

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Περισσότερα από 21.000 άτομα σκοτώθηκαν το 2001 σε ολόκληρο τον κόσμο από τους σεισμούς, απολογισμός ιδιαίτερα βαρύς για μία χρονιά, την οποία οι επιστήμονες χαρακτηρίζουν «φυσιολογική» από πλευράς σεισμικής δραστηριότητας. Σύμφωνα με το Γεωλογικό Παρατηρητήριο των ΗΠΑ (USGS), το 2001 σημειώθηκαν 65 «σημαντικοί» σεισμοί σε ολόκληρο τον πλανήτη, έναντι 82 που σημειώθηκαν το 2000 ( $> 6.5$  βαθμών της κλίμακας Ρίχτερ). [1]

Το ανθρώπινο κόστος υπήρξε αρκετά μεγάλο και η ανάγκη για μια πιο αποτελεσματική αντιμετώπιση του φαινομένου κρίνεται απαραίτητη. Ο εντοπισμός και η διάσωση εγκλωβισμένων κάτω από ερείπια γκρεμισμένων κτιρίων θεωρείται ο σημαντικότερος στόχος των διασωστικών ομάδων. Η διασωστική προσπάθεια όμως αποτελεί ένα αντικείμενο στο οποίο έχει γίνει κυρίως επιχειρησιακή έρευνα και ελάχιστη, αν όχι καθόλου, συστηματική επιστημονική έρευνα.

Η ανάπτυξη ωστόσο μεθόδων εντοπισμού και η βελτίωση των ήδη υπαρχόντων (γαιόφωνα, κάμερες, εκπαιδευμένοι σκύλοι) απαιτεί έρευνα τόσο σε επιχειρησιακό όσο και σε επιστημονικό επίπεδο. Η νέα χημική μέθοδος εντοπισμού εγκλωβισμένων σε κτίρια που έχουν καταρρεύσει μετά από σεισμό έρχεται να ενισχύσει και να συνδυάσει τις πιο πάνω ήδη υπάρχουσες τεχνικές και να εισαγάγει μια εντελώς καινούργια μεθοδολογία, **τη χημική ανάλυση**, μειώνοντας έτσι ουσιαστικά το χρόνο αναζήτησης στα ερείπια αλλά και εστιάζοντας-κατευθύνοντας την αναζήτηση αυτή.

Προκειμένου λοιπόν να αναπτυχθεί η νέα αυτή μέθοδος εντοπισμού είναι αναγκαίο να μελετηθούν τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο οι χαρακτηριστικές πτητικές ουσίες των ανθρώπινων εκκρίσεων και της σύστασης του εκπνεόμενου αέρα.

Μια πρώτη διάκριση των ουσιών αυτών είναι σε ανόργανες (αμμωνία, διοξείδιο του άνθρακα, ύδωρ) και οργανικές ενώσεις (αιθανόλη, ακετόνη, ισοπρένιο κ.λ.π.) Παραπέρα οι ουσίες αυτές μπορούν να διαχωριστούν με βάση το μοριακό τους βάρος. Έτσι διακρίνουμε ουσίες μεγάλου και μικρού μοριακού βάρους. Μεταξύ των ουσιών μεγάλου μοριακού βάρους ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ορμόνες, οι οποίες όμως

εκκρίνονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και χαρακτηρίζονται από χαμηλή πτητικότητα. Μια ειδική κατηγορία ενώσεων με έντονο ιατρικό ενδιαφέρον είναι οι φερομόνες, ουσίες που έχουν την δυνατότητα να αλλάζουν την ανθρώπινη συμπεριφορά.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών αυτών αποτελεί ένα καίριο σημείο αναφοράς και εξετάζεται μιας και αποτελεί τον κατ' εξοχήν παράγοντα για την ανίχνευση τους. Αξίζει να σημειωθεί πως τα όρια τις χημικής ανάλυσης έχουν μειωθεί εντυπωσιακά και πλέον οι αναλύσεις πραγματοποιούνται στο επίπεδο των ppt (parts per trillion). Από επιχειρησιακής σκοπιάς, οι ουσίες αυτές παράγονται σημειακά με ένα ρυθμό που εξαρτάται από τις συνθήκες εγκλωβισμού και διασπείρονται στο χώρο με διάχυση ή με μεταφορά. Οι ποσότητες τους έτσι παρουσιάζουν μια διακύμανση στο χώρο.

Το θέμα λοιπόν του ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των ουσιών αυτών, αποτελεί αντικείμενο σημειακής ανάλυσης και πρέπει να αναλυθεί από την μεριά της χωροχρονικής κατανομής, για την οποία δεν έχουν πραγματοποιηθεί προηγούμενες μελέτες.

Γίνεται λοιπόν φανερό, πως η ανάγκη για καταγραφή και συστηματοποίηση όλων των παραμέτρων που σχετίζονται με την νέα αυτή χημική μέθοδο εντοπισμού, είναι επιτακτική. Ο καθορισμός δε των σκοπών κρίνεται αναγκαίος για την ομαλή και χωρίς αποπροσανατολισμούς εξέλιξη της έρευνας που πραγματοποιείται

## **ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ**

Το σύνολο των πτητικών ουσιών που εκκρίνει ο ανθρώπινος οργανισμός είναι αποτέλεσμα διαφόρων πηγών όπως: φαγητά, πρόσθετα τροφών, μόλυνση του αέρα, βακτηριακές ζυμώσεις στο έντερο και από διάφορες άλλες μεταβολικές διαδικασίες του σώματος. Στα ούρα και στο πλάσμα ενδεικτικά αναφέρεται πως έχουν βρεθεί αλκοόλες, αλδεύδες, φουράνια, κετόνες, τερπένια και άλλα ετεροκυκλικά συστατικά.[2]

Δεκάδες ερευνητικές ομάδες έχουν προσπαθήσει να συσχετίσουν για ιατρικούς σκοπούς τις εκπομπές των πτητικών συστατικών με φυσιολογικές ή παθολογικές καταστάσεις για εκτέλεση κυρίως αναίμακτων ιατρικών εξετάσεων και για τη μελέτη

των μεταβολικών οδών του ανθρώπινου οργανισμού. Θα πρέπει να τονιστεί όμως, ότι στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν στοιχεία, που να αφορούν αναλύσεις για τον εντοπισμό εγκλωβισμένων σε κτίρια που έχουν καταρρεύσει μετά από σεισμό.

Τα ούρα προτιμώνται συνήθως από τα βιολογικά υγρά, μια και τα συστατικά τους πριν από την έκκριση τους, συγκεντρώνονται στο νεφρό. Το προφίλ των ούρων είναι πολύ πιο δύσκολο για τα πτητικά συστατικά λόγω της μεγάλης πτητικότητας τους, της ποικίλης δομής των συστατικών τους αλλά και λόγω των διαφορών στην πολικότητα και τη συγκέντρωσή τους. Καλύτερο διαχωρισμό των συστατικών των ούρων προσφέρουν οι τριχοειδείς χρωματογραφικές στήλες (GC), σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μάζας (MS). [2] Στο προφίλ των VOC's των ούρων συνυπάρχουν δηλ. πολλές ομάδες συστατικών διαφορετικής πολικότητας: αλκοόλες, κετόνες, O- και N- ετεροκυκλικές ενώσεις, ενώσεις που περιέχουν θείο (σουλφίδια, ισοκυανικά, μερκαπτάνες) αλλά και υδρογονάνθρακες. [3]

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί ένα έντονο ιατρικό ενδιαφέρον για την καταγραφή και την αξιολόγηση των ουσιών που εκπέμπει η ανθρώπινη αναπνοή. Εκατοντάδες ουσίες έχουν προσδιοριστεί ότι εκπέμπονται από φυσιολογικά υγιή άτομα, με τη βοήθεια της φασματομετρίας μάζας και της αέριας χρωματογραφίας. Αυτές οι πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs) προέρχονται από διάφορες μεταβολικές διεργασίες αλλά και από τη ροή του αίματος από την πνευμονική κυψελιδική μεμβράνη στο κυψελιδικό αέρα (με παθητική διάχυση). Αυτό υποδηλώνει ότι οι συγκεντρώσεις των VOCs της εκπνοής σχετίζονται με τις αντίστοιχες στο αίμα. Η αύξηση ή μείωση των συγκεντρώσεων κάποιων ουσιών της ανθρώπινης εκπνοής έχει αξιολογηθεί και χρησιμοποιηθεί ιατρικά σαν διαγνωστικό εργαλείο για διάφορες ασθένειες και αλλαγές στον μεταβολισμό. Η συλλογή του δείγματος είναι εύκολη, δεν είναι επίπονη και προτιμάται έναντι της δειγματοληψίας αίματος και ούρων. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι πτητικοί υδρογονάνθρακες, *αιθάνιο και πεντάνιο*, χρησιμοποιούνται σαν δείκτες (markers) της υπεροξειδωσής των λιπιδίων και της οξειδωτικής αποικοδόμησης των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων. Άλλες πτητικές οργανικές ουσίες έχουν συνδεθεί με τον καρκίνο των πνευμόνων, με ηπατικές νόσους και με μυοκαρδιακά εμφράγματα. Αυξημένη συγκέντρωση *ακετόνης* (50 nmol/L) έχει βρεθεί σε ανθρώπους που πάσχουν από διαβήτη, μια ασθένεια στην οποία είτε το πάγκρεας εμφανίζει μειωμένη παραγωγή

ινσουλίνης, είτε τα κύτταρα του οργανισμού αδυνατούν να χρησιμοποιήσουν την ινσουλίνη. Επιπλέον, η ακετόνη έχει συσχετιστεί με την παρακολούθηση ασθενών που βρίσκονται σε δίαιτα. Παράλληλα, μπορεί να παρακολουθηθεί και να αξιολογηθεί η έκθεση εργαζομένων στους περιβαλλοντικούς ρύπους που υπάρχουν στο χώρο εργασίας τους. Ένας συνήθης έλεγχος τέλος, αποτελεί ο προσδιορισμός της *αιθανόλης* στο αίμα, μια και η συγκέντρωση της ουσίας αυτής στην εκπνοή σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση της στο αίμα. Έχει προσδιοριστεί ότι ισχύει η αναλογία *εκπνοή / αίμα* = *1:2100* και βάση αυτής της σχέσης λειτουργούν οι διάφορες συσκευές ανάλυσης εκπνεόμενης αλκοόλης. [4]

Οι ουσίες αυτές της εκπνοής όμως είναι παρούσες σε πολύ μικρές ποσότητες ( $\leq$  nanomolar). Προκειμένου λοιπόν να αυξηθεί η ευαισθησία και η ποιότητα του δείγματος, το δείγμα πρέπει να συγκεντρωθεί πρώτα, πριν αναλυθεί. Οι τρεις λοιπόν πιο κοινά αποδεκτές χρησιμοποιούμενες μέθοδοι προσυγκέντρωσης του δείγματος είναι η χημική αλληλεπίδραση, η προσρόφηση και η κρυοπαγίδευση. [4, 5]

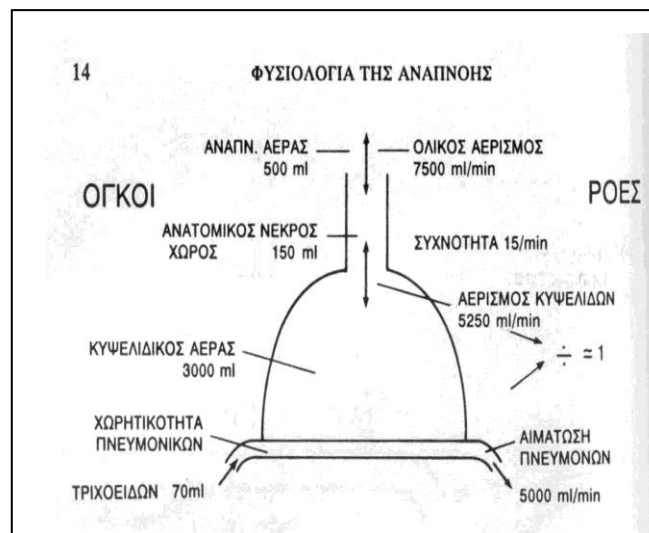
Η φυσιολογική και σωστή λειτουργία των οργάνων του ανθρώπινου οργανισμού αλλά και οι πιθανές διαταραχές στον μεταβολισμό του, έχουν άμεσο και μετρήσιμο αντίκτυπο στις εκκρίσεις και τον εκπνεόμενο αέρα του. Τόσο οι ανθρώπινες εκκρίσεις όσο και ο εκπνεόμενος αέρας περιέχουν ένα ευρύ φάσμα από πτητικές ουσίες (οργανικές-ανόργανες) οι οποίες θα μπορούσαν να αποτελέσουν ένα ισχυρό εργαλείο για την ανίχνευση εγκλωβισμένων κάτω από ερείπια γκρεμισμένων κτιρίων.

Με τον όρο **πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC's = Volatile Organic Compounds)**, εννοούμε ουσίες που έχουν **τάση ατμών ( $P^s$ ) πάνω από 0.1 Torr** στους 25°C και 760 mmHg ή πρακτικά ουσίες που έχουν **1 ως 12 άτομα άνθρακα** και **σημείο ζέσεως κάτω από 300°C**. Οι ουσίες αυτές στην αέρια φάση έχουν συγκεντρώσεις στην περιοχή από 10-5000 ppt (0.1 ως 50 nmol L<sup>-1</sup>).

### ΕΚΠΝΕΟΜΕΝΟΣ ΑΕΡΑΣ

Κάθε άνθρωπος επιτελεί **15 αναπνοές το λεπτό** με **εκπνεόμενο όγκο** σε κάθε αναπνοή **500 ml**. **Ο συνολικός εκπνεόμενος όγκος** αέρα σε κάθε λεπτό είναι **7500 ml/min**. Ο όγκος αυτός ονομάζεται **ολικός πνευματικός αερισμός**. Ο όγκος του αέρα που εισέρχεται στους πνεύμονες είναι ελαφρώς μεγαλύτερος από τον όγκο του αέρα που εξέρχεται επειδή ο όγκος του οξυγόνου που προσλαμβάνεται από τον οργανισμό είναι μεγαλύτερος από τον όγκο του διοξειδίου του άνθρακα που αποβάλλεται. Δεν φθάνει όμως όλος ο εισπνεόμενος όγκος στον κυψελιδικό χώρο όπου πραγματοποιείται η ανταλλαγή των αερίων. Σε κάθε 500 ml εισπνεόμενου αέρα τα 150 ml παραμένουν μέσα στον ανατομικό νεκρό χώρο. **Ο όγκος λοιπόν του καθαρού αέρα** που εισέρχεται **στην αναπνευστική ζώνη** κάθε λεπτό είναι  $(500-150)*15=$  **5250 ml/min**. Ο όγκος αυτός

ονομάζεται *κυψελιδικός αερισμός* και αντιπροσωπεύει το ποσό από τον εισπνεόμενο αέρα που διατίθεται για την ανταλλαγή των αερίων. [6]



**Σχήμα 10:** Σχηματική παράσταση του αναπνευστικού συστήματος [6].

Οι ανάγκες των πνευμόνων για την ανταλλαγή των αερίων αυξάνουν σημαντικά κατά τη διάρκεια της άσκησης. Τυπικά η κατανάλωση οξυγόνου αυξάνει από 300 στα 3000 ml/min σε ένα μέτρια εξασκημένο άνθρωπο, ενώ μπορεί να φθάσει τα 6000 ml/min σε ένα υψηλών αποδόσεων αθλητή. Αντίστοιχα **η παραγωγή  $\text{CO}_2$**  που σε κατάσταση ηρεμίας είναι **240 ml/min** αυξάνει σε 3000 ml/min περίπου. [6]

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι ο καπνός του τσιγάρου περιέχει περίπου **4% μονοξείδιο του άνθρακα**, ποσό που είναι αρκετό για να αυξήσει τα επίπεδα της καρβόξυαιμοσφαιρίνης του αίματος του καπνιστού στο 10%, η οποία είναι ικανή να μειώσει την άσκηση και τη διανοητική λειτουργία. [7]

Σε μια αντίστοιχη επιστημονική έρευνα για τον προσδιορισμό των VOC's της ανθρώπινης εκπνοής αναφέρεται ότι σε ένα δείγμα 50 υγιών εθελοντών ανιχνεύθηκαν 3481 διαφορετικά VOC's, εκ των οποίων τα 1741 χαρακτηρίστηκαν **ενδογενή** (με θετική κυψελιδική κλίση = ποσότητα στα αέρια της εκπνοής-ποσότητα στον εισπνεόμενο αέρα) και τα υπόλοιπα 1728 **εξωγενή**. Ένα μέσο δείγμα αερίων εκπνοής περιείχε 204,2 VOC's. Συνολικά αναφέρεται ότι βρέθηκαν 27 κοινά VOC's σε όλους τους εθελοντές (9 **ενδογενή** = isoprene, benzene 1-methylethenyl, naphthalene, 2,5-cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis, naphthalene 1-methyl, butane 2-methyl, tetradecane, pentodecane, dodecane

και 28 εζωγενή = benzene, benzene1-ethyl-2-ethyl, benzene ethyl, benzene methyl, benzene propyl, cyclohexane methyl, decane, heptane, heptane 2-methyl, heptane 3-methyl, hexane, hexane 3-methyl, nonane, pentane 2,3,4-trimethyl, pentane 2-methyl, pentane 3-methyl, propane 2-methoxy-2-methyl, undecane) [8]

**Πίνακας 10: Εκατοστιαίες συγκεντρώσεις (%) των αερίων της αναπνοής κατά την είσοδο και κατά την έξοδο τους από τους πνεύμονες. [9]**

	<u>ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚ</u> <u>ΟΣ ΑΕΡΑΣ</u>	<u>ΑΕΡΑΣ</u> <u>ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟΣ</u> <u>ΜΕ ΥΔΡΑΤΜΟΥΣ</u>	<u>ΚΥΨΕΛΙΔΙΚ</u> <u>ΟΣ ΑΕΡΑΣ</u>	<u>ΕΚΠΝΕΟΜΕΝ</u> <u>ΟΣ ΑΕΡΑΣ</u>
<u>N</u> <sub>2</sub>	<u>78,62</u>	<u>74,09</u>	<u>74,9</u>	<u>74,5</u>
<u>O</u> <sub>2</sub>	<u>20,84</u>	<u>9,67</u>	<u>13,6</u>	<u>15,7</u>
<u>C</u> <u>O<sub>2</sub></u>	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>5,3</u>	<u>3,6</u>
<u>H</u> <u>2O</u>	<u>0,50</u>	<u>6,20</u>	<u>6,2</u>	<u>6,2</u>

## ΟΥΡΑ

Φυσιολογική νεφρική λειτουργία:

Περίπου **16-20% του πλάσματος του αίματος** που εισέρχεται στους νεφρούς διηθείται από τα σπειραματικά τριχοειδή στην κάψα του Bowman. Το διήθημα, αν και φυσιολογικά ελεύθερο από πρωτεΐνες και κύτταρα του αίματος, περιέχει τα *χαμηλότερου μοριακού βάρους συστατικά του πλάσματος σε περίπου ίδιες ποσότητες με αυτές του πλάσματος*. [10]

**Η ποσότητα των ούρων που αποβάλλεται φυσιολογικά ανά 24ώρο είναι 1,5-2 L.**

Οι διαταραχές της ποσότητας των ούρων είναι τρεις:

- α) Πολυουρία, όταν η ποσότητα των ούρων ανά 24ώρο είναι  $> 2 \text{ L}$
- β) Ολιγουρία, όπου η ποσότητα των ούρων ανά 24ώρο είναι  $< 500 \text{ ml}$ .
- γ) Ανουρία, όπου η ποσότητα των ούρων ανά 24ώρο είναι  $< 100 \text{ ml}$

Σε υγιή άτομα το pH των ούρων κυμαίνεται από 4,6-8, ανάλογα με την ποσότητα του οξέος που πρέπει να αποβληθεί από τον οργανισμό. Το pH των ούρων, σε ένα ενήλικα με φυσιολογική διατροφή, είναι περίπου 6 (ελαφρά όξινα). [11]

## **ΑΙΜΑ**

Το **αίμα** είναι ένας ρευστός συνδετικός ιστός που βρίσκεται σε συνεχή κίνηση μέσα στα αγγεία του σώματος με την λειτουργία της καρδιάς. Η κυκλοφορία του αίματος συμβάλλει στη διατήρηση ενός σχετικού εξωκυττάριου περιβάλλοντος το οποίο είναι απαραίτητο για την φυσιολογική λειτουργία και την επιβίωση όλων των κυττάρων του σώματος. Το αίμα αποτελείται από ένα κίτρινο διαυγές υδατικό διάλυμα που λέγεται **πλάσμα** μέσα στο οποίο εναιωρούνται διάφορα κύτταρα γνωστά σαν **έμμορφα συστατικά ή κύτταρα του αίματος (ερυθροκύτταρα, λευκοκύτταρα, αιμοπετάλια)**. Ο συνολικός όγκος του αίματος που κυκλοφορεί στα αγγεία ποικίλει ανάλογα με την ηλικία και το φύλο. Ο φυσιολογικός όγκος για τους ενήλικες κυμαίνεται από **4,5-5,5 L** για τις γυναίκες και από **5,0-6,0 L** για τους άνδρες. Το pH του αίματος είναι ελαφρώς αλκαλικό (περίπου 7,4). Τα όρια του, που είναι συμβατά με την ζωή είναι αρκετά περιορισμένα και κυμαίνονται μεταξύ 7,0 και 7,8. Το pH του αίματος και του εξωκυττάριου υγρού διατηρείται σταθερό παρά το ότι εισέρχονται σε αυτό πολλές όξινες και αλκαλικές ουσίες, προϊόντα μεταβολισμού των κυττάρων του σώματος. Για την πλειονότητα του πληθυσμού που διατρέφεται με μικτή δίαιτα κρέατος και λαχανικών, στα προϊόντα του μεταβολισμού των κυττάρων επικρατούν οι όξινες έναντι των αλκαλικών ουσιών. [12]

Οι **ορμόνες** είναι ουσίες που παράγονται και εκκρίνονται από τους ενδοκρινείς αδένες και χρησιμεύουν στη μεταφορά των πληροφοριών από ένα κύτταρο σε ένα άλλο.



Το κύτταρο που δέχεται την δράση της ορμόνης λέγεται κύτταρο στόχος. Όταν μια ορμόνη δρα σε μακρινό κύτταρο στόχο και μεταφέρεται εκεί με το αίμα τότε η δράση της είναι **ενδοκρινική**, όταν δρα σε ένα γειτονικό κύτταρο στόχο και μεταφέρεται εκεί με το μεσοκυττάριο υγρό η δράση της είναι **παρακρινική**, ενώ όταν το κύτταρο στόχος είναι το ίδιο το κύτταρο που την παράγει η δράση λέγεται **αυτοκρινική**.

Όλες οι ορμόνες του σώματος μπορούν να ταξινομηθούν σε 3 κατηγορίες με βάση τη δομή τους: στα παράγωγα αμινοξέων (κατεχολαμίνες, ορμόνες θυρεοειδή αδένων), τις πεπτιδικές ή πρωτεϊνικές ορμόνες (πολυπεπτίδια) και τις στεροειδείς ορμόνες (ανδρογόνα, οιστρογόνα, γλυκοκορτικοειδή κ.).

Η δράση των ορμονών δεν υπακούει ένα και μόνο μηχανισμό αλλά αρκετούς. Όλοι όμως έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό, το ότι ενισχύουν το σήμα που μεταφέρει η ορμόνη στο κύτταρο στόχο. Αυτό το φαινόμενο δίνει την δυνατότητα στις ορμόνες να είναι ισχυροί κυτταρικοί ενεργοποιητές παρά το ότι βρίσκονται στο αίμα σε απειροελάχιστες ποσότητες, συνήθως μικρότερες από  $10^{-9}$  M. [13]

## **ΟΡΜΟΝΕΣ-ΦΕΡΟΜΟΝΕΣ**

Μεγάλη αναφορά και συζήτηση γίνεται τελευταία για τον ρόλο των ορμονών όσον αφορά την επίδραση που έχουν στην αλλαγή της συμπεριφοράς του ανθρώπου. Οι ορμόνες αυτές ανήκουν σε μια ξεχωριστή, υπό διερεύνηση ομάδα και αναφέρονται με τον όρο **φερομόνες**. Οι Karlson και Lusher το 1959 χαρακτήρισαν ως φερομόνες μια κατηγορία δραστικών ουσιών με την οποία επιτυγχάνεται η χημική επικοινωνία μεταξύ ατόμων του ίδιου είδους. Οι περισσότερες μελέτες που έχουν γίνει αφορούν την δράση της *Δέλτα 4-16-ανδροσταδιεν-3-όνης* και της *1,3,5 (10) 16-εστρατετραέν-3-όλης* [14]. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι σε έρυνες που έχουν γίνει τόσο σε γυναίκες όσο και σε άνδρες έχουν παρατηρηθεί αλλαγές στον μεταβολισμό τους, όπως για παράδειγμα η ενεργοποίηση της περιφερειακής γλυκόζης [15], η αύξηση της θερμοκρασίας του σώματος [16] η μείωση της έντασης, της νευρικότητας αλλά και άλλων αρνητικών

αισθημάτων [17], όλα σαν αποτελέσματα της δράσης των προαναφερθέντων ορμονών. Η ύπαρξη τους ωστόσο στον άνθρωπο, ως φερομόνες, είναι ακόμα υπό αμφισβήτηση.

### **ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΕΓΚΛΩΒΙΣΜΟΥ**

Αναμφίβολα **το περιβάλλον του εγκλωβισμένου** θα καθοριστεί τόσο από τις εξωγενείς ουσίες του περιβάλλοντος χώρου μετά την κατάρρευση του κτιρίου όσο και από τις ενδογενείς ουσίες τις οποίες θα παράγει ο ίδιος ο εγκλωβισμένος κατά τη διάρκεια της παραμονής του. Αναμένεται λοιπόν μια πλειάδα πτητικών ουσιών μετά από την κατάρρευση του κτιρίου, οι οποίες ενδέχεται να προέρχονται από διάφορες πηγές όπως: από τις διαρροές των αποχετεύσεων ( $\text{NH}_3$ ), από σπασμένα μπουκάλια οινοπνευματώδη ποτών (αιθανόλη), από την αλλοίωση των τροφίμων (ακεταλδεύδη, αιθανόλη, πτητικές αλκοολες στα φρούτα, οξικός αιθυλεστέρας στα κρεατοσκευάσματα, θειούχες ενώσεις στα λαχανικά), από τα οικοδομικά υλικά, από αποσμητικά, κολόνιες και καλλυντικά, από υλικά συσκευασίας, διαρροές από γκαζάκια υγραερίου (προπάνιο, βουτάνιο), ναφθαλίνη κ.λ.π.

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΗΜΙΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ**

Η σάρωση της βιβλιογραφίας και η ταξινόμηση των αποτελεσμάτων για τις πτητικές και ημιπτητικές ουσίες που εμφανίζονται στις ανθρώπινες εκκρίσεις (εκπνεόμενος αέρας, ούρα, αίμα) παρουσιάζεται στους παρακάτω πίνακες:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 11α: Πτητικές και ημιπτητικές ουσίες στον εκπνεόμενο αέρα**

A/A	ΕΙΔΟΣ	ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ (mmHg)	Φ.Τ (ng/L)
1	Methanol	127	0.07-0.70
2	Ethanol	59.26	4-10.5

3	Acetone	231.5	80-200
4	n-Pentane	514	-
5	Isoprene	550	20-60
6	Hexane	151.3	2-10
7	Benzene	98.4	2-8
8	p-Xylene	8.84	1.5-8
9	Limonene	1.548	1-8
10	n-Heptane	46	1-4
11	Ethylbenzene	9.6	0.7-6
12	5-Methyl-4-heptanone	-	0.6-9
13	o-Xylene	6.61	0.3-3
14	Isopropyl alcohol	45.42	0.2-6
15	Naphthalene	0.085	0.4-2
16	n-Nonane	4.45	0.3-2
17	2,4-Dimethylheptane	-	0.3-1.5
18	2,6-Di-tert-butyl-4-methyl phenol	0.00516	0.1-4
19	2,5-Dimethylheptane	-	0.2-1.5
20	m-Xylene	8.29	0.07-4
21	n-Decanal	0.103	0.2-1
22	3-Methyl-2-butanol	9.15	0.09-2
23	n-Decane	1,43	0.04-3
24	Isopropylbenzene	4.5	0.1-2
25	n-Dodecane	0.135	0.09-0.9
26	Methylnaphthalene	0.0278	0.09-0.9
27	n-Octane	14.05	0.06-0.6

\* Οι ουσίες αυτές έχουν εμφανιστεί σε περισσότερες από μία βιβλιογραφίες

#### ΠΙΝΑΚΑΣ 11β: Πτητικές και ημιπτητικές ουσίες στον εκπνεόμενο αέρα

A/A	ΕΙΔΟΣ	ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ (mmHg)	Φ.Τ (ppb)
1	Acetonitrile		7-100
2	p-Tolualdehyde		3-30
3	Toluene		4-20
4	2,3-Dimethylhexane		4-20
5	Acetaldehyde		2-14
6	Dichloronitromethane		2-15
7	2,2,4-Trimethyl-1-pentanol		2.5-10
8	n-Propyl acetate		2.5-9

9	2,2-Dimethyl-1-pentanol		1.5-10
10	Cyclohexane		2-9
11	Thiolacetic acid		2-8
12	1-Heptanol		2-8
13	Cyclohexyl alcohol		2-8
14	Ethyl-1-hexanol		2-8
15	2,3,5-Trimethylhexane		1.5-10
16	Ethyl 3-mercaptopropionate		2-7
17	Cycloheptatriene		2-8
18	n-Butyl alcohol		1-10
19	3,4-Dimethylhexane		2-5
20	Isooctyl alcohol		1-7
21	Methyl-n-propyl sulfide		1-9
22	2-Ethyl-4-methyl-1-pentanol		1-10
23	Neopentyl acetate		1-5
24	Trans-4-nonenal		0.7-10
25	Dimethylsulfide		0.7-5
26	2-Methyl-1-pentanol		0.5-7
27	p-Dichlorobenzene		0.6-5
28	Trans-3-hexen-1-ol		0.5-6
29	Capryl alcohol		0.4-8
30	Mesitylene		0.7-4
31	n-Hexyl mercaptan		0.4-6
32	3,4-Dimethylheptane		0.6-5
33	2,3,3,4-Tetramethylpentane		0.6-3
34	1-Chlorohexane		0.6-3
35	Dichloroacetylene		0.6-3
36	2,2-Dimethyl-1-octanol		0.4-5
37	2,2,3,3-Tetramethylhexane		0.4-3
38	2,3,3-Trimethylhexane		0.3-3
39	2,2 Dimethyl-1-hexanol		0.3-4
40	2-Ethyl-1-butanol		0.4-2
41	2,2-Dimethylheptane		0.4-2
42	Furan		0.3-2
43	Thiocyclopentane		0.3-2
44	Cyclopentylalcohol		0.2-3
45	Ethyl phenyl acetate		0.4-1.5
46	n-Amyl alcohol		0.2-3
47	2-Nitropropane		0.4-1
48	Methyl-tert-butyl ketone		0.2-2
49	Di-tert-butyl disulfide		0.1-4
50	2,2-Dimethyl-3-hexanone		0.2-1.5
51	1,2-Diethylbenzene		0.2-2
52	2-Methyl-3-heptanone		0.2-1.5

53	Isobutyl alcohol		0.2-1.5
54	2,2,5,5-Tetramethylhexane		0.1-1.5
55	Propiophenone		0.1-1
56	Ethyl acetate		0.04-4
57	3-Ethylpentane		0.15-1
58	Di-n-Butylamine		0.1-1
59	o-Dichlorobenzene		0.09-1
60	Allyl acetate		0.1-0.09
61	3,3-Diethylpentane		0.1-1
62	n-Butyl acetoacetate		0.1-0.7
63	Benzylamine		0.15-0.5
64	Indene		0.2-0.3
65	2-Methyl-3-pentanone		0.1-0.6
66	Coumarin		0.08-0.09
67	Phenylacetic acid		0.07-0.09
68	Ethyl valerate		0.07-0.6
69	5-Methyl-3-heptanone		0.1-0.3
70	Cumic alcohol		0.05-0.6
71	2,4-Bimethyl-3-hexanone		0.04-0.6
72	Octylacetate		0.03-0.5
73	Cycloheptadiene		0.06-0.3
74	2-Methyl-1-octene		0.03-0.3
75	Ethyl-2-methylvalerate		0.03-0.2
76	o-Nitrotoluene		0.03-0.15
77	Benzene, (1-methylethenyl)		
78	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione,2,6-bis(1,1-dimethylethyl)		
79	Butane, 2-methyl-		
80	Tetradecane		
81	Pentodecane		
82	Benzothiazole		
83	1,1'-Biphenyl, 2,2'-diethyl-		
84	1,1,1-trichloro-ethane		
85	Tridecane		
86	Styrene		
87	1-methyl-4- (1-methylethyl)-benzene		
88	1-phenyl-ethanone		
89	$\alpha,\alpha$ -dimethyl-benzenemethanol		
90	$\beta$ -Myrcene		
91	2,3-dihydro-1, 6-dimethyl -1H-Indene		
92	1,1'-Biphenyl		
93	Tetrachloro- ethene		
94	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,5-bis(1,1-dimethylpropyl)		

95	2,6-dimethyl-octane		
96	Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester		
97	3-methylene- pentane		
98	[1,1'-Bicyclopentyl]-2-one		
99	2,2,5-trimethyl- hexane		
100	2,3-dihydro-4, 6-dimethyl -1H-Indene		
101	2,3-dimethyl-2-butene		
102	2,7-dimethyl-Napthalene		
103	2,6,10,14-tetramethyl-Hexadecane		
104	2- $\beta$ -Pinene		
105	Acetic acid		
106	Propanoic acid, 2methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1, 3-propanediyl ester		
107	1,2-Benzenedicarboxylic acid, Diethyl ester		
108	Endobornylacetate		
109	3-methyl-2butenyl)-benzene		
110	1-ethyl-Naphthalene		
111	2-ethyl-Naphthalene		
112	1-ethyl-4-(1-methylethyl)-benzene		
113	butyl benzene		
114	Cyclohexene		
115	1,6-dimethyl-Naphthalene		
116	Nonanal		
117	2-Propenoic acid, 2-methyl-, 1,2-ethanediylbis (oxy-2, 1-ethanediyl) ester		
118	Octadecane		
119	2,5-dimethyl-octane		
120	Heptadecano		
121	1-ethyl-2-methyl-benzene		
122	Methyl-benzene		
123	Propyl-benzene		
124	Methyl-cyclohexane		
125	2-methyl-heptane		
126	3-methyl-heptane		
127	3-methyl-hexane		
128	2,3,4-trimethyl-pentane		
129	2-methyl-pentane		
130	3-methyl-pentane		
131	2-methoxy-2-methyl-propane		
132	Undecane		
133	$\alpha$ -Pinene,(-)		
134	Ethyl, cyclohexane		

135	Methyl-cyclopentane		
136	2-methyl-1-pentene		
137	1,2,3,5-tetramethyl-benzene		
138	2,3,3-trimethyl-benzene		
139	2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1H-Indene		
140	Benzaldehyde		
141	Camphene		
142	1,3-dimethyl-,cis Cyclopentane		
143	ethyl cyclopentane		
144	Cyclopentene		
145	2,3-dihydro-5-methyl- 1H-Indene		
146	1,2,4-trimethyl benzene		
147	1,3-dimethyl benzene		
148	1-methyl-3-propyl-benzene		
149	Butane		
150	3-methyl-octane		
151	1,2,3,4-tetramethyl-benzene		
152	1,3-dimethyl-,cis Cyclohexane		
153	2-methyl-hexane		
154	2-hexene (E)		
155	1,4-dimethyl-benzene		
156	1-ethyl-2,3-dimethyl-benzene		
157	2,3-dimethyl-butane		
158	1,3,5-trimethyl-benzene		
159	4-ethyl-1,2-dimethyl-benzene		
160	2,4-dimethyl-hexane		
161	4,5-Dimorpholino-2-methoxy-6-phenylpyrimidine		
162	(4,4-D2)-15,16-Dimethoxyerythrinan-7,8-dion-enol		
163	Cyclohexanol, 5-methyl-2- (1-methylethyl)-		
164	L-menthalone		
165	Eicosane, 9-octyl-		
166	2H-1, 4-benzodiazepine-2-one, 7-chloro-1, 3-dihydro-5-phenyl-1- (trimethylsilyl)		
167	Menthol		
168	(+)-menthylacetate		
169	1,8-cineole		
170	Oxetane, 2-ethyl-3-methyl-		
171	Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-		
172	1H-1, 2,4-Triazol-3-amine		
173	Propanoic acid, 2methyl-, 3-hydroxy-2, 4,4-trimethylpentyl ester		

174	Cyclopropane, (1-methylethyl)		
175	Methane, trichlorofluoro		
176	2-methy-5-propylpyrazine		
177	Benzene, (2-methyl-1-methylenepropyl)		
178	Cyclopentanone		
179	Cyclohexane, methoxy		
180	Butanoic acid, butyl ester		
181	2-Propenoic acid, 2-methyl-, 1,2-ethanediyl ester		
182	Acetic acid, {bis [(trimethylsilyl) oxy] phosphinyl}-, trimethylsilyl ester		
183	Thiourea		
184	Cyclopentane, (1-methylethyl)		
185	1,3,7-octatriene, 3,7-dimethyl-		
186	2-(1-Methylpropyl) pyrazine		
187	Hexadecanoic acid, l-methyl ethyl ester		
188	Linalool		
189	Furan, 2-butyltetrahydro-		
190	Cyclohexanol, 2-amino-, cis		
191	1,3-Propanediol, 2-methyl-2-propyl-		
192	1,E-11,Z-13-Hexadecatriene		
193	9- Homonoradamant -9-ene		
194	Peroxydihydrocostunolide		
195	Heneicosane		
196	Pyrazine, 2,3-dimethyl-		
197	1-Propene, 1, (methylthio)-. (E)		
198	L-Propanol, 2,2. -Dimethyl-		
199	Bicyclo [4,1,0] heptane, 3,7, 7-trimethyl-		
200	L-Propene		
201	Octane, 3,4-dimethyl-		
202	Cyclohexene, l-methyl-4- (l-methylethenyl)-. (R)		
203	4-Penten-2-ol		
204	Butenoic acid		
205	2-Chloro-4- (4-methoxyphenyl)-6- (4-nitrophenyl) pyrimidine		
206	Cyclohexanol, 5-methyl-2- (1-methylethyl)-, (1 $\alpha$ , 2 $\beta$ , 5 $\alpha$ )-(±)-		
207	Hexanol-4-D2		
208	1-Butene, 2-methyl-		
209	Oxirane, trimethyl		
210	Ethanone, 1-(3-ethylcyclobutyl)-		
211	Pyrrolidine		
212	3,4-Dihydropyran		



213	Undecane, 3,5-dimethyl-		
214	Benzene, l-methyl-2-propyl-		
215	$\alpha$ -Ylangene		
216	Methane, dichloro-		
217	Butene, 2,3-dimethyl-		
218	1,2-Pentadiene		
219	Benzene, l-methyl-4-propyl-		
220	Phosphoric acid, diphenyl ester		
221	Heptadecane, 9-octyl-		
222	1-octadecene		
223	Bicyclo [3,2,1] oct-2-ene, 3-methyl-4-methylene-		
224	Pentane, 2,2,3,4-tetramethyl-		
225	3-Iodothiophene-2-carboxamide		
226	1R-Methyl-2T-phenylcyclopropane		
227	Benzene, 1,2,3-trimethyl-		
228	Politic acid, 2-(trimethylsiloxy) ethyl ester		
229	$\beta$ -ocimene-x		
230	4-Hydroxy-2-isopropyl-4, 7-dimethyl-1 (4H)-naphthalenone		
231	7-Azabicyclo [4,1,0] heptane, 3-methyl-		
232	4, 7-Diphenyl-6-hydroxymethyl-1, 2,5-oxadiazolol [3,4-c] pyridine		
233	Benzene, 2-ethyl-l,3-dimethyl-		

\* Οι ουσίες αυτού του πίνακα έχουν εμφανιστεί σε μια βιβλιογραφική αναφορά

#### ΠΙΝΑΚΑΣ 12α: Πτητικές και ημιπτητικές ουσίες στα ούρα

A/A	ΕΙΔΟΣ	ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ	Φ.Τ
1	Acetic acid		
2	Benzaldehyde		
3	1-Butanol		
4	1-Octanol		
5	Trimethylamine (TMA)		1.5( $\mu$ g/ml)
6	n-Oxide of trimethylamine (TMAO)		
7	P-Cresol		
8	Phenol		
9	$\beta$ -Pinene		
10	$\alpha$ -Terpineol		

11	1- $\alpha$ -Terpinene		
12	$\gamma$ - Terpinene		
13	Terpinene-1-ol		
14	Acetone		
15	2-Butanone		
16	2-Heptanone		
17	4-Heptanone		27- 1044 (ng/ml)
18	3-Hexanone		
19	3-Methyl-2-pentanone		
20	4-Methyl-2-pentanone		
21	4-Methyl-3-pentene-2-one		
22	2-Pentanone		
23	2,5-Dimethylpyrazine		
24	Methylpyrazine		
25	Pyrazine		
26	1H-Pyrrole		
27	2-Vinylpyrazine		
28	2,5-Dimethylfuran		
29	2-Ethyl-5-methylfuran		
30	Chloroform		
31	Styrene		
32	Toluene		
33	Xylene		
34	Dimethyldisulfide		
35	Dimethyltrisulfide		
36	Methyl-2-propenyl- disulfide		
37	Methyl-propyldisulfide		
38	Benzene		
39	3-Methyl-1-butanol		
40	5-Methyl-3-hexanone		
41	3-Heptanone		
42	Allyl isothiocyanate		
43	Ethanol		
44	Methanethiol		

\*Οι ουσίες αυτού του πίνακα έχουν εμφανιστεί σε περισσότερες από μια βιβλιογραφικές αναφορές

#### ΠΙΝΑΚΑΣ 12β: Πτητικές και ημιπτητικές ουσίες στα ούρα

A/A	ΕΙΔΟΣ	ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ	Φ.Τ
1	Acetic acid ethyl ester		
2	n-Butyric acid		
3	Butyric acid butyl ester		
4	Formic Acid		
5	Isovaleric/2-mebutyric acid		
6	n-Nonanoic acid		
7	n-Octanoic acid		
8	Benzylalcohol		
9	n-Hexanal		
10	1-Hexanol		
11	3-Methyl-3-buten-1-ol		
12	5-Methyl-3-hexanol		
13	Dimethylamine		
14	Benzoic acid		
15	Car-2-en-4-one		
16	1-Carveol		
17	3-Carvo-menthenon		
18	Isocineole		
19	Cuminyalcohol		
20	Cymenene		
21	p-Cymene-8-ol		
22	β-Damascenone		
23	Dihydromyrcenol		
24	Trans-Edulan		
25	Epoxy-butylated hydroxytoluene		
26	Eucarvone		
27	Furan		
28	β-Ionone		
29	α-Isophorone		
30	Isopropyltoluene		
31	Linalool		
32	Trans-Linalol oxide		
33	Linaloyl oxide		
34	Megastigmatrienone		
35	Menthol		
36	Pinane		
37	Pulegone		
38	Santene		
39	Seudenone		
40	4-Terpinol		
41	Vitispirane		
42	3-Dimethyl-2-cyclo- pentene-1-one		

43	3-Methylcyclohexanone		
44	2-Methyl-2-cyclopentene-1-one		
45	2-Cyano-2-butene		
46	1-methyl-2-piperidinone		
47	3-Methylpyridine		
48	Methyl-1-pyrrole		
49	Nicotine		
50	Piperidine		
51	Pyridine		
52	2-Acetylfuran		
53	2-Furanmethanol		
54	2-Methylfuran		
55	2-Butoxyethanol		
56	1-Ethyl-2, 3-dimethylbenzene		
57	2-Ethylhexanoic acid		
58	2-Ethylhexanol		
59	Thymol		
60	1,3-Dithiacyclohexene		
61	3-Isothiocyanato-1-propene		
62	5-Meisothiazole		
63	2-Methylmercaptofuran		
64	Cyclohexene		
65	Tetrachlorethylene		
66	Cyclohexanol		
67	Chlorocyclohexane		
68	2,4-Dimethylthiophene		
69	3-methyl-2-heptanone		
70	Phellandrene		
71	1,4-Dichlorobenzene		
72	1-Methyl-2-(1-methylethyl)benzene		
73	4-methylphenol		
74	3-Methylhexane-2-one		
75	Propanol		
76	2-propanol		
77	2-methyl-1-propanol		
78	2,3-butanediol		
79	Pentanol		
80	Isopentanol		
81	2-methyl-1-butanol		
82	2,3-butanedione		
83	3-methyl-2-butanone		
84	Cyclopentanone		
85	2,3-pentanedione		

86	3-penten-2-one		
87	2-hexanone		
88	Cyclohexanone		
89	2-methyl-3-pentanone		
90	Cyclohexanone		
91	4-ethoxy-2-pentanone		
92	2-octanone		
93	3-octanone		
94	4-octanone		
95	6(?) -methyl-3-heptanone		
96	2-nonanone		
97	Acetaldehyde		
98	Propionaldehyde		
99	3-butanal		
100	2-methyl-propanal		
101	2-methylbutanal		
102	3-methylbuanal		
103	Furfural		
104	2-methyltetra-hydrofuran-3-one		
105	2,3-dimethylfuran		
106	2,4-dimethylfuran		
107	2-ethylfuran		
108	Acetylfuran		
109	2-methyl-5 (?) -ethylfuran		
110	2,3,5-trimethylfuran		
111	2-n-pentylfuran		
112	2,3-dimethylpyrazine		
113	2,3,5-trimethylpyrazine		
114	1-butylpyrrole		
115	Dimethylpyrrole		
116	Picoline		
117	2-methyl-6-ethyl-pyrazine		
118	2-methyl-6 (?) -vinylpyrazine		
119	Dimethyl sulfone		
120	Propylene sulfide		
121	Thiophene		
122	Butylisothiocyanate		
123	2,3-diathiabutane		
124	Thiolan-2-one		
125	Hexane		
126	p-methylpropylbenzene		
127	Limonene		
128	Carvone		

129	Piperitone		
130	4-methyl-5-hydroxy-hexanoic acid lactone		
131	γ-valerolactone		
132	γ-hexalactone		
133	δ-hexalactone		

\*Οι ουσίες αυτού του πίνακα έχουν εμφανιστεί σε μια βιβλιογραφική αναφορά

**ΠΙΝΑΚΑΣ 13: Πτητικές και ημιπτητικές ουσίες στο αίμα**

A/A	ΕΙΔΟΣ	ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ	Φ.Τ
1	Benzene		
2	Toluene		
3	m,p, o Xylene		
4	Ethylbenzene		
5	Styrene		
6	1,3,5 Trimethylbenzene		
7	1,1,1 Trichloroethane		
8	Trichloroethene		
9	Tetrachloroethene		
10	Tetrachloromethane		
11	1,2 Dichlorobenzene		
12	1,3 Dichlorobenzene		
13	1,4 Dichlorobenzene		

## ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ - ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

---

Η ανάγκη για αναλύσεις σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων απαιτεί στη διαδικασία της δειγματοληψίας τη προσυγκέντρωση των οργανικών μορίων σε ειδικούς φορείς. Αυτοί οι φορείς είναι είτε μια παγίδα ενεργοποιημένου άνθρακα για την περίπτωση των VOC's ης εκπνοής, ή μια ίνα τετηγμένης πυριτίας καλυμμένη με ειδικό προσροφητικό υλικό για την περίπτωση της δειγματοληψίας της αέριας φάσης από βιολογικά υγρά.

### ΜΕΘΟΔΟΙ (SPME, TDU) – ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

#### **SPME**

Η μέθοδος **Μικρο-Εκχύλισης Στερεάς Φάσης** (Solid Phase Microextraction) ανακαλύφθηκε από τον Pawliszyn και τους συνεργάτες στα τέλη του 1989 σε μια προσπάθεια για να περιοριστούν οι συνυπάρχοντες περιορισμοί που εμφανίζονταν στις εργαστηριακές αναλυτικές μεθόδους. Οι περισσότερες από αυτές περιλαμβάνουν διαδικασίες κατά τις οποίες απαιτούνται εκτός από χρόνο, κοπιαστική εργασία και πολλαπλά στάδια ανάλυσης. Η SPME ενοποιεί την δειγματοληψία, την εκχύλιση, τη συγκέντρωση και την εισαγωγή του δείγματος σε ένα και μόνο βήμα, απουσίας μάλιστα διαλύτη. Η μέθοδος χρησιμοποιεί μια τροποποιημένη σύριγγα η οποία έχει ενσωματωμένη μια μικρού μήκους ίνα (μίκρο-ίνα) εξωτερικά επικαλυμμένη με μια λεπτή

μεμβρανώδης στατική φάση πολυμερούς (πχ. Carbowax, DVB, PDMS, PA) ή ένα μείγμα πολυμερών αναμειγμένο με ένα στερεό πορώδες υλικό που έχει σαν βάση τον άνθρακα (πχ. PDMS-Carboxen). Η επικαλυμμένη ίνα εισάγεται είτε απευθείας μέσα στο δείγμα, είτε στην υπερκείμενη φάση αυτού (Headspace sampling) όπου οι προς ανάλυση ουσίες μεταφέρονται από το διάλυμα στην στατική φάση με προσρόφηση ή απορρόφηση. Μετά από την αποκατάσταση της ισορροπίας (μπορεί να διαρκέσει από μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες και εξαρτάται από την φύση της προς ανάλυσης ουσίας) ή μετά από καθορισμένο χρονικό διάστημα, η ίνα απομακρύνεται από το δείγμα και μεταφέρεται στο σύστημα εισαγωγής ενός αέριου χρωματογράφου ή σε κατάλληλα τροποποιημένη ρεοδυναμική βαλβίδα υγρού χρωματογράφου. Η ίνα εκτίθεται και η αναλυόμενη ουσία εκροφάται είτε θερμικά στο GC είτε εκλύεται από την κινητή φάση στην περίπτωση του HPLC. Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους ανάλυσης, η μέθοδος SPME πλεονεκτεί έναντι αυτών στο ότι:

1. Δεν απαιτεί την χρήση διαλυτών και πολύπλοκων συσκευών
2. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό πτητικών, μη-πτητικών, ή ημιπτητικών ενώσεων τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση δείγματος
3. Παρέχει γραμμικά αποτελέσματα γύρω από ένα μεγάλο εύρος τιμών αναλυτικών συγκεντρώσεων (πιο χαμηλά και από ppt για ορισμένες ενώσεις)
4. Έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε οποιονδήποτε αέριο χρωματογράφο ή σύστημα αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας. [18, 19, 20, 21]

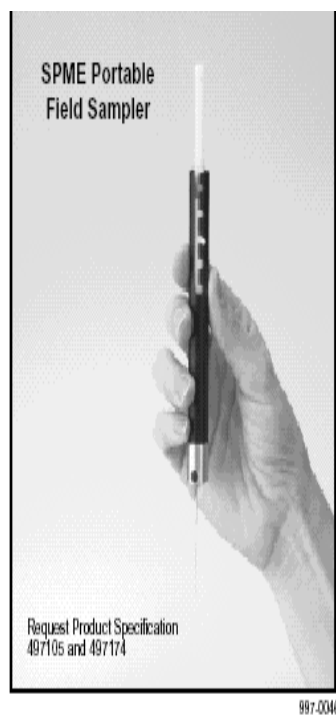
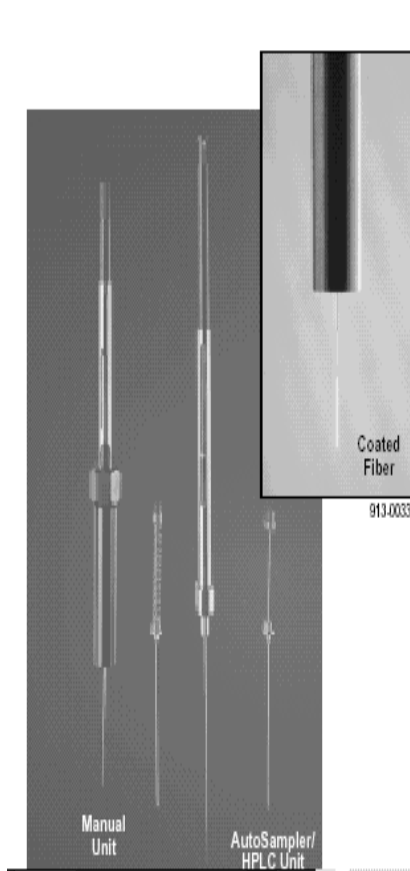
Στον πίνακα 1, παρουσιάζονται οι παράμετροι που εισήχθησαν στη μέθοδο προκειμένου να επιτευχθεί η ανάλυση αίματος και ούρων:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 14: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ –  
SPME  
(SOLID PHASE MICRO-EXTRACTION)**



ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
Φιαλίδια (vials)	Χωρητικότητας 15 mL
Όγκος δείγματος (αίμα, ούρα)	5 mL
Τρόπος δειγματοληψίας	Headspace / SPME
Χρόνος δειγματοληψίας	1 cm πάνω από την αέρια φάση 30 min
Εισαγωγέας	Split / splitless, Λειτουργία 4 min, στη συνέχεια split με ροή 30 mL min <sup>-1</sup>
Θερμοκρασία εισαγωγέα (injector)	220°C
Είδος SPME fiber	85 µm Carboxen / PDMS σε υπόστρωμα StableFlex
Στήλη GC	SPB-624, 60m, 0.25 mm ID, 1.4 µm film thickness, Supelco
Θερμοπρογραμματισμός φούρνου GC	35°C Initial (5min), ramp 4°C/min, to 180°C, hold 20 min
Column head pressure στήλης GC	25 psi
Φέρον αέριο	He
Ροή στήλης GC	≈ 1 mL min <sup>-1</sup>
MSD Mass Range	42-350 amu
MSD parameters	Τιμές auto-tune (+200V για καλύτερη ευαισθησία)

**TDU**  
Το  
θερμικής  
εκρόφησης  
παγίδα που



σύστημα  
με ψυχρή

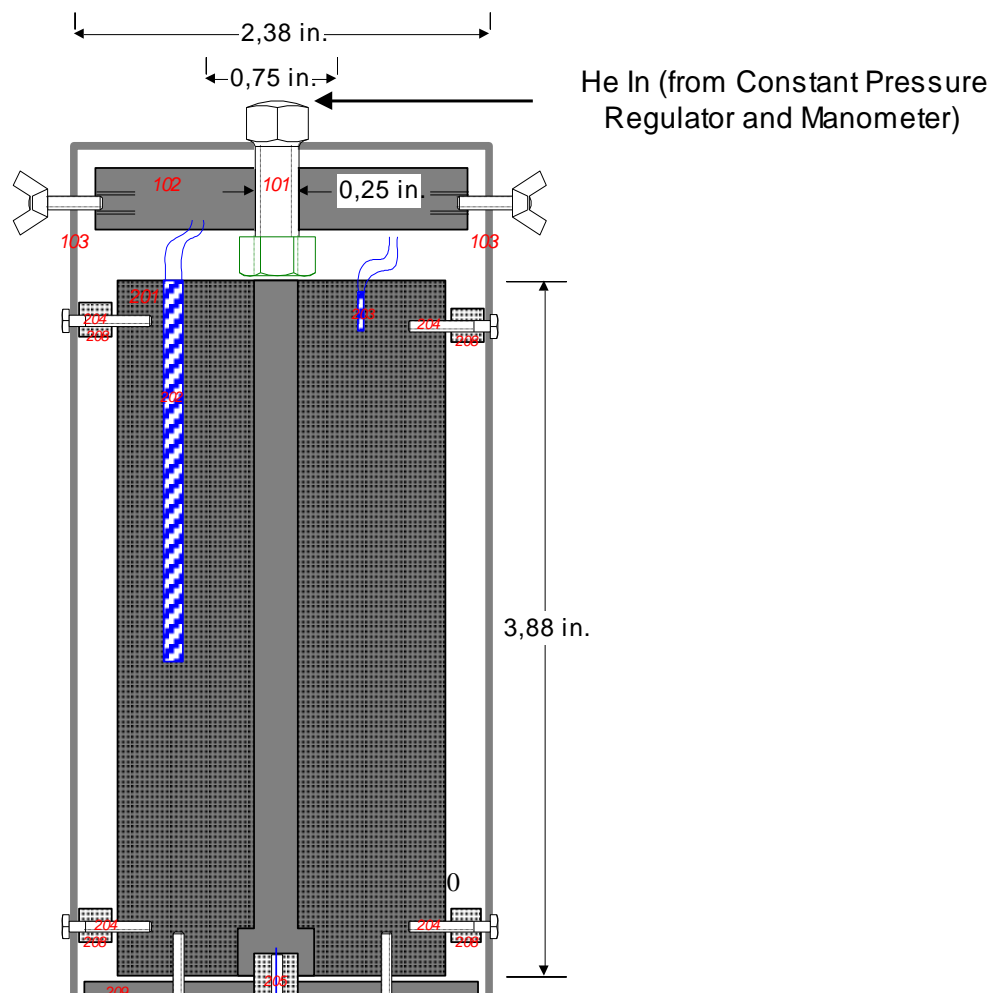
κατασκευάστηκε, είναι ένα module που προσαρμόζεται σε σταθερό όργανο πάγκου, GC/MS. Σκοπός του είναι η εισαγωγή οργανικών ενώσεων, που έχουν παγιδευτεί στο πεδίο μέσα σε παγίδα ενεργού άνθρακα, στο GC/MS με την μορφή ενός ταχύτατου παλμού. Η εκρόφηση των οργανικών ενώσεων από την παγίδα γίνεται με θέρμανση – σε αντίθεση με την παγίδευση στο πεδίο που γίνεται με χημικό τρόπο – αλλά αυτό το στάδιο είναι αργό με αποτέλεσμα τα μόρια που εκροφούνται να δίνουν μια πεπλατυσμένη κορυφή στο GC/MS. Γι' αυτό τον λόγο στο στάδιο της θερμικής εκρόφησης προστίθεται ένα στάδιο ψυχρής παγίδευσης των οργανικών ενώσεων σε θερμοκρασία κοντά στην κανονική θερμοκρασία ζέσεως του υγρού αζώτου. Αφότου τελειώσει το στάδιο της ψυχρής επανεστίασης (cryofocusing) η ψυχρή παγίδα θερμαίνεται ταχύτατα απελευθερώνοντας έτσι τις οργανικές ενώσεις με πολύ μεγάλο ρυθμό, οπότε η είσοδός τους στο GC/MS έχει την μορφή μιας τυπικής ένεσης (injection).

Στον πίνακα 2, παρουσιάζονται οι παράμετροι που εισήχθησαν στη μέθοδο προκειμένου να επιτευχθεί η ανάλυση:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 15:ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ:  
ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ - ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ -  
ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΜΑΖΑΣ (TDU-GC-MS)**

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
Παγίδες πληρωτικού υλικού	TD-300, (Altech) 3 <sup>ov</sup> στρωμάτων
Ροή δειγματοληψίας	200 mL min <sup>-1</sup> - Αντλία VSS-1,Α.Ρ.Buck
Ροή θερμικής εκρόφησης	30 mL min <sup>-1</sup> , φέρων αέριο He
Θερμοκρασία εκρόφησης	200°C
Χρόνος εκρόφησης	20 min
Θερμοκρασία συνδετικού μπλοκ TDU-GC/MS	180°C
Είδος cryo trap	AT-Q, PLOT Column, 0.53mm ID, 22 cm, (Altech)
Θερμοκρασία cryo trap	-60°C (τουλάχιστον)
Διάρκεια θέρμανσης cryo trap	20 s
Στήλη GC	SPB-624, 60m, 0.25 mm ID, 1.4 μm film thickness, Supelco
Θερμοπρογραμματισμός φούρνου GC	35°C Initial (5min), ramp 4°C/min, to 180°C, hold 20 min
Column head pressure στήλης GC	25 psi
Ροή στήλης GC	≈ 1 mL min <sup>-1</sup>
MSD Mass Range	42-350 amu
MSD parameters	Τιμές auto-tune

**ΜΟΝΑΔΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ (TDU)**  
**(Thermal Desorption Unit)**  
**(ΙΔΙΟΚΑΤΑΣΚΕΥΗ)**



## **ΥΛΙΚΑ**

Για τις αναλύσεις των δειγμάτων του εκπνεόμενου αέρα χρησιμοποιήθηκαν ειδικές σακούλες δειγματοληψίας αερίων Tedlar bags (Tedlar gas sampling bags, size 12×12'', vol. 5L), οι οποίες προμηθεύτηκαν από την Alltech Assoc. USA. Η παγίδευση του αέρα έγινε σε παγίδες προσρόφησης ενεργοποιημένου άνθρακα διαστάσεων 6 mm od, 4 mm id και 115 mm μήκος, τύπου TD-300, 3 στρωμάτων (Carbograph 2+ Carbograph 1+ Carboshieve S-III), οι οποίες προμηθεύτηκαν από την Alltech Assoc. USA με τη βοήθεια της αντλίας Buck-Genie, μοντέλο VSS-1, ροής 5-600 cc/min της εταιρείας A. P. Buck Inc. Η αποθήκευση των πτητικών οργανικών ουσιών που προσρόφησαν οι φύσιγγες επιτεύχθηκε με ειδικά παρεμβύσματα διαστάσεων 1/4 '' nut brass, 1/4 '' cap brass και 1/4 '' teflon ferrules, τα οποία προμηθεύτηκαν από την Alltech Assoc. USA. Η εκρόφηση των ουσιών επιτεύχθηκε με χρήση κρυοπαγίδας τύπου AT-Q, Capillary Column, 0.53 mm id, 22 cm μήκος (with 9 μm film thickness of porous divinylbenzene polymer) της Alltech Assoc. USA και ο διαχωρισμός τους έγινε στη χρωματογραφική στήλη SPB-624, 60 m, 0.25 mm id, 1.4 μm film thickness (dedicated to purge and trap analysis of volatile compounds), της Supelco. Τέλος το στάδιο της ψυχρής

παγίδευσης των οργανικών ενώσεων στη θερμική μονάδα εκρόφησης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια υγρού αζώτου, το οποίο παραχωρήθηκε από τον τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π.

**Τα δείγματα αίματος και ούρων** τοποθετήθηκαν σε ειδικά χρωματογραφικά φιαλίδια (14-16 ml vials with caps ), με ειδικό πώμα (open top screw cap type 18/400) όπου μπορεί να τοποθετηθεί ειδικό septum (TFE/ silicon liners type 18/400, 10/50 mil) για την είσοδο της ίνας. Όλα τα πιο πάνω προμηθεύτηκαν από την Alltech Assoc. USA. Οι ειδικές ίνες προσρόφησης τύπου SPME fiber 85  $\mu$ m Carboxen/ polydimethylsilicone σε υπόστρωμα Stableflex και ο φορέας τους (SPME fiber holder for manual sampling), προμηθεύτηκαν από την Supelco. Για την ομαλή εισαγωγή των πτητικών ουσιών στη χρωματογραφική στήλη, τοποθετήθηκε στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου ειδικό inlet liner for a HP 5890 GC, το οποίο αγοράστηκε από την Supelco. Ο διαχωρισμός των ουσιών έγινε στη χρωματογραφική στήλη SPB-624, 60 m, 0.25 mm id, 1.4  $\mu$ m film thickness (dedicated to purge and trap analysis of volatile compounds), της Supelco.

Για τη μέτρηση των ροών των αναλυτικών οργάνων αγοράστηκε ηλεκτρονικό ροόμετρο αερίων, τύπου Digital Flow Check Flowmeter, 0,1-500 SCCM για Air, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He από την Alltech Assoc. USA.

Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί έγιναν με την χρήση εσωτερικού προτύπου (Chlorobenzene D-5= μεθανολικό διάλυμα πενταδευτεριωμένου χλωροβενζολίου) και των σχετικών συντελεστών απόκρισης της κάθε μετρούμενης ουσίας ως προς το εσωτερικό πρότυπο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα μίγματα συγκεντρώσεων 50 mmol/L, βάση των οποίων υπολογίστηκαν οι σχετικοί συντελεστές απόκρισης (Μίγμα 1= 12 συστατικά = 2-Methylbutane, n-pentane, 2-Methylpentane, n-Hexane, 2-Methylhexane, n-Heptane, 2,5-Dimethylhexane, n-Octane, n-Nonane, Cyclohexane, Chlorobenzene, Chlorobenzene-D<sub>5</sub>, Μίγμα 2=13 συστατικά = Acetaldehyde, Ethanol, Acetone, 2-Propanol, 2-Methyl-2-propanol, 2-Methylpropanal, Acetic acid, Propanoic acid, Cyclopentanone, Cyclohexanol, Benzaldehyde, Phenol, Chlorobenzene-D<sub>5</sub>, Μίγμα 3= 11 συστατικά = Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p-Xylene, o-Xylene, Propylbenzene, 1-Ethyl-2-methylbenzene, 1,2,4-Trimethylbenzene, Naphthalene, 1-Metylnaphthalene, Chlorobenzene-D<sub>5</sub>, Μίγμα 4= 11 συστατικά = Acetonitrile,

Formamide, N-Methylformamide, Acetamide, Dichloromethane, 1-Chlorobutane, Chloroform, 1,1,1,-Trichloroethane, 1,1,2-Trichloro-1,2,2,-trifluoroethane, Chlorobenzene, Chlorobenzene-D<sub>5</sub> )

Τέλος, προκειμένου να υπολογιστεί ο λόγος εσωτερικού προτύπου στην υγρή φάση με τον αντίστοιχο στην αέρια φάση χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη, η οποία προμηθεύτηκε από την Merck.

## Ο Μ Α Δ Α Α Ν Α Φ Ο Ρ Α Σ

---

Σε 15 υγιείς εθελοντές έγινε δειγματοληψία ανθρώπινων βιολογικών εκκρίσεων:

- Αίματος
- Ούρων
- και Εκπνεόμενου αέρα.

Αρχικά οι 15 εθελοντές έδωσαν ατομική συνέντευξη στους ιατρούς που συμμετέχουν στην έρευνα και οι πληροφορίες αυτές καταγράφηκαν σε ηλεκτρονικό αρχείο με σύστημα κωδικοποίησης (λόγω ιατρικού απορρήτου) προκειμένου να αξιοποιηθούν αργότερα στα πλαίσια της έρευνας. Το σχετικό αρχείο των εθελοντών περιλαμβάνει στοιχεία όπως: ατομικά στοιχεία εθελοντή, πιθανές αρχικές διαγνώσεις, κύρια ενοχλήματα, στοιχεία παραπομπής, ατομικό αναμνηστικό, οικογενειακό αναμνηστικό, παρούσα νόσος, κλινική εξέταση, παρακλινικές εξετάσεις, φαρμακευτική και διατροφική αγωγή, τελική διάγνωση.

Δεδομένου ότι στην βιβλιογραφία παρουσιάζονται διαφορετικές τιμές στην παραγωγή συγκεκριμένων ουσιών που σχετίζονται με ψυχολογικές διαταραχές, το ψυχολογικό προφίλ των εθελοντών ελέγχθηκε επίσης. Στους εθελοντές πραγματοποιήθηκαν

ψυχομετρικά τεστ που περιλάμβαναν τα εξής: Jung, Sifneos, Holme-Rahe, το Mini Mental Examination, και του Spilberg.

Στη συνέχεια προκειμένου να επιτευχθεί σωστά και αξιόπιστα η δειγματοληψία, οι εθελοντές ακολούθησαν ένα κοινό για όλους « **Ιατρικό πρωτόκολλο δειγματοληψίας** » (βλ. Παράρτημα).

Αντίστοιχα η δειγματοληψία έγινε με βάση:

- το σχετικό « **Πρωτόκολλο ηθικής και δεοντολογίας για ιατρικά πειράματα-Διακήρυξη της Χαβάης** » (βλ. Παράρτημα).
- την σχετική « **Συμφωνία για εθελοντική συμμετοχή** »

Οι εθελοντές χωρίστηκαν σε 3 ομάδες των 5 ατόμων και οι δειγματοληψίες έγιναν την ίδια ημέρα (29/30/31-11-01) για κάθε ομάδα. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων συνεργάστηκαν από κοινού το τμήμα Χημικών Μηχανικών (τομέας Ι) του Ε.Μ.Π, το Αιγινήτειο Νοσοκομείο και η Ιατροδικαστική Υπηρεσία στο Γουδί. Την όλη ευθύνη, το συντονισμό αλλά και το κυρίως βάρος της έρευνας ανέλαβε το Ε.Μ.Π.

Η δειγματοληψία αίματος και ούρων έγινε στο Αιγινήτειο Νοσοκομείο ενώ του εκπνεόμενου αέρα στο Ε.Μ.Π. Σημειώνεται ότι η δειγματοληψία έγινε υπό πλήρη ιατρική παρακολούθηση και από ιατρικό προσωπικό. Για την επιβεβαίωση των βιοχημικών αναλύσεων διπλά δείγματα αίματος και ούρων των εθελοντών απεστάλησαν στην Ιατροδικαστική Υπηρεσία στο Γουδί, ενώ το Αιγινήτειο Νοσοκομείο κράτησε διπλά δείγματα πλάσματος αίματος των εθελοντών προκειμένου να επιβεβαιώσει τα αποτελέσματα των βιοχημικών αναλύσεων.

Για το συντονισμό, τον έλεγχο, αλλά και για την τήρηση του ιατρικού απορρήτου τα δείγματα επισημάνθηκαν 8ψήφιο κωδικό αρίθμησης ενώ παράλληλα ετοιμάστηκαν ειδικά φύλλα παράδοσης-παραλαβής δειγμάτων για κάθε υπηρεσία.

**Τα δείγματα ούρων και αίματος** αναλύθηκαν με την μέθοδο **Μικροεκχύλισης Στερεάς Κατάστασης, SPME** (Solid Phase Microextraction). Στα δείγματα δεν έγινε καμιά επιπλέον επεξεργασία, προκειμένου οι ουσίες που θα προσδιοριστούν, να προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες, να είναι δηλαδή πιο κοντά στο επιχειρησιακό πρόγραμμα. Η δειγματοληψία έγινε στην υπερκείμενη φάση του υγρού (δηλ. στην αέρια φάση) και οι αναλύσεις έγιναν με την χρήση των συζευγμένων οργάνων **Αέριας**



**Χρωματογραφίας-Φασματομετρίας Μάζας, GC-MS** (Gas Chromatography-Mass Spectrometry), που διαθέτει το εργαστήριο μας ( HP 5972 MSD / HP 5890 GC).

Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί έγιναν με την χρήση εσωτερικού προτύπου (Clorobenzene D-5= μεθανολικό διάλυμα πενταδευτεριωμένου χλωροβενζολίου) και των σχετικών συντελεστών απόκρισης της κάθε μετρούμενης ουσίας ως προς το εσωτερικό πρότυπο.

Συγκεντρωτικά στα δείγματα αίματος και ούρων έγιναν:

1. Βιοχημικές αναλύσεις (Γενική αίματος, ούρων, άλλες παράλληλες αναλύσεις, ορμονολογικές) από το Αιγινήτειο Νοσοκομείο.
2. Χημικές αναλύσεις πτητικών οργανικών συστατικών στην αέρια φάση, από το εργαστήριο AAX του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.
3. Ανάλυση, επεξεργασία, ποιοτικός και ποσοτικός διαχωρισμός των χημικών ουσιών των εθελοντών, σχολιασμός και συνδυασμός των αποτελεσμάτων από το εργαστήριο AAX του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Στο μικροβιολογικό εργαστήριο του Αιγινήτειου Νοσοκομείου κάθε ένας από τους 15 εθελοντές έδωσε 20 ml αίματος και  $\approx 100$  ml ούρων. Στη συνέχεια έγινε ο διαχωρισμός των δειγμάτων: από το Αιγινήτειο Νοσοκομείο κρατήθηκαν οι αναγκαίες ποσότητες για τις βιοχημικές και ορμονολογικές αναλύσεις που είχε αναλάβει ενώ διπλή ποσότητα δείγματος 5 ml από κάθε εθελοντή τοποθετήθηκε σε ειδικά φιαλίδια όγκου 15 ml, τα οποία και κρατήθηκαν κλειστά. Τα δείγματα (21 συνολικά/ημέρα =  $2 \times 10$  ούρων,  $2 \times 10$  ούρων αίματος, 1 τυφλό) από το μικροβιολογικό εργαστήριο του Αιγινήτειου Νοσοκομείου μεταφέρονταν καθημερινά στο αναλυτικό εργαστήριο του Τμήματος Χημικών Μηχανικών για απευθείας μέτρηση (11 δείγματα/ημέρα = 5 ούρων+5 αίματος, 1 τυφλό), με ενδιάμεση στάση στην Ιατροδικαστική Υπηρεσία, στο Λαϊκό Νοσοκομείο (10 δείγματα/ημέρα = 5 ούρων+5 αίματος), για αποθήκευση των διπλών δειγμάτων σε βαθιά κατάψυξη ( $= -80^{\circ}\text{C}$ ).

Αμέσως με την άφιξη των κωδικοποιημένων δειγμάτων στο αναλυτικό εργαστήριο του Ε.Μ.Π. (11 δείγματα/ημέρα = 5 ούρων+5 αίματος, 1 τυφλό), τα δείγματα εμβολιαζόνταν με εσωτερικό πρότυπο 0,5  $\mu\text{L}$  Clorobenzene D-5 και στη συνέχεια γινόταν πολύ γρήγορη αλλαγή του καπακιού με ειδικό septum, το οποίο στη συνέχεια τρυπόταν για να υποδεχθεί την ίνα SPME, η οποία αφηνόταν για δειγματοληψία 30 min

πάνω από την αέρια φάση του δείγματος. Ακολούθως η ίνα εισαγόταν στον θερμό εισαγωγέα (220 °C) του GC για ανάλυση. Τα υπόλοιπα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ψυγείο, λόγω της ευαισθησίας των δειγμάτων, μέχρι να έρθει η σειρά τους για ανάλυση. Ο χρόνος ανάλυσης μεταξύ του πρώτου και του τελευταίου δείγματος δεν ξεπερνούσε τις 20 h. Όλες οι ίνες προτού χρησιμοποιηθούν αναγεννήθηκαν σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Σημειώνεται ότι και τις 3 ημέρες της δειγματοληψίας προκειμένου να διεκπεραιωθούν όλες οι αναλύσεις το εργαστήριο δούλεψε σε συνεχείς βάρδιες ολόκληρο το εικοσιτετράωρο.

**Τα δείγματα του εκπνεόμενου αέρα** λήφθηκαν με παγίδευση σε κατάλληλη φύσιγγα μετά από συγκέντρωση τους σε σακούλες Tedlar. Η δειγματοληψία έγινε σε ειδική σακούλα δειγματοληψίας αερίων (Tedlar bag), όγκου 5 L και στη συνέχεια έγινε η μεταφορά των δειγμάτων στις αντίστοιχες φύσιγγες. Οι εθελοντές εκπνέουν ήρεμα, με βαθιές αναπνοές μέσα στην σακούλα δειγματοληψίας μέχρι να γεμίσει. Οι σακούλες αυτές διαθέτουν βαλβίδα εισαγωγής αέρα/απομόνωσης, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες κατά την αποθήκευσή τους. Μετά την μεταφορά των δειγμάτων στις φύσιγγες, αυτές σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε ψυγείο, στους 4°C, μέχρι την ημερομηνία επεξεργασίας τους. Σημειώνεται, ότι πριν από την δειγματοληψία, όλες οι φύσιγγες εμβολιάστηκαν με 1 μL εσωτερικού πρότυπου (Chlorobenzene D-5).

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε στο εργαστήριο AAX του τμήματος Χημικών Μηχανικών, με τη χρήση των συζευγμένων οργάνων **Μονάδας Θερμικής Εκρόφηφσης-Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματομετρίας Μάζας, TDU-GC-MS** (Thermal Desorption Unit-Gas Chromatography-Mass Spectrometry).

## **ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

Ο πραγματικά τεράστιος όγκος πρωτογενών δεδομένων από την μια πλευρά αλλά και η προσπάθεια συσχέτισης των πειραμάτων (αίμα, ούρα, εκπνεόμενος αέρας, βιοχημικές αναλύσεις) μεταξύ τους, μας οδήγησε στην αναζήτηση «έξυπνων γραφημάτων», τα

οποία θα οδηγούσαν σε γρήγορες συσχετίσεις και θα έδιναν όλες τις κρυμμένες πληροφορίες που πιθανών να χάνονταν λόγω του τεράστιου όγκου δεδομένων.

Τα αποτελέσματα που ακολουθούν παρουσιάζονται με την μορφή των contour plots, μιας πρωτοποριακής και έξυπνης τεχνικής, η οποία απεικονίζει την κάτοψη ισοϋψών καμπυλών ενός τρισδιάστατου διαγράμματος. Στα contour απεικονίζονται οι % εκατοστιαίες αποκλίσεις από τις μέσες τιμές συγκεντρώσεων των ουσιών:

$$[(C_{\text{ουσίας}} - \bar{C}) / \bar{C}] \times 100$$

Σημειώνεται ότι στα διαγράμματα δεν παρουσιάζονται όλες οι ουσίες που έχουν ανιχνευθεί ποιοτικά αλλά:

1. Ουσίες οι οποίες είχαν τριπλάσια απόκλιση από το τυφλό
2. Ουσίες οι οποίες χαρακτηρίστηκαν ως φυσιολογικές μετά την στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων
3. Ουσίες οι οποίες είχαν εμφανίσει σε περισσότερα από 1 δείγματα κα με αξιόλογη ευαισθησία.

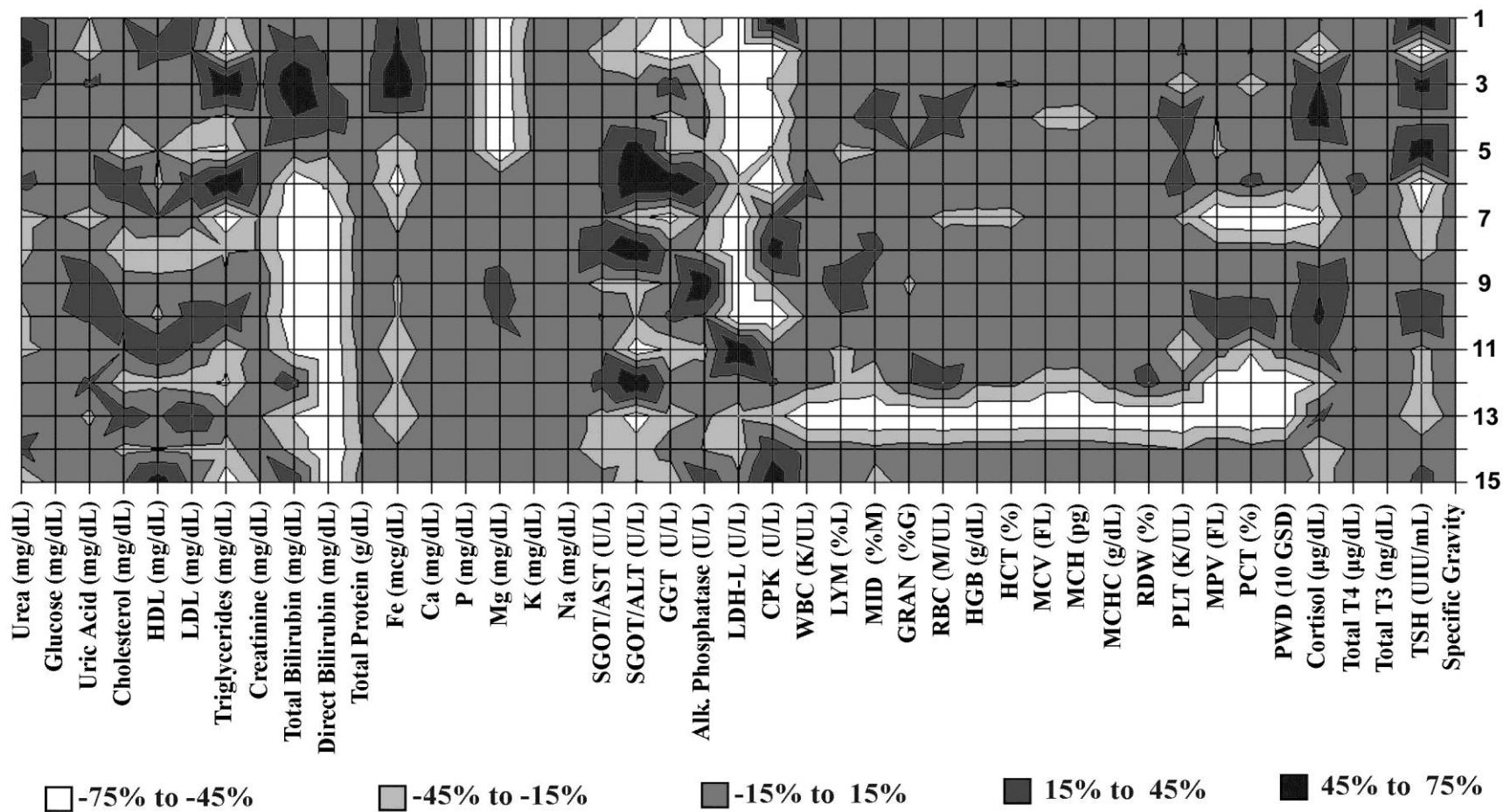
**Πίνακας 16: Ψυχομετρική Ανάλυση των Εθελοντών**

Εθελοντ ές	Ανησυ χία	Διαβρωτικής Επιρροής διαταραχές	Φυσιολογικές διαταραχές	Ψυχοκινητι κές διαταραχές	Ψυχολογικές διαταραχές	Zung	Αλεξιθυμία	Υποχονδρίαση
1	41	2	8	4	11	31	9	0
2	32	2	9	2	8	26	5	0
3	43	3	13	4	11	39	7	12
4	42	6	8	5	16	44	6	0
5	40	3	11	4	10	35	7	2
6	35	3	13	3	13	39	6	0
7	35	4	14	4	13	44	8	0
8	37	2	14	3	9	35	11	0
9	39	3	11	3	9	33	3	0
10	46	2	17	5	13	46	11	9
11	38	3	10	4	14	39	7	0
12	36	3	13	3	10	36	7	0

♀ 13	39	3	14	4	15	45	7	0
♂ 14	32	2	14	3	9	35	7	3
♀ 15	28	4	18	4	14	50	5	0

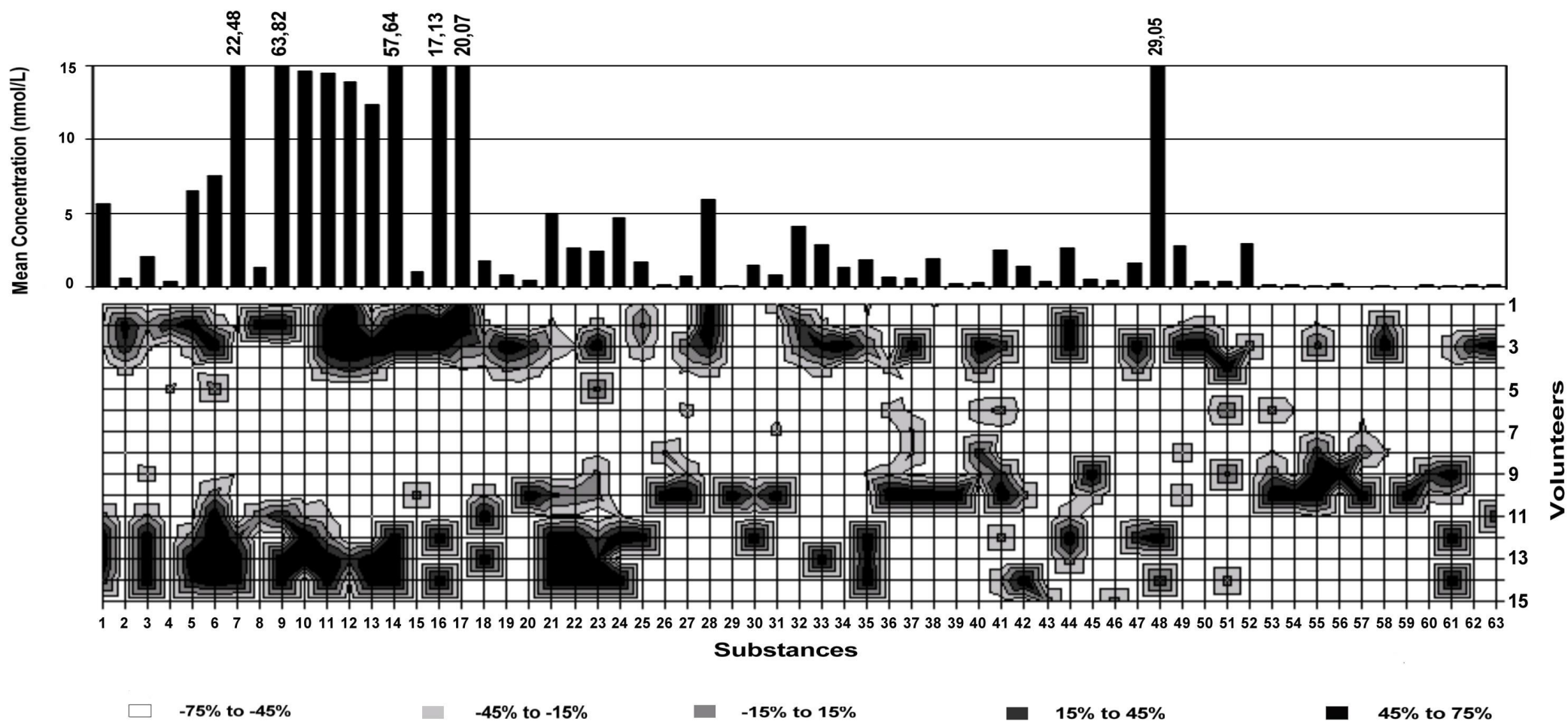
---

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΕΘΕΛΟΝΤΩΝ



## VOCs ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΚΠΙΝΕΟΜΕΝΟΥ ΑΕΡΑ

(Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η επι τοις % απόκλιση από την μέση συγκέντρωση)



**Πίνακας 17: VOCs που ανιχνεύθηκαν στον εκπνεόμενο αέρα έντεκα «φυσιολογικών» εθελοντών.**

VOCs	Μέση συγκέντρωση (nmol / L )	% Εμφάνιση
1. Methane, chloro-	1,99	91
2. 1-Propene, 2-methyl	0,49	27
3. Acetaldehyde	0,92	91
4. Butane, 2-methyl	0,39	18
5. Pentane	3,64	73
6. Isoprene	4,91	100
7. Ethanol	6,25	64
8. Propanol-2	1,33	36
9. Acetone	48,67	100
10.Acetic Acid, methyl ester	4,50	54
11.Pentane, 2-methyl	9,94	100
12.Pentane, 3-methyl	15,01	73
13.1-Pentene, 2-methyl	4,25	100
14.Hexane	21,55	100
15.Pentane, 2,4-dimethyl	1,33	27
16.Propane, 2-ethoxy-2-methyl	8,62	54
17.Cyclopentane, methyl	24,04	36
18.Carbonic Acid, dimethyl ester	1,27	73
19.1,3-Cyclohexadiene	0,44	18
20.Pentane, 2,3-dimethyl	0,45	27
21.Hexane, 3-methyl	2,32	100
22.Hexane, 2-methyl	1,10	82
23.Benzene	1,64	91
24.Pentane, 2,2,4-trimethyl	1,20	36
25.2-Butanol, 2-methyl	1,36	27
26.Cyclopentane, 1,2-dimethyl	0,17	27

27.1-Pentene, 3-ethyl	0,83	45
28.1-Pentene, 2,2,4-trimethyl	6,52	36
29.Ethene, trichloro	0,13	9
30.Acetic Acid	0,76	36
31.Cyclohexane, methyl	1,06	27
32.3-Hexene, 2,2-dimethyl	3,84	18
33.Hexane, 2,2-dimethyl	1,68	36
34.1-Butanol, 2-ethyl	0,34	9
35.Hexane, 2,3-dimethyl	0,68	82
36.Heptane, 2-methyl	0,72	27
37.Heptane, 3-methyl	0,58	36
38.Heptane, 4-methyl	1,91	27
39.2-Pentanone, 4-methyl	0,44	9
40.Cyclohexane, 1,2-dimethyl	0,23	36
41.Toluene	2,61	73
42.Octane	1,35	18
43.Heptane, 4,4-dimethyl	0,39	9
44.Heptane, 2,4-dimethyl	1,14	91
45.Tetrachloroethene	0,66	27
46.Hexanal	0,45	9
47.Heptane, 2,2-dimethyl	1,14	45
48.1-Pentanol, 3,4-dimethyl	3,92	27
49.1-Heptene, 5-methyl	1,33	45
50.Heptane, 2,3-dimethyl	0,17	18
51.Octane, 4-methyl	0,59	27
52.Hexane, 3-ethyl	2,97	9
53.Octane, 3-methyl	0,22	27
54.Benzene, ethyl	0,30	9
55.Alpha-pinene	0,11	82
56.Cyclohexanone	0,27	18
57.2-Beta pinene	0,04	18



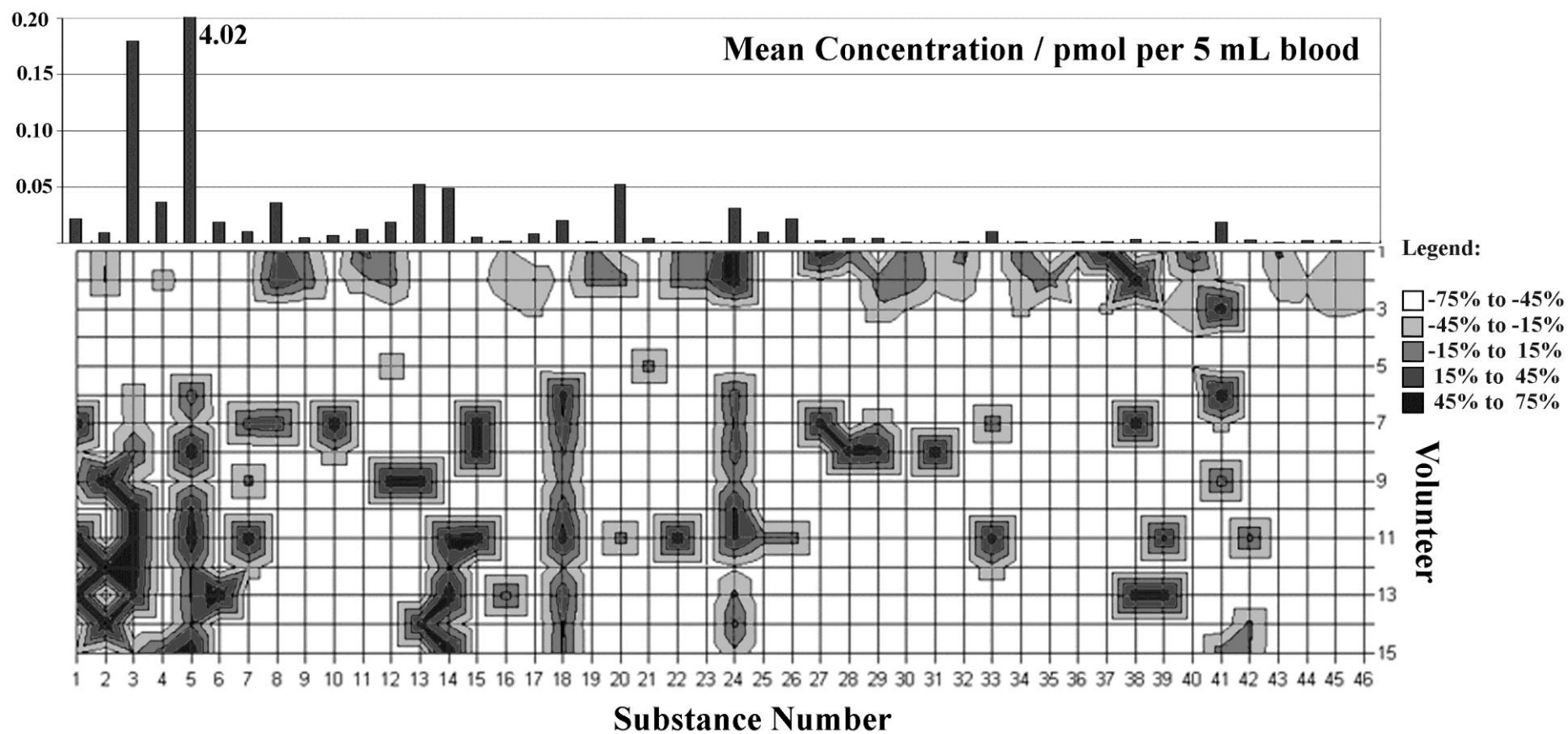
58.Nonane, 2,6-dimethyl	0,07	18
59.Benzene, 1-ethyl, 3-methyl	0,06	9
60.Benzene, 1,2,3-trimethyl	0,12	18
61.di-Limonene	0,09	54
62.Undecane, 4,6-dimethyl	0,07	9
63.Decane, 2,4,6-trimethyl	0,12	27

---



## VOCs ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΙΜΑΤΟΣ

(Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η επι τοις % απόκλιση από την μέση συγκέντρωση)



**Πίνακας 18: VOCs που ανιχνεύθηκαν στην αέρια φάση έντεκα φυσιολογικών δειγμάτων αίματος**

<b>VOCs</b>	<b>Μέση Συγκέντρωση (<math>\times 10^{-3}</math> pmol / 5mL )</b>	<b>% Εμφάνιση</b>
1. Butane, 2-methyl	21,22	64
2. Ethanol	5,76	45
3. Isoprene	189,57	82
4. Ethane, 1,1-oxybis	36,49	18
5. Acetone	4120,92	100
6. Dichloromethane	25,67	18
7. Pentane, 3-methyl	10,04	36
8. Hexane	32,54	27
9. Propane, 2,2-oxybis	5,13	18
10. Cyclopentane, methyl	4,12	18
11. Propanamide, 2-methyl	12,33	18
12. Acetic acid ethyl ester	16,62	36
13. 2-Butanone	52,41	36
14. Chloroform	58,07	63
15. Cyclohexane	4,67	54
16. Tetrachloromethane	1,59	27
17. Benzene	4,82	18
18. Butane, 2,2,3,3-tetramethyl	18,63	100
19. Heptane	1,56	18
20. Acetic acid	52,59	27
21. 2-Pentanone	4,68	9
22. Heptane, 4-methyl	0,99	27
23. 2-Pentanone, 4-methyl	1,14	18
24. Toluene	29,81	100
25. Heptane, 2,6-dimethyl	9,63	9
26. 1-Heptene, 5-methyl	21,78	9
27. Benzene, ethyl	1,91	27

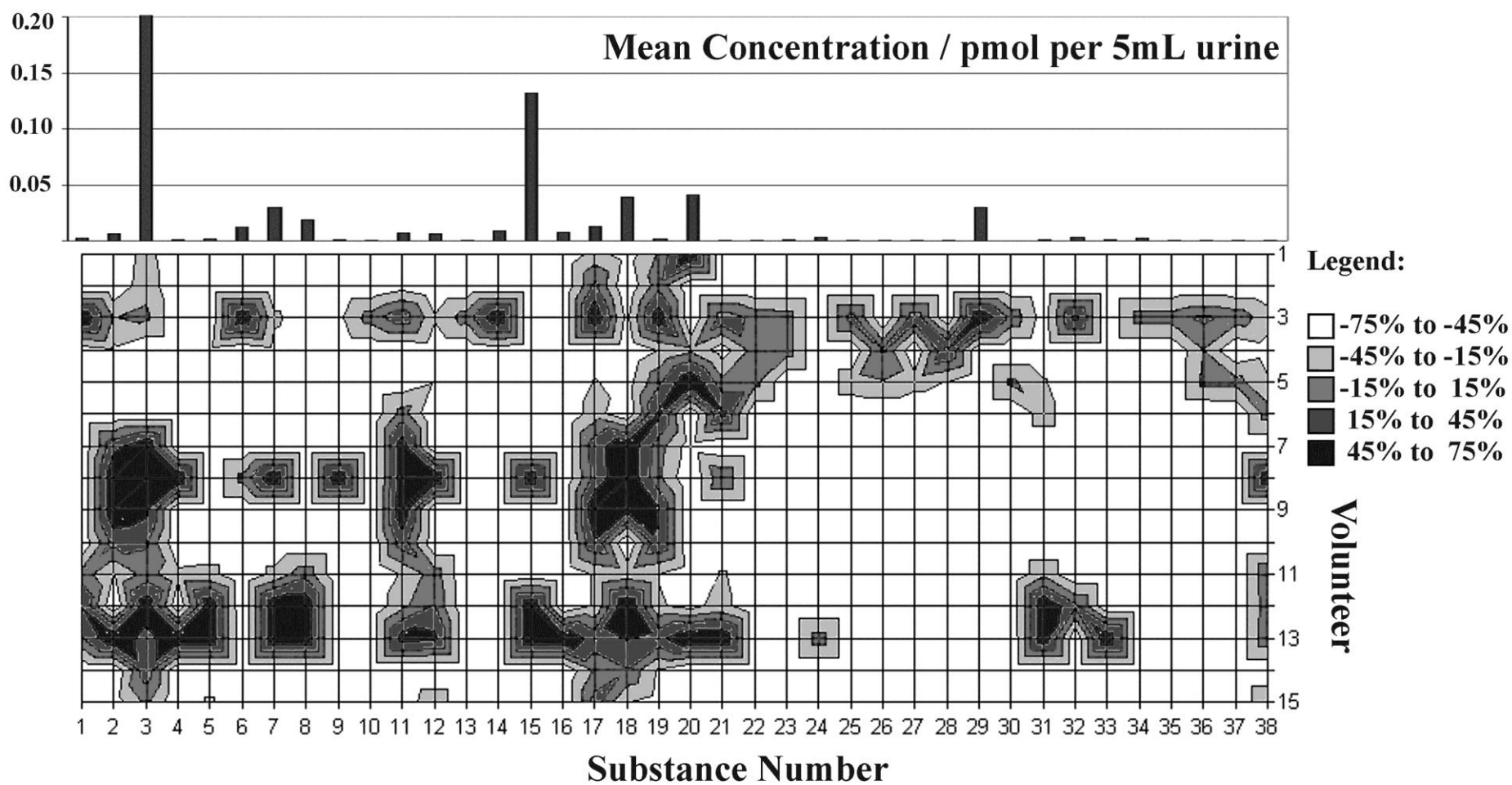
28. m-Xylene	4,33	27
29. p-Xylene	3,36	36
30. o-Xylene	1,21	18
31. Alpha pinene	0,69	27
32. Ethanol, 2-butoxy	1,44	18
33. Cyclohexanone	16,96	9
34. Decane	1,03	27
35. Benzene, 1-ethyl, 2-methyl	0,49	9
36. Benzene 1,2,4-trimethyl	1,41	9
37. Benzaldehyde	1,21	27
38. 2(3H)-Furanone, dihydro	2,49	36
39. di-Limonene	0,81	36
40. Undecane	0,97	36
41. Phenol	8,63	82
42. Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl	3,04	27
43. Ethanone 1-phenyl	0,62	18
44. Nonanal	1,33	9
45. Decanal	1,34	18
46. Naphthalene	0,47	18

---



## VOCs ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΟΥΡΩΝ

(Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η επι τοις % απόκλιση από την μέση συγκέντρωση)







**Πίνακας 19: VOCs που έχουν ανιχνευθεί στην αέρια φάση έντεκα «φυσιολογικών» δειγμάτων ούρων.**

<b>VOCs</b>	<b>Μέση Συγκέντρωση (<math>\times 10^{-3}</math> pmol / 5mL )</b>	<b>% Εμφάνιση</b>
1. Ethane, 1,1-oxybis	2,62	54
2. Ethanol	6,56	82
3. Acetone	548,52	100
4. Dichloromethane	1,07	27
5. Pentane, 3-methyl	3,13	54
6. Hexane	13,33	45
7. 2-Butanone	56,01	91
8. Chloroform	10,57	82
9. Cyclohexane	3,50	27
10. Tetrachloromethane	0,65	36
11. Benzene	7,18	91
12. Hexane, 2,2-dimethyl	6,02	100
13. Heptane	0,90	18
14. Acetic acid	9,86	36
15. 2-Pentanone	91,23	91
16. Disulfide, dimethyl	7,35	18
17. Toluene	14,28	100
18. 1-H Pyrrole	34,92	100
19. p-Xylene	2,14	100
20. 4-Heptanone	36,30	91
21. o-Xylene	0,60	64
22. Styrene	0,42	27
23. Ethanol, 2-butoxy	0,97	27
24. Cyclohexanone	3,47	9
25. Benzene, 1-ethyl, 3-methyl	0,77	9
26. Decane	1,34	27

27. Benzene 1,2,4-trimethyl	0,64	18
28. Benzaldehyde	0,79	36
29. 2(3H)-Furanone, dihydro	12,23	73
30. di-Limonene	0,31	36
31. Methane, sulfonylbis	1,81	73
32. 1-Hexanol, 2-ethyl	4,70	27
33. Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl	1,84	36
34. Phenol	1,83	82
35. Ethanone 1-phenyl	0,78	27
36. Decanal	0,59	36
37. Naphthalene	0,28	18
38. 1,2,4 Metheneazulene, decahydro, 1,5,5	0,53	100

---



## ΟΜΑΔΑ ΑΤΟΜΩΝ ΣΕ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΡΕΣ

---

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για μια συνδρομή τόσο πολύπλοκη όσο η καταπληξία είναι πολύ δύσκολο να δοθεί ορισμός που να ικανοποιεί όλες τις απόψεις. Σήμερα στο φως των διαταραχών του κυτταρικού μεταβολισμού που συνοδεύουν την καταπληξία, θα μπορούσε να δοθεί ο πιο κάτω ορισμός:

Καταπληξία είναι βαρύ παθοφυσιολογικό σύνδρομο, που χαρακτηρίζεται από ανώμαλο κυτταρικό μεταβολισμό, οφειλόμενο είτε σε ανεπαρκή αιμάτωση των ιστών είτε σε παραγωγή τοξικών ουσιών.

Η ανεπαρκής αιμάτωση μπορεί να οφείλεται σε ολιγαιμία σε δυσλειτουργία της καρδιάς, σε αυξημένη περικαρδιακή πίεση ή σε ελαττωμένο φλεβιδιακό τόνο. Οι τοξικές ουσίες εκλύονται από ισχαιμικούς, κακωθέντες, μολυσμένους ή νεκρωμένους ιστούς.

Έτσι ενώ μέχρι τώρα στον ορισμό και επομένως στην διάγνωση, λαμβάνονται υπόψη οι καρδιαγγειακές διαταραχές, σήμερα υπολογίζονται περισσότερο οι βιοχημικές και μεταβολικές επιπτώσεις της συνδρομής. Αυτό παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι οι κυκλοφορικές διαταραχές μπορούν να εκδηλωθούν κλινικά πολύ αργά, ενώ οι μεταβολικές συνήθως εμφανίζονται νωρίτερα.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι διακρίσεως της καταπληξίας. Απο πρακτικής απόψεως μπορεί να διακριθεί σε πέντε κύριες κατηγορίες:

- Ολιγαιμική
- Καρδιογενής
- Σηπτική
- Νευρογενής και
- Διαφόρων αιτιών.

Η παθοφυσιολογική απάντηση του οργανισμού στην καταπληξία απεικονίζει καλύτερα από οποιαδήποτε άλλη, την ικανότητα του για αυτοσυντήρηση. Πρόκειται για μια ιστορία επιβίωσης ενός απεγνωσμένου αγώνα του οργανισμού να διασώσει τα ζωτικά του όργανα. Στην καταπληξία εκλύεται μια σειρά από αμυντικούς μηχανισμούς που

αποσκοπούν στην εξουδετέρωση των αποτελεσμάτων της βλάβης ή του βλαπτικού παράγοντα που προκάλεσε την καταπληξία.

Οι μηχανισμοί αυτοί διακρίνονται σε:

- Ορμονικούς μηχανισμούς
- Μεταβολικούς μηχανισμούς
- Μηχανισμούς διατήρησης του όγκου του αίματος
- Μηχανισμούς απαντήσεως των διαφόρων συστημάτων ή οργάνων: του κυκλοφορικού, του αναπνευστικού, του νεφρού κ.α

Οι μηχανισμοί αυτοί μπαίνουν σε λειτουργία σε όλους σχεδόν τους τύπους της καταπληξίας, σε διαφορετικό όμως βαθμό ο καθένας για κάθε τύπο. [22]

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Σε συνεργασία με την Πολεμική Αεροπορία πραγματοποιήθηκαν λήψεις εκπνοής από 15 εθελοντές στρατεύσιμους της 124 ΠΒΕ, με σκοπό τον προσδιορισμό οργανικών πτητικών ουσιών σε αυτά. Οι επιλογή της ομάδας των εθελοντών, βασίστηκε στην παραδοχή της προσομοίωσης των μεταβολικών διαδικασιών που πραγματοποιούνται σε άτομα με καταπληξία, με αυτές που εμφανίζονται σε άτομα με έντονο άγχος.

Σε νεοκαταταγέντες στρατεύσιμους την τρίτη μέρα της παρουσίας τους, στην Μονάδα Βασικής Εκπαίδευσης Αεροπορίας έγινε δειγματοληψία:

- Εκπνεόμενου Αέρα

Στους 15 εθελοντές πραγματοποιήθηκαν μετά τις δειγματοληψίες ψυχομετρικά τεστ που περιλάμβαναν τα εξής:

1. Ερωτηματολόγιο αυτοεκτίμησης Sbilberger
2. Ερωτηματολόγιο του Pilowski
3. Κλίμακα του Zung
4. Κλίμακα Shalling-Sifneos

Στους 15 εθελοντές πραγματοποιήθηκαν βιοχημικές αναλύσεις, ενώ το ιατρικό αρχείο που περιλάμβανε (ανώνυμα) στοιχεία από το ιατρικό ιστορικό συμπεριλήφθηκε

προκειμένου να συσχετιστούν ανωμαλίες στην εκπομπή ουσιών με τις βιοχημικές εξετάσεις.

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις του εκπνεόμενου αέρα περιλάμβανε την Μονάδα Θερμικής Εκρόφησης – Αέρια Χρωματογραφίας-Φασματομετρίας Μάζας. Τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν από τις αναλύσεις των εθελοντών παρουσιάζονται στον πιο κάτω πίνακα.

**Πίνακας 20: Πτητικές Οργανικές Ουσίες Εθελοντών Σε Κατάσταση Στρες**

<u>A/A</u>	<u>Πτητικές Οργανικές Ουσίες</u>
1	1-Propene
2	1-Propene 2 methyl
3	1,3 Butadiene
4	1 Butene
5	Acetaldehyde
6	Ethanol
7	Isoprene
8	Acetone
9	Acetonitrile
10	Methane dichloro
11	Pentane 2 methyl
12	1 Hexene
13	Hexane
14	2 Pentene 4 methyl
15	Furan 2 methyl
16	Pentane 2,4 dimethyl
17	Pentanal
18	2-Butanone
19	Hexane 2 methyl
20	Pentane 2,3 dimethyl
21	Hexane 3 methyl
22	Benzene
23	Cyclopentane 1,3 dimethyl
24	1-Heptene
25	Heptane
26	2 Hexene 2 methyl
27	Acetic Acid
28	Furan 2,5 dimethyl
29	Cyclohexane methyl
30	Hexane 2,3 dimethyl

31	Cyclopentane ethyl
32	Heptane 2 methyl
33	Heptane 4 methyl
34	Heptane 3 methyl
35	Heptane 2,4 dimethyl
36	Hexane 3 ethyl
37	Cyclohexane 1,3 dimethyl cis
38	Cyclohexane 1,4 dimethyl
39	Benzene methyl
40	Octane
41	Ethene tetrachloro
42	Heptane 2,6 dimethyl
43	Octane 3 methyl
44	Cyclohexane 1,1,2 trimethyl
45	1-Octene
46	Benzene ethyl
47	Cyclohexane 1,2,3 trimethyl
48	Benzene 1,2 dimethyl
49	Nonane
50	Styrene
51	Alpha pinene
52	Acetamide N-N dimethyl
53	Benzene 1 ethyl 3 methyl
54	Decane
55	Nonane 5 methyl
56	2-Beta pinene
57	Nonane 2,6 dimethyl
58	Decane 4 methyl
59	Benzene 1,2,4 trimethyl
60	di-Limonene
61	Dodecane
62	1-Hexanol 2 ethyl
63	Undecane
64	Phenol
65	Benzene 1 ethenyl 3 ethyl
66	Benzene 1,3 diethenyl

## ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ Γ (ΝΕΚΡΟΙ)

---

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

**Θάνατος** είναι το μοιραίο βιολογικό φαινόμενο κατά το οποίο αναστέλλονται διαδοχικά και οριστικά οι λειτουργίες του οργανισμού, με τελευταίες τις λειτουργίες της αναπνοής και της κυκλοφορίας. Ένας θάνατος μπορεί να είναι:

- α) Φυσικός
- β) Αιφνίδιος
- γ) Βίαιος

**Σήψη** ονομάζουμε την κατά στάδια αποικοδόμηση της πολυσύνθετης μεγαλομοριακής οργανικής ύλης σε απλούστερες χημικές ενώσεις υπό την επίδραση διαφόρων παραγόντων και κυρίως μικροοργανισμών. Μικρό μόνο μέρος της σήψης οφείλεται στην αυτόλυση των ιστών. Οι μικροοργανισμοί (αερόβιοι και αναερόβιοι) προέρχονται από εκείνους που άφθονα υπάρχουν πάνω στο δέρμα και παρασιτούν ή παραβιούν μέσα στο σώμα (αναπνευστικό, ουρογεννητικό, πεπτικό σύστημα) ή προέρχονται από το περιβάλλον, αναπτύσσονται δε και πολλαπλασιάζονται βρίσκοντας τις κατάλληλες προϋποθέσεις στην νεκρή οργανική ύλη (θρεπτικό υπόστρωμα-ευνοϊκές συνθήκες ανάπτυξης-έλλειψη αντίδρασης από το νεκρό οργανισμό). Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, το οξυγόνο, ο αέρας αλλά και ακόμη η καθαυτή αιτία θανάτου μπορεί να επηρεάσουν την εμφάνιση, αλλά και το ρυθμό προόδου της σήψης. Πιο συγκεκριμένα οι παράγοντες αυτοί μπορεί να επιταχύνουν ή να επιβραδύνουν το ρυθμό των διαφόρων βιολογικών διεργασιών που προάγουν τη σήψη, διεργασίες που αρχίζουν αμέσως μετά την επέλευση του θανάτου.

Κατά τη διάρκεια της προόδου της σήψης παρατηρούνται τρεις βασικές αλλοιώσεις στους ιστούς:

- α) Αλλαγή στο χρώμα των ιστών

β) **Έκλυση αερίων από τους ιστούς:** Τα αέρια που σχηματίζονται από τους ιστούς κατά την διάρκεια της σήψης είναι κυρίως θειούχες και φωσφορούχες ενώσεις,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  και  $\text{H}_2$ . Η έντονη μυρωδιά της σήψης οφείλεται σε ορισμένα από τα αέρια αυτά καθώς



και σε μικρή ποσότητα μερκαπτάνων. Τα αέρια τα οποία σχηματίζονται στο έντερο είναι αυτά που προκαλούν την έντονη διάταση των τοιχωμάτων του πτώματος.

γ) Ρευστοποίηση των ιστών

Οι πιο συχνές παραλλαγές της σήψης είναι:

α) Η σαπουννοποίηση

β) Η μουμιοποίηση

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της σήψης σε πτώμα που είναι εκτεθειμένο στον ελεύθερο αέρα είναι:

α) Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος

β) Η υγρασία του περιβάλλοντος και η κίνηση του ατμοσφαιρικού αέρα

γ) Η κατάσταση ενυδάτωσης των ιστών

δ) Η ηλικία και η διατροφή

ε) Η αίτια θανάτου [1]

Στις περιπτώσεις εγκλωβισμένων σε κτίρια που έχουν καταρρεύσει από σεισμό οι *πιθανότερες αιτίες θανάτου εγκλωβισμένων* είναι:

1. Θάνατος από κρανιοεγκεφαλικές κακώσεις
2. Θάνατος λόγω ασιτίας
3. Σύνδρομο καταπλάκωσης (crush syndrome)
4. Σύνδρομο κατάχωσης
5. Θάνατος από ασφυξία

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Σε συνεργασία με την Ιατροδικαστική Υπηρεσία στο Γουδί σχεδιάστηκαν πειράματα σε πτώματα σε σήψη. Μετρήθηκαν οι πτητικές οργανικές ουσίες που εκλύει το ανθρώπινο σώμα μετά το θάνατο στην αέρια φάση. Σε αυτές τις ουσίες οφείλεται ουσιαστικά και η έντονη μυρωδιά της σήψης. Οι μετρήσεις έγιναν με δειγματοληψία σε φύσιγγες προσροφητικού υλικού με την βοήθεια φορητής αντλίας. Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων ήταν η συζευγμένη Μονάδα Θερμικής Εκρόφησης-Αέριας Χρωματογραφίας- Φασματομετρίας Μάζας (TDU/GC/MS).

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον πιο κάτω πίνακα.

**Πίνακας 21: Πτητικών οργανικών συστατικών στην αέρια φάση νεκρών.**

<b>A/A</b>	<b>Πτητικές οργανικές ουσίες</b>
1.	1-Propene
2.	Carbon Oxide Sulfide
3.	Methane, chlorodifluoro
4.	Methane, chloro
5.	Acetaldehyde
6.	Butane, 2-methyl
7.	1-Pentene
8.	Pentane
9.	Ethanol
10.	Butane 2,2-dimethyl
11.	Acetone
12.	Carbon disulfide
13.	Butane, 2,3, -dimethyl
14.	Pentane, 2-methyl
15.	Pentane, 3-methyl
16.	1-Hexene
17.	Hexane
18.	Cyclopentane, methyl
19.	2-Butanone
20.	Acetic acid ethyl ester
21.	Cyclohexane
22.	Hexane, 3-methyl
23.	1-Propanol, 2-methyl
24.	Butanol, 3-methyl
25.	1-Heptene
26.	Heptane
27.	Furan, 2-ethyl

28.	1-Butanol
29.	1-Propene, 2-methyl
30.	1-Pentene, 2-methyl
31.	2-Pentene, 3-methyl
32.	Hexane, 2-methyl
33.	Benzene
34.	2-Pentanone
35.	3-Pentanone
36.	Pentanal
37.	1-Pentanol, 2-methyl
38.	Pentane 2,3,4-trimethyl
39.	Heptane, 4-methyl
40.	Disulfide dimethyl
41.	Toluene
42.	Octane
43.	Butanoic acid, ethyl ester
44.	Hexanal
45.	Benzene, ethyl
46.	Xylene (1,3)
47.	Xylene (1,2)
48.	Methyl ester, disulfide
49.	Cyclohexane 1,2,4-trimethyl
50.	Alpha-pinene
51.	Cyclohexanone
52.	Benzene, propyl
53.	Trisulfide, dimethyl
54.	Benzene, 1-ethyl, 2-methyl
55.	Benzene, 1-ethyl, -4-ethyl
56.	Benzene, 1,3,5-trimethyl
57.	di-Limonene

58.	Pentane, 2,4-dimethyl
59.	Pentane, 2,2-dimethyl
60.	Pentane, 2,3-dimethyl
61.	Acetic acid propyl ester
62.	Pentane, 2,3,3-trimethyl
63.	2-Octene
64.	2-Hexanone
65.	Benzene. 1-methyl, ethyl
66.	1-H Indene, 2,3, dihydro
67.	Benzene, 1,2-diethyl

# ΠΡΟΣΟΜΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΧΩΡΟΙ

---

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε μια προσπάθεια προσομοίωσης του χώρου εγκλωβισμού έγιναν διάφορα πειράματα σε προσομοιούμενους χώρους. Οι χώροι που επιλέχθηκαν ήταν χώροι μικροί και σχετικά κλειστοί (όσο αυτό ήταν εφικτό), δεδομένου όγκου. Οι χώροι αυτοί ήταν:

1. Ατομική σκηνή
2. Καμπίνα αυτοκινήτου μικρών διαστάσεων (τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη α' Ενότητα-Μοντέλα Εγκλωβισμού)

Στους χώρους αυτούς μετρήθηκαν οι εκπομπές του ανθρώπινου σώματος σε δεδομένο χώρο και χρόνο.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Σκοπός: Ο προσδιορισμός του CO<sub>2</sub> και των VOCs που εκπέμπονται λόγω της ανθρώπινης παρουσίας σε ένα κλειστό χώρο (σκηνή) δεδομένου όγκου.

### Περιγραφή πειράματος:

Σε μια σκηνή ( $V = 2 \times 1,20 \times 1 \text{ m}^3 = 2400 \text{ L}$ ) παρέμεινε κάποιος άνθρωπος για 4h ενώ καταγραφόταν ταυτόχρονα η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα και ανά 1 h λαμβάνονταν δείγματα σε φύσιγγες για τον προσδιορισμό των VOCs. Οι σωλήνες δειγματοληψίας τοποθετήθηκαν στο κέντρο της σκηνής και η σκηνή παρέμεινε για όλο το διάστημα του πειράματος κλειστή. Ανά 20 min καταγραφόταν η θερμοκρασία και η υγρασία εντός της σκηνής.

### Συνθήκες πειράματος:

Ημερομηνίες διεξαγωγής: 25/6/02 και 25/7/02

Θερμοκρασία δωματίου: 20 ° και 24,3 °C.

Θέση δειγματοληψίας: 8 cm εντός της σκηνής

Χώρος: Εμπορική σκηνή τύπου Igloo (από Carefour) διαστάσεων μήκους 1.20 m, πλάτους 2m και ύψους 1 m. Χαρακτηριστικά σκηνής:

-Σκέπη: Πολυεστέρας αλουμινοποιημένος

-Πάτωμα: Πολυαιθυλένιο

-Σκελτός: 2 ράβδοι από φάιμπεργκλας διαμ. 70 mm

-Αερισμός: Πόρτα και σκέπη με κουνουπιέρα

-Χώρα κατασκευής: Κίνα

Συσκευές: Ανιχνευτής διοξειδίου του άνθρακα (Enco), Αντλία Buck VSS-1 (A.P.Buck, Inc.), tubes (πληρωτικό υλικό τριών στρωμάτων) από Alltech.

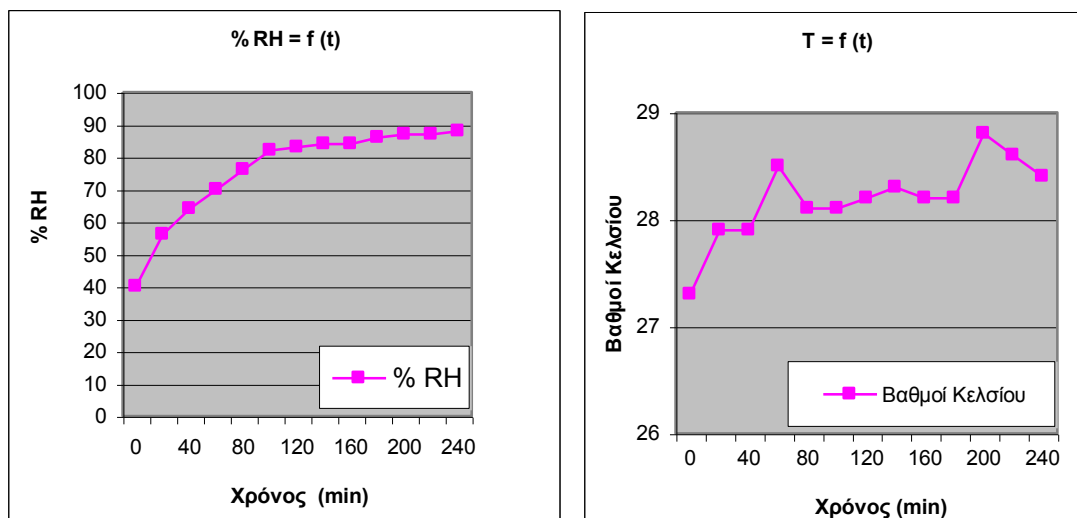
Σωλήνας δειγματοληψίας διοξειδίου του άνθρακα: 4m

Σωλήνας δειγματοληψίας VOCs: 2 m

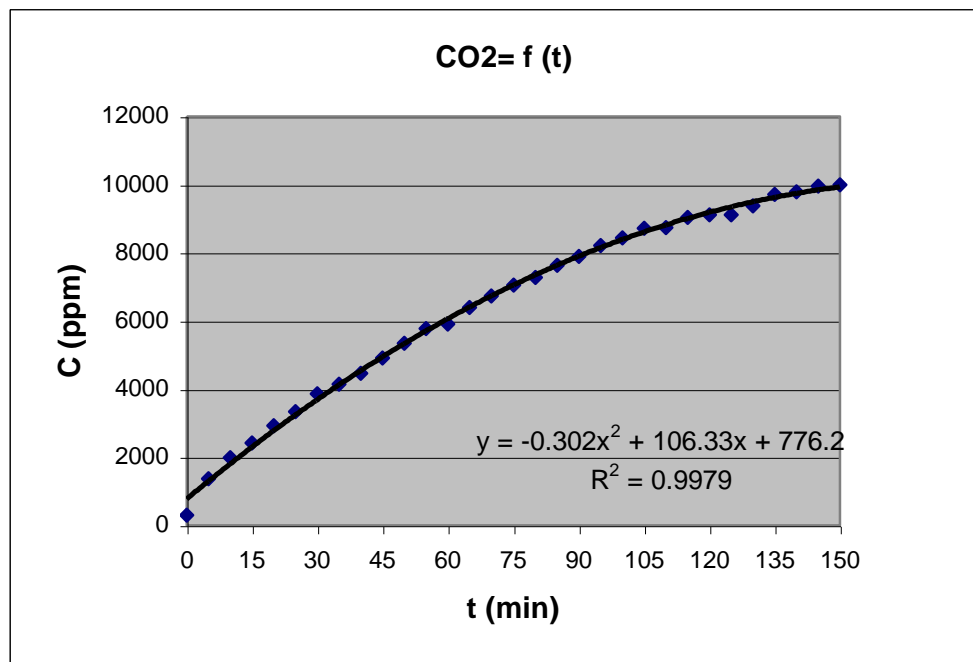
Αντιδραστήριο: 1 μl Chlorobenze D-5 (ISTD) στα sorbent tube πριν τη δειγματοληψία.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

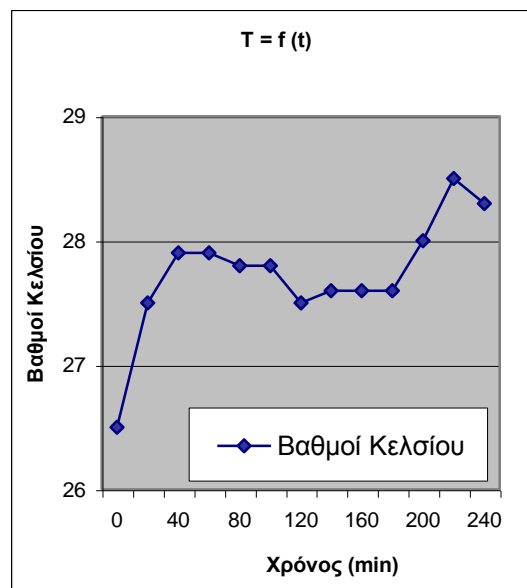
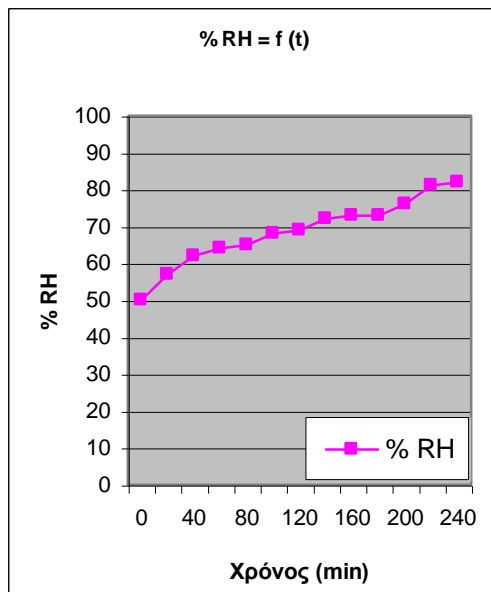
Σχήμα 11: Απεικόνιση της σχετικής υγρασίας και της θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου παραμονής εντός της σκηνής (ροή 200 ml/min).



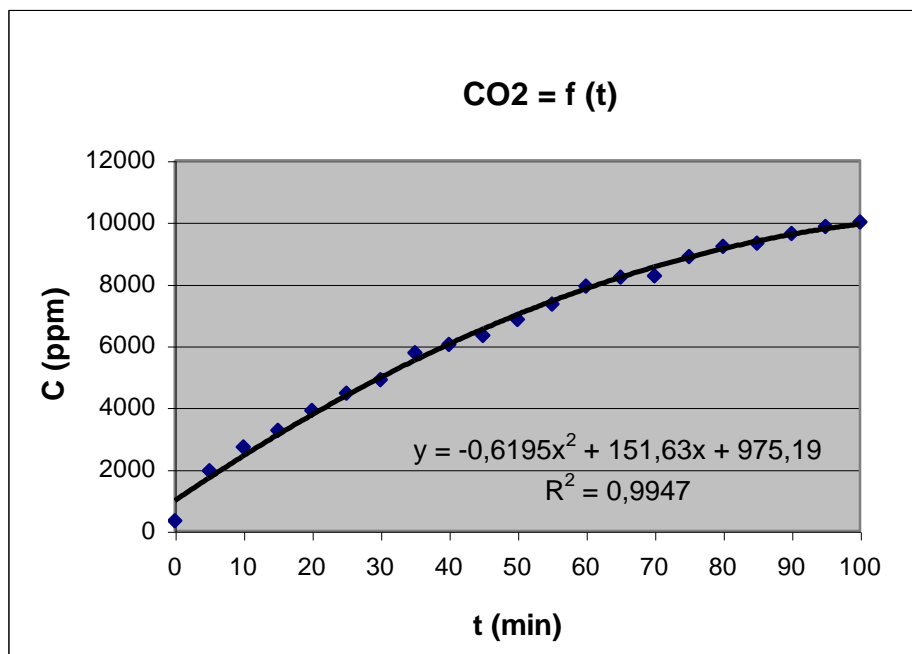
Σχήμα 12: Απεικόνιση της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> συναρτήσει του χρόνου παραμονής εντός της σκηνής (ροή 200 ml/min).



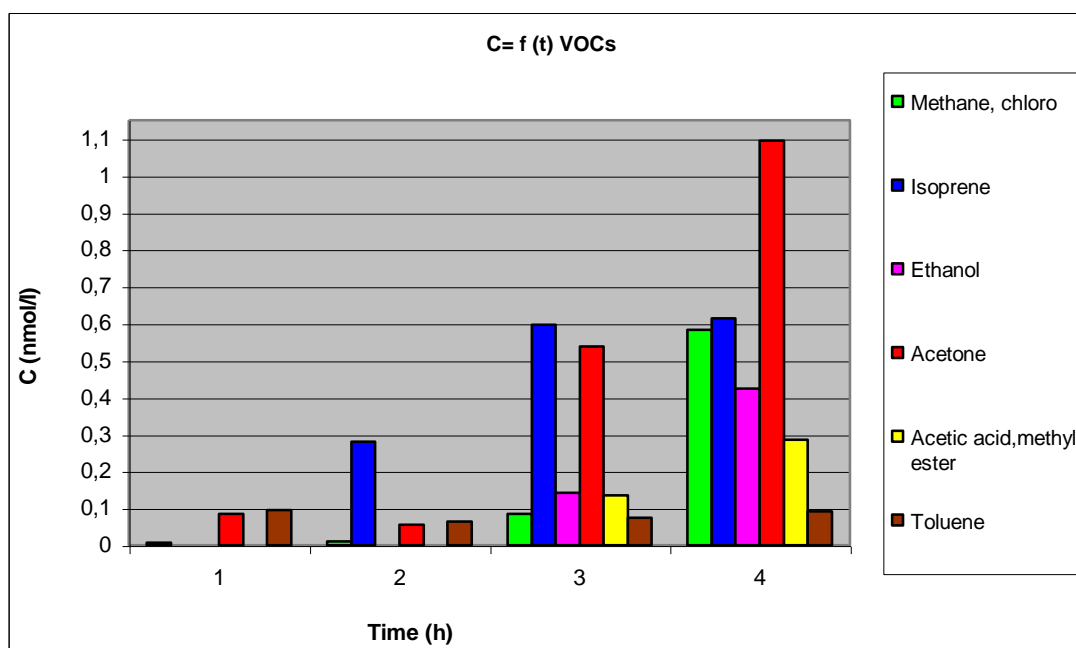
Σχήμα 13: Απεικόνιση της σχετικής υγρασίας και της θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου παραμονής εντός της σκηνής (ροή 3L/min).



Σχήμα 14: Απεικόνιση της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> συναρτήσει του χρόνου παραμονής εντός της σκηνής (ροή 3L/min).



Σχήμα 15: Μεταβολή συγκεντρώσεων πτητικών οργανικών συστατικών συναρτήσει του χρόνου





**Πίνακας 22: Ποιοτικών αποτελεσμάτων σκηής**

A/A	Πτητικές οργανικές ουσίες
1	Methane, oxybis
2	Methane, chloro
3	Acetaldehyde
4	Isoprene
5	Acetone
6	Pentane, 2-methyl
7	Acetic acid, methyl ester
8	Pentane, 3-methyl
9	Hexane
10	Carbonic acid, dimethyl ester
11	Methane, tetrachloro
12	Toluene
13	Hexanal
14	Benzene, 1,2-dimethyl
15	di-Limonene
16	Ethanol
17	1-Propene, 2-methyl

## ΠΡΟΣΟΜΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΧΩΡΟΙ ΜΕ ΧΗΜΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

Η κατάρρευση κτιρίων μετά από σεισμό είναι ένα πραγματικά πολύπλοκο φαινόμενο. Ως εκ τούτου έγινε προσπάθεια προσέγγισης του φαινομένου με ΧΜ μοντέλα. Στόχος είναι η πρόβλεψη της συγκέντρωσης μιας ουσίας στο χώρο συναρτήσει του χρόνου. Αυτή η πρόβλεψη είναι επιτακτική για λόγους ασφαλείας ενώ παράλληλα θα μειώσει τον αριθμό των πειραμάτων αλλά και το χρονικό διάστημα τους, μια και θα λαμβάνονται πειραματικές τιμές στη στιγμή.

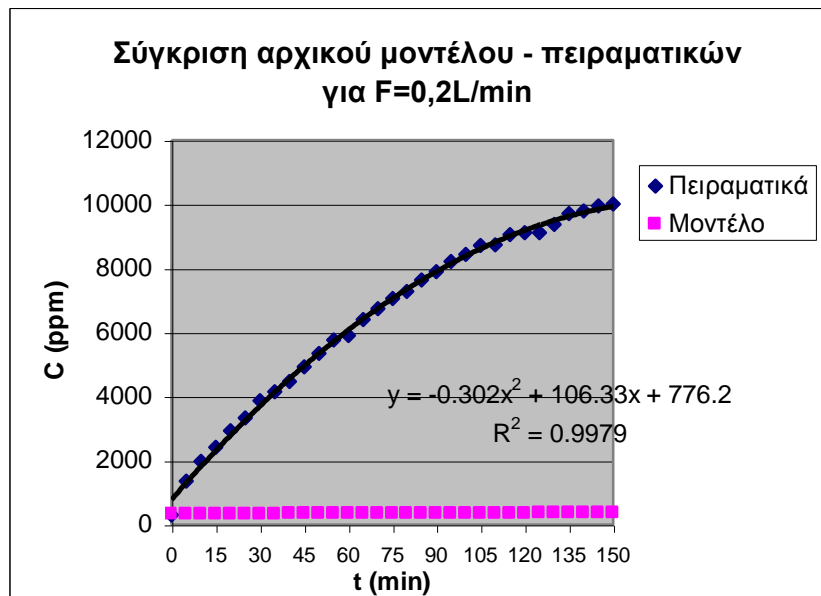
Η προσέγγιση του φαινομένου έγινε με το μοντέλο του αντιδραστήρα συνεχούς έργου, η θεωρία του οποίου αναπτύχθηκε προηγουμένως (βλέπε α' Ενότητα-Μοντέλα Εγκλωβισμού). Έγινε προσπάθεια πρόρρησης των πειραματικών αποτελεσμάτων της σκηνης για το CO<sub>2</sub> με **τη προσαρμογή του μοντέλο του αντιδραστήρα συνεχούς έργου.**

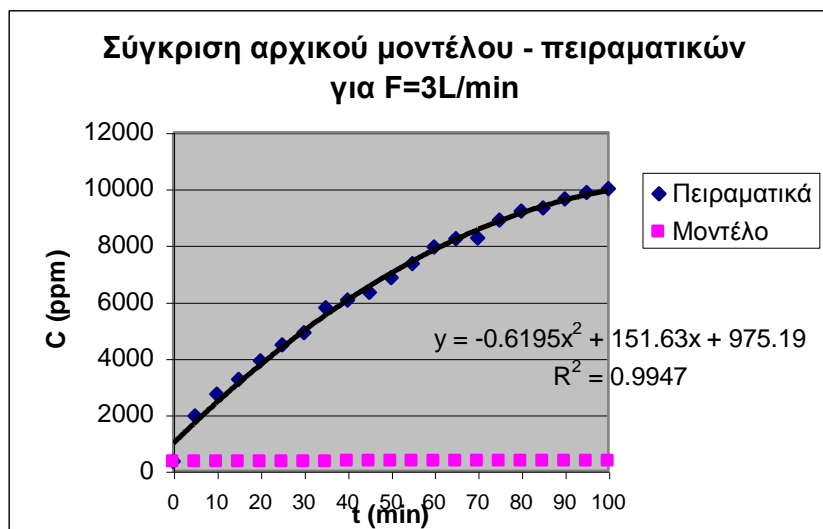
**Πίνακας 23: Πειραματικές Μετρήσεις Σκηνης**

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> για παροχή 0,2L/min (ppm)	Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> για παροχή 3L/min (ppm)
0	300	340
5	1360	1960
10	1980	2720
15	2410	3250
20	2930	3900
25	3330	4460
30	3860	4900
35	4150	5780
40	4470	6050
45	4920	6330
50	5350	6850
55	5770	7340
60	5910	7930
65	6390	8230
70	6730	8260
75	7050	8890
80	7270	9220
85	7630	9330
90	7890	9630
95	8220	9870
100	8440	10000

105	8710	P = 1 atm
110	8740	
115	9040	T = 293 K
120	9110	
125	9110	C <sub>0</sub> = 320ppm CO <sub>2</sub>
130	9370	
135	9710	MB = 44
140	9790	
145	9950	
150	10000	

Από τα παραπάνω δεδομένα σχεδιάζουμε τις γραφικές παραστάσεις της συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου για τις δύο παροχές, προσαρμόζοντας μια πολυωνυμική εξίσωση.





Με βάση τις εξισώσεις που προκύπτουν από την παραπάνω προσαρμογή υπολογίζουμε για τους αντίστοιχους χρόνους τις συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub>. Επίσης υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις αυτές με βάση το θεωρητικό μοντέλο σύμφωνα με το οποίο:

$$C_A = \frac{F \cdot C_0 + V_{αντιδ.} \cdot r_A}{F} - \frac{V_{αντιδ.} \cdot r_A}{F} \cdot \exp\left(-\frac{F}{V_{αντιδ.}} \cdot t\right)$$

όπου  $V_{αντιδ.} = V_{σκηνης} - V_{ανθρωπου} = 2300L$ ,  $r_A = n / V_{αντιδ.}$ ,  $n = \frac{PV}{RT}$

t (min)	F=0,2L/min Συγκέντρωση (ppm)			F=3L/min Συγκέντρωση (ppm)		
	Πειραματικά	Από εξίσωση	Μοντέλο	Πειραματικά	Από εξίσωση	Μοντέλο
0	300	774,64	320,00	340	975,19	320
5	1360	1298,74	321,19	1960	1717,85	321,19
10	1980	1807,75	322,39	2720	2429,54	322,37
15	2410	2301,66	323,58	3250	3110,25	323,55
20	2930	2780,48	324,77	3900	3759,99	324,72
25	3330	3244,20	325,96	4460	4378,75	325,88
30	3860	3692,83	327,16	4900	4966,54	327,03
35	4150	4126,36	328,35	5780	5523,35	328,17
40	4470	4544,80	329,54	6050	6049,19	329,31
45	4920	4948,14	330,73	6330	6544,05	330,44
50	5350	5336,39	331,92	6850	7007,94	331,56
55	5770	5709,54	333,11	7340	7440,85	332,68
60	5910	6067,60	334,29	7930	7842,79	333,79
65	6390	6410,56	335,48	8230	8213,75	334,89
70	6730	6738,43	336,67	8260	8553,74	335,99

75	7050	7051,20	337,86	8890	8862,75	337,07
80	7270	7348,88	339,04	9220	9140,79	338,15
85	7630	7631,46	340,23	9330	9387,85	339,22
90	7890	7898,95	341,41	9630	9603,94	340,28
95	8220	8151,34	342,60	9870	9789,05	341,34
100	8440	8388,64	343,78	10000	9943,19	342,39
105	8710	8610,84	344,97			
110	8740	8817,95	346,15			
115	9040	9009,96	347,33			
120	9110	9186,88	348,51			
125	9110	9348,70	349,70			
130	9370	9495,43	350,88			
135	9710	9627,06	352,06			
140	9790	9743,60	353,24			
145	9950	9845,04	354,42			
150	10000	9931,39	355,60			

Κατόπιν, υπολογίζουμε: (α) το λόγο των πειραματικών δεδομένων προς αυτά του μοντέλου και (β) το λόγο των δεδομένων που προέρχονται από την εξίσωση που προσαρμόσαμε προς τα αντίστοιχα του μοντέλου για κάθε χρονική στιγμή και για τις δύο παροχές.

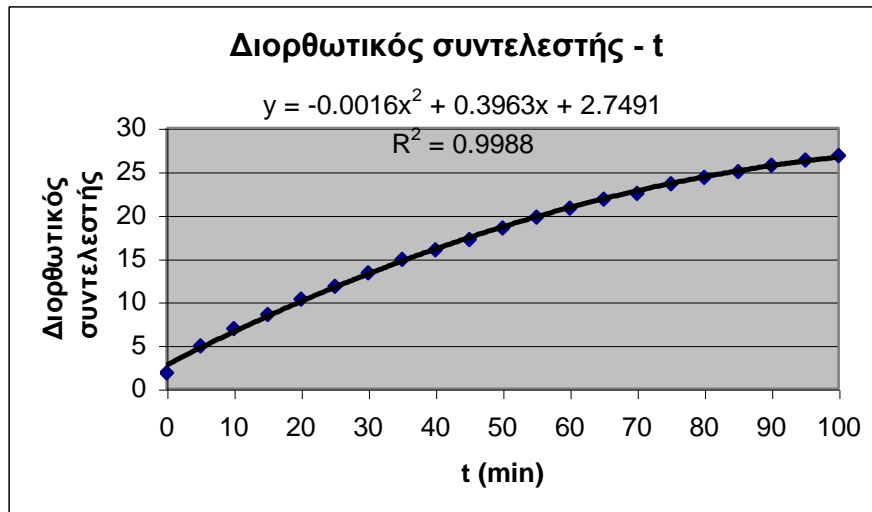
<b><u>Α. Λόγος πειραματικών / μοντέλο</u></b>			<b><u>Β. Λόγος εξίσωσης / μοντέλο</u></b>		
<b><u>F=0.2L/min</u></b>	<b><u>F=3L/min</u></b>	<b><u>Μέσος Όρος</u></b>	<b><u>F=0.2L/min</u></b>	<b><u>F=3L/min</u></b>	<b><u>Μέσος Όρος</u></b>
0,94	1,06	1,00	2,42	3,04	2,73
4,23	6,10	5,17	4,04	5,35	4,70
6,14	8,44	7,29	5,61	7,54	6,57
7,45	10,04	8,75	7,11	9,61	8,36
9,02	12,01	10,52	8,56	11,58	10,07
10,22	13,69	11,95	9,95	13,44	11,69
11,80	14,98	13,39	11,29	15,19	13,24
12,64	17,61	15,12	12,57	16,83	14,70
13,56	18,37	15,97	13,79	18,37	16,08
14,88	19,16	17,01	14,96	19,80	17,38
16,12	20,66	18,39	16,08	21,13	18,61
17,32	22,06	19,69	17,14	22,37	19,75
17,68	23,76	20,72	18,15	23,50	20,82
19,05	24,57	21,81	19,11	24,53	21,82
19,99	24,58	22,29	20,01	25,46	22,74
20,87	26,37	23,62	20,87	26,29	23,58

21,44	27,27	24,35	21,67	27,03	24,35
22,43	27,50	24,96	22,43	27,67	25,05
23,11	28,30	25,70	23,14	28,22	25,68
23,99	28,91	26,45	23,79	28,68	26,23
24,55	29,20	26,88	24,40	29,04	26,72
25,25			24,96		
25,25			25,47		
26,03			25,94		
26,14			26,36		
26,05			26,73		
26,70			27,06		
27,58			27,34		
27,71			27,58		
28,07			27,78		
28,12			27,93		

Από τους δύο μέσους όρους των λόγων, προκύπτει ο τελικός μέσος λόγος (διορθωτικός συντελεστής) για το μοντέλο για κάθε χρονική στιγμή. Δηλαδή:

<b>Χρόνος (min)</b>	<b>Τελικός μέσος λόγος</b>
0	1.87
5	4.93
10	6.93
15	8.55
20	10.29
25	11.82
30	13.31
35	14.91
40	16.02
45	17.20
50	18.50
55	19.72
60	20.77
65	21.81
70	22.51
75	23.60
80	24.35
85	25.01
90	25.69
95	26.34
100	26.80

Σχεδιάζοντας τη γραφική παράσταση του διορθωτικού συντελεστή (τελικού λόγου) με το χρόνο και προσαρμόζοντας μια πολυωνμική καμπύλη προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα:



Επομένως ο διορθωτικός συντελεστής εξαρτάται από το χρόνο με βάση τη σχέση:

$$y = -0,0016x^2 + 0,3963x + 2,7491$$

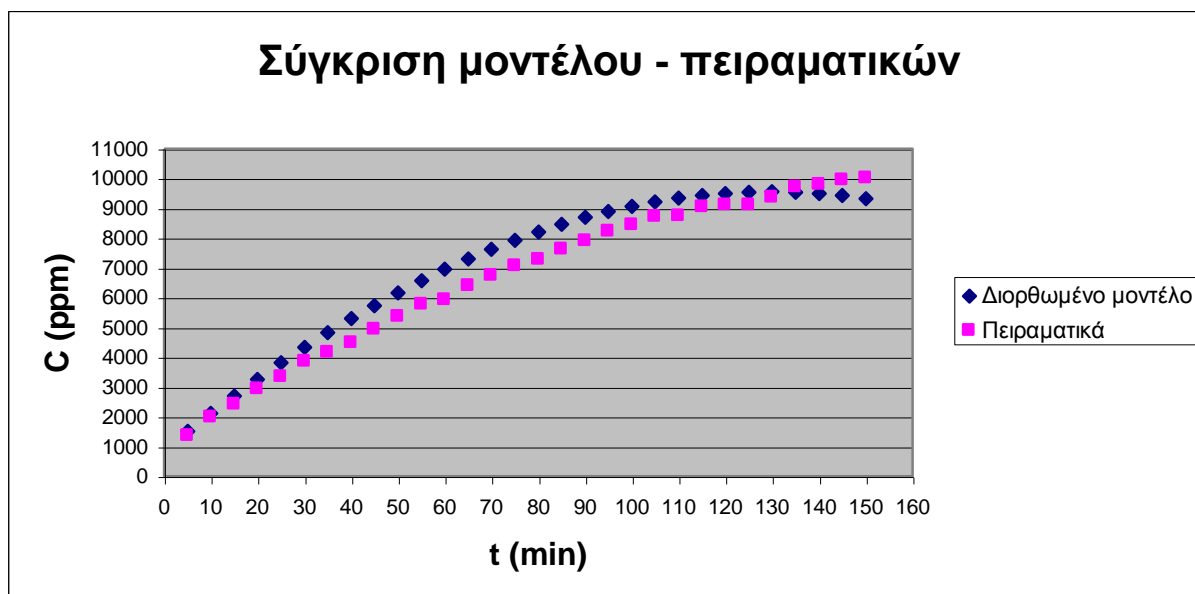
όπου  $y$  ο διορθωτικός συντελεστής και  $x$  ο χρόνος σε min.

Με σύγκριση των αρχικών μετρήσεων και των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από το διορθωμένο πλέον μοντέλο έχουμε:

Χρόνος	Διορθωτικός συντελεστής	Διορθωμένο μοντέλο	Πειραματικά	% Απόκλιση
5	4.69	1506.59	1360	9.73
10	6.55	2112.32	1980	6.26
15	8.33	2696.59	2410	10.63
20	10.03	3259.13	2930	10.10
25	11.66	3799.65	3330	12.36
30	13.20	4317.85	3860	10.60
35	14.66	4813.45	4150	13.78
40	16.04	5286.16	4470	15.44
45	17.34	5735.69	4920	14.22

50	18.56	6161.75	5350	13.17
55	19.70	6564.06	5770	12.10
60	20.77	6942.34	5910	14.87
65	21.75	7296.28	6390	12.42
70	22.65	7625.61	6730	11.74
75	23.47	7930.05	7050	11.10
80	24.21	8209.29	7270	11.44
85	24.87	8463.07	7630	9.84
90	25.46	8691.08	7890	9.22
95	25.96	8893.06	8220	7.57
100	26.38	9068.70	8440	6.93
*105	*26.72	*9217.73	*8710	*5.51
110	26.98	9339.87	8740	6.42
115	27.16	9434.82	9040	4.18
120	27.26	9502.31	9110	4.13
125	27.29	9542.05	9110	4.53
130	27.23	9553.75	9370	1.92
135	27.09	9537.14	9710	-1.81
140	26.87	9491.93	9790	-3.14
145	26.57	9417.83	9950	-5.65
150	26.19	9314.57	10000	-7.36

\* Οι τιμές του διορθωτικού συντελεστή από το σημείο αυτό και κάτω υπολογίστηκαν με προεκβολή (με βάση την εξίσωση που προέκυψε)





□ **ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ**

1. Το προσαρμοσμένο θεωρητικό μοντέλο προσεγγίζει ικανοποιητικά τα πειραματικά μας δεδομένα με ακρίβεια 85 % (για τη χειρότερη τιμή).
2. Επειδή για μεγάλες τιμές του χρόνου η πολυωνυμική συνάρτηση στο θεωρητικό μοντέλο έχει φθίνουσα τάση, θεωρείται σκόπιμη η προσαρμογή στο διορθωτικό συντελεστή μιας συνάρτησης εκθετικής μορφής.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

1. Ηλεκτρονική διεύθυνση: [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov)
2. Graham A. Mills, Valerie Walker, “*Headspace solid-phase microextraction profiling of volatile compounds in urine: application to metabolic investigations*”, *Journal of Chromatography B*, volume 753, issue 2, 2001, p. 259-268.
3. H. G. Wahl, A. Hoffman, D. Luft, H. M. Liebich, “*Analysis of volatile organic compounds in human urine by headspace gas chromatography-mass spectrometry with a multipurpose sampler*”, *Journal of Chromatography A*, volume 847, issues 1-2, 1999, p. 117-125.
4. C. Grote, J. Pawliszyn, “*Solid-Phase Microextraction for the analysis of human breath*”, *Analytical Chemistry*, 69, 1997, p.585-596.
5. M. Phillips, “*Method for the collection and assay of volatile organic compounds in breath*”, *Analytical Biochemistry*, 247, 1997, p.272-278.
6. John B.West, «*Φυσιολογία της αναπνοή*», Επιστημονικές εκδόσεις Γρ. Παρισιάνος, 5<sup>η</sup> έκδοση, Αθήνα 1996, σελ. 17, 144.
7. John B.West, «*Παθοφυσιολογία των νοσημάτων του πνεύμονα*», Επιστημονικές εκδόσεις Γρ. Παρισιάνος, 4<sup>η</sup> έκδοση, Αθήνα 1993, σελ. 144.
8. M. Phillips, J. Herrera, S. Krishnan, M. Zain, J. Greenberg, R. N. Cataneo, “*Variation in volatile organic compounds in the breath of normal human*”, *Journal of Chromatography B*, 729, 1999, p. 75-88.

9. A. Guyton, «Φυσιολογία του ανθρώπου», Ιατρικές εκδόσεις Λίτσας, 3<sup>η</sup> έκδοση, Αθήνα 1990, σελ.348.
10. R.A.Harvey, P.C. Champe, «Φαρμακολογία», Επιστημονικές εκδόσεις Γρ. Παρισιάνος, 5<sup>η</sup> έκδοση, Αθήνα 1995, σελ. 211.
11. Κ. Α. Δημόπουλου, «Ουρολογία», Ιατρικές εκδόσεις Π. Χ. Πασχαλίδης, 5<sup>η</sup> έκδοση, Αθήνα, σελ.31-33, .
12. Δ. Τσουκάτος, Α. Τσελέπης, «Κλινική Χημεία», Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ιωαννίνων.
13. P. Carlson, D. Doenecke, J. Koolman, «Βιοχημεία», Ιατρικές εκδόσεις Λίτσας, 14<sup>η</sup> έκδοση, Αθήνα 1998, σελ. 431-489.
14. Jacop. S., McClintock M. K, “Psychological state and mood effects of steroidal chemosignals in woman and men” *Hormones and Behavior*, vol. 37, issue 1, 2000, p. 57-58.
15. Jacop. S., Kinnunen L. H, Metz J., Cooper M, McClintock M. K., “Substained human chemosignals unconsciously alters brain function”, *Neuroreport*, vol. 12, issue 11, 2001,p. 2391-4.
16. Jacop. S., Hayreh D. J., McClintock M. K, “Context-dependent effects of steroid chemosignals on human physiology and mood”, *Physiol. Behaviour*, vol. 74, issue 1-2, 2001, p. 15-27.
17. B. I. Grosser, L. Monti-Bloch, C. Jennings-White, D. L. Berliner, “Behavioral and electrophysiological effects of androstadienone, a human pheromone”, *Psychoneuroendocrinology*, vol. 25, issue 3, p. 289-299.

18. Graham A. Mills, Valerie Walker, Hyekal Mughal “*Quantitative determination of trimethylamine in urine by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry*”, *Journal of Chromatography B*, volume 723, issues 1-2, 1999, p. 281-285.
19. Wakfram M., J.K. Schubert, D.A.Vagts, K. Geiger, “*Analysis of volatile disease markers in blood*”, *Clinical Chemistry*, 47:6, 2001, p.1053-1060.
20. Application note 11, “*Solid phase microextraction of volatile compounds*”, Supelco, 1998.
21. Graham A. Mills, V. Walker, “*Headspace solid-phase microextraction procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials*” *Journal of Chromatography A*, 902, 2000, p. 267-287.
22. Μιχαήλ Ν.Σέχα, «*Καταπληξία*», Ιατρικές Εκδόσεις Λίτσας, Αθήνα 1988, σελ 19-27
- 23.Α. Σ. Κουτσελίνη, «*Ιατροδικαστική*», Επιστημονικές Εκδόσεις Μ.Γ.Παρισιάνου, Δ΄ έκδοση, Αθήνα 1994, σελ. 17,19,32-37.