wie etwa durch die Kompostumsetzung oder die Tieraktivität oder die den Stoffübergang beeinflussenden Größen wie Temperatur und Überströmung. Zusätzlich ändert sich durch die Lüftungsanlage (oder bei frei beströmten Quellen durch die Windverhältnisse) der verdünnende Luftvolumenstrom.

Die Erhebung von Daten für eine Korrelation zwischen der Geruchsstärke wird in einem begrenzten Zeitraum durchgeführt. Dabei werden verschiedene Geruchsstärken zu-

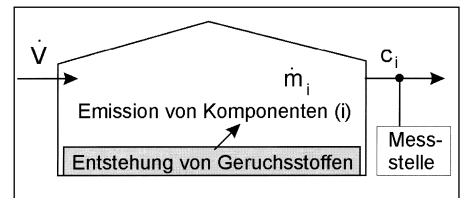


Bild 2: Freisetzung und Verdünnung von Geruchsstoffen

Fig. 2: Release and dilution of odour components

sammen mit den simultan gemessenen Sensorsignalen erhalten. Nach den oben gemachten Annahmen handelt es sich jedoch um ähnliche Geruchsstoffmischungen, aber, und dies ist der wichtige Aspekt, bei verschiedenen Verdünnungen. Sowohl Änderungen im Volumenstrom als auch der Stofffreisetzung führen zu unterschiedlichen Verdünnungen und damit verbundenen Änderungen der Sensorsignale.

Die angegebenen Korrelationen sind deshalb Ausdruck einer abgestuften Verdünnung und geben keine mit dem Geruch zusammenhängenden Eigenschaften wieder.

Vor allem auch die nicht geruchsaktiven Komponenten tragen zu den Messsignalen bei [18], was in der paradoxen Situation resultiert, dass eine Korrelation zwischen Geruchsstärke und Sensorsignal auch dann erhalten wird, wenn der Sensor für die geruchsaktiven Komponenten völlig unempfindlich sein sollte.

### Zusammenfassung und Ausblick

Das Problem einer Ermittlung der Geruchsstärke aus chemosensorischen Messungen kann als ungelöst angesehen werden.

Die oben beschriebenen Methoden erfüllen aus zwei Gründen nicht das gesteckte Ziel:

- 1 Das häufig herangezogene Sensorsummensignal reduziert das Chemosensor-Array auf die Funktionalität eines Einzelsensors. Damit werden die potenziellen Möglichkeiten des chemosensorischen Messsystems nicht genutzt.
- 2 Die zugehörige Korrelation zur Geruchsstärke ist Ausdruck einer verdeckten Verdünnungsreihe und erlaubt keine Übertragung auf andere Geruchsstoffmischungen. Korrelationen dieser Art können ebenfalls mit geeigneten Einzelsensoren oder mit FID (Flammenionisation)-Technik erhalten werden [10].

Erstes Ziel der Entwicklung einer chemosensorischen Geruchsmessung muss die Entwicklung von problemangepassten Auswertungsmethoden sein, die an die Eigenheiten des Zusammenspiels der Chemosensorik mit den Gegebenheiten der Geruchswahrnehmung angepasst sind. Die Methodik muss die gesamte Information verwerten, die in den Sensorsignalen enthalten ist und mit Mitteln der statistischen Datenanalyse verrechnen.