



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

Ανάλυση εκπνεόμενου αέρα με μέθοδο θερμικής
εκρόφησης -αεριοχρωματογραφίας-φασματομετρίας
μάζας (TDU-GC-MS)-Συσχέτιση οργανικών
πτητικών ενώσεων του εκπνεόμενου αέρα
με το οξειδωτικό στρες που δημιουργείται κατά την
διάρκεια έντονης σωματικής άσκησης

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ευθύμιος Μουτάφης

Επιβλέπων : Αθηνά Παππά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ 2019

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβειου Πολυτεχνείου , κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2018-2019. Η υλοποίηση της έγινε στον τομέα Χημικών Επιστημών και το εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η παρακολούθηση της ανάπτυξης του οξειδωτικού στρες μέσω της σωματικής άσκησης και η συσχέτιση αυτού με την αντίστοιχη αύξηση των οργανικών πτητικών ενώσεων στον εκπνεόμενο αέρα που προέρχεται από τον ασκούμενο. Η ανάθεση και επίβλεψη της παρούσας εργασίας έγινε από την κυρία Αθηνά Παππά, καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβειου Πολυτεχνείου , τομέας Χημικών Επιστημών , εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Αθηνά Παππά για την συνεχή και ουσιαστική υποστήριξη της καθώς και την Δρ. Κατερίνα Μικέδη για τη συνεχή βοήθεια και ουσιαστική παρουσία σε όλα τα στάδια της διπλωματικής εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Δρ. Σοφία Κάρμα για τη γενικότερη βοήθεια που παρείχε. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω το Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο για την συνεργασία και την βοήθεια που προσέφερε στα πλαίσια υλοποίησης αυτής της εργασίας.

Περιεχόμενα

Ευρετήριο Πινάκων	2
Ευρετήριο Εικόνων	3
Περίληψη	4
Abstract	5
1. Θεωρητικό Μέρος.....	6
1.1 Χημική σύνθεση εκπνεόμενου αέρα	6
1.2 VOCS : Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	7
1.1.2 Μέθοδοι μέτρησης και ανάλυσης VOCS.....	9
1.1.3 Αέρια Χρωματογραφία	14
1.1.4 Αέρια Χρωματογραφία και Φασματομετρία Μάζας (GC - MS)	22
1.1.5 Τρόποι Εισαγωγής VOCS σε GC-MS	24
2. Ανάλυση εκπνεόμενου αέρα Μέθοδοι ανάλυσης, Δυσκολίες.....	33
2.2 Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται.....	33
2.3 Δυσκολίες στην ανάλυση του εκπνεόμενου αέρα.....	41
3. Οξειδωτικό Στρες και επίδραση στον εκπνεόμενο αέρα	43
3.1 Οξειδωτικές ουσίες.....	43
3.2 Αντιοξειδωτικές ουσίες.....	44
3.2.1 Παραγωγή οξειδωτικών και αντιοξειδωτικών στον οργανισμό	44
3.3 Οξειδωτικό στρες	48
3.4 Οξειδωτικό στρες και επίδραση στον εκπνεόμενο αέρα	50
4. Πειραματικό Μέρος.....	52
4.1 Σκοπός	52
4.2 Περιγραφή TDU-GC-MS	52
4.3 Περιγραφή διαδικασίας δειγματοληψίας / άσκησης εθελοντών	55
4.4 Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	61
4.5 Επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	62
4.6 Εισαγωγικά πειράματα και προετοιμασία	63
4.7 Ανάπτυξη πρωτοκόλλου καθαρισμού tedlar bag.....	66
5. Επεξεργασία δεδομένων – Αποτελέσματα	70
5.1 Διαδικασία επεξεργασίας αποτελεσμάτων	73
5.2 Ταυτοποίηση κορυφών.....	80
5.3 Κριτήρια επιλογής ουσιών προς ανάλυση.....	81
5.4 Αποτελέσματα	82

Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα	87
Προοπτικές – Προτάσεις	88
Βιβλιογραφία	90
Παράρτημα	95

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1 : Φορητές μέθοδοι Μέτρησης & Ανάλυσης VOCs.....	12
Πίνακας 2: κορυφές ουσιών στον εθελοντή 3 πριν την άσκηση.....	74
Πίνακας 3: Ταυτοποίηση κορυφών στον εθελοντή 3 πριν την άσκηση	75
Πίνακας 4: Εθελοντής 3 πριν την άσκηση, ταυτοποιημένες κορυφές.....	76
Πίνακας 5: Εθελοντής 3 πριν την άσκηση.	78
Πίνακας 6: Πρότυπα Αλκάνια και χρόνος ανάσχεσης	80
Πίνακας 7: Αποτελέσματα Εθελοντής 1	82
Πίνακας 8: Γράφημα ουσιών Εθελοντή 1.....	82
Πίνακας 9: Αποτελέσματα Εθελοντής 2	83
Πίνακας 10 : Γράφημα ουσιών Εθελοντή 2	83
Πίνακας 11: Αποτελέσματα Εθελοντής 3	84
Πίνακας 12: Γράφημα ουσιών Εθελοντή 3.....	84
Πίνακας 13: Αποτελέσματα Εθελοντής 4	85
Πίνακας 14: Γράφημα ουσιών εθελοντή 4.....	85
Πίνακας 15: Αποτελέσματα Εθελοντής 0	86
Πίνακας 16: Γράφημα Ουσιών στον εθελοντή 0	86

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Συνήθεις πτητικές οργανικές ενώσεις : Βενζόλιο, Ξυλόλιο, Τολουόλιο, Στυρένιο.....	7
Εικόνα 2: Συσκευή Αέριου Χρωματογράφου	14
Εικόνα 3: Διάγραμμα λειτουργίας Αέριου Χρωματογράφου.....	16
Εικόνα 4: Φασματόμετρο Μάζας	22
Εικόνα 5: Διάγραμμα βασικής διάταξης φασματόμετρου μάζας	24
Εικόνα 6: Περιγραφή Πυρολυτικής Μονάδας.....	25
Εικόνα 7: Περιγραφή τεχνικής Head Space Analysis	27
Εικόνα 8: Περιγραφή συσκευής SPME	28
Εικόνα 9: Thermal Desorption Unit. Μοντέλο Unity της εταιρίας Markes	29
Εικόνα 10: Μεταλλικός Προσοροφητικός Σωλήνας	30
Εικόνα 11: Περιγραφή προσροφητικού σωλήνα	31
Εικόνα 12: Διάγραμμα ροών κατά την εκρόφηση στο TDU.	32
Εικόνα 13: Όργανο PTR-MS	34
Εικόνα 14: Όργανο SIFT-MS.....	35
Εικόνα 15: Διαχωρισμός Ιόντων σε GC-IMS	36
Εικόνα 16: Διάγραμμα λειτουργίας SESI-MS	37
Εικόνα 17: Χημικός Αισθητήρας αερίου H ₂ S (υδροθείο).....	38
Εικόνα 18: Διάγραμμα λειτουργίας φασματοσκοπίας οπτικής απορρόφησης	39
Εικόνα 19: Αλυσιδωτές αντιδράσεις που οδηγούν στην υπεροξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων.	46
Εικόνα 20: Οξειδωτικό Στρες και παραγωγή μεταβολικών δεικτών	51
Εικόνα 21: Η διάταξη οργάνων TDU-GC-MS που χρησιμοποιήθηκε	52
Εικόνα 22: Συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή εσωτερικού προτύπου στους προσροφητικούς σωλήνες.	57
Εικόνα 23: Το όργανο άσκησης εθελοντών.....	61
Εικόνα 24: Το υπολογιστικό πρόγραμμα καταγραφής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε	62
Εικόνα 25: Συσκευή αναγέννησης προσροφητικών σωληνών.....	64
Εικόνα 26: Η φιάλη αζώτου που χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό Tedlar Bags	69
Εικόνα 27: Παράδειγμα Ανάλυσης χρωματογραφήματος : Εκπνεόμενος αέρας εθελοντή μετά απο 24 ώρες κομμάτι 1.....	71
Εικόνα 28: Παράδειγμα Ανάλυσης χρωματογραφήματος : Εκπνεόμενος αέρας εθελοντή μετά απο 24 ώρες κομμάτι 2.....	72

Περίληψη

Κατά την παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη σε δείγματα εκπνεόμενου αέρα από εθελοντές που υποβλήθηκαν σε σωματική άσκηση, με σκοπό την συσχέτιση του εκπνεόμενου αέρα με το οξειδωτικό στρες που παράγεται απο τη σωματική άσκηση.

Η ανάλυση του εκπνεόμενου αέρα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις μέρες μας καθώς πρόκειται για ανώδυνη , μη επεμβατική μέθοδος η οποία φαίνεται πως μπορεί να βοηθήσει ουσιαστικά στην διάγνωση διαφόρων παθήσεων.

Συλλέχθηκαν 4 δείγματα από κάθε εθελοντή : πριν, μετά από 1 ώρα, και 24 ώρες μετά την άσκηση καθώς και αέρας δωματίου. Ο εκπνεόμενος αέρας συλλέχθηκε σε Tedlar Bags, όγκου 3L (αεροθυλάκια) και κατόπιν μέσω α ντλίας μεταφέρθηκε σε προσροφητικούς σωλήνες .

Συνολικά έγινε ανάλυση σε δείγματα από 5 διαφορετικούς εθελοντές. Η ανάλυση έγινε με χρήση TDU – GC – MS (μονάδα θερμικής εκρόφησης – αέριος χρωματογράφος – φασματόμετρο μάζας) με σκοπό την ταυτοποίηση οργανικών πτητικών ουσιών στον εκπνεόμενο αέρα για να γίνει η ζητούμενη συσχέτιση.

Καθώς ο εκπνεόμενος αέρας περιέχει πληθώρα ουσιών, είναι σημαντικό να μελετηθούν συγκεκριμένες οργανικές πτητικές ενώσεις οι οποίες να σχετίζονται με το οξειδωτικό στρες, αλλά και να έχουν καλή απόκριση στη μέθοδο ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε. Οι ουσίες που επιλέχθηκαν με αυτά τα κριτήρια για ανάλυση ήταν οι υδρογονάνθρακες από C4 έως C8 καθώς και οι αντίστοιχοι μόνο – μεθυλιωμένοι.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως αρκετές από τις ουσίες που στοχοποιήθηκαν δείχνουν να αυξάνονται μετά την επιβολή σε άσκηση, ιδιαίτερα στις 24 ώρες μετά το πέρας αυτής.

Λέξεις κλειδιά

οξειδωτικό στρες, εκπνεόμενος αέρας , αλκάνια , θερμική εκρρόφηση, αέρια χρωματογραφία, φασματομετρία μάζας

Abstract

In this Diploma thesis, an investigation of samples of the exhaled breath from volunteers, who were subjected to exercise was carried out. The purpose of this study is to link the exercise-induced oxidative stress with the exhaled breath VOCs.

Exhaled breath air analysis induces high interest nowadays, since it is a non-invasive, painless method that may provide solutions to the diagnosis of many diseases.

For the purposes of this research, as far as the sampling method is concerned, tedlar bags(volume of 3L) and sorbent tubes were used. For each volunteer, 4 samples were taken: before, after 1 hour, after 24 hours and also a room sample.

In total, 5 volunteers participated in this research. For the breath analysis part, a TDU – GC – MS (Thermal Desorption Unit – Gas Chromatographer – Mass Spectrometer) unit was used.

Since exhaled breath air includes many different substances, it's important to study specific VOCs which are linked with oxidative stress itself. It's also important to study substances that can easily be studied by the chosen method. The substances that meet those criteria are c4-c8 Alkanes and also c4-c8 mono-methylated Alkanes.

The results showed that many of the target substances seem to increase after the induced exercise, specifically after a 24 hour window.

Key Words

oxidative stress, exhaled breath air, alkanes, gas chromatography, thermal desorption , mass spectrometry

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1 Χημική σύνθεση εκπνεόμενου αέρα

Ο εκπνεόμενος αέρας είναι ένα μίγμα διαφόρων ανόργανων αερίων όπως νερό (~6%) , άζωτο (~74%) , οξυγόνο (~13-16%), διοξείδιο του άνθρακα (~5%) καθώς και άλλων αερίων σε μικρότερες ποσότητες όπως υδρογόνο, μονοξειδίο του άνθρακα και αργό. Επίσης περιέχει μικροποσότητες από πληθώρα ουσιών που είναι δυνατόν να προέρχονται από εξωγενείς παράγοντες όπως η σύσταση του εισπνεόμενου αέρα , όσο και ενδογενείς παράγοντες όπως βιοχημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα εντός του σώματος.

Καθώς η εκπνοή περιέχει μεγάλη ποικιλία από VOCs(αλλά και μη πτητικών ουσιών) που παράγονται στο σώμα μέσω διαφόρων βιοχημικών διαδικασιών, είναι εύλογη η σύνδεση της ανάλυσης με τις βιοχημικές αυτές διαδικασίες, πράγμα που έχει σημασία σε πεδία της βιολογίας και της ιατρικής.[6] Ένα παράδειγμα της αξιοποίησης που μπορεί να υπάρξει στην ανάλυση εκπνεόμενου αέρα είναι η χρήση Αλκοτέστ, ενώ ένα παράδειγμα για τις δυνατότητες χρήσης σε ιατρικά πεδία είναι η διάγνωση καρκίνου του πνεύμονα [7], η και η διάγνωση της φυματίωσης [8].

Η ανάλυση εκπνεόμενου αέρα πρόκειται για ένα πολλά υποσχόμενο πεδίο έρευνας, καθώς πρόκειται για μία μη-επεμβατική μέθοδος. Παρουσιάζει επίσης ιδιαίτερη ευκολία και αμεσότητα όσον αφορά τη συλλογή δείγματος.

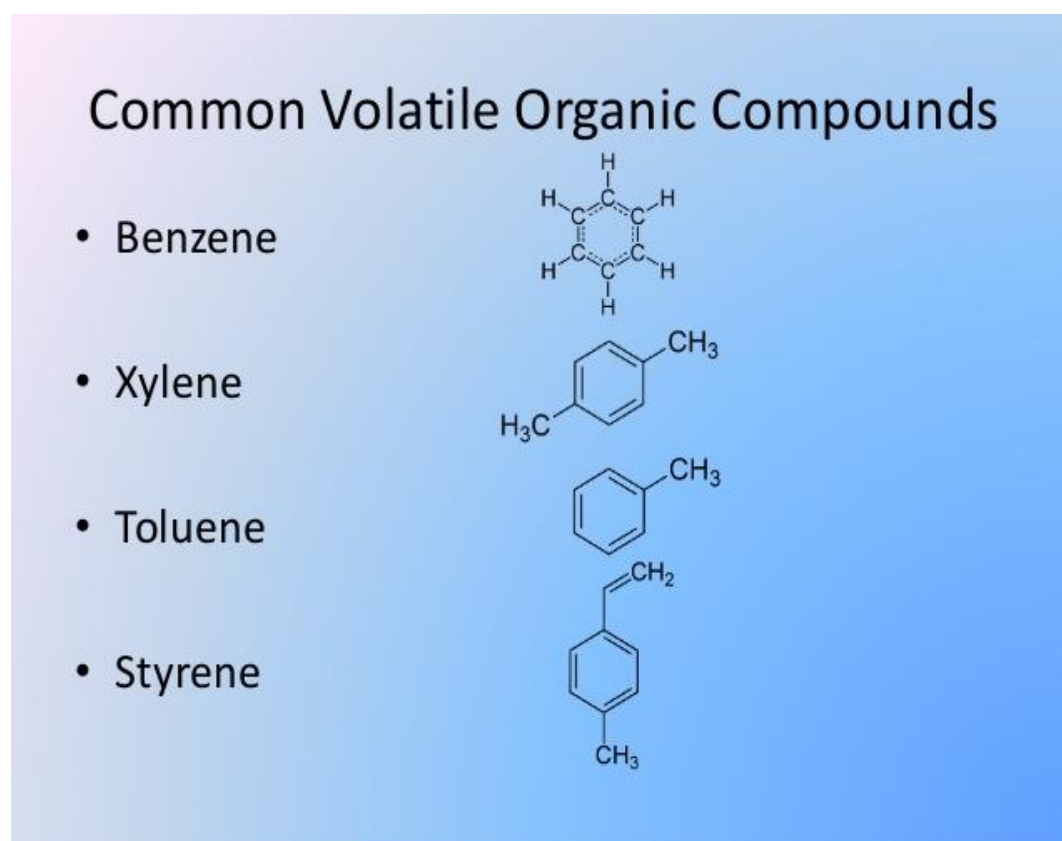
Είναι έτσι φανερό πως η ανάλυση εκπνεόμενου αέρα σαν πεδίο έρευνας έχει μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής σε πεδία ιδιαίτερα σημαντικά για τον άνθρωπο.

1.2 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Με τον όρο VOCS αναφερόμαστε σε Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (Volatile organic compounds) , δηλαδή , οργανικές ενώσεις που έχουν υψηλή τάση ατμών σε τυπική θερμοκρασία δωματίου (25°C). Συνέπεια της υψηλής τάσης ατμών τους είναι και η τυπικά χαμηλή θερμοκρασία βρασμού η οποία δεν ξεπερνάει τους 250°C.

Έτσι, σε θερμοκρασία δωματίου, περιμένουμε οι οργανικές ενώσεις που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία να είναι σε αέρια φάση.

Στην εικόνα 1 παρουσιάζονται μερικές από τις πιο κοινές πτητικές οργανικές ενώσεις.



Εικόνα 1: Συνήθεις πτητικές οργανικές ενώσεις : Βενζόλιο, Ξυλόλιο, Τολουόλιο, Στυρένιο

Τα VOCs δημιουργούνται από τη φύση, αλλά και από τον άνθρωπο, με πληθώρα διαδικασιών, και υπάρχουν σε μεγάλο αριθμό, αλλά και ποικιλία.

Συναντάμε VOCs και στην ανθρώπινη εκπνοή, το οποίο δημιουργεί ιατρικό ενδιαφέρον, καθώς η εκπομπή διαφόρων VOCs από την αναπνοή μπορεί να συνδεθεί με βιοχημικές και μεταβολικές διαδικασίες του ανθρώπινου σώματος. Γενικά, η παραγωγή VOCs στην ανθρώπινη εκπνοή είναι αποτέλεσμα βιοχημικών διαδικασιών, περιβαλλοντικών παραγόντων και διατροφής. [2]

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις της εκπνοής μπορεί να παράγονται στους πνεύμονες, στις ρινικές κοιλότητες, ή να προέρχονται από το αίμα και μέσω διάχυσης να περνάνε στον εκπνεόμενο αέρα.

Ιστορικά, οι πρώτες ταυτοποιήσεις πτητικών οργανικών ενώσεων στον άνθρωπο έγιναν από τη δεκαετία του 1970. Σκοπός τους ήταν να υπάρξει ένας μη επεμβατικός τρόπος που να υποδεικνύει ασθένειες ή επίπεδο υγείας. Η ανθρώπινη εκπνοή περιέχει υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, κετόνες και αλδεΐδες σε επίπεδα από ppb έως και ppm. Πιο συγκεκριμένα περιέχει ισοπρένιο, βενζόλιο, ναφθαλένιο και μεθυλιωμένο ναφθαλένιο, ακετόνη, υδρογονάνθρακες, μεθυλιωμένους υδρογονάνθρακες και δι-μεθυλιωμένους υδρογονάνθρακες, φαινόλη, στυρένιο καθώς και διάφορα τερπένια.

Έχουν αναπτυχθεί όργανα και τεχνικές κατάλληλες για την μέτρηση και ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων στην ανθρώπινη εκπνοή. Η αέρια χρωματογραφία (GC), η αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας (GC-MS) καθώς και τεχνικές όπως SIFT (Selected Ion Flow Tube), HPLC (High Pressure Liquid Chromatography), PTR-MS (Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry) είναι ενδεικτικά κάποιες από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται, και αναλύονται παρακάτω στο παρόν κείμενο.

Ουσίες όπως Ισοπρένιο, ακετόνη, αιθανόλη, μεθανόλη και άλλες αλκοόλες είναι οι κύριες πτητικές οργανικές ενώσεις που παράγει ο υγιής άνθρωπος. Η ανθρώπινη εκπνοή είναι γνωστό πως μπορεί περιέχει χιλιάδες VOCs.

Μία δυσκολία που παρουσιάζεται στην ποσοτικοποίηση των μετρούμενων πτητικών οργανικών ουσιών στην ανθρώπινη εκπνοή είναι το γεγονός πως αυτή περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα και νερού.

Επίσης, παρατηρείται μεγάλη διακύμανση στις μετρούμενες τιμές. Αυτό οφείλεται στη χρήση πολλών διαφορετικών μεθόδων δειγματοληψίας καθώς και ανάλυσης, αλλά και στις διαφορές που παρουσιάζουν τα άτομα υπό μελέτη μεταξύ τους.

Παράλληλα, οι συνήθειες, η γενική υγεία, αλλά και το επαγγελματικό περιβάλλον, είναι παράγοντες που είναι δυνατόν να επηρεάζουν την παραγωγή πτητικών οργανικών ενώσεων στον άνθρωπο.

1.2.1 Μέθοδοι μέτρησης και ανάλυσης VOCs

Λόγω των φυσικών χαρακτηριστικών των VOCs, η μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση τους είναι η Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας (GC-MS). Πρόκειται όμως για μία μέθοδος που αν και αξιόπιστη, παρουσιάζει πρακτικές δυσκολίες καθώς απαιτεί υψηλό χρόνο ανάλυσης και δεν επιτρέπει επιτόπια ανάλυση καθώς δεν πρόκειται για μέθοδο που τα όργανα ανάλυσης (αέριος χρωματογράφος και φασματόμετρο μάζας) είναι φορητά.

Έτσι παρουσιάζεται η ανάγκη για άλλες μεθόδους μέτρησης και ανάλυσης πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες όμως να χρησιμοποιούν φορητά όργανα με σκοπό την επί τόπου ανάλυση αλλά και την γρήγορη διεκπεραίωση αυτής, σε πραγματικό χρόνο.

Διαφορική Φασματοσκοπία Οπτικής Απορρόφησης (DOAS)

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται ευρέως σε πολλές επί τόπου αναλύσεις πτητικών οργανικών ενώσεων του περιβαλλοντικού αέρα παγκοσμίως. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για την συνεχής μέτρηση μονο-αρωματικών υδρογονανθράκων (BTEX).

Η μέθοδος αυτή συνδυάζει γρήγορους χρόνους απόκρισης μαζί με χαμηλά όρια ανίχνευσης. Κύριο μειονέκτημα της είναι η οπτική παρεμβολή από υδρογονάνθρακες, οξυγόνο και όζον. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι βασισμένη στη διαφορική απορρόφηση φωτός από χημικές ενώσεις σε συγκεκριμένα μήκη κύματος βάση του νόμου Lambert-Beer :

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha LC}$$

όπου το I_1 αντιπροσωπεύει την ένταση του φωτός στο κέντρο μιας γραμμής απορρόφησης, το I_0 αντιπροσωπεύει την ένταση στην οποία η ουσία δεν απορροφά φως , α είναι ο συντελεστής έντασης στο πραγματικό μήκος κύματος , L είναι το μήκος της διαδρομής του φωτός, και όπου C αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση της ουσίας.

Η συσκευή DOAS αποτελείται από τρία βασικά μέρη : πομπός , δέκτης και αναλυτής.

Ο πομπός, που πρόκειται για μία λάμπα ξένου (xenon lamp) στέλνει στον δέκτη μια ακτίνα φωτός που περιέχει ένα σύνολο από μήκη κύματος από υπεριώδες έως ορατό. Τα διάφορα σωματίδια οργανικών πτητικών ενώσεων που βρίσκονται ανάμεσα στο πομπό και τον δέκτη, απορροφούν φως σε διαφορετικά μήκη κύματος. Ο αναλυτής μετράει συνεχώς την απορρόφηση φωτός στα μήκη κύματος που ενδιαφέρουν για την ανάλυση (για παράδειγμα, ανάμεσα στα 250 και 290 νανόμετρα για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες). Παράγονται φάσματα διαφορικής απορρόφησης, και βάση αυτών γίνεται ταυτοποίηση καθώς και ποσοτική ανάλυση[28].

Χημικός Ιονισμός Χαμηλής Πίεσης / Παράλληλη Φασματομετρία Μάζας (LCPI – MS-MS)

Η μέθοδος αυτή έχει αναπτυχθεί για την μέτρηση σε πραγματικό χρόνο των οργανικών πτητικών ενώσεων του περιβαλλοντικού αέρα.

Βασίζεται στην εκπομπή φωτός στη περιοχή ιονισμού χρησιμοποιώντας αέρα ως το φέρον αέριο. Κάθε πηγή LCPI έχει δικά της χαρακτηριστικά. Η μέθοδος βασίζεται στην πρωτονιακή συγγένεια της ουσίας. Αρχικά , παράγονται ηλεκτρόνια κατά την εκπομπή, και αυτά προκαλούν ιονισμό στα μόρια του αέρα, παράγοντας ιόντα. Με τη σειρά τους, τα μόρια των πτητικών οργανικών ενώσεων στον αέρα ιονίζονται μέσω αντιδράσεων μεταφοράς ιόντων. Στη συνέχεια τα ιόντα αυτά συλλέγονται και διαχωρίζονται βάση του κλάσματος m/z και γίνεται ταυτοποίηση τους βάση του μοτίβου διάσπασης τους με τη βοήθεια βιβλιοθήκης φασμάτων[28].

Χημικός Ιονισμός Ατμοσφαιρικής Πίεσης / Παράλληλη Φασματομετρία Μάζας (APCI – MS – MS)

Αντίστοιχα με τη προηγούμενη μέθοδος, η μέθοδος αυτή βασίζεται στη πρωτονιακή συγγένεια των μορίων. Η διαφορά με την προηγούμενη μέθοδος είναι στον τρόπο με τον οποίο δημιουργούνται τα ιόντα καθώς χρησιμοποιείται πηγή που εφαρμόζει ηλεκτρικό δυναμικό από +/- 5 έως +/- 10 kV σε ατμοσφαιρική πίεση.

Πριν την μεταφορά στον αναλυτή μάζας τα ιόντα μεταφέρονται μέσα από φακό - σωλήνα που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία και διασπά τις ομάδες μορίων που δημιουργούνται προς διευκόλυνση της ανάλυσης [28],[40]

Φασματομετρία Μάζας αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίων (PTR - MS)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί πηγή ιόντων για να παράγει πρωτεύοντα αντιδρώντα ιόντα (H_3O^+) ένα σωλήνα μεταφοράς και ένα φασματόμετρο μάζας για την ποσοτικοποίηση και ανίχνευση των ιόντων. Βασίζεται και αυτή στην πρωτονιακή συγγένεια των μορίων, και τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων μεταξύ των H_3O^+ και τις ουσίες προς ανάλυση. Τα ιόντα H_3O^+ παράγονται ξεχωριστά από μία πηγή ιόντων από καθαρό νερό σε αέρια μορφή εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό πεδίο. Καθώς με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να μετρηθεί μόνο η μάζα των ιόντων που παράγονται δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός ισομερών και ουσιών με ίδιο βάρος, και έτσι μας προσφέρει λιγότερες πληροφορίες σχετικά με την ταυτότητα των οργανικών πτητικών ενώσεων[28],[39].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι παραπάνω μέθοδοι μαζί με τα κύρια χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 1 : Φορητές μέθοδοι Μέτρησης & Ανάλυσης VOCs [28]

Μέθοδος	Χρόνος για ανάλυση	Όριο Ανίχνευσης (μg/m ³)	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
DOAS	60 sec	2.6	Δεν είναι απαραίτητη η επεξεργασία για την λήψη δεδομένων.	Η ακρίβεια των μετρήσεων εξαρτάται από τη σωστή απορρόφηση του αντιπροσωπευτικού δείγματος. Η ευαισθησία μειώνεται σε καταστάσεις χαμηλής ορατότητας. Παρεμβολές από O ₂ , O ₃ και υδρογονάνθρακες.
Mobile TAGA LPCI-MS ₂	5 sec	2.0	Απλό, ανθεκτικό αξιόπιστο, χαμηλές ανάγκες συντήρησης, υψηλή ευαισθησία. Δεν διατηρεί "μνήμη" από παλιότερες αναλύσεις.	Παρουσία H ⁺ (H ₂ O) _n ιόντων λόγω πτώσης πίεσης και ανάμειξης με τα κύρια ιόντα. Ακριβό.
Portable APCI-MS ₂	<5 sec	38.3	Υψηλή απόδοση ιονισμού. Εκλεκτικότητα καθώς και υψηλή ευαισθησία όσον αφορά πολλά VOCs. Άμεση δειγματοληψία.	Ακριβό. Δημιουργία συμπλεγμάτων νερού. Όχι κατάλληλο για μέτρηση BTEX σε χαμηλά όρια μg/m ³
PTR-MS	1 sec	0.3	Μεγάλη ευαισθησία, καθώς και έλεγχος ως προς τον ιονισμό	Η πίεση στο σωλήνα ροής καθώς και ο χρόνος αντίδρασης των ιόντων H ₃ O ⁺ περιορίζονται από το ηλεκτρικό πεδίο

Προσυγκέντρωση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων προς ανάλυση

Λόγω χαμηλών συγκεντρώσεων σε αρκετές περιπτώσεις, χρησιμοποιείται κατά τη προεργασία κάποια μέθοδος προσυγκέντρωσης(pre-concentration). Πρόκειται για μία διαδικασία που αποσκοπεί στην αύξηση της συγκέντρωσης της μετρούμενης ουσίας στο δείγμα.

Οι διάφορες τεχνικές προ-συγκέντρωσης πρέπει να λαμβάνουν υπόψη την πολικότητα των ουσιών καθώς και την πιθανή ανάμειξη νερού, που θα πρέπει να απομακρύνεται πριν την μέτρηση. Κάποιες τεχνικές προ-συγκέντρωσης είναι οι εξής:

- SPME(Solid Phase Micro Extraction)
- SBSE(Stir Bar Sorptive Extraction)
- SFE(Supercritical Fluid Extraction)

υπάρχουν και άλλοι τρόποι προσυγκέντρωσης δείγματος που περιλαμβάνουν τεχνικές με σταθερούς ροφητές, συσκευές με μεμβράνες, αφαίρεση διαλύτη καθώς και τεχνικές απόσταξης[3].

1.1.3 Αέρια Χρωματογραφία



Εικόνα 2: Συσκευή Αέριου Χρωματογράφου

Εισαγωγή

Με τον όρο χρωματογραφία αναφερόμαστε σε ένα πλήθος μεθόδων ανάλυσης που η λειτουργία τους βασίζεται στην διαφορετική κατανομή συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας σταθερής και μίας κινητής φάσης. Η σταθερή φάση μπορεί να είναι υγρή η στερεά, ενώ η κινητή φάση μπορεί να είναι υγρή η αέρια.

Ανακαλύφθηκε το 1906 από τον Ρώσο Mikhail Tsvet, και χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τον διαχωρισμό χρωστικών ουσιών από πράσινα φύλλα. Έτσι προέκυψε και το όνομα χρωματογραφία. Η κινητή φάση που χρησιμοποίησε ο Tsvet ήταν πετρελαϊκός αιθέρας ενώ η στήλη του είχε ως πληρωτικό υλικό ανθρακικό ασβέστιο.

Άλλες ιστορικές ημερομηνίες σημαντικές για την χρωματογραφία:

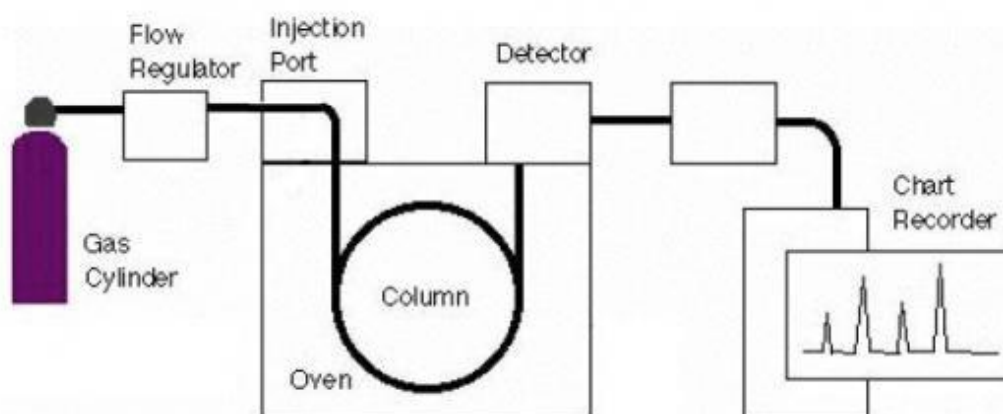
- 1938 : με την ανακάλυψη της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC) από τους N.A. Izmailov και M.S. Schraiber
- 1941 : η εργασία σε χρωματογραφία κατανομής των Martin και Synge
- 1952 : Δημοσιεύεται η πρώτη εργασία πάνω στην αέρια χρωματογραφία, των James και Martin
- 1969 : Εμφανίζεται η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Βασική χρωματογραφική Θεωρία

Το αρχικό μείγμα εισάγεται στη στατική φάση της χρωματογραφικής στήλης, ενώ η κινητή φάση ρέει συνεχώς διά της στατικής φάσης, από το σημείο προσθήκης του μίγματος. Στη συνέχεια, το μείγμα μετακινείται με τη βοήθεια της κινητής φάσης, ενώ ταυτόχρονα κατανέμεται μεταξύ των δύο φάσεων. Ο ρυθμός μεταφοράς του μίγματος εξαρτάται από την αντίστοιχη σχετική “έλξη”

των επιμέρους συστατικών του για τις δύο φάσεις. Έτσι, κάθε συστατικό κινείται με διαφορετική ταχύτητα, ταχύτερα αν έλκεται περισσότερο από την κινητή φάση, και βραδύτερα αν έλκεται περισσότερο από την στατική φάση. Έτσι επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος. Επιπρόσθετα, βάση του χρόνου που χρειάζεται ένα συστατικό για να διανύσει καθορισμένη απόσταση, η αντίστοιχα, η απόσταση που διανύει σε ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα, αποτελεί την βάση για τον ποιοτικό διαχωρισμό στη χρωματογραφία.

Αέρια Χρωματογραφία



Εικόνα 3: Διάγραμμα λειτουργίας Αέριου Χρωματογράφου

Με τον όρο Αέρια Χρωματογραφία αναφερόμαστε σε έναν τύπο χρωματογραφίας που αφορά ουσίες που αναλύονται σε αέρια μορφή. Το όνομα GC (Gas Chromatography) μπορεί να χρησιμοποιηθεί παράλληλα με τα ονόματα VPC (Vapor Phase Chromatography) καθώς και GLPC (Gas-Liquid Partition Chromatography). Βασικές χρήσεις στην αέρια χρωματογραφία είναι

ο έλεγχος καθαρότητας ουσιών, καθώς και ο διαχωρισμός των ουσιών μείγματος, καθώς και η ταυτοποίηση ουσιών.

Η αέρια χρωματογραφία έχει δύο φάσεις. μία κινητή και μία σταθερή. Η κινητή φάση είναι ένα φέρον αέριο (συνήθως Ήλιο) , ενώ η σταθερή φάση είναι μία επίστρωση στερεού η υγρού σιλικονούχου κατά βάση υλικού πάνω σε ένα σταθερό τοίχωμα , μέσα σε γυάλινο ή μεταλλικό σωλήνα ο οποίος ονομάζεται στήλη (column). Το υπό ανάλυση μεικτό αέριο περνάει μέσα από τη στήλη και καθώς γίνεται αυτό, τα συστατικά του αλληλοεπιδρούν με την σταθερή φάση της στήλης.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εκλούνται σε διαφορετικούς χρόνους (χρόνος ανάσχεσης / retention time). Ο χρόνος εξόδου του κάθε συστατικού από τη στήλη εξαρτάται από την πτητικότητα των ουσιών και από τις αλληλοεπιδράσεις τους με το πληρωτικό υλικό της στήλης. Βάση του χρόνου ανάσχεσης κάθε ουσίας, μπορεί αυτή να ταυτοποιηθεί, καθώς ο χρόνος αυτός εξαρτάται απο τις φυσικές ιδιότητες της ουσίας [4].

1.1.4 Οργανολογία Αέριας Χρωματογραφίας

Εισαγωγέας

Είναι το κομμάτι του Αέριου Χρωματογράφου που είναι σχεδιασμένο για την εισαγωγή του δείγματος. Η θερμοκρασία του είναι συνήθως υψηλή με σκοπό την μετατροπή του δείγματος σε αέριο.

Τα στερεά δείγματα πρώτα υγροποιούνται με χρήση συνήθως οργανικού διαλύτη η εκχύλισης. Στη συνέχεια , εισάγονται στο χρωματογράφο μέσω σύριγγας (Injector) χωρητικότητας τάξης του μL Τα αέρια δείγματα εισάγονται συνήθως με σύριγγες της τάξης των mL. Για την συλλογή των αερίων δειγμάτων απαιτείται συνήθως η χρήση αεροθυλακίων (tedlar bags) προτού γίνει η μεταφορά τους μέσω σύριγγας στον χρωματογράφο.

Κατά την εισαγωγή, είναι δυνατόν (και συνήθως απαραίτητο σε περίπτωση τριχοειδών στηλών) να υπάρξει διαχωρισμός ροής. Κατά τον διαχωρισμό ροής, μόνο ένα μικρό κλάσμα του δείγματος με το φέρον αέριο περνάνε μέσα στον χρωματογράφο (έως και 1:500).

Φούρνος

Χρησιμεύει για να διατηρεί την στήλη στην επιθυμητή θερμοκρασία, λειτουργώντας ως θερμοστάτης, προσφέροντας ομοιομορφία θερμοκρασίας κατά μήκος όλης της στήλης.

Έχει τη δυνατότητα να αυξήσει τη θερμοκρασία με ελεγχόμενο τρόπο κατά την διάρκεια της λειτουργίας του χρωματογράφου. Αυτό είναι κάτι επιθυμητό καθώς ενώ οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν τον διαχωρισμό των ουσιών, οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες μειώνουν τον χρόνο έκλουσης για τις λιγότερο πτητικές ουσίες. Έτσι με έναν θερμοπρογραμματισμό που συνήθως είναι μια σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας με τον χρόνο, μπορούμε να μειώσουμε αρκετά τον χρόνο που απαιτείται για την ανάλυση, χωρίς όμως να θυσιάσουμε την ικανότητα διαχωρισμού για τις περισσότερο πτητικές ουσίες.

Η τελική θερμοκρασία του φούρνου συνηθίζεται να σταθεροποιείται για κάποιο χρονικό διάστημα με σκοπό την απομάκρυνση προσμίξεων από την στήλη.

Στήλη

Υπάρχουν τρία διαφορετικά είδη στηλών που χρησιμοποιούνται στην Αέρια χρωματογραφία. Τριχοειδής Στήλης (capillary columns) , Στήλης Ευρείας διαμέτρου (wide bore - 530μm) και Πληρωμένες Στήλης (Packed Columns)

• Τριχοειδείς Στήλες

Οι διαστάσεις τους είναι ανάμεσα σε 0.1 και 0.35 μm όσον αφορά την εσωτερική διάμετρο, και όσον αφορά το μήκος από 15 έως και 100 m.

Οι τριχοειδείς στήλες που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία διακρίνονται σε WCOT (Wall Coated Open Tubular) στις οποίες η στατική φάση είναι ένα λεπτό φιλμ πάχους ως 5μm που καλύπτει την εσωτερική επιφάνεια της στήλης, καθώς και SCOT (Support Coated Open Tubular) στις οποίες υπάρχει υγρή στατική φάση που διαβρέχει ένα αδρανές υπόστρωμα.

Οι στήλες WCOT χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα σήμερα. Παρασκευάζονται από τηγμένη síλικά υψηλής καθαρότητας, ενώ η εξωτερική τους επιφάνεια προστατεύεται από πολυαμίδιο ή αλουμίνιο. Η υγρή φάση έχει τη δυνατότητα

να προσδεθεί στην επιφάνεια της σίλικα με ομοιοπολικούς δεσμούς , πράγμα που αυξάνει τη σταθερότητα της στήλης, η μπορεί απλά να εναποτεθεί στην εσωτερική επιφάνεια, χωρίς περαιτέρω μηχανισμούς. Η στήλη τέλος, περιτυλίσσεται γύρω από μεταλλικό σύρμα.

Οι στατικές φάσεις που χρησιμοποιούνται στις τριχοειδείς στήλες είναι είτε πολυσιλοξάνες είτε σιλικονούχες γλυκόλες.

Οι πολυσιλοξάνες είναι ευρέως χρησιμοποιούμενες σαν πληρωτικά υλικά, και τις διακρίνει η μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας τους (-50 έως 325 βαθμούς Κελσίου) .

Οι πολυαιθυλενογλυκόλες λειτουργούν σε θερμοκρασιακό εύρος από 60 έως 260 βαθμούς Κελσίου, και είναι πολικές με μοριακό βάρος 1500-20000.

• Στήλες Ευρείας Διαμέτρου

Οι στήλες αυτές , με εσωτερική διάμετρο 0.53 μm και μήκος 5-50 m έχουν τη δυνατότητα να αντικαθιστούν τις πληρωμένες στήλες χωρίς να είναι απαραίτητη η αλλαγή του εισαγωγέα. Ο λόγος είναι η ροή της κινητής φάσης , που φτάνει μέχρι 15 ml/min και πλησιάζει αρκετά την ροή των πληρωμένων στηλών. Έτσι υπάρχει δυνατότητα αντικατάστασης των πληρωμένων στηλών με σκοπό την επίτευξη καλύτερης αποτελεσματικότητας.

• Πληρωμένες Στήλες

Οι πληρωμένες στήλες είναι σχετικά σπάνιες σήμερα (καλύπτουν σήμερα μόνο το 10% των συνολικών αναλύσεων) .

Κατασκευάζονται από χάλυβα η γυαλί, και οι διαστάσεις τους είναι $\frac{1}{4}$ η $\frac{1}{8}$ in όσον αφορά την εσωτερική διάμετρο και το 1 έως 3 m όσον αφορά το μήκος.

Καθώς είναι ανεπιθύμητες οι καταλυτικές αντιδράσεις, η εσωτερική επιφάνεια παθητικοποιείται, ενώ η κινητή φάση έχει ροές ταχύτητας 10 έως 40 mL/min.

Μέσα στις πληρωμένες στήλες βρίσκονται στερεά αδρανή υποστρώματα με σφαιρικό σχήμα διαμέτρου 0.2 mm με ειδική επιφάνεια 2-8 m²/g στα οποία προσδένεται η στατική φάση η τα διαβρέχει.

Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται, διακρίνονται σε στερεά και υγρά.

Οι στατικές φάσεις αποτελούνται από ροφητικά υλικά όπως γέλη (gels) πυριτίου, μοριακά κόσκινα, πορώδεις γυαλί, γραφίτη και αλούμινα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για αναλύσεις πολύ πτητικών ενώσεων και αερίων.

Ο μηχανισμός που χρησιμοποιείται είναι η διαφορετική προσροφητική ικανότητα του πληρωτικού υλικού όσον αφορά τα συστατικά του δείγματος.

Κινητή Φάση

Ονομάζεται αλλιώς και φέρον αέριο. Πρόκειται για ένα αέριο αδρανές. Για να χρησιμοποιηθεί από τη στήλη διέρχεται πρώτα από φίλτρα ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και τα ίχνη οξυγόνου διότι προκαλούν ζημιά στην στήλη.

Όσον αφορά την αέρια χρωματογραφία, η κατανομή της ουσίας στις φάσεις του χρωματογραφικού συστήματος δεν επηρεάζεται από την κινητή φάση, όμως η ροή και το ιξώδες της μπορούν να επηρεάσουν τη διασπορά των ουσιών που είναι να διαχωριστούν στην στήλη. Η πίεση ελέγχεται στη κορυφή της στήλης. Κατά την λειτουργία του αέριου χρωματογράφου, η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά, και έτσι αυξάνεται το ιξώδες των αερίων μέσα στη στήλη, αυξάνοντας έτσι την αντίσταση, οπότε η πίεση αυξάνεται εξίσου.

Η ροή της κινητής φάσης είναι 1-25 ml/min και εξαρτάται από τον τύπο της στήλης.

Ανιχνευτής

Οι ανιχνευτές ανήκουν σε δύο κατηγορίες, καθολικοί και εκλεκτικοί. Οι καθολικοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για όλα τα είδη ουσιών, ενώ οι εκλεκτικοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περιορισμένα είδη ουσιών. Ανάλογα το είδος του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται, αλλάζει και το όριο ανίχνευσης. Τα διάφορα είδη ανιχνευτών παρουσιάζονται παρακάτω.

• Ανιχνευτής Φλόγας Ιονισμού

Ο Ανιχνευτής Φλόγας Ιονισμού (Flame Ionization Detector /FID) είναι ένας ανιχνευτής κατάλληλος για την ανάλυση οργανικών δειγμάτων. Είναι σχεδιασμένος για ροή 30ml/min, οπότε όταν συνδυάζεται με τριχοειδής στήλη είναι αναγκαία η χρήση βοηθητικής ροής για την επίτευξη της συγκεκριμένης αυτής απαίτησης. Λειτουργεί καίγοντας τις οργανικές ουσίες του δείγματος, το οποίο παράγει ρεύμα λόγω φορτισμένων σωματιδίων το οποίο μεταφράζεται σε μία διαφορά δυναμικού η οποία αφού ενισχυθεί είναι μετρήσιμη. Οι ουσίες που έχουν περισσότερα άτομα άνθρακα παράγουν και το μεγαλύτερο σήμα. Η μέθοδος αυτή είναι καταστροφική για το δείγμα, και αφού είναι απαραίτητη η καύση για τη λειτουργία της, αδυνατεί να λειτουργήσει με αέρια που δεν καίγονται. Έχει επίσης υψηλή ευαισθησία της τάξης 10^{-13} g/s.

• Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας

Πρόκειται για καθολικό ανιχνευτή, και βασίζεται στην θερμική αγωγιμότητα των αερίων μιγμάτων για τη λειτουργία του. Ουσιαστικά πρόκειται για μια γέφυρα Wheatstone με ένα φέρον αέριο στο ενδιάμεσο. Όταν περνάει ενδιάμεσα μία άλλη, οργανική ουσία, δημιουργεί μείωση της αγωγιμότητας, οπότε χρειάζεται επιπλέον ρεύμα για την αποκατάσταση της ισορροπίας. Αυτό είναι και το σήμα του ανιχνευτή. Το φέρον αέριο είναι κάποιο με υψηλή αγωγιμότητα, συνήθως Υδρογόνο ή Ήλιο. Το όριο ανίχνευσης του είναι της τάξης 10^{-8} g / ml φέροντος αερίου.

• Ανιχνευτές αζώτου-φωσφόρου

Οι ανιχνευτές αζώτου - φωσφόρου (Nitrogen Phosphorus Detector) περιορίζονται αποκλειστικά στην ανάλυση ουσιών που περιέχουν άζωτο ή φώσφορο. Πρόκειται για ένα κεραμικό κομμάτι που περιέχει αλκαλικά άλατα. Δημιουργεί ένα αλκαλικό πλάσμα μέσω μεταβίβασης ρεύματος, τα οποία προκαλούν καταλυτική δράση στις ουσίες που περιέχουν φώσφορο η άζωτο (όχι όμως στον αέρα) , και παράγουν έτσι περισσότερα ιόντα από άλλες ενώσεις. Το όριο ανίχνευσης είναι ιδιαίτερα χαμηλό της τάξης 10^{-15} g/s.

• Ανιχνευτής Σύλληψης Ηλεκτρονίων

Ο ανιχνευτής Σύλληψης Ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector) είναι κατάλληλος για ουσίες που περιέχουν ηλεκτραρνητικά στοιχεία όπως χλώριο η φθόριο, οπότε πρόκειται για έναν εκλεκτικό ανιχνευτή. Περιέχει μία ραδιενεργή πηγή που ιονίζει ρεύμα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Οι ουσίες με ηλεκτραρνητικά στοιχεία προσλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια που παράγει η πηγή και μειώνεται το ρεύμα που δημιουργεί αυτή. Έχει χαμηλό όριο ανίχνευσης της τάξης του $5 \cdot 10^{-14}$

• Φωτομετρικός Ανιχνευτής

Ο φωτομετρικός ανιχνευτής (Flame photometry detector) είναι εκλεκτικός ανιχνευτής ειδικά για ουσίες με θείο η φώσφορο. Καίει τις εκλυόμενες ουσίες σε θερμή φλόγα κατάλληλη για τη διέγερση των σωματιδίων Φωσφόρου η Θείου. Αυτά εκπέμπουν φωτόνια τα οποία ανιχνεύονται με φωτοπολλαπλασιαστή. Για τον διαχωρισμό των σημάτων φωσφόρου και θείου χρησιμοποιούνται ειδικά οπτικά φίλτρα. Το όριο ανίχνευσης είναι $2 \cdot 10^{-11}$ όσον αφορά τις θειικές ενώσεις.

1.1.4 Αέρια Χρωματογραφία και Φασματομετρία Μάζας (GC - MS)



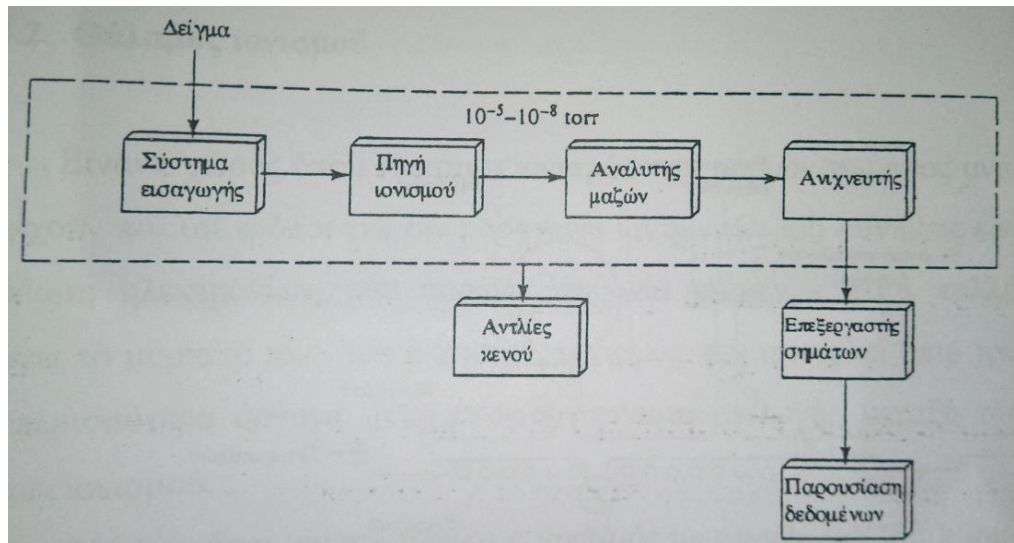
Εικόνα 4: Φασματόμετρο Μάζας

Η Φασματομετρία Μάζας είναι μία αναλυτική μέθοδος με υψηλή δυνατότητα ταυτοποίησης των αναλυόμενων ουσιών. Βασίζεται στην διαφορά του λόγου m/z όπου m η μάζα και z το φορτίο ενός ιόντος, το οποίο ιον παράγεται κατά τον ιονισμό ενός μορίου. Ο ιονισμός επιτυγχάνεται με τον βομβαρδισμό του δείγματος από δέσμη ηλεκτρονίων.

Μετά τον ιονισμό, τα ιόντα περνάνε από έναν αναλυτή μαζών ο οποίος τα διαχωρίζει βάση του λόγου m/z και τέλος περνάνε από έναν κατάλληλο ανιχνευτή ώστε τελικά να καταγραφούν και να παραχθεί το τελικό αποτέλεσμα το οποίο ονομάζεται φάσμα μάζας.

Η φασματομετρία μάζας έχει πολλές εφαρμογές, όπως ο προσδιορισμός μοριακού βάρους (έως και 4000), προσδιορισμός πολυμερών, ποιοτική ανάλυση, ανίχνευση προσμίξεων καθώς και υπό προϋποθέσεις ποσοτική ανάλυση.

Η GC-MS αποτελεί μια συνδυαστική τεχνική, καθώς συνδυάζει τη διαχωριστική ικανότητα της αέριας χρωματογραφίας, με την ικανότητα ταυτοποίησης της φασματομετρίας μάζας. Καθώς η έξοδος της αέριας χρωματογραφίας εξασφαλίζει τις απαιτήσεις για χαμηλή πίεση της εισόδου του φασματομέτρου, είναι δυνατή η δημιουργία συνδυαστικών οργάνων φτιαγμένα ειδικά για αυτό τον σκοπό. Έτσι, επιτυγχάνεται ανάλυση που συνδυάζει τις δυνατότητες των δύο αυτών τεχνικών, με αρκετά πλεονεκτήματα όπως ταυτόχρονη παραγωγή ποιοτικών και ποσοτικών πληροφοριών για το δείγμα και λύσεις σε πιο απαιτητικά προβλήματα ανάλυσης. Λόγω των ανωτέρω η GC-MS είναι μία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται ευρύτατα [5].



Εικόνα 5: Διάγραμμα βασικής διάταξης φασματομέτρου μάζας

1.1.5 Τρόποι Εισαγωγής VOCs σε GC-MS

Γενικά, για την εισαγωγή του δείγματος σε μία μονάδα αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιείται ένεση με σύριγγα ή περιστρεφόμενες βαλβίδες. Υπάρχουν ωστόσο και ειδικά συστήματα εισαγωγής σχεδιασμένα για χρήση με τον αέριο χρωματογράφο.

Αυτά περιλαμβάνουν την Μονάδα Θερμικής Εκρόφησης (Thermal Desorption Unit) , Ανάλυση ατμών από τον υπερκείμενο χώρο του δείγματος (Head Space Analysis) και πυρολυτικές μονάδες (Pyrolyzers) .

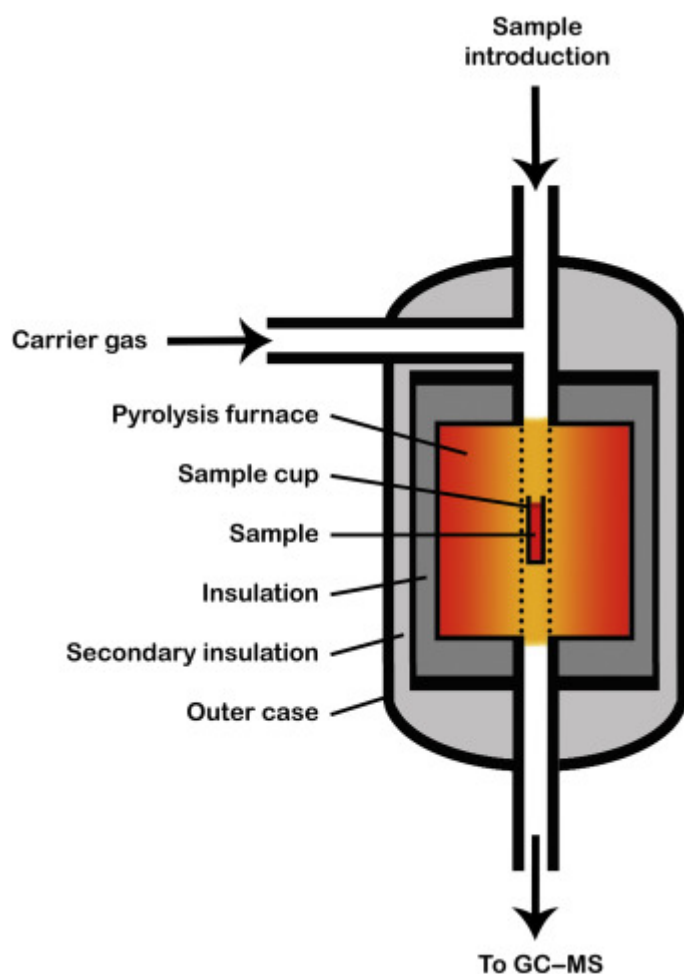
Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων με VOCs , είναι δυνατόν αυτά να καταλήξουν σε διάφορες καταστάσεις όπως διαλυμένα σε υγρό διαλύτη, προσροφημένα σε στερεό υλικό, σε αέρια μορφή ή παγιδευμένα κρυογονικά.

Έτσι, εάν το δείγμα είναι υγρό ή αέριο εισάγεται με σύριγγα με διαχωρισμό ή χωρίς. Εάν υπάρχει διαλύτης, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές για εισαγωγή μεγάλου όγκου με σκοπό τη βελτίωση των ορίων ανίχνευσης. Σε αυτή τη περίπτωση παρουσιάζεται το πρόβλημα της διαφοράς πητικότητας ανάμεσα στο διαλύτη και τη διαλυμένη ουσία [4].

Παρακάτω αναλύονται τα συστήματα εισαγωγής :

Πυρολυτικές Μονάδες

Ο τρόπος λειτουργίας τους βασίζεται στην πυρόλυση του στερεού δείγματος. Τα αέρια προϊόντα της πυρολυτικής διάσπασης μεταφέρονται με το φέρον αέριο από την πυρολυτική μονάδα στην στήλη. Οι ευνοϊκές θερμοκρασίες για ανάλυση με χρήση πυρόλυσης είναι ανάμεσα στους 300 και 700 βαθμούς κελσίου, καθώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες δεν παράγονται χαρακτηριστικά μόρια, παρά μόνο πιο απλά. Στην αέρια χρωματογραφία, οι πυρολυτικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται είναι πυρόλυση σε θερμαινόμενη αντίσταση που επιτρέπει την εξέταση της θερμικής διάσπασης σε διάφορες θερμοκρασίες, πυρόλυση με επαγωγική θέρμανση σιδηρομαγνητικού υλικού (Curie-point analysis) που επιτρέπει καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας, και πυρόλυση σε μικροφούρνο όπου είναι κατάλληλη τεχνική για θερμικά ασταθή υλικά. Η τελευταία είναι κατάλληλη για φυσικά πολυμερή, πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους, και οργανικές ουσίες όπως λίπη, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες κλπ.



Εικόνα 6: Περιγραφή Πυρολυτικής Μονάδας

Ανάλυση πτητικών ουσιών από τον υπερκείμενο χώρο του δείγματος (Head Space Analysis)

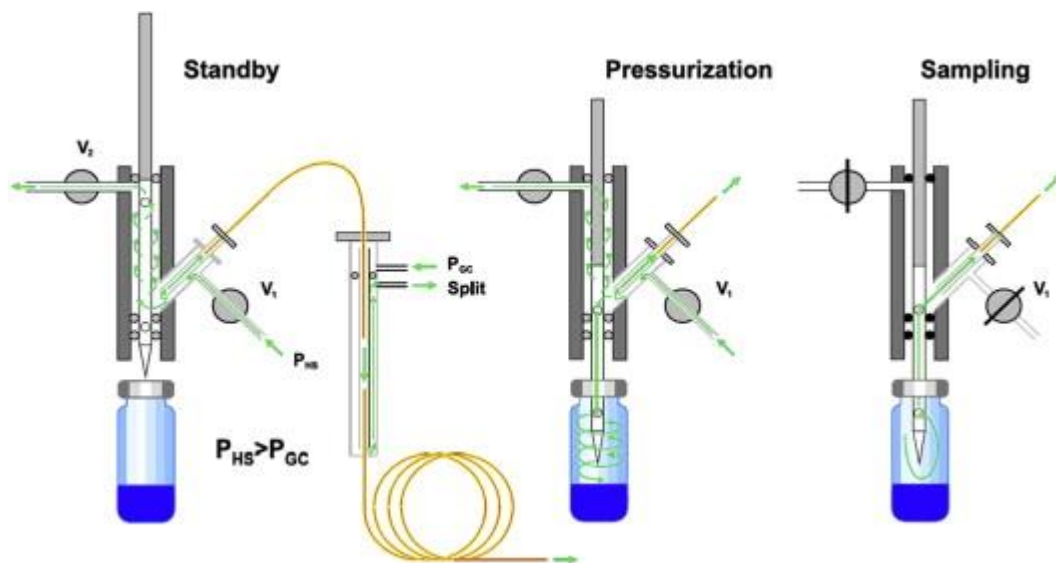
Πρόκειται για διάταξη σχεδιασμένη να δουλεύει με τον αέριο χρωματογράφο που είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό των πτητικών ουσιών μόνο ενός δείγματος χωρίς να έχει σημασία η πολυπλοκότητα του ή η κατάσταση του. Έτσι μειώνεται ο χρόνος προετοιμασίας και η στήλη δεν επιβαρύνεται περαιτέρω.

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τρόποι λειτουργίας, ο στατικός και ο δυναμικός τρόπος λειτουργίας.

Κατά τον δυναμικό τρόπο λειτουργίας, ένα αδρανές αέριο διοχετεύεται συνεχώς μέσω του υγρού δείγματος (η στην επιφάνεια , εάν το δείγμα είναι στερεό) και συλλέγει τις πτητικές ουσίες μεταφέροντας τις σε μία παγίδα, η οποία στη συνέχεια μεταφέρεται στο χρωματογράφο με χρήση θερμικής εκρόφησης. Είναι ένας άμεσος τρόπος ανάλυσης, καθώς διαφεύγουν στην ολότητα τους οι πτητικές ουσίες και ανακτώνται οι οργανικές ουσίες σε ολόκληρη την ποσότητα τους. Ο τρόπος δυναμικής λειτουργίας παρουσιάζει πολλά κοινά με την μονάδα θερμικής εκρόφησης.

Η στατική λειτουργία βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στη μελέτη αλλοίωσης τροφίμων. Το δείγμα εισάγεται σε φιαλίδιο σε στερεή η υγρή μορφή και θερμαίνεται σε ορισμένη θερμοκρασία. Μετά από κάποια ώρα και αφού επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ της ουσίας και του αέρα που περιέχεται στο φιαλίδιο, λαμβάνεται δείγμα από τον υπερκείμενο αέρα. Ο αέρας αυτός λόγω της προτέρω κατεργασίας, περιέχει πτητικές ουσίες σε βαθμό ανάλογο της συγκέντρωσης στην αρχική ουσία. Έτσι με χρήση βαθμονόμησης είναι δυνατό να προσδιοριστεί η σχέση μεταξύ των πτητικών που αναλύει ο χρωματογράφος και της πραγματικής συγκέντρωσης στο αρχικό δείγμα.

Μία ιδιαίτερα σημαντική παραλλαγή της στατικής λειτουργίας είναι η Μικροεκχύλιση σε στερεά κατάσταση (Solid-Phase Microextraction).



Εικόνα 7: Περιγραφή τεχνικής Head Space Analysis

SPME (Solid-Phase Microextraction) - Μικροεκχύλιση σε στερεά κατάσταση

Η μέθοδος SPME ανακαλύφθηκε το 1989 από τον Pawliszyn. Πρόκειται για μία μέθοδος που περιλαμβάνει ταυτόχρονα την συγκέντρωση δείγματος, την προετοιμασία του, την προ-συγκέντρωσή του καθώς και την εισαγωγή του στο GC-MS. Πρόκειται για μία ταχύτατη στην εφαρμογή μέθοδος ενώ μπορεί να βελτιώσει τα όρια ανίχνευσης του GC-MS. Εφαρμόζεται σε μεγάλη ποικιλία αναλυόμενων ενώσεων, και ιδιαίτερα για την συλλογή VOCs από τρόφιμα, βιολογικά δείγματα αλλά και περιβαλλοντικά.

Πρόκειται για μία ιδιαίτερα σημαντική μέθοδος η οποία έγινε ιδιαίτερα δημοφιλής στα χρόνια που ακολούθησαν την εφεύρεση της.

Σαν συσκευή, το SPME θυμίζει σύριγγα, και αποτελείται από μία ινώδη βάση και έναν ινώδη μηχανισμό ο οποίος περιέχει ανασυρόμενη οπτική ίνα από πυρίτιο μήκους 1-2 εκατοστά. Η ίνα αυτή είναι καλυμμένη από ένα λεπτό φιλμ πολυμερούς, αντίστοιχα όπως η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιείται στην αέρια χρωματογραφία.

Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η συλλογή δείγματος είναι με την εισαγωγή της βελόνας (η οποία προστατεύει την ίνα που βρίσκεται στο εσωτερικό της). Στη συνέχεια η βελόνα ανασύρεται και εκτεθεί την ίνα στο περιβάλλον του δείγματος. Τότε το φιλμ πολυμερούς αρχίζει την ρόφηση των αναλυόμενων

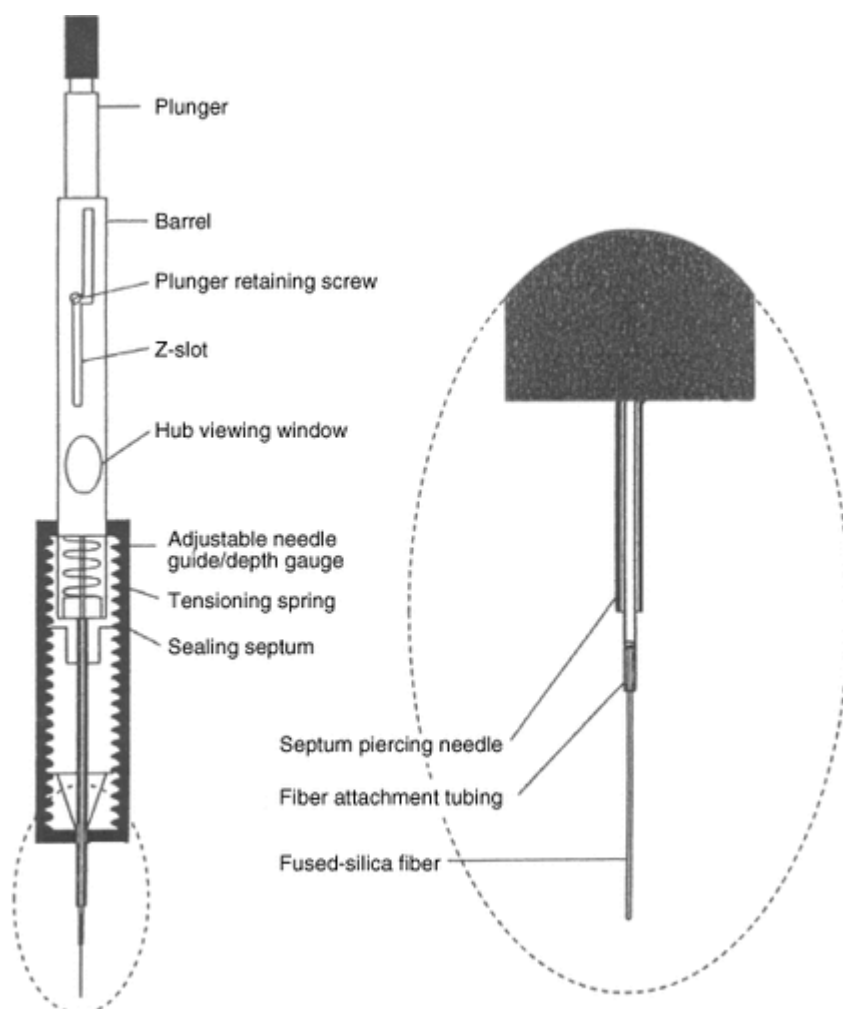
ουσιών. Ανάλογα τις παραμέτρους του φιλμ και το δείγμα αλλάζει και η ποσότητα ρόφησης.

Στη συνέχεια, η ίνα ανασύρεται πίσω στη μεταλλική βελόνα, και έπεται η μεταφορά του δείγματος στον χρωματογράφο. Γίνεται χρήση θερμικής εκρόφησης (thermal desorption) στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου. Καθώς εισάγεται η βελόνα, η ίνα ανασύρεται μπροστά.

Γενικά, οι επιλογές σχετικές με τη δειγματοληψία και την χρωματογραφία εξαρτώνται κυρίως από την πολικότητα και την πτητικότητα των αναλυόμενων ουσιών.

Μιάς και δεν υπάρχει διαλύτης, προτιμάται εισαγωγή χωρίς διαχωρισμό (splitless), και η ανάλυση που ακολουθεί είναι ευαίσθητη.

Τέλος, οι ίνες του SPME μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν πολλαπλές φορές, ανάλογα με το είδος των αναλύσεων.



Εικόνα 8: Περιγραφή συσκευής SPME

Μονάδα Θερμικής Εκρόφησης (Thermal Desorption Unit - TDU)



Εικόνα 9: Thermal Desorption Unit. Μοντέλο Unity της εταιρίας Markes

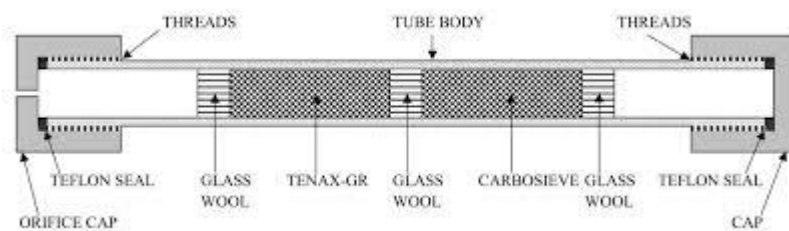
Η μονάδα θερμικής εκρόφησης (ή TDU: thermal desorption unit) αποτελεί μια μέθοδο εισαγωγής κατά την οποία το δείγμα αποθηκεύεται σε προσροφητικούς σωλήνες (sorbent tubes) , και από εκεί μεταφέρεται σε κρυοπαγίδα όπου παραμένει σε χαμηλή θερμοκρασία, και εισάγεται με απότομη αύξηση θερμοκρασίας (Flash Injection) στον αέριο χρωματογράφο.



Εικόνα 10: Μεταλλικός Προσροφητικός Σωλήνας

Αφού τοποθετηθούν στην Μονάδα Θερμικής Εκρόφησης οι προσροφητικοί σωλήνες, θερμαίνονται για την εκρόφηση των πτητικών ουσιών. Με χρήση φέροντος αερίου υδρογόνου που διαπερνά τους σωλήνες, οι πτητικές ουσίες παρασύρονται προς την κρυοπαγίδα αζώτου και υγροποιούνται λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας. Στη συνέχεια θερμαίνονται απότομα, αεριοποιούνται και μεταφέρονται πολύ γρήγορα στη κορυφή της στήλης.

Επειδή η τεχνική αυτή προσφέρει συμπύκνωση του δείγματος έως και 1000 φορές μέσα στους προσροφητικούς σωλήνες, ενδείκνυται για αναλύσεις σε περιπτώσεις που οι πτητικές και ημιπτητικές ουσίες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα.



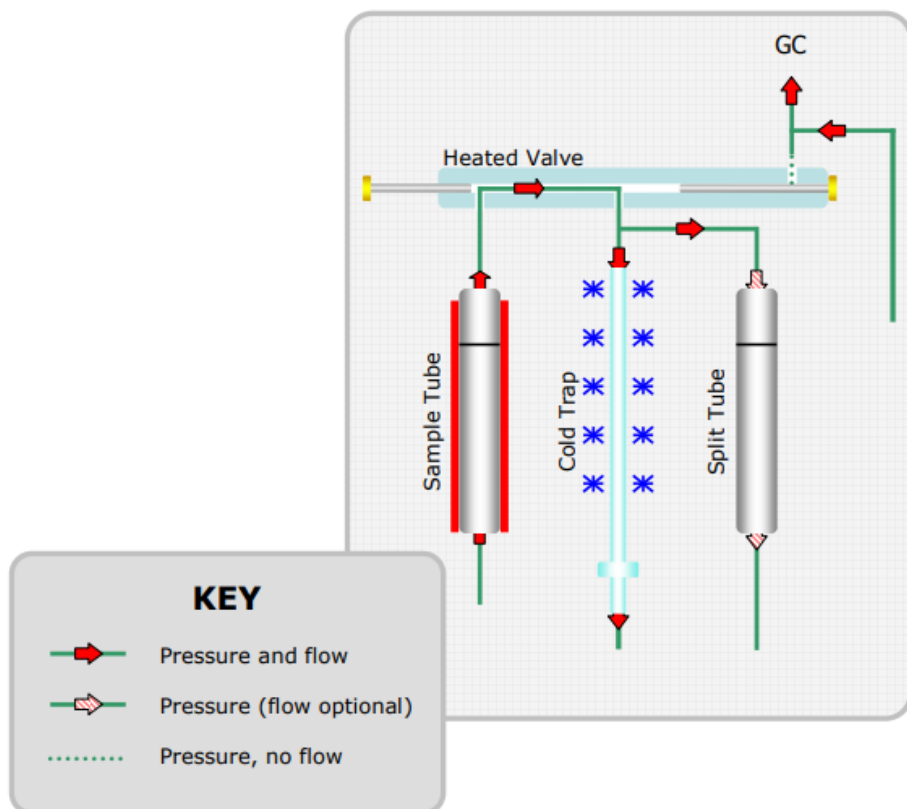
Εικόνα 11: Περιγραφή προσροφητικού σωλήνα

Τυπικά, οι προσροφητικοί σωλήνες είναι φτιαγμένοι από μέταλλο ή γυαλί, και εμπεριέχουν στο εσωτερικό τους κάποια προσροφητική ουσία. Οι προσροφητικές ουσίες που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν ενεργό άνθρακα, κολλοειδές διάλυμα διοξειδίου του πυριτίου (silica gel) αλλά και οργανικά πολυμερή που είναι επίσης πορώδη.

Συνήθως οι στερεές προσροφητικές ουσίες προτιμώνται για αέρια δείγματα καθώς δεν επηρεάζουν τις ουσίες προς ανάλυση, επιτρέπουν την εύκολη εκρόφιση των ουσιών όταν έρθει η ώρα για την ανάλυση, και παρουσιάζουν εκλεκτικότητα.

Για να γίνει η χρήση των προσροφητικών σωλήνων, είναι απαραίτητη η ταυτόχρονη χρήση αντλίας αέρα , κατάλληλη για χρήση σε δειγματοληψία.

Συνηθίζεται να χρησιμοποιείται αντλία βαθμονομημένη για άντληση συγκεκριμένης ποσότητας αέρα ως προς τον χρόνο, καθώς είναι σημαντικό να είναι γνωστή η ποσότητα όγκου του αέρα που περνάει μέσα από τους προσροφητικούς σωλήνες. Η συλλογή δείγματος γίνεται κατά τη διάρκεια της μεταφοράς αέρα μέσω των σωληνών.



Εικόνα 12: Διάγραμμα ροών κατά την εκρόφιση στο TDU.

2. Ανάλυση εκπνεόμενου αέρα. Μέθοδοι ανάλυσης, δυσκολίες

2.1 Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται

Η Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας (GC-MS) είναι η βασική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ανάλυση εκπνεόμενου αέρα καθώς περιλαμβάνει τα βασικά εργαλεία για την ανάλυση ποιοτικά και ποσοτικά των ουσιών που εμφανίζονται στον εκπνεόμενο αέρα. Η GC-MS έχει τη δυνατότητα ανάλυσης πολλών ουσιών ταυτόχρονα, πράγμα που γίνεται ιδιαίτερα χρήσιμο όσον αφορά την ανθρώπινη εκπνοή που περιέχει πάνω από 1000 διαφορετικές πτητικές οργανικές ουσίες. [8]

Η Αέρια χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας όμως είναι μία γενική μέθοδος που αν και μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλές περιπτώσεις, δεν είναι πάντα η καταλληλότερη, καθώς οι δυσκολίες που παρουσιάζει σε χρόνους αναλύσεως και εκλεκτικότητας μπορούν να αντισταθμιστούν από άλλες μεθόδους ανεπτυγμένες κατάλληλα ώστε να αντιμετωπίζουν συγκεκριμένες περιπτώσεις αναλύσεων.

Έτσι έχουμε στη διάθεση μας άλλες αναλυτικές τεχνικές που ανάλογα την περίπτωση μπορούν να αναδειχθούν καταλληλότερες απο την Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας. Κάποιες από αυτές είναι οι εξής :

PTR-MS (Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry)



Εικόνα 13: Όργανο PTR-MS

Λειτουργεί χρησιμοποιώντας σαν πηγή ιόντων υδροξόνια σε αέρια μορφή , και έχει όριο ανίχνευσης στην περιοχή των ppt (parts per trillion) .

Δεν απαιτεί προετοιμασία δείγματος, δεν απαιτεί βαθμονόμηση και αναλύει σε πραγματικό χρόνο. Είναι επίσης εύχρηστο, και δεν καταναλώνει ιδιαίτερο χώρο.

Σαν μειονέκτημα μπορούμε να αναφέρουμε πως ανάλογα το αντιδρών ιόν που χρησιμοποιείται, τίθεται και όριο στις ουσίες που μπορούν να ανιχνευθούν καθώς εξαρτάται άμεσα από αυτό. Ωστόσο, στις νεότερες συσκευές έχουν διάφορα αντιδρώντα ιόντα για να παρακάμψουν το πρόβλημα αυτό. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι πως υπάρχει ανώτατο όριο συγκέντρωσης που μπορεί να μετρηθεί και ανάγεται περίπου στα 10 ppm.

SIFT-MS (Selected Ion Flow - Tube Mass Spectrometry)



Εικόνα 14: Όργανο SIFT-MS

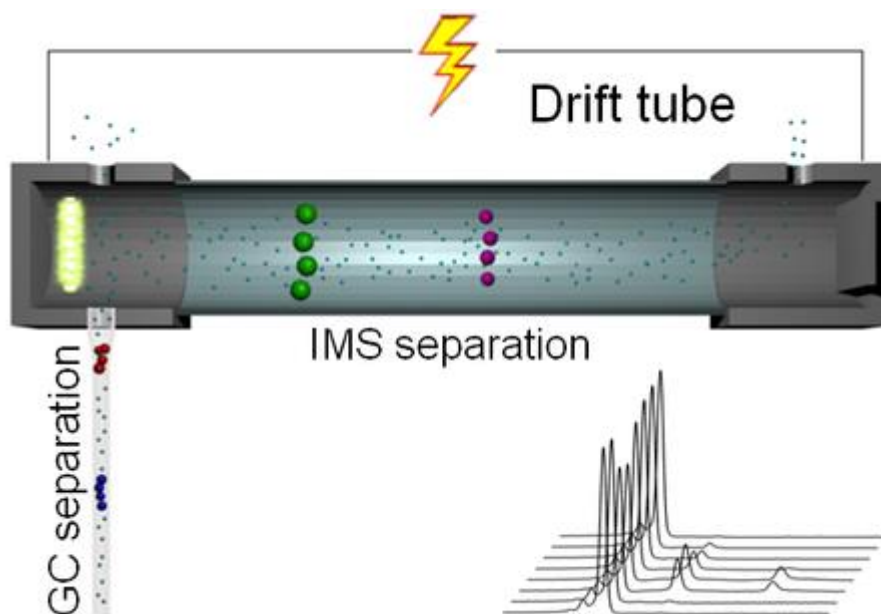
Πρόκειται για μία τεχνική φασματομετρίας μάζας που χρησιμοποιεί τον χημικό ιονισμό των VOCs από συγκεκριμένα ιόντα σε προκαθορισμένες χρονικές στιγμές.

Όπως και το PTR-MS έχει και αυτό όριο ανίχνευσης (LOD) τα ppb (parts per billion) και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) σε επίπεδο ppb. Έχει επίσης το σημαντικό πλεονέκτημα πως δεν απαιτεί προετοιμασία δείγματος, αλλά ούτε και βαθμονόμηση.

Έχει σχεδιαστεί ειδικά για ανάλυση εκπνεόμενου αέρα , αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλά επιστημονικά πεδία , όπως η τεχνολογία τροφίμων, περιβαλλοντικές έρευνες, βιολογικές επιστήμες κ.α.

Ένα μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι πως μπορεί να αποδώσει θετικές ενδείξεις σε ουσίες διαφορετικές από αυτές που είναι προς ανίχνευση (false alarm) .

GC-IMS (Gas Chromatography combined with Ion Mobility Spectrometry)

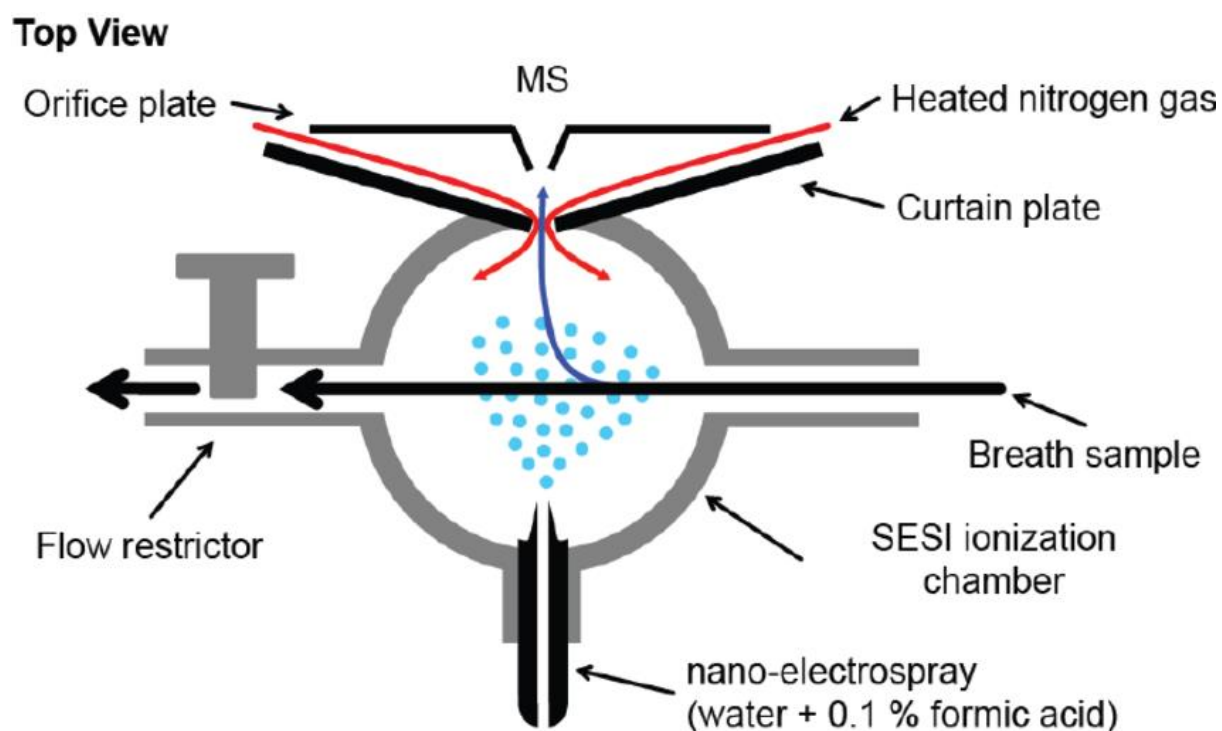


Εικόνα 15: Διαχωρισμός Ιόντων σε GC-IMS

Η IMS είναι μία αναλυτική τεχνική που η κύρια λειτουργία της είναι ο διαχωρισμός ιόντων σε αέρια φάση. Χρησιμοποιείται συνδυαστικά με άλλες μεθόδους ώστε να έχει μεγαλύτερες δυνατότητες ανάλυσης, όπως η αέρια και η υγρή χρωματογραφία αλλά και η φασματομετρία μάζας.

Οι συσκευές είναι δυνατόν να έχουν αρκετά μικρό μέγεθος πράγμα που τις κάνει κατάλληλες για μετρήσεις επί του χώρου, και ενδείκνυται για εφαρμογές όπως ανάλυση βιολογικών δειγμάτων, ποιότητα τροφίμων, ιατρικών διαγνώσεων, και VOCs.

SESI-MS (Secondary Electro-Spray Ionization with Mass Spectrometry)



Εικόνα 16: Διάγραμμα λειτουργίας SESI-MS

Πρόκειται για μία τεχνική ιονισμού που στοχεύει στην ανάλυση μικρών συγκεντρώσεων αερίων. Χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρικό σπρέι το οποίο εκτοξεύει φορτία προς τα αναλυόμενα μόρια. Στη συνέχεια αυτά γίνονται πρωτονιομένα, η χάνουν ένα πρωτόνιο.

Η τεχνική SESI-MS χρησιμοποιείται ευρέως για ανάλυση εκπνεόμενου αέρα κυρίως για ιατρικούς σκοπούς. Μπορεί να συνδυαστεί επίσης με την τεχνική IMS (SESI - IMS).

Χημικοί Αισθητήρες

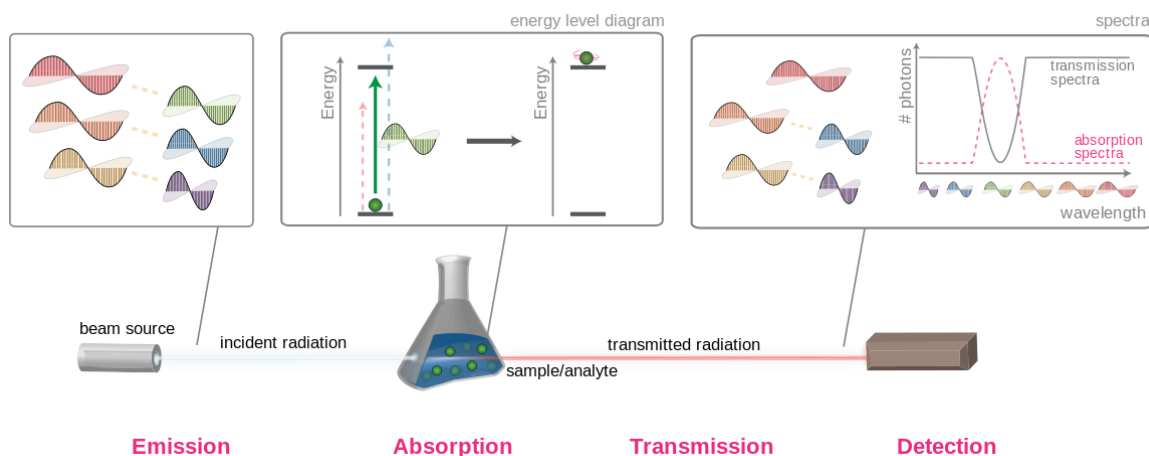


Εικόνα 17: Χημικός Αισθητήρας αερίου H₂S (υδροθείο)

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει ιδιαίτερη πρόοδος στην ανάπτυξη χημικών αισθητήρων. Πρόκειται για συσκευές που έχουν την δυνατότητα να μετρούν τη συγκέντρωση κάποιας ουσίας στην αέρια φάση. Η μέθοδος λειτουργίας τους είναι ένας συνδυασμός από μη-εκλεκτικούς αέριους αισθητήρες συνδυαστικά με μία τεχνική αναγνώρισης μοτίβων. Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα τους είναι η μη-εκλεκτικότητα. Η τεχνολογία αυτή αναπτύσσεται και βρίσκεται υπό μελέτη με σκοπό να ξεπεραστεί το βασικό αυτό πρόβλημα.

Χρησιμοποιείται κυρίως στη τεχνολογία τροφίμων, αλλά έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τον εντοπισμό καρκίνου του πνεύμονα μέσω ανάλυσης εκπνεόμενου αέρα. Έχει επίσης προταθεί χρήση χημικού αισθητήρα κατάλληλα διαμορφωμένο ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί, μέσω μέτρησης εκπνεόμενου αέρα, για την διάγνωση διαβήτη. Γενικά οι χημικοί αισθητήρες έχουν την δυνατότητα να διαμορφωθούν κατάλληλα ώστε να μπορούν να κάνουν εκλεκτική μέτρηση πάνω στις πτητικές οργανικές ουσίες που προέρχονται από την ανθρώπινη εκπνοή.

Οπτική Απορρόφηση



Εικόνα 18: Διάγραμμα λειτουργίας φασματοσκοπίας οπτικής απορρόφησης

Η φασματοσκοπία οπτικής απορρόφησης για την ανάλυση αερίων είναι μία τεχνική ανάλυσης που έχει τη δυνατότητα να έχει μεγάλη ευαισθησία με χρήση κατάλληλων προσαρμογών. Έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την μέτρηση Αιθανίου στον εκπνεόμενο αέρα και κατά συνέπεια μπορεί να προσφέρει στη μέτρηση οξειδωτικού στρες στην ανθρώπινη εκπνοή. Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την έμμεση μέτρηση του βακτηρίου *H.pylori*, πάλι με χρήση εκπνεόμενου αέρα σαν δείγμα.

Ένα βασικό μειονέκτημα που αποτρέπει την τεχνική να εφαρμοστεί σε πιο ευρεία ανάλυση εκπνεόμενου αέρα είναι η υγρασία που περιέχεται σε αυτόν.[27]

Χρωματομετρική Ανάλυση

Η χρωματομετρική Ανάλυση έχει χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση συγκεκριμένων πτητικών οργανικών ενώσεων στην ανθρώπινη εκπνοή, όπως η ακετόνη και το υδροκυάνιο. Η μέτρηση της ακετόνης βασίζεται στην αντίδραση αυτής με αλκαλική σαλικυλική αλδεΐδη προς παραγωγή προϊόντος που ένα από τα χαρακτηριστικά του είναι το χρώμα, το οποίο μπορεί να μετρηθεί.

Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά ευαίσθητη για την μέτρηση της ακετόνης στην εκπνοή και μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση συγκεκριμένων ενώσεων.

Δεν μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί για την ταυτόχρονη μέτρηση πολλών ουσιών[27], [36]

Micro - Plasma

Καθώς το αέριο πλάσμα έχει πολύ υψηλές δυνατότητες παραγωγής καταστάσεων ιδιαίτερα υψηλής ενέργειας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή συγκεκριμένων χημικών ειδών-στόχων σε υψηλότερες καταστάσεις ενέργειας. Στη συνέχεια με μέτρηση του φάσματος των ουσιών αυτών είναι δυνατόν να γίνει ανάλυση σε συγκεκριμένες ουσίες.

Έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την μέτρηση ακετόνης σε εκπνεόμενο αέρα με ιδιαίτερα ικανοποιητικό όριο ανίχνευσης χωρίς να είναι απαραίτητη κάποια μέθοδος προσυγκέντρωσης και χωρίς να υπάρχει επίδραση από την υγρασία του εκπνεόμενου αέρα.

Λαμβάνοντας υπόψη την δυνατότητα δημιουργίας ενός φορητού οργάνου, πρόκειται για μία τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα και σε καθημερινή βάση για την παρακολούθηση του διαβήτη μέσω του εκπνεόμενου αέρα του ασθενή [27],[37].

2.2 Δυσκολίες στην ανάλυση του εκπνεόμενου αέρα

Παρά το γεγονός πως είναι φανερά τα πλεονεκτήματα της χρήσης ανάλυσης εκπνεόμενου αέρα , υπάρχουν κάποιες δυσκολίες στην ευρύτερη διάδοση των μεθόδων αυτών.

Ένα βασικό πρόβλημα είναι πως δεν υπάρχει καθιερωμένη σχέση αιτίου – αποτελέσματος μεταξύ της συγκέντρωσης των VOCs και τον τρόπο που αυτά συνδέονται με τη λειτουργία του ανθρώπινου σώματος. Παράλληλα , δεν υπάρχει καθιερωμένο και τυποποιημένο σύστημα διαδικασιών για την δειγματοληψία , την ανίχνευση η την προσυγκέντρωση όσον αφορά την ανάλυση εκπνεόμενου αέρα. Κάτι τέτοιο κάνει ιδιαίτερα δύσκολη την ερμηνεία αποτελεσμάτων.

Επιπρόσθετα, υπάρχουν παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα τα αποτελέσματα μιας ανάλυσης εκπνεόμενου αέρα οι οποίοι δεν λαμβάνονται υπόψη σε περιπτώσεις περιβαλλοντικής έκθεσης , όπως για παράδειγμα ο τρόπος αναπνοής του κάθε ανθρώπου.

Ένας άλλος παράγοντας που δυσχεραίνει την ανάλυση εκπνεόμενου αέρα για ιατρικούς σκοπούς , είναι πως δεν υπάρχουν καταγεγραμμένα αρκετά Βιολογικά Όρια Έκθεσεως (BEL, Biological Exposure limits) για ουσίες που απαντώνται στον εκπνεόμενο αέρα, και έτσι δυσχεραίνει η χρήση της ανάλυσης για την εκτίμηση της ανθρώπινης έκθεσης σε αυτές.

Ένα άλλο θέμα που προκαλεί δυσκολίες στην ανάλυση εκπνεόμενου αέρα , είναι η διόρθωση του δείγματος όσον αφορά το περιβάλλον. Καθώς για την ανάλυση το ενδιαφέρον βρίσκεται στις ενδογενείς εκπνεόμενες ουσίες πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι ουσίες του περιβάλλοντος, καθώς λόγω της εισπνοής είναι πολύ μεγάλος ο κίνδυνος επιμόλυνσης του δείγματος με εξωγενείς ουσίες.

Οι ενδογενείς ουσίες στον εκπνεόμενο αέρα , κυρίως πτητικές οργανικές ενώσεις και μη-οργανικές όπως αμμωνία, υδρογόνο , μονοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο του αζώτου περιέχονται στην εκπνοή σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξεως των ppm και ppbv. Έτσι οι εισπνεόμενες ουσίες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τα αποτελέσματα μίας μέτρησης εκπνεόμενου αέρα.

Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα που προκύπτει υπάρχουν δύο προσεγγίσεις. Η μία είναι να υποβληθούν οι εθελοντές ή ασθενείς σε εισπνοή καθαρού αέρα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η μέθοδος αυτή αν και λύνει το πρόβλημα δεν είναι ιδιαίτερα πρακτική καθώς απαιτεί μεγάλο χρόνο προετοιμασίας για την λήψη κάθε δείγματος και είναι δύσκολο να εφαρμοσθεί σε μετρήσεις ρουτίνας.[27]

Η δεύτερη μέθοδος, είναι η αφαίρεση των συγκεντρώσεων των ουσιών στον εισπνεόμενο αέρα από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στον εκπνεόμενο αέρα. Η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών συγκεντρώσεων έχει ονομαστεί Alveolar Gradient (βαθμίδα κυψελιδών του πνεύμονα). Η βαθμίδα αυτή αποτελεί ένδειξη για το αν μια μετρημένη ουσία είναι ενδογενής (παράγεται από το σώμα) στην οποία περίπτωση το αριθμητικό της αποτέλεσμα είναι θετικό (δηλώνει μεγαλύτερη ποσότητα ουσίας στον εκπνεόμενο αέρα από ότι στο περιβάλλον), η εξωγενής (προέρχεται από το περιβάλλον) στην οποία περίπτωση το αριθμητικό της αποτέλεσμα βρίσκεται αρνητικό (και υποδηλώνει ύπαρξη μεγαλύτερης ποσότητας στο περιβάλλον παρά στον εκπνεόμενο αέρα).

Τα πλεονεκτήματα της δεύτερης μεθόδου είναι τα εξής :

- ελευθερώνει τους ερευνητές από το πρόβλημα της παροχής καθαρού αέρα στους εθελοντές.
- παρέχει πληροφορία σχετικά με το αν η μετρούμενη ουσία είναι εξωγενής ή ενδογενής.
- παρέχει πληροφορία σχετικά με την ατομική ικανότητα έκδιωξης εξωγενών ουσιών από το σώμα.
- Δίνει την δυνατότητα σχεδιασμού και χρήσης φορητών συσκευών για επιτόπου μετρήσεις.

Όμως, η μέθοδος αυτή είναι απλοποιημένη και δεν λαμβάνει υπόψη την πολυπλοκότητα των μηχανισμών εκπνοής και εκρόφησης των διαφόρων ουσιών από τους πνεύμονες. Ανάλογα τον τρόπο εισπνοής μπορεί να αλλάζει η συγκέντρωση των εξωγενών ουσιών. Παράλληλα η ίδια η συγκέντρωση ουσίας στον πνεύμονα μπορεί να επηρεάζει την αύξηση αυτής καθώς και τα

χαρακτηριστικά του πνεύμονα παίζουν και αυτά ρόλο στη τελική συγκέντρωση εξωγενών ουσιών. Στην πράξη, δεν είναι δυνατόν να ληφθούν υπόψη τα διάφορα φαινόμενα που προκύπτουν και επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα κάνοντας μία απλή αφαίρεση των δύο συγκεντρώσεων.[27]

Τέλος, καθώς οι συγκεντρώσεις ουσιών στον αέρα είναι διαφορετικές ανάλογα την περιοχή και την μέρα, κάθε εθελοντής/ασθενής είναι δυνατόν να εκπνέει εξωγενείς ουσίες σε συγκεντρώσεις που δεν είναι απαραίτητα συνδεδεμένες με το ληφθέν δείγμα περιβάλλοντος.

3. Οξειδωτικό στρες και επίδραση στον εκπνεόμενο αέρα

3.1 Οξειδωτικές Ουσίες

Με τον όρο οξειδωτικές ουσίες, εννοούμε ουσίες που παράγονται ως προϊόντα κατά τον αεροβικό μεταβολισμό του οργανισμού. Ένας τρόπος παραγωγής οξειδωτικών είναι κατά τη μεταβολή του οξυγόνου σε νερό, μέσω ακτινοβολιών, κατά το μεταβολισμό των κυττάρων, ή ακόμα και μέσω της εκάστοτε διατροφής του ανθρώπου.

Οι οξειδωτικές ουσίες στον άνθρωπο μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες[38].

• Μορια

Τυπικό τέτοιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2 - Hydrogen Peroxide).

• Ιόντα

Ένα τέτοιο παράδειγμα, προκύπτει από το υποχλωριώδες οξύ ($HClO$ - Hypochlorous Acid) το οποίο δίσταται και παράγει το υποχλωριώδες ανιόν (ClO^{*-} Hypochlorite)

- **Ελεύθερες Ρίζες**

Πρόκειται για πιά “επιθετικές” οξειδωτικές μορφές από τις παραπάνω, και πρόκειται για ουσίες όπως η ρίζα υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$ hydroxide). Η διαφορά τους με τα ιόντα έγκειται στο ότι οι ελεύθερες ρίζες περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια, ενώ τα ιόντα είναι απλώς φορτισμένα αρνητικά. Οι ελεύθερες ρίζες είναι πολύ πιο δραστικές από τα ιόντα.

- **Συνδυασμός Ιόντων με ελεύθερες ρίζες**

Πρόκειται για συνδυασμό των δύο παραπάνω κατηγοριών. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το $\cdot\text{O}_2^-$ (superoxide)

3. 2 Αντιοξειδωτικές Ουσίες

Με τον όρο αντιοξειδωτικές ουσίες, αναφερόμαστε σε όλες τις ουσίες που ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορούν να αντισταθμίσουν σημαντικά τη συγκέντρωση οξειδωτικών ουσιών. Σε αυτή τη κατηγορία εμπίπτουν τόσο ενζυμικές ουσίες όσο και μη ενζυμικές. Κατά κανόνα, η παραγωγή οξειδωτικών ελέγχεται από τα αντιοξειδωτικά τα οποία παράγονται σε ανταπόκριση στα οξειδωτικά σε μία σχεδόν σταθερή κατάσταση (steady state)

3.2.1 Παραγωγή Οξειδωτικών και Αντιοξειδωτικών στον οργανισμό

Παραγωγή Οξειδωτικών

Σημαντική πηγή παραγωγής οξειδωτικών στον οργανισμό είναι το ενεργοποιημένο οξυγόνο που παράγεται στα μιτοχόνδρια κατά την οξειδωτική φωσφορυλίωση (oxidative phosphorylation), διαδικασία απαραίτητη για την παραγωγή ενέργειας κατά την αερόβια αναπνοή, που κανονικά καταλήγει να

σχηματίζει νερό, αλλά μπορεί να διαρρεύσει από τα μιτοχόνδρια πριν την ολοκλήρωση της διαδικασίας.

Επιπρόσθετα, κατά την ίδια διαδικασία συμβαίνουν και αντιδράσεις ουβικινόνης (ubiquinone) οι οποίες επίσης διαρρέουν ηλεκτρονια στο οξυγόνο. Έτσι κατά την συνολική διαδικασία της αναπνευστικής αλυσίδας ένα ποσοστό του οξυγόνου που εισέρχεται καταλήγει να δημιουργήσει ανιόντα superoxide.

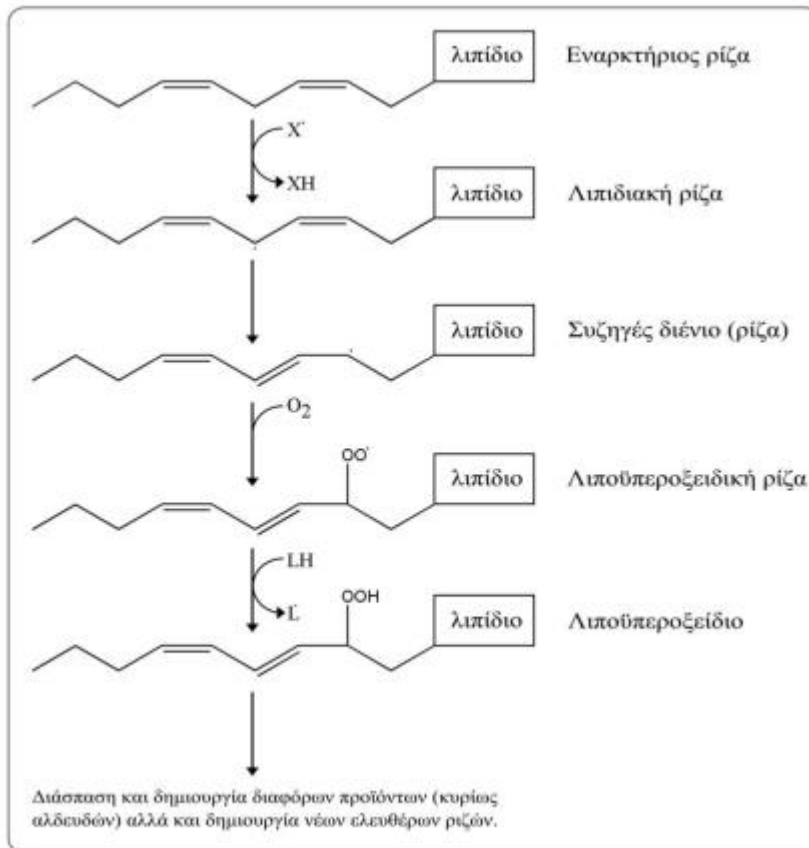
Ταυτόχρονα, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που γίνονται με τη συμμετοχή φλαβινο-πρωτεϊνών (flavoprotein, πρωτεΐνες που περιέχουν φλαβίνη) συνεισφέρουν και αυτές στη παραγωγή οξειδωτικών, όπως και αρκετές οξειδάσες και ένζυμα (οξειδάση ξανθίνης - xanthine oxidase , NADPH oxidase).

Υπεροξειδωση των Λιπιδίων

Πρόκειται για έναν μηχανισμό αντίδρασης ελευθέρων ριζών, ο οποίος έχει μελετηθεί αρκετά. Αφορά τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (γνωστά με τη συντομογραφία PUFA : Polyunsaturated Fatty Acid), τα οποία είναι συνδεδεμένα με φωσφολιπίδια. Καθώς οι αμυντικοί μηχανισμοί των κυττάρων σταματούν να είναι επαρκείς, αρχίζουν και παράγονται ελεύθερες ρίζες με διαρκή και μη ελεγχόμενο τρόπο.

Η αρχή της υπεροξειδωτικής διαδικασίας προκαλείται από μία οποιαδήποτε ελεύθερη ρίζα αρκεί να είναι αρκετά δραστική για να καταφέρει να αποσπάσει ένα άτομο υδρογόνου από μία μεθυλομάδα.

Οι μεθυλομαδες που βρίσκονται ανάμεσα σε διπλούς δεσμούς έχουν μειωμένη ισχύ του δεσμού υδρογόνου - άνθρακα και ως συνέπεια είναι οι πιο ευάλωτες στην απόσπαση. Το αποτέλεσμα της απόσπασης αυτής είναι η δημιουργία νέας ελεύθερης ρίζας στο άτομο άνθρακα. Η ρίζα που δημιουργείται είναι ασταθής , και έχει ως αποτέλεσμα τον ανασυνδυασμό της με ηλεκτρόνια από τους διπλανούς διπλούς δεσμούς, και στη συνέχεια την δημιουργία μιας νέας ελεύθερης ρίζας στο διπλανό άτομο άνθρακα. Η ρίζα αυτή , είναι πιο σταθερή, και αντιδρά με το άφθονο μοριακό οξυγόνο και δημιουργεί ρίζα υπεροξειδίου. Η ρίζα αυτή αποσπά με τη σειρά της άτομο υδρογόνου από πολυακόρεστο λιπαρό οξύ, επεκτείνοντας έτσι την αλυσιδωτή διαδικασία.[30]



Εικόνα 19: Αλυσιδωτές αντιδράσεις που οδηγούν στην υπεροξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων.[30]

Καταλυτική παραγωγή οξειδωτικών

Τα μεταλλικά στοιχεία στον οργανισμό (όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, το κοβάλτιο και το χρώμιο) είναι δυνατόν να λειτουργήσουν οξειδοαναγωγικά αντιδρώντας με άλλα μόρια. Αυτό διευκολύνει την παραγωγή ελευθέρων ριζών. Τα περισσότερα ένζυμα που παράγουν οξειδωτικές ουσίες περιέχουν κάποια από αυτά τα μέταλλα.

Ο ανηγμένος σίδηρος μπορεί να αντιδράσει με υπεροξειδίο του υδρογόνου και να παράγει ρίζα υδροξυλίου, σε μία αντίδραση γνωστή και ως αντίδραση Haber-Weiss. Στη συνέχεια η ρίζα υδροξυλίου μπορεί να προκαλέσει υπεροξειδωση λιπιδίων, οξειδωση νουκλεοτιδίων αλλά και να τροποποιήσει υδατάνθρακες και αμινοξέα.

Παράλληλα με τους μεταλλικούς καταλύτες, υπάρχουν και οργανικοί, όπως για παράδειγμα οι κινόνες (quinone) οι οποίες καταλύουν το σχηματισμό ανιόντων superoxide από οξυγόνο και μετέπειτα την παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου από το σουπεροξειδίο.

Παραγωγή Αντιοξειδωτικών

Τα κύτταρα έχουν τη δυνατότητα να παράγουν ουσίες με σκοπό την καταπολέμηση των οξειδωτικών ουσιών που δημιουργούνται. Τέτοιες ουσίες είναι η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (glutathione peroxidase), η καταλάση (catalase) και η δισμουτάση του σουπεροξειδίου (superoxide dismutase).

Από τις παραπάνω, η δισμουτάση σουπεροξειδίου ειδικεύεται στην μετατροπή του υπεροξειδίου σε υπεροξειδίο υδρογόνου, ενώ οι άλλες δύο μετατρέπουν το υπεροξειδίο υδρογόνου σε νερό ή νερό και οξυγόνο.

Παράλληλα, τα φλαβινοειδή, οι φαινόλες και πολυφαινόλες αλλά και οι βιταμίνες A, E και D, μπορούν να λειτουργήσουν ως συλλέκτες ελεύθερων ριζών, πράγμα που σημαίνει πως μπορούν να αντιδράσουν με τις ελεύθερες ρίζες και να τις απενεργοποιήσουν.

Τέλος, γνωρίζουμε πως αρκετά ένζυμα μπορούν να λειτουργήσουν σαν παράγοντες εξουδετέρωσης οξειδωτικών, όπως για παράδειγμα οι αφυδρογονάσες αλδευδών (aldehyde dehydrogenase) και τρανσφεράση γλουταθειόνης-S (glutathione S-transferase).

3.3 Οξειδωτικό Στρες

Με τον όρο οξειδωτικό στρες αναφερόμαστε σε μια κατάσταση κατά την οποία οι οξειδωτικές ουσίες που παράγονται κατά την μεταβολική διαδικασία είναι σημαντικά περισσότερες από τις αντι-οξειδωτικές.

Η παραγωγή περίσσειας οξειδωτικών μπορεί να προκληθεί υπό παθοφυσιολογικές συνθήκες στο ανθρώπινο σώμα, όπως για παράδειγμα κατά την φυσική άσκηση, κατά την οποία υπάρχει υπερβολική προσφορά οξυγόνου και έτσι υπάρχει συμβολή στην ιστική βλάβη λόγω των οξειδωτικών.

Ένα άλλο παράδειγμα είναι το κάπνισμα, το οποίο αυξάνει το οξειδωτικό στρες, καθώς περιλαμβάνει υπεροξειδία και εποξειδία, και προκαλεί οξειδωτική βλάβη στα κύτταρα των πνευμόνων.

Επίσης, η ακτινοβολία των ιστών η οποία παράγει ελεύθερες ρίζες συμβάλλει επίσης στην ιστική βλάβη.

Ασθένειες που παρουσιάζονται στον άνθρωπο και σχετίζονται με την αύξηση του οξειδωτικού στρες λόγω καταλυτικής δράσης είναι η αιμοχρωμάτωση (υψηλός σίδηρος) και η ασθένεια του Wilson (χαλκός) . Άλλες ασθένειες που σχετίζονται με την κατάλυση οξειδωτικών είναι το σύνδρομο Lesch- Nyhan, το μεταβολικό σύνδρομο. η ομοκυστινουρία, εγκεφαλικά επεισόδια και η αθηροσκλήρωση.

Η οξειδωτική χημική δράση στον οργανισμό μπορεί να προκαλέσει επίσης πρόωρη γήρανση, εκφυλιστικά νοσήματα και καρκίνο. Αυτό οφείλεται στην μετατροπή των πρωτεϊνών, των λιπιδίων και του DNA από οξειδωτικές πηγές που προκαλούν υπεροξειδωτική βλάβη. Τα κύτταρα έχουν την δυνατότητα επαναφοράς στην αρχική τους κατάσταση μετά την προσβολή τους από οξειδωτικούς παράγοντες, αλλά αυτό εξαρτάται από την έκταση της βλάβης, και είναι πιθανόν να είναι μη αναστρέψιμη.

Άλλες ασθένειες που σχετίζονται με το οξειδωτικό στρες είναι νευροεκφυλιστικές όπως η νόσος του Huntington και η νόσος του Parkinson και το Alzheimer[16].

Το οξειδωτικό στρες είναι επίσης πιθανόν να σχετίζεται με καρδιαγγειακές παθήσεις αφού η εμφάνιση αθηρωματικών πλακών σχετίζεται με την οξείδωση λιποπρωτεϊνών στο αγγειακό ενδοθήλιο.

Κατά την επαναιμάτωση ιστών μετά από υποξία, η αποκατάσταση ροής οξυγόνου προκαλεί οξειδωτικό στρες που μπορεί να προκαλέσει τραυματισμό των ιστών αυτών.

Το οξειδωτικό στρες συνδέεται με διάφορες άλλες ασθένειες, όπως μυοκαρδιακές βλάβες, σχιζοφρένεια, διπολική διαταραχή και δρεπανοκυτταρική αναιμία.

Ευεργετική Δράση του Οξειδωτικού Στρες

Παρά το γεγονός ότι το οξειδωτικό στρες είναι πηγή εμφάνισης πολλών ασθενειών και νοσημάτων, έχει και κάποιες ευεργετικές δράσεις.

Όσον αφορά το ανοσοποιητικό σύστημα, τα ενεργοποιημένα φαγοκύτταρα παράγουν οξειδωτικές ουσίες οι οποίες συμβάλλουν στο οξειδωτικό στρες του οργανισμού, είναι όμως ιδιαίτερα χρήσιμες στη καταπολέμηση παθογόνων, καθώς έχουν τη δυνατότητα να προσβάλλουν εξίσου και αυτά. Η δράση τους είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική αφού καταστρέφουν σε μεγάλο βαθμό τα κύτταρα-στόχους των φαγοκυττάρων[21].

Επίσης, παρά το γεγονός πως το οξειδωτικό στρες γενικά είναι μεγάλος παράγοντας που επηρεάζει αρνητικά τη διαδικασία της γήρανσης, σε μικρή χρονική διάρκεια μπορεί να ωφελήσει την αναστολή της διαδικασίας αυτής : προκαλεί κινητοποίηση στους μηχανισμούς επιδιόρθωσης των κυττάρων οι οποίοι παραμένουν σε ετοιμότητα για την αντιμετώπιση και άλλων βλαβερών παραγόντων. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται Όρμηση[19].

Τέλος, το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι απαραίτητο για τη δημιουργία της θυροξίνης, μιας ορμόνης που παράγεται στο θυροειδή, και αρκετές ελεύθερες ρίζες χρησιμοποιούνται για την διακυτταρική επικοινωνία, σε ένα φαινόμενο που αποκαλείται οξειδοαναγωγική σηματοδότηση.

Σύνδεση σωματικής άσκησης με οξειδωτικό στρες

Η πρώτη σύνδεση της σωματικής άσκησης με το οξειδωτικό στρες έγινε το 1978 όποτε και δείχθηκε πως η σωματική άσκηση μπορεί να προκαλέσει αύξηση της υπεροξειδωσης λιπιδίων. Γενικά θεωρείται πως η σωματική άσκηση αυξάνει την παραγωγή ελεύθερων ριζών οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν σε αύξηση του οξειδωτικού στρες.

Επίσης, έχει μελετηθεί η επίδραση της σωματικής άσκησης στη μείωση των αντι-οξειδωτικών παραγόντων του σώματος αλλά είναι δύσκολο να καθορισθεί αυτή η σύνδεση. Επίσης, υπάρχουν πολλοί παράγοντες που παίζουν πιθανό ρόλο στην επίδραση της άσκησης στο οξειδωτικό στρες, όπως η ηλικία , το φύλο , αλλά και η αθλητική κατάσταση του σώματος.

Μόνο η σωματική άσκηση υψηλής έντασης η διάρκειας φαίνεται να είναι ικανή να προκαλέσει αρκετή αύξηση οξειδωτικών τέτοια ώστε να μπορεί να οδηγήσει σε οξειδωτικό στρες.

Τέλος, οι οξειδωτικές αντιδράσεις μπορούν να έχουν εμφανής επίδραση ώρες η και μέρες μετά την σωματική άσκηση.[33]

3.4 Οξειδωτικό στρες και επίδραση στον εκπνεόμενο αέρα

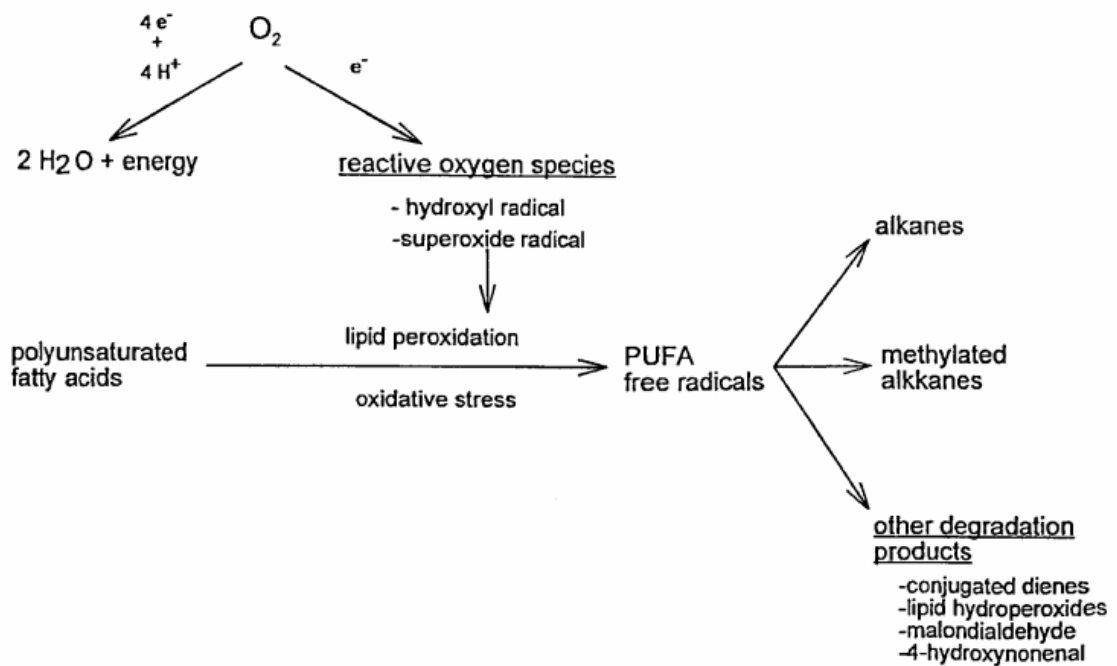
Το οξειδωτικό στρες αναμένεται να έχει αποτέλεσμα και στον εκπνεόμενο αέρα.

Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή οξειδωτικού στρες μέσω σωματικής άσκησης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξειδωτικών ουσιών οι οποίες επηρεάζουν τη χημική ισορροπία του σώματος και τις εκπνεόμενες ουσίες. Χωρίς να υπάρχει ακριβής γνώση των μηχανισμών αυτών έχουν γίνει μελέτες που αποσκοπούν στη σύνδεση εκπνεόμενων ουσιών με το οξειδωτικό στρες.

Κατά την ανάλυση των VOCs του εκπνεόμενου αέρα, έχουν συνδεθεί με το οξειδωτικό στρες ουσίες όπως αλκάνια τα οποία δείχνουν αυξητικές τάσεις κατά την αντίστοιχη αύξηση του οξειδωτικού στρες. [12,32].

Άλλες ουσίες που μπορούν να παρουσιαστούν στον εκπνεόμενο αέρα λόγω οξειδωτικού στρες περιλαμβάνουν το αιθάνιο, και το ν-πεντάνιο [13]

Η ακετόνη (καθώς και άλλες κετόνες) στην εκπνοή μπορεί να αυξηθεί κατά τη παραγωγή οξειδωτικού στρες λόγω νηστείας η δίαιτας .[13]



Εικόνα 20: Οξειδωτικό Στρες και παραγωγή μεταβολικών δεικτών

Πιο συγκεκριμένα, έχειδειχθεί ότι το οξειδωτικό στρες συνδέεται με τον εκπνεόμενο αέρα μέσω του μηχανισμού υπεροξειδωσης των λιπιδίων [31]. Βάση αυτής της σύνδεσης έχουν προταθεί τρόποι μέτρησης αυτού βάσει οργανικών πτητικών ενώσεων στην εκπνοή, ουσίες που ονομάζουμε δείκτες (markers). Με κάποια επιτυχία έχουν χρησιμοποιηθεί ως τέτοιοι δείκτες υδρογονάνθρακες και υπεροξειδίο υδρογόνου [31]. Υδρογονάνθρακες όπως το πεντάνιο και το αιθάνιο έχουν βρεθεί αυξημένα και συνδέουν το οξειδωτικό στρες με διάφορες ασθένειες.

Καθώς όμως το πεντάνιο και το αιθάνιο δεν παρουσιάζουν μεγάλη ακρίβεια και γενικά δεν είναι αξιόπιστοι δείκτες αφού η αντιστοίχησή τους με το οξειδωτικό στρες δεν είναι γραμμική, είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν αποκλειστικά για οριστικά αποτελέσματα [31].

Το οξειδωτικό στρες ευθύνεται για την παραγωγή πληθώρας ουσιών και έτσι παρουσιάζεται η ανάγκη για πιο σύνθετους δείκτες. Έτσι έχει χρησιμοποιηθεί το προφίλ εκπνεόμενων αλκανίων (breath alkane profile) [31,32]. Ο δείκτης αυτός αποτελείται από την συγκέντρωση στην εκπνοή μείον τη συγκέντρωση στο περιβάλλον (alveolar gradient) ενός φάσματος αλκανίων που έχουν από 4 έως 20 άνθρακες.

Ένας πιο εξελιγμένος δείκτης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι ο δείκτης BMAC (breath methylated alkane contour) [31]. Ο δείκτης αυτός λαμβάνει υπόψη τα αλκάνια όπως και ο προηγούμενος, αλλά λαμβάνει επίσης υπόψη και τα μεθυλιωμένα αλκάνια καθώς και την θέση στο αλκάνιο που γίνεται η μεθυλίωση.

Πειραματικό Μέρος

4.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η συσχέτιση των οργανικών πτητικών ενώσεων του εκπνεόμενου αέρα με το οξειδωτικό στρες που δημιουργείται κατά την διάρκεια έντονης σωματικής άσκησης. Πιο συγκεκριμένα, με την επιβολή σωματικής άσκησης σε εθελοντές, παράγεται σε αυτούς οξειδωτικό στρες και μέσω της ανάλυσης του εκπνεόμενου αέρα τους πριν και μετά την άσκηση, διερευνάται αν υπάρχουν πτητικές ενώσεις στην εκπνοή που αλλάζουν συμπεριφορά ώστε αυτές να συνδεθούν με την αλλαγή επιπέδων οξειδωτικού στρες.

4.2 Περιγραφή TDU – GC – MS



Εικόνα 21: Η διάταξη οργάνων TDU-GC-MS που χρησιμοποιήθηκε

Η διάταξη οργάνων που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από μονάδα θερμικής εκρόφησης, αέριο χρωματογράφο και φασματοόμετρο μάζας. Παρακάτω παρατίθενται τα χαρακτηριστικά που φέρει το κάθε όργανο.

TDU (Thermal Desorption Unit / Μονάδα θερμικής εκρόφησης)

εταιρία : Markes

μοντέλο : Unity 2

φέρον αέριο : ήλιο

παράμετροι TDU

transfer line : 200°C

split : 1:3 (2ml ροή ηλίου/min)

desorption : 30 ml/min

Heating valve temperature : 200°C

Tube desorption : 20 min / 200°C

Flow Path temperature: 200°C

Minimum Carrier Pressure : 5 bar

GC Cycle Time : 0

Prepurge time : 5 min

Pre-trap Fire Purge/min : 1

Trap Low : -10°C

Heating Rate : MAX

Trap High: 220°C

Trap Hold/ min : 5

Αέριος Χρωματογράφος

μοντέλο : 2010 Shimadzu

στήλη : SPB 624 (Supelco)

μήκος : 60 m

διάμετρος : 10.25 mm

film thickness: 1,4 μm

Θερμοπρογραμματισμός Αέριου Χρωματογράφου

35°C τα πρώτα 5 λεπτά

ρυθμός αύξησης : 4C/min έως τους 200°C

παραμονή στους 200C για 35 min

συνολικός χρόνος : 76.25 min

MS (Φασματόμετρο Μάζας)

Μοντέλο : 5975 C

Εταιρία : Agilent Technologies

Παράμετροι MS

πηγή ιονισμού : 230°C

MSD transfer line : 220°C

Solvent Delay : 2 min

Threshold: 150 Abundance

Scan Parameters: 35-230 atomic mass units

4.3 Περιγραφή διαδικασίας δειγματοληψίας - άσκησης εθελοντών

4.3.1 Υλικά / Συσκευές

Για την διεκπεραίωση της κάθε άσκησης, πέραν του συστήματος συσκευών TDU - GC - MS χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα :

- 3 Tedlar Bags
- 5 προσροφητικοί σωλήνες (Sorbent Tubes)
- Σωληνάκια Teflon (Teflon Tubes)
- αντλία αέρα
- αλουμινόχαρτο
- Γάντια Latex μιας χρήσης (1 για κάθε δείγμα)
- Οινόπνευμα (για την αποστείρωση των teflon tubes, καθώς έρχονται σε επαφή με • το στόμα του εθελοντή)
- παγοκυψέλες (για να παραμείνουν αδρανείς οι προσροφητικοί σωλήνες κατά την • μεταφορά στο χώρο της άσκησης)
- εσωτερικό πρότυπο chlorobenzene d5 22μg/mL
- συσκευή εισαγωγής εσωτερικού προτύπου

Προετοιμασία

Για την προετοιμασία της δειγματοληψίας έγιναν τα εξής βήματα

- Καθαρισμός προσροφητικών σωλήνων. Απαιτούνται τρεις προσροφητικοί σωλήνες για τα τρία δείγματα από κάθε εθελοντή, ένας σωλήνας για τη συλλογή δείγματος αέρα από τον χώρο της άσκησης, και ένας σωλήνας χρησιμοποιήθηκε σαν σημείο αναφοράς κατά την μεταφορά πριν και μετά την άσκηση, συνολικά πέντε (5) .
- Προετοιμασία των Tedlar Bags. Σε κάθε άσκηση χρησιμοποιήθηκαν τρεις Tedlar Bags. Προηγήθηκε ο καθαρισμός τους βάσει πρωτοκόλλου. Με χρήση αερίου Άζωτου, ακολουθεί πλήρωση των Tedlar Bags και στη συνέχεια θερμαίνονται στους 45 βαθμούς. Το αέριο Άζωτο στη συνέχεια αφαιρείται, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές.
- Σε αυτό το στάδιο γίνεται λήψη τυφλού δείγματος από τους προσροφητικούς σωλήνες και τις Tedlar Bags. Γίνεται πλήρωση των Tedlar Bag από άζωτο άλλη μία φορά , και στη συνέχεια με χρήση κατάλληλης αντλίας, μεταφέρονται 3L από την Tedlar Bag σε έναν από τους καθαρούς προσροφητικούς σωλήνες με ρυθμό 200ml/min.
- Σε αυτό το στάδιο, ακολουθεί η ανάλυση των τυφλών δειγμάτων των προσροφητικών σωλήνων σε συνδυασμό με τις Tedlar Bags.
- Ακολουθεί εκ νέου καθαρισμός των προσροφητικών σωληνών και επανάληψη της εισαγωγής του εσωτερικού προτύπου.
- Τέλος, οι προσροφητικοί σωλήνες είναι έτοιμοι για χρήση στην άσκηση με εθελοντή. Ακολουθεί η περιτύλιξη τους με αλουμινόχαρτο με σκοπό την προστασία απο επιμολύνσεις του ατμοσφαιρικού αέρα, η εισαγωγή τους σε ξηραντήρα και η αποθήκευση τους σε ψυγείο με σκοπό τη διατήρηση τους μέχρι την διεξαγωγή της άσκησης.



Εικόνα 22: Συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή εσωτερικού προτύπου στους προσροφητικούς σωλήνες.

Μεταφορά

Κατά την μεταφορά από και προς τον χώρο διεξαγωγής της άσκησης, είναι απαραίτητη η αποφυγή μόλυνσης των προσροφητικών σωλήνων από το περιβάλλον. Για την επίτευξη του στόχου αυτού χρησιμοποιήθηκε αρχικά αλουμινόχαρτο για την περιτύλιξη των σωλήνων και διαφύλαξη αυτών σε αεροστεγής συσκευασία. Η συσκευασία αυτή επιπρόσθετα διατηρήθηκε σε χαμηλή θερμοκρασία ($\sim 0^{\circ}\text{C}$) ώστε να μειωθεί προσωρινά η προσροφητική ικανότητα των σωλήνων.

Παράλληλα χρησιμοποιήθηκε σαν σημείο αναφοράς ένας προσροφητικός σωλήνας ο οποίος υποβλήθηκε στην ίδια διαδικασία μεταφοράς με σκοπό να ανιχνευθούν τυχόν επιμολύνσεις και να ληφθούν υπόψη στην τελική ανάλυση.

Σωματική άσκηση Εθελοντών για την ανάπτυξη οξειδωτικού στρες και δειγματοληψία

Για κάθε με εθελοντή ελήφθησαν τρία δείγματα:

- 1) Δείγμα εκπνεόμενου αέρα πριν την άσκηση
- 2) Δείγμα εκπνεόμενου αέρα 1 ώρα μετά την άσκηση
- 3) Δείγμα εκπνεόμενου αέρα 24 ώρες μετά την άσκηση

καθώς και:

- 4) Δείγμα αέρα από τον χώρο της άσκησης

Καθώς ο σκοπός της άσκησης είναι η σύνδεση του οξειδωτικού στρες που παράγεται από την σωματική άσκηση είναι απαραίτητο να ληφθούν δείγματα από τον εθελοντή πριν, και μετά από σωματική άσκηση. Επίσης αφού οι ληφθείσες τροφές μπορούν να επηρεάσουν τη παραγωγή οξειδωτικού στρες, είναι προτιμότερο ο εθελοντής να μην έχει λάβει κάποιου είδους τροφή από την προηγούμενη μέρα ακόμα και νερό την ημέρα που λαμβάνει χώρα η άσκηση.

Καθώς όμως είναι δύσκολο να βρεθεί εθελοντής σε αυτό το επίπεδο που να μπορεί να τηρήσει τις παραπάνω προδιαγραφές, θεωρήθηκε εύλογο να ζητηθεί από τους εθελοντές να μην λάβουν τροφή μόνο την ημέρα διεξαγωγής της άσκησης και μόνο μέχρι το πέρας αυτής.

Επιπρόσθετα, η δημιουργία οξειδωτικού στρες από άσκηση θεωρήθηκε πως είναι αυξημένη σε άτομα που δεν ασκούνται τακτικά, τουλάχιστον όσον αφορά της μυικές ομάδες στις οποίες σκοπός ήταν να προκληθεί το οξειδωτικό στρες. Έτσι προτιμήθηκαν εθελοντές που να ανήκουν σε αυτή την κατηγορία ανθρώπων.

Παρακάτω είναι το ιατρικό πρωτόκολλο που προτάθηκε για την προετοιμασία των εθελοντών. Κάποιες από τις προτάσεις παρουσίασαν δυσκολίες όσον αφορά την εφαρμογή τους η τον έλεγχο της εφαρμογής τους, και ως εκ τούτου δεν είναι δυνατόν να ειπωθεί πως τηρήθηκε εξ' ολοκλήρου κατά τη διάρκεια των αναλύσεων.

Ιατρικό Πρωτόκολλο δειγματοληψίας / Προετοιμασία εθελοντών

1. Ιατρικό ιστορικό

- ΧΑΠ
- Κληρονομικές ασθένειες, π.χ. κυστική ίνωση
- Βρογχικό άσθμα
- Μη καπνιστές

2. Για ελάχιστη διάρκεια 15 ημερών πριν από την συλλογή των δειγμάτων του εκπνεόμενου αέρα οι συμμετέχοντες (εθελοντές) απέχουν από οποιαδήποτε ιατρική αγωγή:

- Φάρμακα
- Αλοιφές
- Επαλείψεις

Ανάλογα με το φάρμακο που μπορεί να έχουν πάρει και βάσει της φαρμακοκινητικής του μπορεί να χρειάζονται 22 ημέρες. Θα πρέπει οπωσδήποτε να δηλώσουν την ημερομηνία πιθανής λήψης του φαρμάκου και το είδος του φαρμάκου

3. Επτά (7) ημέρες νωρίτερα και κατά την ημέρα της συλλογής του εκπνεόμενου αέρα, οι συμμετέχοντες δεν πρέπει να εκτεθούν παρατεταμένα:

- σε περιβάλλον με έντονες οσμές όπως, αρώματα, χρώματα, κόλλες κλπ.
- σε χώρο που έχει ψεκαστεί με αεροζόλ ή έχει μεγάλη ποσότητα σκόνης
- σε περιοχές έντονης βιομηχανικής ρύπανσης
- σε κλειστούς χώρους φαγητού ή καφέ π.χ. ταβέρνες, ψησταριές, μπάρμπεκιου, καφετέριες με καπνίζοντες κτλ.

4. Την παραμονή το βράδυ και το πρωί της λήψης η υγιεινή του στόματος να γίνεται με αλατόνερο.

5. Το τελευταίο βραδινό γεύμα την παραμονής της λήψης των δειγμάτων θα αποτελείται από στεγνό μοσχαρίσιο κρέας χωρίς σάλτσες, ψητές ή βραστές πατάτες, με καρότα ή αρακά, ψωμί, παγωτό, καφέ, τσάι ή γάλα. Απαγορεύεται η χρήση μπαχαρικών ή καρυκευμάτων και η κατανάλωση αλκοόλ.

6. Το πρωί της συλλογής του δείγματος οι άνδρες μπορούν να ξυριστούν χωρίς να χρησιμοποιούν λουσιόν μετά το ξύρισμα ή κολόνιες και οι γυναίκες δεν πρέπει να χρησιμοποιήσουν κραγιόν η οποιαδήποτε καλλυντικά, αποσμητικά ή μακιγιάζ.

7. Κάθε εθελοντής πρέπει να έχει εξοικειωθεί με την διαδικασία της λήψης των δειγμάτων.

8. Κάθε εθελοντής θα υπογράψει δήλωση συναίνεσης για τη συμμετοχή του στα πειράματα

Βήματα δειγματοληψίας εκπνεόμενου αέρα

1) Το πρώτο βήμα ήταν η εισαγωγή του εθελοντή στον χώρο που θα πραγματοποιηθεί η άσκηση, στον οποίο και παρέμεινε μέχρι το πέρας αυτής.

Στην συνέχεια, λαμβάνεται το πρώτο δείγμα της εκπνοής του εθελοντή χρησιμοποιώντας Tedlar Bag στο οποίο λαμβάνεται ο εκπνεόμενος αέρας του εθελοντή με χρήση εκπνοής σε σωλήνα από Teflon το οποίο είναι αποστειρωμένο και εφαρμοσμένο στην Tedlar Bag μέχρις ότου να είναι γεμάτη τουλάχιστον με 3 λίτρα εκπνεόμενου αέρα.

2) Στο επόμενο βήμα, ακολουθεί η σωματική άσκηση του εθελοντή σχεδιασμένη για να προκαλέσει οξειδωτικό στρες στους μύες του αριστερού χεριού (κυρίως στον δικέφαλο). Γίνεται χρήση μηχανήματος το οποίο ασκεί δύναμη στην οποία ο εθελοντής ασκεί αντίσταση. Συνολικά έγιναν 3 σετ των 15 επαναλήψεων.

3) Στη συνέχεια, και με την πάροδο μιας ώρας, λαμβάνεται το επόμενο δείγμα εκπνεόμενου αέρα από τον εθελοντή με εκπνοή απευθείας σε διαφορετική Tedlar Bag.

Την επόμενη μέρα, και με την πάροδο 24 ωρών από την σωματική άσκηση, λαμβάνεται το τρίτο δείγμα του εθελοντή με εκπνοή σε Tedlar Bag.

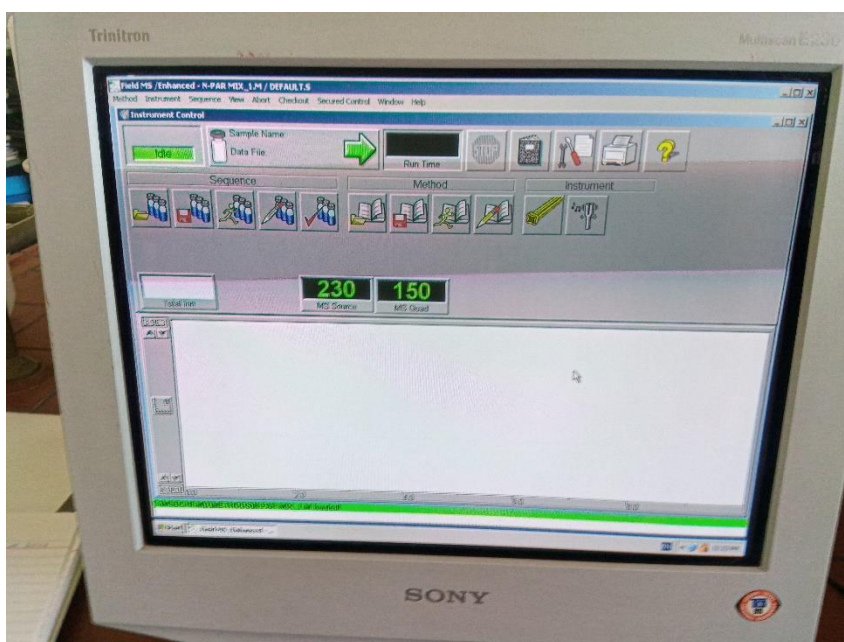
Το περιεχόμενο της κάθε Tedlar Bag αμέσως μετά την λήψη του μεταφέρθηκε σε προσροφητικό σωλήνα (sorbent tube) ο οποίος αφέθηκε να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου , προετοιμασμένο κατάλληλα με εσωτερικό πρότυπο, καθαρισμένο και βαθμονομημένο από πριν στην διάταξη TDU-GC-MS για αποθήκευση μέχρι την ανάλυση. Για την μεταφορά αυτήν, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη αντλία αέρα.



Εικόνα 23: Το όργανο άσκησης εθελοντών

4.4 Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Σε αυτό το στάδιο , οι προσροφητικοί σωλήνες που περιέχουν τα δείγματα από τον εθελοντή αφαιρούνται από το ψυγείο και τον ξηραντήρα και αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Εισάγονται ένα τη φορά στο σύστημα TDU , και ακολουθεί η διαδικασία εκρόφησης του αποθηκευμένου δείγματος προς τον αέριο χρωματογράφο. Στη συνέχεια και με το πέρας της διαδικασίας ακολουθεί η ανάλυση με χρήση υπολογιστικού προγράμματος.



Εικόνα 24: Το υπολογιστικό πρόγραμμα καταγραφής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε

4.5 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Για την επεξεργασία αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε υπολογιστικό πρόγραμμα από το οποίο ελήφθησαν σε txt μορφή αρχεία που περιείχαν αυτόματη ολοκλήρωση κορυφών καθώς και ταυτοποίηση ουσιών με χρήση βιβλιοθήκης φασμάτων, για κάθε χρωματογράφημα.

Στη συνέχεια έγινε επεξεργασία για την λήψη των τελικών αποτελεσμάτων με χρήση Alveolar Gradient:

$$(C \text{ VOC in breath} / C \text{ internal standard}) - (C \text{ VOC in air} / C \text{ internal standard})$$

Λόγω υποψίας μη-ικανοποιητικής ποιότητας των Tedlar Bags που χρησιμοποιήθηκαν (λόγω προτύτερης χρήσης και ηλικίας) θεωρήθηκε αναγκαίο στον παραπάνω τύπο Alveolar Gradient να αφαιρεθεί επίσης το τυφλό δείγμα της κάθε tedlar bag ως προς το εσωτερικό πρότυπο όπως αυτό μετρήθηκε. Έτσι, ο τελικός τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των αποτελεσμάτων είναι ως εξής:

$$(C \text{ VOC in breath} / C \text{ internal standard}) - (C \text{ VOC in air} / C \text{ internal standard}) - (C \text{ VOC in blank} / C \text{ internal standard})$$

4.6 Εισαγωγικά πειράματα και προετοιμασία

Στα πλαίσια της προετοιμασίας για τη διεξαγωγή μετρήσεων , έλαβαν χώρα εισαγωγικά πειράματα.

Αυτά περιλαμβάνουν :

1. Καθαρισμός προσροφητικών σωληνών (Sorbent Tubes). Έγινε δοκιμή με δύο διαφορετικές μεθόδους σε δύο διαφορετικές συσκευές. Η μία είναι συσκευή καθαρισμού προσροφητικών σωληνών η οποία λειτουργεί σαν φούρνος σε θερμοκρασίες μέχρι 330 βαθμούς κελσίου, ενώ ταυτόχρονα ρέει αέριο Ήλιο με ρυθμό 100ml/min. Ο καθαρισμός διαρκεί 2 ώρες, ενώ η συσκευή μπορούσε να περιέχει κατά τη διάρκεια δύο διαφορετικούς προσροφητικούς σωλήνες . Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε σε 15 προσροφητικούς σωλήνες και στη συνέχεια οδηγήθηκαν στο σύστημα TDU-GC-MS για ανάλυση. Εναλλακτικά, για προσροφητικούς σωλήνες που είχαν ήδη υποστεί αυτή την μέθοδο καθαρισμού, χρησιμοποιήθηκε μικρότερη θερμοκρασία και χρόνος παραμονής στη συσκευή.

Η δεύτερη μέθοδος καθαρισμού που δοκιμάστηκε, ήταν με χρήση της συσκευής θερμικής εκρόφησης. Χρησιμοποιώντας εναλλακτικές ρυθμίσεις από αυτές που χρησιμοποιούνται για την εισαγωγή δείγματος στον αέριο χρωματογράφο, είναι δυνατόν να γίνει καθαρισμός στους προσροφητικούς σωλήνες. Η μέθοδος αυτή επίσης περιλαμβάνει ροή αερίου Ηλίου και παραμονή σε υψηλή θερμοκρασία για 25 λεπτά.



Εικόνα 25: Συσκευή αναγέννησης προσροφητικών σωληνών

Εν τέλει, και μετά από αναλύσεις που ακολούθησαν για τον προσδιορισμό της καθαρότητας των προσροφητικών σωληνών αποφασίστηκε η χρήση της μονάδας θερμικής εκρόφησης, καθώς παρουσιάζει σταθερότερα αποτελέσματα.

2. Δειγματοληψία και ανάλυση σε καυσαέρια αυτοκινήτου. Με χρήση ήδη καθαρών προσροφητικών σωληνών και tedlar bags και με τη βοήθεια αντλίας αέρα, έγινε λήψη δειγμάτων από καυσαέρια αυτοκινήτων σε χώρο έξω από τη σχολή Χημικών Μηχανικών, με σκοπό την ανάλυση των περιεχόμενων πτητικών ενώσεων και πιο συγκεκριμένα των ΒΤΧ (βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλένιο) . Η συμμετοχή σε αυτή την άσκηση είχε σκοπό την εξοικείωση με τη χρήση της μεθόδου, καθώς παρουσιάζει πολλά κοινά με την εργασία που θα λάμβανε χώρα αργότερα.

3. Δειγματοληψία και ανάλυση αέρα του συγγράφοντα του παρόντος κειμένου. Το εν λόγω πείραμα έγινε σαν επόμενο βήμα στα εισαγωγικά πειράματα και με σκοπό τη πρώτη λήψη δείγματος εκπνεόμενου αέρα καθώς και την ανάλυση του για να μελετηθεί η συμπεριφορά του. Ταυτόχρονα έγινε έλεγχος στις Tedlar Bags που θα χρησιμοποιούνταν.

Η μονάδα θερμικής εκρόφησης έχει τη δυνατότητα κατά εισαγωγή να ρυθμίζει το ποσοστό του αρχικού δείγματος που θα σταλεί προς ανάλυση (Split) το οποίο μπορεί να κυμανθεί μέχρι και 1:100 ως προς το αρχικό. Στο παρόν πείραμα χρησιμοποιήθηκε το δείγμα αέρα στην ολότητα του (splitless) με στόχο να προσδιοριστεί εάν αυτό είναι δυνατόν χωρίς να προκληθεί πρόβλημα στη χρωματογραφική στήλη. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αυτόματη διακοπή της ανάλυσης καθώς η στήλη παρουσίασε πρόβλημα λειτουργίας. Η επανέναρξη αυτής ήταν δυνατή, ωστόσο χάθηκε όγκος δεδομένων στο χρονικό διάστημα μεταξύ της διαπίστωσης και της επανεκκίνησης. Στη συνέχεια ακολούθησε ανάλυση των δεδομένων με χρήση υπολογιστικού προγράμματος.

4. Δειγματοληψία και ανάλυση αέρα φοιτητή της σχολής Χημικών Μηχανικών πριν και μετά από την επιβολή άσκησης με σκοπό δημιουργίας οξειδωτικού στρες. Στη συγκεκριμένη άσκηση, σκοπός ήταν να γίνει προσομοίωση των ασκήσεων που θα ακολουθούσαν καθώς και να προσδιοριστεί το ποσοστό δείγματος που θα σταλεί προς ανάλυση από την μονάδα θερμικής εκρόφησης. Θεωρήθηκε πως ένα μεγάλο ποσοστό του δείγματος είναι επιθυμητό, καθώς οι ποσότητες των πτητικών οργανικών ουσιών στον εκπνεόμενο αέρα είναι ιδιαίτερα χαμηλές, αλλά όχι τόσο χαμηλό ώστε να προκληθεί πρόβλημα στη χρωματογραφική στήλη. Το ποσοστό δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα πριν και μετά την άσκηση ήταν 1:3 το οποίο ήταν αρκετό για την ανίχνευση πτητικών οργανικών ουσιών και επίσης δεν προκλήθηκε βλάβη στην στήλη.

Ακολούθησε ανάλυση με χρήση του υπολογιστικού προγράμματος, με σκοπό την εξοικείωση με αυτό, ως προετοιμασία για τις ασκήσεις που θα ακολουθούσαν.

4.7 Ανάπτυξη πρωτοκόλλου καθαρισμού tedlar bag

Είναι σημαντικό πριν από την κάθε μέτρηση, να υπάρχει βεβαιότητα σχετικά με την καθαρότητα των Tedlar Bags για να απομακρυνθούν τυχόν προσμίξεις και μολύνσεις από το εσωτερικό τους που πιθανόν να δυσχεραίνουν και να επηρεάζουν την ανάλυση του δείγματος καθώς και την ποιότητα αυτού.

Επιπρόσθετα, είναι επιθυμητό η αποθήκευση των δειγμάτων μέσα στις tedlar bags να διαρκούν λίγες μέρες το πολύ καθώς οι πτητικές ουσίες έχουν την τάση να διαφεύγουν με τον καιρό και η δειγματοληψία να γίνεται αφού μεσολαβεί το ίδιο χρονικό διάστημα για όλα τα δείγματα, προς χάριν επαναληψιμότητας [26]. Ως εκ τούτου, θεωρήθηκε επιθυμητό η μεταφορά από τις Tedlar Bags στους προσροφητικούς σωλήνες να είναι άμεση.

Η καθαρότητα των Tedlar Bag πριν από την κάθε χρήση τους ελέγχθηκε με λήψη δείγματος και ανάλυση του με χρήση του TDU-GC-MS.

Για τον καθαρισμό μετά από κάθε χρήση των Tedlar Bags έγινε δοκιμή σε διάφορα ήδη ανεπτυγμένα πρωτόκολλα, με σκοπό την μελέτη της αποτελεσματικότητας του καθενός και τη σύγκριση τους ώστε να βρεθεί ένα κατάλληλο η να αναπτυχθεί κάποιο νέο.

Τα πρωτόκολλα στα οποία έγινε δοκιμή είναι τα εξής :

1.Τίτλος: Σχετικά με την χρήση Tedlar Bag για δειγματοληψία αέρα και ανάλυση[27]

Αέριο καθαρισμού : zero-air (ατμοσφαιρικός αέρας που περιέχει λιγότερο από 0.1ppm υδρογονάνθρακες)

- Γέμισμα της Tedlar Bag με το αέριο καθαρισμού
- Θέρμανση στους 45 βαθμούς Κελσίου
- Άδειασμα
- Επανάληψη 2 ακόμα φορές

- Γέμισμα και θέρμανση στους 75 βαθμούς Κελσίου για 600 λεπτά
- Άδειασμα

- Γέμισμα της Tedlar Bag με το αέριο καθαρισμού
- Θέρμανση στους 45 βαθμούς Κελσίου
- Άδειασμα
- Επανάληψη 4 ακόμα φορές

2 .Τίτλος: Μελέτη των μοτίβων της συμπεριφοράς των πτητικών ενώσεων του αλλεργικού άσθματος[28]

- Αέριο καθαρισμού: Άζωτο
- Γέμισμα της Tedlar Bag με το αέριο καθαρισμού
- Άδειασμα
- Επανάληψη 9 ακόμη φορές

3. Τίτλος: Μελέτη της σταθερότητας των πτητικών οργανικών κατά την αποθήκευσή τους σε Tedlar , Kynax και Flexfilm bags.[29]

- Αέριο καθαρισμού: Άζωτο υψηλής καθαρότητας
- Γέμισμα της Tedlar Bag με το αέριο καθαρισμού
- Άδειασμα
- Επανάληψη 4 ακόμα φορές
- Γέμισμα της Tedlar Bag
- Θέρμανση στους 50 βαθμούς Κελσίου για 720 λεπτά

- Άδειασμα
- Γέμισμα της Tedlar Bag με το αέριο καθαρισμού
- Άδειασμα
- Επανάληψη 4 ακόμη φορές

4. Τίτλος: Βελτιστοποίηση της τεχνικής SPME για τον καθορισμό βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων[30]

- Αέριο καθαρισμού : zero-air
- Γέμισμα της Tedlar Bag με το αέριο καθαρισμού
- Άδειασμα
- Επανάληψη 4 ακόμα φορές

5. Τίτλος: Χαρακτηρισμός των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων σε αντιδραστήρια καθαριστικών και αποσμητικών χώρου στο Χονγκ - Κονγκ [31]

- Αέριο καθαρισμού: zero-air
- Γέμισμα της Tedlar Bag με το αέριο καθαρισμού
- Άδειασμα
- Επανάληψη 4 ακόμα φορές

Από τα παραπάνω αέρια καθαρισμού, διαθέσιμα ήταν το Zero Air και το Άζωτο. Μετά από χρήση των παραπάνω πρωτοκόλλων και συνδυασμούς αυτών, δεν παρατηρήθηκε διαφορά στην μεταξύ τους αποτελεσματικότητα.

Ως εκ τούτου, αποφασίστηκε το πρωτόκολλο καθαρισμού για την εν λόγω εργασία, το οποίο είναι το εξής :

- Αέριο καθαρισμού: Άζωτο
- Γέμισμα της Tedlar Bag με το αέριο καθαρισμού
- Θέρμανση σε φούρνο του εργαστηρίου στους 45 βαθμούς Κελσίου για 15 λεπτά
- Άδειασμα
- Επανάληψη 2 ακόμη φορές

Για την απόφαση αυτή ελήφθη υπόψη τόσο τα διαθέσιμα μέσα της σχολής Χημικών Μηχανικών όσο και τα χρονικά διαστήματα που μεσολαβούν για το πέρας του καθαρισμού, σε σύγκριση με την αποτελεσματικότητα αυτού.



Εικόνα 26: Η φιάλη αζώτου που χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό Tedlar Bags

Επεξεργασία δεδομένων – Αποτελέσματα

Αρχικά, για κάθε εθελοντή πραγματοποιήθηκαν επτά(7) αναλύσεις-επεξεργασίες χρωματογραφημάτων. Αυτά περιλαμβάνουν:

- Ανάλυση εκπνεόμενου αέρα πριν την άσκηση
- Ανάλυση τυφλού δείγματος της tedlar bag που χρησιμοποιήθηκε πριν την άσκηση
- Ανάλυση εκπνεόμενου αέρα μία(1) ώρα μετά την άσκηση
- Ανάλυση τυφλού δείγματος της tedlar bag που χρησιμοποιήθηκε 1 ώρα μετά την άσκηση
- Ανάλυση εκπνεόμενου αέρα 24 ώρες μετά την άσκηση
- Ανάλυση τυφλού δείγματος της tedlar bag που χρησιμοποιήθηκε 24 ώρες μετά την άσκηση
- Ανάλυση αέρα δωματίου που έλαβε χώρα η άσκηση
- Ανάλυση τυφλού δείγματος προσροφητικού σωλήνα που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα χώρου

Επιπρόσθετα, ελήφθησαν υπόψη για κάθε εθελοντή τα εξής χρωματογραφήματα, χωρίς όμως να γίνει αναλυτική επεξεργασία τους :

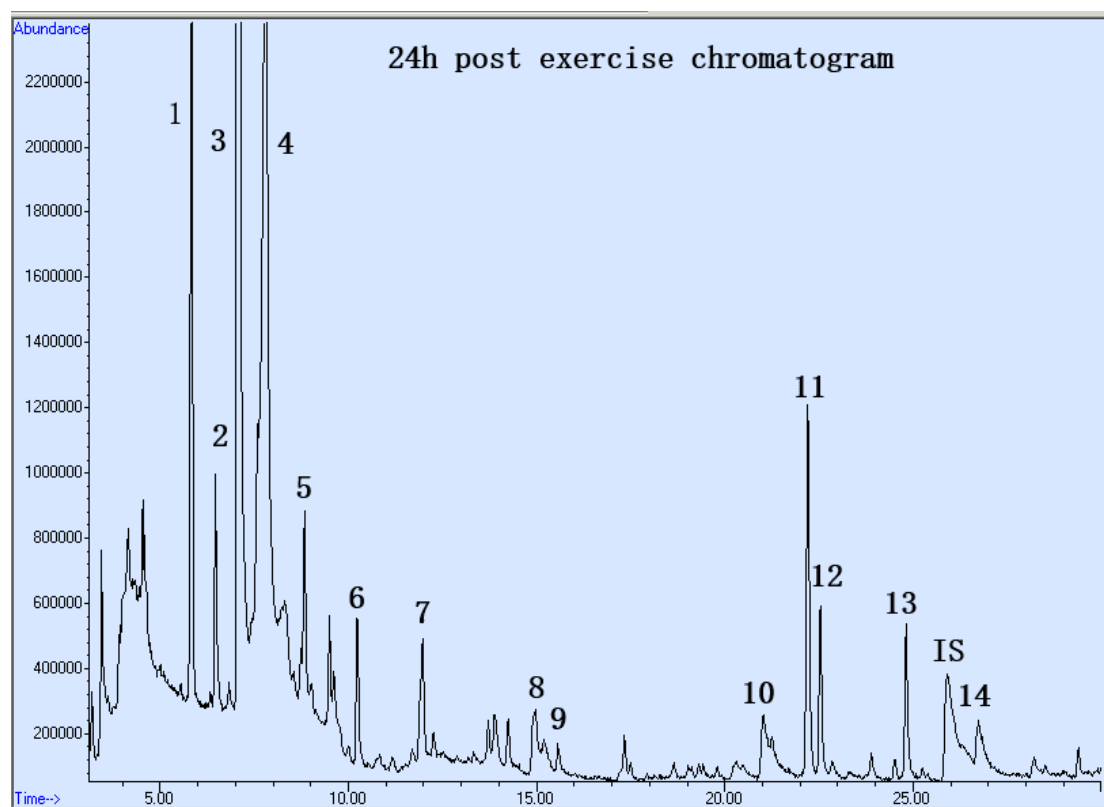
- Χρωματογράφημα προσροφητικού σωλήνα μεταφοράς (σωλήνας που απλώς μεταφέρθηκε από την τοποθεσία του εργαστηρίου μέχρι την τοποθεσία της , ώστε να διαπιστωθούν τυχόν επιμολύνσεις λόγω της μεταφοράς)

Αποτελέσματα

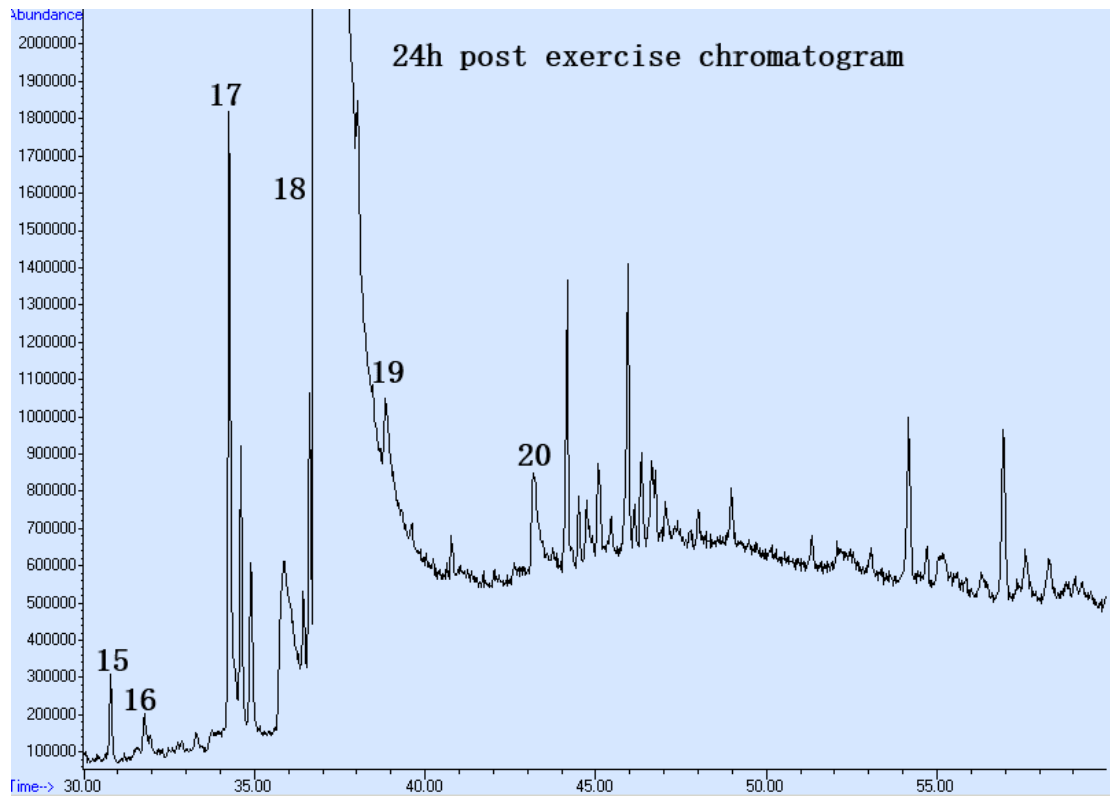
Παρατίθεται ενδεικτικό χρωματογράφημα (εικόνες 27,28). Οι βασικές κατηγορίες ουσιών που ανιχνεύθηκαν στο χρωματογράφημα είναι ως εξής :

(1) 2-methyl-Butane, (2) Pentane, (3) Isoprene, (4) Acetone, (5) 2-methyl-Pentane, (6) hexane, (7) Methyl-Cyclopentane, (8) Benzene, (9) Heptane, (10) Toluene, (11) Siloxane, (12) 2,4-dimethyl-Heptane, (13) 4-methyl Octane, (IS) Chlorobenzene D5, (14) Xylene, (15) Siloxane, (16) Decane, (17) di Limonene, (18) Phenol, (19) Nonanal, (20) Decanal.

Καποιες ουσίες όπως (18) Phenol, οφείλονται στις Tedlar Bag που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ οι (11),(15) Siloxane, οφείλονται στην χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 27: Παράδειγμα Ανάλυσης χρωματογραφήματος : Εκπνεόμενος αέρας εθελοντή μετά απο 24 ώρες κομμάτι 1



Εικόνα 28: Παράδειγμα Ανάλυσης χρωματογραφήματος : Εκπνεόμενος αέρας εθελοντή μετά από 24 ώρες κομμάτι 2

5.1 Διαδικασία Επεξεργασίας Δεδομένων

Μετά το πέρας κάθε ανάλυσης και με την καταγραφή του φάσματος, ελήφθησαν για κάθε ένα απο αυτά, δύο πίνακες δεδομένων, αυτόματα επεξεργασμένοι απο το υπολογιστικό πρόγραμμα.

Ο πρώτος πίνακας αφορά τις κορυφές του χρωματογραφήματος όπως αυτές μετρήθηκαν καθώς και το εμβαδόν της κάθε μίας από αυτές, αλλά και πληροφορίες όπως ο χρόνος ανασχεσης, η αρχή και το τέλος αυτής.

Σαν παράμετρος ολοκλήρωσης επιλέχθηκε η απλή αφαίρεση του εμβαδού κορυφής απο το εμβαδόν βάσης

Παρατίθεται παράδειγμα τέτοιου πίνακα που προέρχεται από τον εθελοντή 3 πριν την άσκηση :

Πίνακας 2: κορυφές ουσιών στον εθελοντή 3 πριν την άσκηση

TIC: BEFORE MI132135.D\data.ms
MI132135 gc method 1 tdu breath v2.0

Peak #	Ret Time	Type	width	Area	Start Time	End Time
1	3.053	rBV	0.241	745434	2.838	3.079
2	3.133	rVB	0.174	710983	3.079	3.254
3	3.401	rBV	0.201	580020	3.307	3.508
4	4.071	rBV	0.268	9596988	3.977	4.245
5	5.773	rVB	0.348	7907860	5.680	6.028
6	6.430	rVB	0.348	2793477	6.363	6.712
7	7.020	rBV	0.536	240237144	6.926	7.462
8	7.529	rVV	0.295	4592155	7.476	7.771
9	7.851	rVV	0.509	8487774	7.771	8.280
10	8.360	rBV	0.161	1538315	8.280	8.441
11	8.695	rVB	0.094	863586	8.642	8.736
12	8.803	rVB	0.201	5757933	8.736	8.937
13	9.473	rVB	0.402	3674793	9.379	9.781
14	10.210	rVB	0.322	2630647	10.130	10.451
15	11.108	rVB	0.308	1461852	11.014	11.323
16	11.698	rBV	0.281	1346123	11.457	11.738
17	11.805	rVV	0.121	1263315	11.751	11.872
18	11.939	rVB	0.174	1482634	11.872	12.046
19	12.234	rBV	0.362	2030205	12.140	12.502
20	13.360	rBV	0.241	1125014	13.239	13.481
21	13.682	rVB	0.161	769512	13.615	13.775
22	13.842	rVB	0.241	1539361	13.775	14.017
23	14.204	rVB	0.214	941075	14.137	14.352
24	14.875	rBV	0.268	3237195	14.754	15.022
25	15.089	rVB	0.174	925093	15.035	15.210
26	15.531	rBV	0.201	569949	15.451	15.652
27	17.287	rVB	0.174	901223	17.207	17.381
28	20.169	rBV	0.308	1789830	20.035	20.343
29	20.946	rBV	0.308	6791671	20.826	21.134
30	21.201	rVB	0.255	1325380	21.161	21.415
31	22.153	rVB	0.335	8501704	22.045	22.381
32	22.488	rVB	0.281	6514291	22.407	22.689
33	23.842	rVB	0.362	1219552	23.761	24.123
34	24.471	rVB	0.241	1373431	24.378	24.619
35	24.766	rVV	0.322	10082631	24.646	24.967
36	25.785	rBV	0.483	13042318	25.664	26.147
37	26.214	rVB	0.201	835765	26.174	26.375
38	26.656	rVB	0.550	3715629	26.562	27.112
39	28.131	rBV	0.241	980350	28.037	28.278
40	29.350	rBV	0.188	1336660	29.257	29.444
41	30.449	rBV	1.354	219585791	30.289	31.642
42	33.197	rVB	0.241	1248311	33.157	33.398
43	33.546	rVB	0.429	3249586	33.452	33.881
44	34.203	rBV	0.228	19525237	34.109	34.337
45	34.551	rVB	0.241	5770410	34.471	34.712
46	34.899	rVB	0.295	7552243	34.752	35.047
47	35.717	rBV	0.201	4751084	35.583	35.784
48	36.401	rBV	0.147	1728817	36.320	36.468
49	36.562	rBV	0.214	8946422	36.481	36.696
50	36.816	rBV	0.804	1527956230	36.696	37.500
51	40.730	rVB	0.147	734804	40.676	40.824
52	44.121	rVB	0.161	3589739	44.041	44.202
53	44.470	rVB	0.147	1136070	44.403	44.550
54	45.019	rVB	0.214	1894169	44.966	45.180
55	45.904	rVB	0.161	5658505	45.837	45.998
56	46.293	rBV	0.201	3344621	46.212	46.413
57	46.601	rBV	0.080	993777	46.547	46.628
58	56.828	rVB	0.295	5170948	56.721	57.015

Ο δεύτερος πίνακας περιέχει πληροφορίες όπως το ποσοστό του συνολικού εμβαδού που καταλαμβάνει κάθε ουσία και τον χρόνο ανάλυσης, αλλά επίσης προσθέτει για κάθε ουσία πιθανή ταυτοποίηση η οποία γίνεται με βάση φάσμα ηλεκτρονικής βιβλιοθήκης, καθώς και την ποιότητα της ταυτοποίησης αυτής (ποσοστό ποιότητας ταυτοποίησης).

Παρατίθεται κομμάτι τέτοιου πίνακα ως παράδειγμα:

Πίνακας 3: Ταυτοποίηση κορυφών στον εθελοντή 3 πριν την άσκηση

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\Breath\Volunteers\Volunteer 3\
 Data File : BEFORE MI132135.D
 Acq On : 23 Jul 2019 12:56
 Operator :
 Sample : MI132135 gc method 1 tdu breath v2.0
 Misc : split 1:3
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\WILEY138.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
 Integration Events: RTE Integrator - rteint.p

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.053	0.03	C:\Database\WILEY138.L			
			Carbon dioxide	115914	000124-38-9	4
			Carbon dioxide	115913	000124-38-9	4
2	3.133	0.03	C:\Database\WILEY138.L			
			Carbon dioxide	115913	000124-38-9	4
			Carbon dioxide	115914	000124-38-9	4
3	3.401	0.03	C:\Database\WILEY138.L			
			Carbon dioxide	115915	000124-38-9	4
			Carbon dioxide	115912	000124-38-9	4
4	4.071	0.44	C:\Database\WILEY138.L			
			1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	628	001112-35-2	72
			2,4-Hexadienal, (E,E)- Silane, difluorodimethyl-	117577	004488-48-6	45
5	5.773	0.36	C:\Database\WILEY138.L			
			Butane, 2-methyl-	116458	000078-78-4	80
			Butane, 2-methyl-	116461	000078-78-4	80
6	6.430	0.13	C:\Database\WILEY138.L			
			Pentane	116454	000109-66-0	86
			Pentane	116452	000109-66-0	86
7	7.020	10.98	C:\Database\WILEY138.L			
			1,2-Pentadiene	116261	000591-95-7	93
			1,3-Butadiene, 2-methyl- 1,3-Pentadiene, (Z)-	116269	000078-79-5	91
8	7.529	0.21	C:\Database\WILEY138.L			
			Butane, 2,2-dimethyl-	117125	000075-83-2	43
			Butane, 2,2-dimethyl- 4-Heptanone, 3-methyl-	117127	000075-83-2	43
9	7.851	0.39	C:\Database\WILEY138.L			
			2-Propanone	116057	000067-64-1	72
			2-Propanone	116050	000067-64-1	64
10	8.360	0.07	C:\Database\WILEY138.L			
			2-Propanol	116153	000067-63-0	78
			2-Propanol	116151	000067-63-0	37
11	8.695	0.04	C:\Database\WILEY138.L			
			Butane, 2,3-dimethyl-	117130	000079-29-8	72
			Butane, 2,3-dimethyl- Butane, 2,3-dimethyl-	110	000079-29-8	72

Η επόμενη διαδικασία είναι η σύμπτυξη των δύο αυτών πινάκων ώστε να λαμβάνεται συνολική πληροφορία μεταξύ ταυτοποίησης και εμβαδόν κορυφών κάθε φάσματος. Ο συμπυκνόμενος πίνακας των προηγούμενων δύο είναι ο εξής:

Πίνακας 4: Εθελοντής 3 πριν την άσκηση, ταυτοποιημένες κορυφές με εμβαδόν

Peak #	Ret Time	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Name	Quality
1	3053	rBV	0.241	745434	2838	3079	Carbon dioxide	4
2	3133	rVB	0.174	710983	3079	3254	Carbon dioxide	4
3	3401	rBV	0.201	580020	3307	3508	Carbon dioxide	4
4	4071	rBV	0.268	9596988	3977	4245	1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	72
5	5773	rBV	0.348	7907860	5680	6028	Butane, 2-methyl-	80
6	6430	rVB	0.348	2793477	6363	6712	Pentane	86
7	7020	rVB	0.536	2,4E+08	6926	7462	1,2-Pentadiene	93
8	7529	rVV	0.295	4592155	7476	7771	Butane, 2,2-dimethyl-	43
9	7851	rVV	0.509	8487774	7771	8280	2-Propanone	72
10	8360	rBV	0.161	1538315	8280	8441	2-Propanol	78
11	8695	rBV	0.094	863586	8642	8736	Butane, 2,3-dimethyl-	72
12	8803	rVB	0.201	5757933	8736	8937	Pentane, 2-methyl-	91
13	9473	rVB	0.402	3674793	9379	9781	Pentane, 3-methyl-	90
14	10210	rVB	0.322	2630647	10130	10451	Hexane	91
15	11108	rVB	0.308	1461852	11014	11323	Naphthalene, 1-(chloromethyl)-	40
16	11698	rBV	0.281	1346123	11457	11738	1,3-Butadiene, 2-methyl-	90
17	11805	rVV	0.121	1263315	11751	11872	Propane, 2-ethoxy-2-methyl-	64
18	11939	rVB	0.174	1482634	11872	12046	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	64
19	12234	rBV	0.362	2030205	12140	12502	5-FLUORO-2-CHLOROPYRIMIDIN	38
20	13360	rBV	0.241	1125014	13239	13481	1,3-Cyclohexadiene	9
21	13682	rVB	0.161	769512	13615	13775	Hexane, 2,4-dimethyl-	53
22	13842	rVB	0.241	1539361	13775	14017	Cyclohexane	91
23	14204	rVB	0.214	941075	14137	14352	Hexane, 3-methyl-	81
24	14875	rBV	0.268	3237195	14754	15022	Benzene	95
25	15089	rVB	0.174	925093	15035	15210	3-Pentanol, 3-methyl-	23
26	15531	rBV	0.201	569949	15451	15652	Heptane	91
27	17287	rVB	0.174	901223	17207	17381	3-Penten-2-one, 4-methyl-	64
28	20169	rBV	0.308	1789830	20035	20343	Disulfide, dimethyl	97
29	20946	rBV	0.308	6791671	20826	21134	Benzene, methyl-	95
30	21201	rVB	0.255	1325380	21161	21415	Octane	87
31	22153	rVB	0.335	8501704	22045	22381	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
32	22488	rVB	0.281	6514291	22407	22689	Undecane, 2,4-dimethyl-	72
33	23842	rVB	0.362	1219552	23761	24123	Undecane, 3-methylene-	59
34	24471	rVB	0.241	1373431	24378	24619	Heptane, 2,3-dimethyl-	91
35	24766	rVV	0.322	10082631	24646	24967	Octane, 4-methyl-	94
36	25785	rBV	0.483	13042318	25664	26147	Chlorobenzene-D5	83
37	26214	rVB	0.201	835765	26174	26375	Benzene, ethyl-	90
38	26656	rVB	0.550	3715629	26562	27112	Benzene, 1,4-dimethyl-	95
39	28131	rBV	0.241	980350	28037	28278	Benzene, 1,3-dimethyl-	95
40	29350	rBV	0.188	1336660	29257	29444	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3,6,6-t	91
41	30449	rBV	1354	2,2E+08	30289	31642	Acetamide, N,N-dimethyl-	91
42	33197	rVB	0.241	1248311	33157	33398	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	93
43	33546	rVB	0.429	3249586	33452	33881	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	38
44	34203	rBV	0.228	19525237	34109	34337	dl-Limonene	93
45	34551	rVB	0.241	5770410	34471	34712	Undecane, 4,7-dimethyl-	83
46	34899	rVB	0.295	7552243	34752	35047	1,8-Cineole	98
47	35717	rBV	0.201	4751084	35583	35784	1-Hexanol, 2-ethyl-	86
48	36401	rBV	0.147	1728817	36320	36468	Undecane, 3,4-dimethyl-	72
49	36562	rBV	0.214	8946422	36481	36696	Dodecane	64
50	36816	rBV	0.804	1,53E+09	36696	37500	Phenol	50
51	40730	rVB	0.147	734804	40676	40824	Dodecane	91
52	44121	rVB	0.161	3589739	44041	44202	Pentadecane	90
53	44470	rVB	0.147	1136070	44403	44550	Heptadecane	64
54	45019	rVB	0.214	1894169	44966	45180	Docosane	64
55	45904	rVB	0.161	5658505	45837	45998	Dodecane, 4,6-dimethyl-	62
56	46293	rBV	0.201	3344621	46212	46413	Pentadecane	83
57	46601	rBV	0.080	993777	46547	46628	Decane, 5-propyl-	68
58	56828	rVB	0.295	5170948	56721	57015	Eicosane	86

Στην συνέχεια, λαμβάνεται υπόψη η κορυφή του εσωτερικού προτύπου (Chlorobenzene d-5) καθώς και ο χρόνος ανάσχεσης αυτού (~ 25.8 min) με σκοπό τη δημιουργία δύο νέων μεταβλητών, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν για υπολογισμούς αργότερα.

Οι δύο αυτές μεταβλητές είναι οι εξής:

- Peak Area / ISTD Peak Area : Το σχετικό εμβαδόν κορυφής που λαμβάνει υπόψη το εσωτερικό πρότυπο
- Retention Time/ISTD Retention Time(RRt) : Σχετικός χρόνος ανάσχεσης που λαμβάνει υπόψη το χρόνο ανάσχεσης του εσωτερικού προτύπου.

Χρησιμοποιώντας αυτές τις δύο μεταβλητές αντί για τις απλές μεταβλητές χρόνου ανάσχεσης και εμβαδού κορυφής , μειώνεται η πιθανότητα σφάλματος μέτρησης η οποία μπορεί να προέρχεται από :

- Διαφορές μεταξύ μετρήσεων που έλαβαν χώρα σε διαφορετικές μέρες μεταξύ τους, καθώς είναι πιθανό είτε η απόκριση του φασματόμετρου μάζας να έχει αλλάξει (αλλαγή στο εμβαδόν) είτε η ροή διαμεσου της χρωματογραφικής στήλης να έχει διαφοροποιήσεις από μέρα σε μέρα λόγω διαφορετικής πίεσης στην κορυφή στήλης.
- Σφάλμα κατά την εισαγωγή δείγματος. Μη αναπαραγωγίσιμη αραίωση του δείγματος κατά την εισαγωγή στη χρωματογραφική στήλη λόγω διακυμάνσεων στη ροή split.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο πίνακας που περιλαμβάνει τις δύο αυτές μεταβλητές και από τον οποίο παραλαμβάνονται τα τελικά δεδομένα.

Πίνακας 5: Εθελοντής 3 πριν την άσκηση. Οι δύο στήλες που έχουν προστεθεί ονομάζονται Area/ISTD και RRT αντίστοιχα

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	AREA/ISTD	Name	Quality
1	3053	0,118402	rBV	0.241	745434	2838	3079	0,057155	Carbon di	4
2	3133	0,121505	rVB	0.174	710983	3079	3254	0,054514	Carbon di	4
3	3401	0,131898	rBV	0.201	580020	3307	3508	0,044472	Carbon di	4
4	4071	0,157882	rBV	0.268	9596988	3977	4245	0,735835	1,4-Penta	72
5	5773	0,22389	rVB	0.348	7907860	5680	6028	0,606323	Butane, 2-	80
6	6430	0,24937	rVB	0.348	2793477	6363	6712	0,214186	Pentane	86
7	7020	0,272251	rBV	0.536	2,4E+08	6926	7462	18,41982	1,2-Penta	93
8	7529	0,291991	rVV	0.295	4592155	7476	7771	0,352097	Butane, 2,	43
9	7851	0,304479	rVV	0.509	8487774	7771	8280	0,650787	2-Propanc	72
10	8360	0,32422	rBV	0.161	1538315	8280	8441	0,117948	2-Propanc	78
11	8695	0,337212	rBV	0.094	863586	8642	8736	0,066214	Butane, 2,	72
12	8803	0,3414	rVB	0.201	5757933	8736	8937	0,441481	Pentane, 2	91
13	9473	0,367384	rVB	0.402	3674793	9379	9781	0,281759	Pentane, 3	90
14	10210	0,395967	rVB	0.322	2630647	10130	10451	0,201701	Hexane	91
15	11108	0,430793	rVB	0.308	1461852	11014	11323	0,112085	Naphthale	40
16	11698	0,453675	rBV	0.281	1346123	11457	11738	0,103212	1,3-Butadi	90
17	11805	0,457824	rVV	0.121	1263315	11751	11872	0,096863	Propane, 2	64
18	11939	0,463021	rVB	0.174	1482634	11872	12046	0,113679	2,5-Pyrrol	64
19	12234	0,474462	rBV	0.362	2030205	12140	12502	0,155663	5-FLUORO	38
20	13360	0,518131	rBV	0.241	1125014	13239	13481	0,086259	1,3-Cycloh	9
21	13682	0,530619	rVB	0.161	769512	13615	13775	0,059001	Hexane, 2	53
22	13842	0,536824	rVB	0.241	1539361	13775	14017	0,118028	Cyclohexa	91
23	14204	0,550863	rVB	0.214	941075	14137	14352	0,072156	Hexane, 3	81
24	14875	0,576886	rBV	0.268	3237195	14754	15022	0,248207	Benzene	95
25	15089	0,585185	rVB	0.174	925093	15035	15210	0,07093	3-Pentanc	23
26	15531	0,602327	rBV	0.201	569949	15451	15652	0,0437	Heptane	91
27	17287	0,670429	rVB	0.174	901223	17207	17381	0,0691	3-Penten-	64
28	20169	0,782199	rBV	0.308	1789830	20035	20343	0,137233	Disulfide,	97
29	20946	0,812333	rBV	0.308	6791671	20826	21134	0,520741	Benzene,	95
30	21201	0,822222	rVB	0.255	1325380	21161	21415	0,101622	Octane	87
31	22153	0,859143	rVB	0.335	8501704	22045	22381	0,651855	Cyclotrisil	91
32	22488	0,872135	rVB	0.281	6514291	22407	22689	0,499473	Undecane	72
33	23842	0,924646	rVB	0.362	1219552	23761	24123	0,093507	Undecane	59
34	24471	0,94904	rVB	0.241	1373431	24378	24619	0,105306	Heptane,	91
35	24766	0,960481	rVV	0.322	10082631	24646	24967	0,77307	Octane, 4-	94
36	25785	1	rBV	0.483	13042318	25664	26147	1	Chlorober	83
37	26214	1,016638	rVB	0.201	835765	26174	26375	0,064081	Benzene,	90
38	26656	1,033779	rVB	0.550	3715629	26562	27112	0,28489	Benzene,	95
39	28131	1,090983	rBV	0.241	980350	28037	28278	0,075167	Benzene,	95
40	29350	1,138259	rBV	0.188	1336660	29257	29444	0,102486	Bicyclo[3.	91
41	30449	1,18088	rBV	1354	2,2E+08	30289	31642	16,83641	Acetamide	91
42	33197	1,287454	rVB	0.241	1248311	33157	33398	0,095712	Benzene,	93
43	33546	1,300989	rVB	0.429	3249586	33452	33881	0,249157	6-METHYL	38
44	34203	1,326469	rBV	0.228	19525237	34109	34337	1,497068	dl-Limone	93
45	34551	1,339965	rVB	0.241	5770410	34471	34712	0,442437	Undecane	83
46	34899	1,353461	rVB	0.295	7552243	34752	35047	0,579057	1,8-Cineol	98
47	35717	1,385185	rBV	0.201	4751084	35583	35784	0,364282	1-Hexanol	86
48	36401	1,411712	rBV	0.147	1728817	36320	36468	0,132554	Undecane	72
49	36562	1,417956	rBV	0.214	8946422	36481	36696	0,685953	Dodecane	64
50	36816	1,427807	rBV	0.804	1,53E+09	36696	37500	117,1537	Phenol	50
51	40730	1,579601	rVB	0.147	734804	40676	40824	0,05634	Dodecane	91
52	44121	1,711111	rVB	0.161	3589739	44041	44202	0,275238	Pentadeca	90
53	44470	1,724646	rVB	0.147	1136070	44403	44550	0,087106	Heptadeca	64
54	45019	1,745938	rVB	0.214	1894169	44966	45180	0,145233	Docosane	64
55	45904	1,78026	rVB	0.161	5658505	45837	45998	0,433857	Dodecane	62
56	46293	1,795346	rBV	0.201	3344621	46212	46413	0,256444	Pentadeca	83
57	46601	1,807291	rBV	0.080	993777	46547	46628	0,076196	Decane, 5	68
58	56828	2,203917	rVB	0.295	5170948	56721	57015	0,396475	Eicosane	86

Στην συνέχεια , για την παραλαβή των τελικών δεδομένων και αφού έχει γίνει η αντίστοιχη επεξεργασία και στα υπόλοιπα χρωματογραφήματα, γίνεται χρήση του Alveolar Gradient όπως έχει ήδη αναφερθεί.

Alveolar Gradient (λαμβάνεται υπόψη το τυφλό δείγμα της Tedlar Bag) :

$(C_{VOC \text{ in breath}} / C_{\text{internal standard}}) - (C_{VOC \text{ in air}} / C_{\text{internal standard}}) - (C_{VOC \text{ in blank}} / C_{\text{internal standard}})$

Σε αυτή την περίπτωση , αντί του C (συγκέντρωση)VOC/C internal standard χρησιμοποιείται το peak area / internal standard το οποίο έχει ήδη υπολογισθεί.

Απο την αντίστοιχη επεξεργασία των υπολοίπων χρωματογραφημάτων για κάθε εθελοντή, βρίσκονται και τα :

- (Peak Area Room / Peak area internal Stanard) που αντιστοιχεί στο:
(C VOC in air / C internal standard)
- (Peak Area Blank / Peak Area Internal Standard) που αντιστοιχεί στο:
(C VOC in blank / C internal standard)

5.2 Ταυτοποίηση Κορυφών

Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε αυτοματοποιημένα με χρήση προτύπων φασμάτων βιβλιοθήκης(Wiley). Η διαδικασία αυτή δεν μπορεί να θεωρηθεί ως πραγματική ταυτοποίηση καθώς για κάτι τέτοιο θα ήταν απαραίτητη η χρήση προτύπων ουσιών και επιβεβαίωση της ταυτότητας της ένωσης με βάση το χρόνο ανάλυσής της.

Η αυτοματοποιημένη ταυτοποίηση όμως είναι χρήσιμη ως ένα εργαλείο (screening) για μια πρώτη εκτίμηση παρουσία μεγάλου πλήθους οργανικών ουσιών.

Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα αλκάνια για την επιβεβαίωση του χρόνου ανάλυσης αλλά και για την τελική επιλογή ανάμεσα στις προτεινόμενες ταυτοποιήσεις.

Οι πρότυπες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω, μαζί με τους χρόνους ανάλυσης :

Πίνακας 6: Πρότυπα Αλκάνια και χρόνος ανάλυσης

Πρότυπη Ουσία	Χρόνος Ανάλυσης (min)
Pentane	6,9
Hexane	11,1
Heptane	16,7
Octane	22,5
Nonane	28
Decane	33
Undecane	37,7
Dodecane	42,1
Tridecane	46
Tetradecane	50,3

5.3 Κριτήρια επιλογής ουσιών προς ανάλυση

Η επιλογή των ουσιών προς ανάλυση βασίστηκε στους εξής παράγοντες :

- η ουσία συσχετίζεται με το οξειδωτικό στρες βάση βιβλιογραφικών αναφορών
- η ουσία είναι ανιχνεύσιμη κατά την ανάλυση των χρωματογραφημάτων
- είναι δυνατή η ικανοποιητική ταυτοποίηση της ουσίας

Αναλυτικότερα :

Η ουσία συσχετίζεται με το οξειδωτικό στρες : Είναι σημαντικό οι ουσίες που αναλύονται να έχει θεωρητική ή πειραματική συσχέτιση με τους διάφορους βιολογικούς μηχανισμούς που προκαλούν το οξειδωτικό στρες. Βάση αυτού του παράγοντα , οι ουσίες που επιλεχθηκαν αρχικά είναι τα αλκάνια απο c4 ως c20 , καθώς και τα αντίστοιχα μεθυλιωμένα c4 – c20 [31,32,33,34]

Η ουσία είναι ανιχνεύσιμη κατά την ανάλυση των χρωματογραφημάτων : απο τις παραπάνω ουσίες ήταν δυνατή η ανίχνευση ως και του c10 (decane) καθώς σε μεγαλύτερους χρόνους, η γραμμή βάσης του φάσματος αυξανόταν και είχε ως αποτέλεσμα τη δυσκολία ανίχνευσης ουσιών χαμηλής συγκέντρωσης

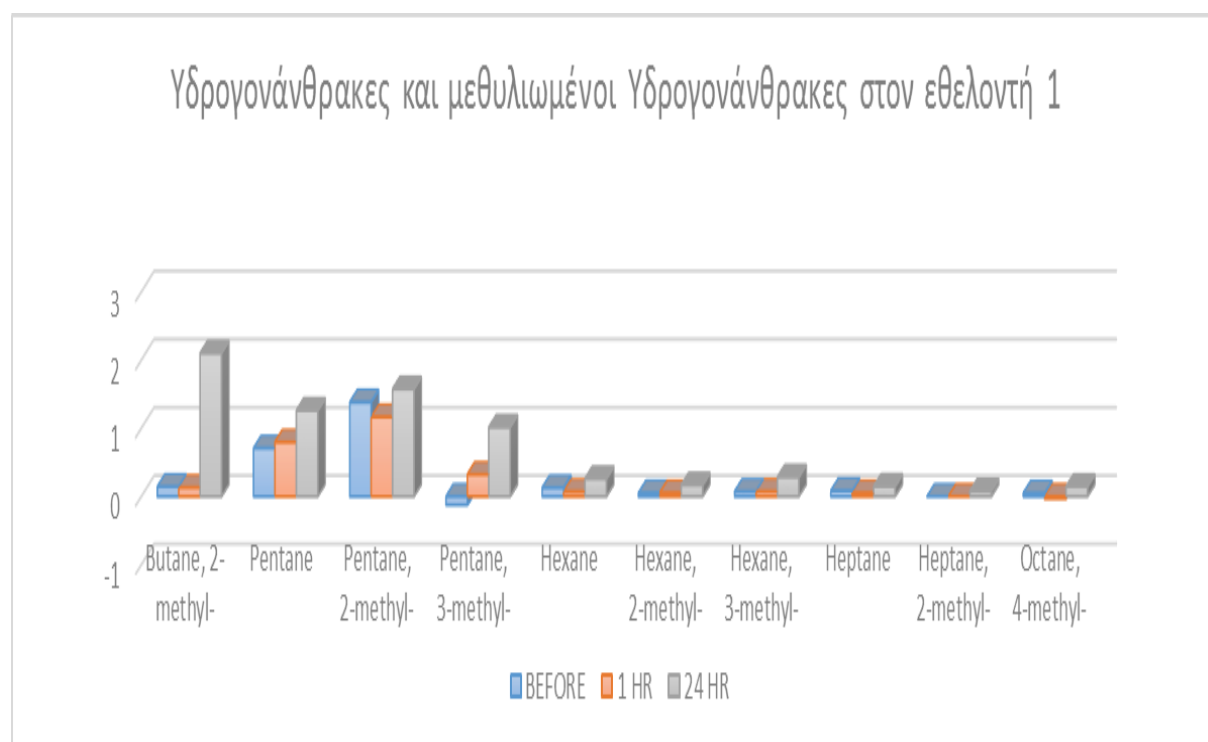
είναι δυνατή η ικανοποιητική ταυτοποίηση της ουσίας: η χρήση αυτόματης ταυτοποίησης και χρόνου ανάλυσης βάση των προτύπων. Ικανοποιητική ταυτοποίηση έγινε μόνο σε αλκάνια απο c4 – c8 και αντίστοιχα μεθυλιωμένα.

5.4.1 Αποτελέσματα : Εθελοντής 1

Πίνακας 7: Αποτελέσματα Εθελοντής 1: ουσίες συσχετιζόμενες με το οξειδωτικό στρες όπως βρέθηκαν πριν, 1 ώρα μετά και 24 ώρες μετά την σωματική άσκηση στον εκπνεόμενο αέρα του εθελοντή. Οι τελικές τιμές είναι επεξεργασμένες όπως προαναφέρθηκε.

COMPOUND	BEFORE	1 HR	24 HR
Butane, 2-methyl-	0,145386	0,130582	2,102344
Pentane	0,710138	0,79808	1,26058
Pentane, 2-methyl-	1,38332	1,16609	1,576557
Pentane, 3-methyl-	-0,12399	0,32401	1,015941
Hexane	0,129384	0,07057	0,260926
Hexane, 2-methyl-	0,050968	0,051401	0,166544
Hexane, 3-methyl-	0,073985	0,071174	0,284665
Heptane	0,083622	0,054349	0,147317
Heptane, 2-methyl-	0	0	0,077535
Octane, 4-methyl-	0,048642	-0,03239	0,145327

Πίνακας 8: Γράφημα ουσιών εθελοντή 1 : οι παραπάνω ουσίες, σε διάγραμμα με άξονα ψ τις τελικές τιμές όπως αυτές προέκυψαν με την ανάλυση.



5.4.2 Αποτελέσματα : Εθελοντής 2

Πίνακας 9 : Αποτελέσματα Εθελοντής 2: ουσίες συσχετιζόμενες με το οξειδωτικό στρες όπως βρέθηκαν πριν, 1 ώρα μετά και 24 ώρες μετά την σωματική άσκηση στον εκπνεόμενο αέρα του εθελοντή. Οι τελικές τιμές είναι επεξεργασμένες όπως προαναφέρθηκε.

COMPOUND	BEFORE	1 HR	24 HR
Butane, 2-methyl-	-2,4181	-2,29394	0,349139
Pentane, 3-methyl-	-0,4447	-0,06993	0,099486
Hexane	-0,19596	-0,19596	0,071324
Hexane, 2-methyl-	-0,12266	-0,12266	0,083808
Hexane, 3-methyl-	-0,22218	-0,11383	0,052836
Heptane	-0,00019	0,207206	0,178561
Heptane, 2-methyl-	0,206147	0	0,067573
Heptane, 4-methyl-	-0,07563	-0,07563	0,165119
Heptane, 3-methyl-	-0,03479	-0,03479	0,011823
Octane, 4-methyl-	-0,03452	-0,12217	0,204452

Πίνακας 10: Γράφημα ουσίων εθελοντή 2 : οι παραπάνω ουσίες, σε διάγραμμα με άξονα ψ τις τελικές τιμές όπως αυτές προέκυψαν με την ανάλυση.

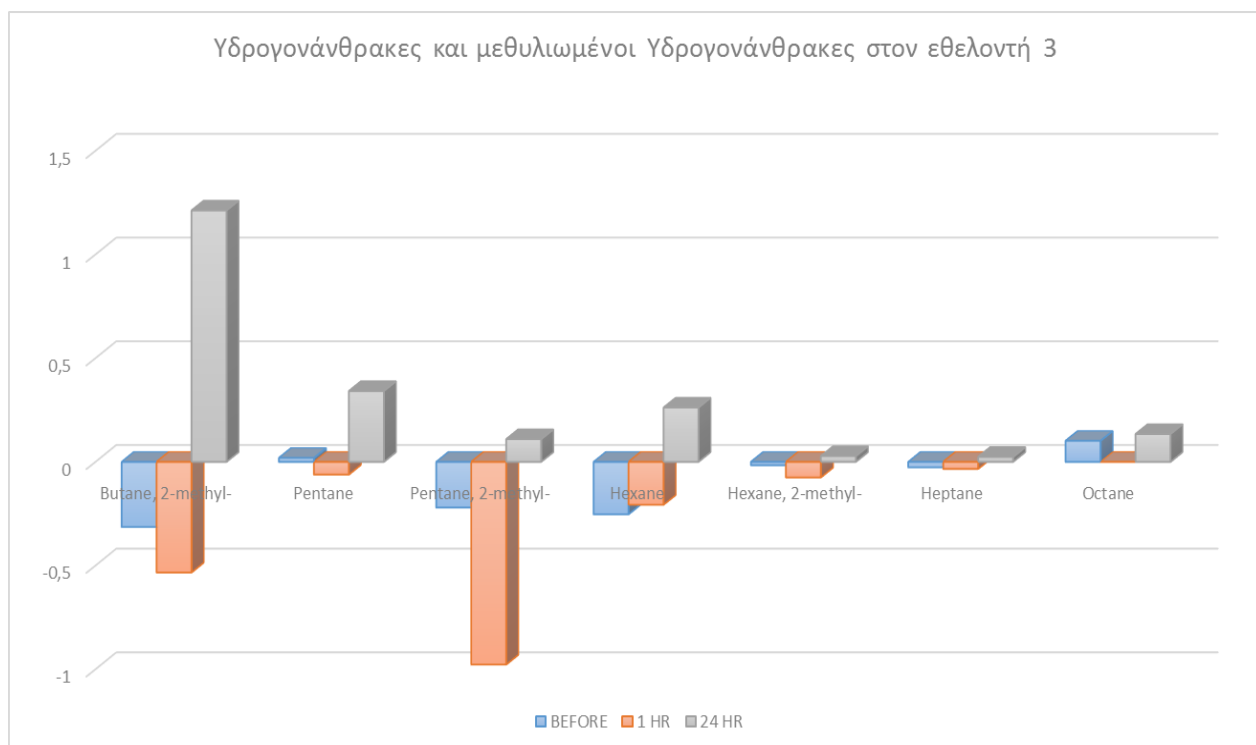


5.4.3 Αποτελέσματα : Εθελοντής 3

Πίνακας 11 : Αποτελέσματα Εθελοντής 3: ουσίες συσχετιζόμενες με το οξειδωτικό στρες όπως βρέθηκαν πριν, 1 ώρα μετά και 24 ώρες μετά την σωματική άσκηση στον εκπνεόμενο αέρα του εθελοντή. Οι τελικές τιμές είναι επεξεργασμένες όπως προαναφέρθηκε.

COMPOUND	BEFORE	1 HR	24 HR
Butane, 2-methyl-	-0,31375	-0,5332	1,212403
Pentane	0,019285	0,06098	0,341596
Pentane, 2-methyl-	-0,22008	0,97714	0,109654
Hexane	-0,25258	0,20675	0,261796
Hexane, 2-methyl-	-0,01606	0,07506	0,027775
Heptane	-0,02612	0,03375	0,023938
Octane	0,101622	0	0,134288

Πίνακας 12: Γράφημα ουσιών εθελοντή 3 : οι παραπάνω ουσίες, σε διάγραμμα με άξονα ψ τις τελικές τιμές όπως αυτές προέκυψαν με την ανάλυση.

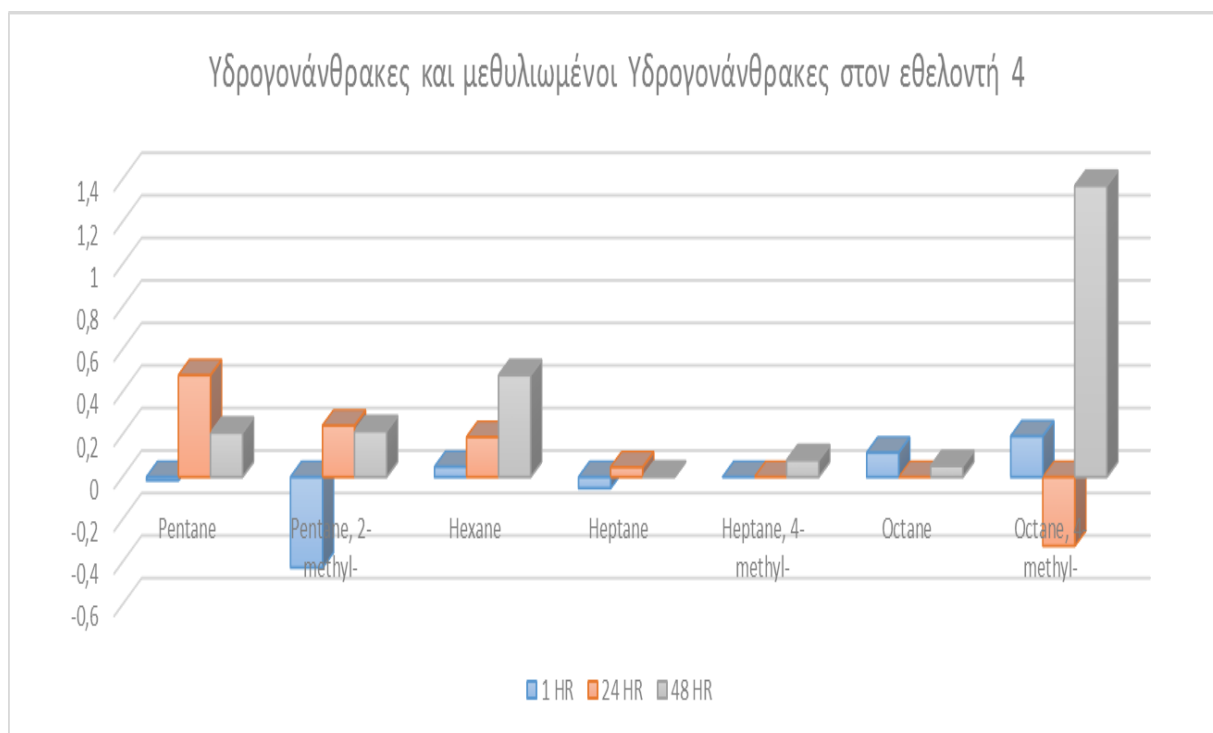


5.4.4 Αποτελέσματα : Εθελοντής 4

Πίνακας 13: Αποτελέσματα Εθελοντής 4: ουσίες συσχετιζόμενες με το οξειδωτικό στρες όπως βρέθηκαν 1 ώρα μετά 24 ώρες και 48 ώρες μετά την σωματική άσκηση στον εκπνεόμενο αέρα του εθελοντή. Οι τελικές τιμές είναι επεξεργασμένες όπως προαναφέρθηκε.

COMPOUND	1 HR	24 HR	48 HR
Pentane	-0,016	0,479	0,209
Pentane, 2-methyl-	-0,426	0,242	0,216
Hexane	0,048	0,188	0,479
Heptane	-0,053	0,046	0,002
Heptane, 4-methyl-	0	0	0,079
Octane	0,11462	0	0,052
Octane, 4-methyl-	0,192	-	1,37

Πίνακας 14: Γράφημα ουσιών εθελοντή 4: οι παραπάνω ουσίες, σε διάγραμμα με άξονα ψ τις τελικές τιμές όπως αυτές προέκυψαν με την ανάλυση.

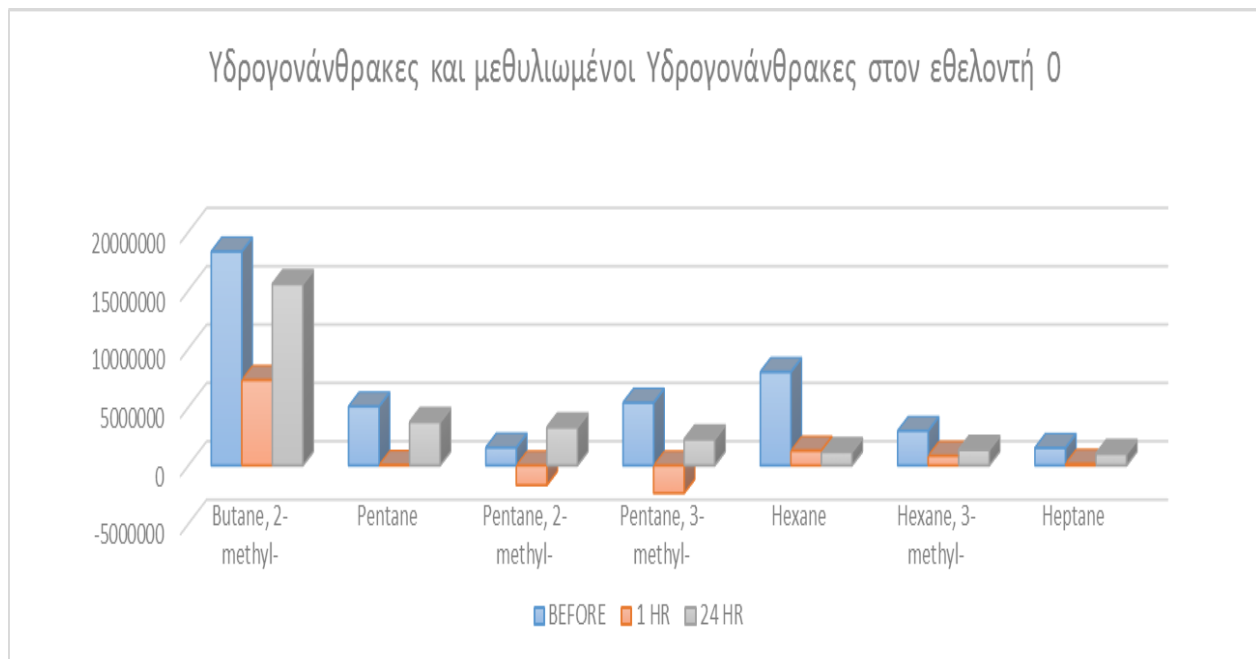


Παρακάτω παρατίθεται πίνακας και γράφημα άλλου ενός εθελοντή (εθελοντής 0). Όμως καθώς αυτή η περίπτωση δειγματοληψίας έχει γίνει με διαφορετικό πρωτόκολλο στα πλαίσια εκμάθησης της τεχνικής, τα αποτελέσματα της ανάλυσης δεν λαμβάνονται υπόψη, παρά μόνο συμπληρωματικά.

Πίνακας 15 : Αποτελέσματα Εθελοντής 0: ουσίες συσχετιζόμενες με το οξειδωτικό στρες όπως βρέθηκαν πριν, 1 ώρα μετά και 24 ώρες μετά την σωματική άσκηση στον εκπνεόμενο αέρα του εθελοντή. Οι τελικές τιμές είναι επεξεργασμένες όπως προαναφέρθηκε, πλην όμως δεν ελήφθη υπόψιν ο αέρας δωματίου.

Compound	BEFORE	1 HR	24 HR
Butane, 2-methyl-	18320240	7324039	15538929
Pentane	5052393	43788	3716892
Pentane, 2-methyl-	1533965	- 1687404	3258531
Pentane, 3-methyl-	5378828	- 2371378	2238818
Hexane	8009066	1267452	1143892
Hexane, 3-methyl-	2959509	824156	1336521
Heptane	1502286	149308	992954

Πίνακας 16: Γράφημα Ουσιών στον εθελοντή 0 : οι παραπάνω ουσίες, σε διάγραμμα με άξονα ψ πι τελικές τιμές όπως αυτές προέκυψαν με την ανάλυση.



Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η συσχέτιση των πτητικών οργανικών ενώσεων (ΠΟΕ) του εκπνεόμενου αέρα με το οξειδωτικό στρες που δημιουργείται κατά την σωματική άσκηση.

Το οξειδωτικό στρες έχει πιθανούς δείκτες στον εκπνεόμενο αέρα τα αλκάνια(από τα οποία έχει κυρίως μελετηθεί το πεντάνιο) καθώς και τα μονο-μεθυλιωμένα αλκάνια. [31],[32],[33],[34]

Χρησιμοποιώντας το Alveolar Gradient (συγκέντρωση ουσίας στον εκπνεόμενο αέρα - συγκέντρωση ουσίας στον περιβάλλοντα αέρα) μπορούμε να λάβουμε πιο ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με το αν η ουσία που μελετάται είναι ενδογενής η όχι.

Υπάρχουν ενδείξεις πως , αν δεν υφίσταται οξειδωτικό στρες, οι δείκτες αυτοί δεν παρουσιάζονται θετικοί με χρήση του Alveolar Gradient [35].

Στην παρούσα εργασία παρατηρήθηκε αύξηση σε κάθε εθελοντή σε τουλάχιστον μερικές από τις ομάδες αλκανίων που μελετήθηκαν, κυρίως στις 24 ώρες και (στην περίπτωση του εθελοντή 4) στις 48 ώρες.

Αυτό συνάδει με τα αναμενόμενα αποτελέσματα, καθώς η επίδραση του οξειδωτικού στρες λόγω άσκησης ήταν πιθανό να εμφανιστεί αρκετές ώρες η και μέρες μετά το πέρας αυτής.[33],[31]

Ως εκ τούτου, μπορούμε να συμπεράνουμε πως τα αλκάνια και μονο-μεθυλιωμένα αλκάνια c4-c8 φαίνεται να συνδέονται με το οξειδωτικό στρες και μπορούν να εντοπισθούν στον εκπνεόμενο αέρα, οπότε και το οξειδωτικό στρες που προκαλείται από άσκηση φαίνεται να μπορεί να παρακολουθηθεί μέσω αναλύσεων εκπνεόμενου αέρα.

Οι ουσίες που μελετήθηκαν δεν παρουσίασαν την ίδια συμπεριφορά σε όλα τα δείγματα εθελοντών, όμως μελετήθηκαν ομαδικά , καθώς η παραγωγή του ΠΟΕ από τον οργανισμό καθώς και η εκπομπή τους στον εκπνεόμενο αέρα επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες (διατροφικούς, υγείας, φυσικής κατάστασης)

Χρησιμοποιήθηκε πρωτόκολλο δειγματοληψίας για τους εθελοντές, όμως δεν είναι δυνατόν να ειπωθεί με σιγουριά κατά πόσο εφαρμόστηκε από τους

εθελοντές, καθώς ήταν απαιτητικό. Ως εκ τούτου, υπάρχουν άγνωστοι παράγοντες που επηρέασαν τα αποτελέσματα μας.

Το οξειδωτικό στρες δεν παράγεται μόνο από σωματική άσκηση, αλλά από πληθώρα παραγόντων (ασθένειες , τρόπος ζωής) και μπορεί να διαφέρει μέρα με την μέρα και από άνθρωπο σε άνθρωπο χωρίς εμφανείς αιτίες. Γνωρίζουμε ότι η σωματική άσκηση αυξάνει το οξειδωτικό στρες, αλλά δεν μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα ότι το οξειδωτικό στρες που παρατηρήθηκε στα αποτελέσματα ήταν προϊόν της σωματικής άσκησης.

Το σύνολο των εθελοντών στους οποίους πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία και ανάλυση ήταν πέντε (5). Αυτό μειώνει τη στατιστική σημασία των αποτελεσμάτων.

Οι tedlar bags που χρησιμοποιήθηκαν στις περισσότερες διαδικασίες δειγματοληψίας δεν ήταν καινούργιες. Αυτό πιθανόν να επηρέασε κάποια από τα αποτελέσματα , καθώς ενδέχεται να είχαν μειωμένη δυνατότητα συγκράτησης όσον αφορά τις πτητικότερες ουσίες, η να επιμόλυναν το δείγμα με εκπομπή πτητικών ουσιών.

Προοπτικές – Προτάσεις

Μέσω της παρούσας διπλωματικής εργασίας φαίνεται πως είναι όντως δυνατή η παρακολούθηση του οξειδωτικού στρες που προκαλείται από σωματική άσκηση, καθώς οι δείκτες του οξειδωτικού στρες είναι ανιχνεύσιμοι μέσω της τεχνικής TDU – GC – MS.

Η χρήση προτύπων ουσιών για όλα τα αλκάνια / μεθυλιωμένα αλκάνια c4-c20 για την ταυτοποίηση τους φαίνεται απαραίτητη, καθώς τα περισσότερο πτητικά απο αυτά είναι εύκολο να διαχωριστούν και να μετρηθούν , όμως τα λιγότερο πτητικά από αυτά παρουσιάζουν δυσκολίες τόσο στην ανίχνευση όσο και στη ταυτοποίηση.

Πιθανόν να είναι δυνατή μια διαφορετική προσέγγιση είτε στον θερμοπρογραμματισμό του αέριου χρωματογράφου, είτε στη θερμοκρασία της κρυοπαγίδας(cold trap) , ώστε να επιτευχθεί μία βέλτιστη συμπεριφορά των πιο πτητικών όσο και των λιγότερο πτητικών ουσιών και να καταστεί ευκολότερη η ανάλυση τους.

Η χρήση εσωτερικού προτύπου είναι απαραίτητη , και η επιλογή πολλαπλών εσωτερικών προτύπων που εκλούνται σε διαφορετικούς χρόνους ίσως προσφέρει μια καλύτερη εικόνα στις αναλύσεις.

Ένας παράγοντας που μπορεί να μειώσει σημαντικά την αβεβαιότητα , είναι η λήψη και ανάλυση πολλαπλών δειγμάτων αέρα περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα η λήψη δείγματος αέρα περιβάλλοντος ταυτόχρονα με κάθε δείγμα εθελοντή. Στις αναλύσεις που έλαβαν χώρα για την παρούσα διπλωματική ελήφθη μόνο ένα δείγμα από τον περιβάλλοντα αέρα για κάθε εθελοντή, και αυτός πιθανόν να μεταβαλλόταν μέχρι την επόμενη μέρα που λαμβανόταν το επόμενο δείγμα. Με τη λήψη πολλαπλών δειγμάτων αέρα περιβάλλοντος μειώνεται η πιθανότητα αυτού του προβλήματος.

Η χρήση νέων tedlar bag για κάθε δειγματοληψία θα ήταν ιδανική, με στόχο την εξάλειψη πιθανών επιπλοκών από πολλαπλές χρήσεις.

Τέλος, προτείνεται γίνει επανάληψη της μελέτης με μεγαλύτερο αριθμό εθελοντών και για διάστημα παρακολούθησης έως και 72 ώρες μετά την άσκηση, καθώς και να συνδυαστούν οι αναλύσεις εκπνεόμενου αέρα με βιοχημικούς δείκτες οξειδωτικού στρες στον ορό του αίματος (αναλύσεις αίματος).

Βιβλιογραφία

1. Buszewski, B. , Kęsy, M. , Ligor, T. and Amann, A. (2007), Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. Biomed. Chromatogr.,Volume 21 Pages 553-566.
2. M. Statheropoulos, A. Agapiou, A. Georgiadou (2006) Analysis of expired air of fasting male monks at Mount Athos,Journal of Chromatography B,Volume 832, Issue 2,,Pages 274-279
3. Dewulf, Jo & Van Langenhove, Herman & Wittmann, Gyula. (2002). Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. TrAC Trends in Analytical Chemistry Volume 21 Pages 637-646
4. Daoliang Li, Shuangyin Liu (2019) in Water Quality Monitoring and Management
5. Αθηνά Παππά (2004) Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης σελ. 22-47 ,166-183 εσωτερικές εκδόσεις ΕΜΠ
6. X. Rosalind Wang, Julie Cassells, Amalia Z. Berna (2018) Stability control for breath analysis using GC-MS,Journal of Chromatography B, Volumes 1097–1098,Pages 27-34
7. Joanna Rudnicka, Tomasz Kowalkowski, Bogusław Buszewski (2019) Searching for selected VOCs in human breath samples as potential markers of lung cancer,Lung Cancer,Volume 135,Pages 123-129
8. Antonia M.I. Saktiawati, David Dwi Putera, Althaf Setyawan, Yodi Mahendradhata, Tjip S. van der Werf (2019) Diagnosis of tuberculosis through breath test: A systematic review,EBioMedicine,Volume 46,Pages 202-214
9. Henderson, B., Khodabakhsh, A., Metsälä, M. et al. Appl. Phys. B (2018) Volume 124, page 161
10. Zhentao Tang, Yong Liu, Yixiang Duan (2015) Breath analysis: technical developments and challenges in the monitoring of human exposure to volatile

organic compounds,Journal of Chromatography B,Volume 1002,Pages 285-299

11. Sies, H, (1997), Oxidative stress: oxidants and antioxidants. Experimental Physiology, page 82

12. Elaheh Aghdassi, Johane P Allard (2000) Breath alkanes as a marker of oxidative stress in different clinical conditions,Free Radical Biology and Medicine,Volume 28, Issue 6,Pages 880-886

13.Wolfram Miekisch, Jochen K Schubert, Gabriele F.E Noeldge-Schomburg (2004) Diagnostic potential of breath analysis—focus on volatile organic compounds,Clinica Chimica Acta,Volume 347, Issues 1–2,Pages 25-39

14.J. G. Salway (2006) Ιατρική Βιοχημεία με μια Ματιά, 2η Έκδοση. Blackwell Publishing,. ISBN 1-4051-1322-7, σ. 49.

15. Lelli JL, Becks LL, Dabrowska MI, Hinshaw DB (1998). «ATP converts necrosis to apoptosis in oxidant-injured endothelial cells». Free Radic. Biol. Med. 25 Volume 6 Pages 694–702

16. Devasagayam, TPA; Tilac JC, Boloor KK, Sane Ketaki S, Ghaskadbi Saroj S, Lele RD (2004). «Free Radicals and Antioxidants in Human Health: Current Status and Future Prospects». Journal of Association of Physicians of India Volume 52 page 796

17. Lennon SV, Martin SJ, Cotter TG (1991). «Dose-dependent induction of apoptosis in human tumour cell lines by widely diverging stimuli». Cell Prolif. 24 Volume 2, pages 203–14.

18. Meyers DG, Maloley PA, Weeks D (1996). «Safety of antioxidant vitamins». Arch. Intern. Med. 156 Volume 9 Pages 925–35

19. Gems D, Partridge L (March 2008). «Stress-response hormesis and aging: "that which does not kill us makes us stronger"». Cell Metab. 7 Volume 3 , Pages 3-200.

20. Nathan C, Shiloh MU (2000). «Reactive oxygen and nitrogen intermediates in the relationship between mammalian hosts and microbial pathogens». Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.

21. Rice-Evans CA, Gopinathan V (1995). «Oxygen toxicity, free radicals and antioxidants in human disease: biochemical implications in atherosclerosis and the problems of premature neonates». Essays Biochem. Volume 29, Pages 39–63

22 Lanucara, F., Holman, S.W., Gray, C.J., and Eyers, C.E. (2014) The power of ion mobility-mass spectrometry for structural characterization and the study of conformational dynamics. Nature Chemistry Volume 6, Pages 281-294.

23. Pablo Martínez-Lozano, Juan Rus, Gonzalo Fernández de la Mora, Marta Hernández, Juan Fernández de la Mora (2009) Secondary Electrospray Ionization (SESI) of Ambient Vapors for Explosive Detection at Concentrations Below Parts Per Trillion, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, Volume 20, Issue 2, Pages 287-294

24 .Zhu, J., Bean, H. D., Jiménez-Díaz, J., & Hill, J. E. (2013). Secondary electrospray ionization-mass spectrometry (SESI-MS) breathprinting of multiple bacterial lung pathogens, a mouse model study. Journal of applied physiology (Bethesda, Md. : 1985), Volume 11 Pages 1544–1549

25. Vas, G. and Vékey, K. (2004), Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. J. Mass Spectrom., Volume 39, Pages 233-254.

26 .de Mik G. (1993) VOCs and occupational health. In: Bloemen H.J.T., Burn J. (eds) Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment. Springer, Dordrecht

27 .Wenqing Cao & Yixiang Duan (2007) Current Status of Methods and Techniques for Breath Analysis, Critical Reviews in Analytical Chemistry, Volume 37 Pages 3-13,

28. Badjagbo, K., Sauv , S., & Moore, S. (2007). Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 9, Pages 931-940.
29. Fenske, J. D., & Paulson, S. E. (1999). Human breath emissions of VOCs. *Journal of the Air & Waste Management Association*, Volume 5, Pages 594-598.
30. Γ λαρης, Δ. 2015. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΣΤΡΕΣ: ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΚΛΗΣΗΣ ΒΛΑΒΩΝ ΣΕ ΚΥΤΤΑΡΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ. [Κεφάλαιο 5. Σελίδες 5-6].
31. Phillips, Michael (1 Horizon Rd., Fort Lee, NJ, 07024) (2001) Breath methylated alkane contour: a new marker of oxidative stress and disease
32. Aghdassi, E., & Allard, J. P. (2000). Breath alkanes as a marker of oxidative stress in different clinical conditions. *Free Radical Biology and Medicine*, Volume 6, Pages 880-886.
33. Cooper, C. E., Vollaard, N. B., Choueiri, T., & Wilson, M. T. (2002). Exercise, free radicals and oxidative stress.
34. Haick, H., Broza, Y. Y., Mochalski, P., Ruzsanyi, V., & Amann, A. (2014). Assessment, origin, and implementation of breath volatile cancer markers. *Chemical Society Reviews*, Volume 5, Pages 1423-1449.
35. Michael Phillips, Jolanta Herrera, Sunithi Krishnan, Mooena Zain, Joel Greenberg, Renee N. Cataneo(1999). Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, Volume 729, Issues 1–2, Pages 75-88
36. Lin LI, Xiqiang ZHOU, Yongjian HUANG, Chao MA(2009), The Deep-time Research by Chromatometry: An Example from the Cenomanian to Turonian Stages of the Cretaceous, Gongza Section, Southern Tibet, *Earth Science Frontiers*, Volume 16, Issue 5, Pages 153-159

37. Kazuo Shimizu, Takeki Sugiyama, Manisha Nishamani, Masaki Kanamori(2007) "Application of Micro Plasma for NOx Removal", Industry Applications Conference 2007. 42nd IAS Annual Meeting. Conference Record of the 2007 IEEE, pages 1887-1892

38. Lelli JL, Becks LL, Dabrowska MI, Hinshaw DB (1998). «ATP converts necrosis to apoptosis in oxidant-injured endothelial cells». *Free Radic. Biol. Med.* 25 Volume 6 Pages 694–702

39. Andrew M. Ellis; Christopher A. Mayhew (2013). *Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Wiley. Page 15

40. Niessen, Wilfried (2006). *Liquid Chromatography Mass spectrometry*. 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33478: CRC Press, Taylor and Francis Group. pages 249–250

Παράρτημα

Πίνακας 17: Εθελοντής 1 αέρας δωματίου

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	2.811	0,1030	rBV	0.281	843.943	2.597	2.878	0,06889077	Butyraldehyde, 4-methoxy-2,3-dimet	3
2	3.186	0,1168	rBV	0.228	902.916	3.026	3.253	0,073704715	Carbon dioxide	4
3	3.910	0,1433	rBV	0.295	5.135.801	3.816	4.111	0,419233627	Silane, difluorodimethyl-	91
4	4.178	0,1531	rVB	0.188	312.949	4.111	4.299	0,025545917	2-Propanone, 1,1,1-trifluoro-	64
5	5.840	0,2140	rBV	0.268	3.445.962	5.747	6.015	0,281292664	Butane, 2-methyl-	86
6	6.377	0,2337	rBV	0.228	711.936	6.283	6.511	0,058115085	Methane, trichlorofluoro-	90
7	6.578	0,2411	rVB	0.268	972.924	6.511	6.779	0,079419443	Pentane	86
8	7.288	0,2671	rBV	0.509	3.568.497	7.194	7.703	0,291295153	1,3-Pentadiene, (Z)-	91
9	7.851	0,2877	rVB	0.335	1.311.793	7.757	8.092	0,107081201	Ethane, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trif	83
10	8.722	0,3197	rBV	0.509	1.077.123	8.467	8.977	0,087925171	2-Propanone	9
11	9.151	0,3354	rBV	0.147	314.453	9.057	9.205	0,025668688	Butane, 2,3-dimethyl-	72
12	9.272	0,3398	rVB	0.188	1.046.562	9.205	9.392	0,085430487	Pentane, 2-methyl-	90
13	10.009	0,3668	rBV	0.442	1.518.911	9.794	10.237	0,123988817	Pentane, 3-methyl-	59
14	10.853	0,3977	rBV	0.322	543.641	10.746	11.068	0,044377223	Hexane	86
15	11.872	0,4351	rBV	0.281	531.116	11.751	12.033	0,043354812	2,4-D2-1-NAPHTHYL-ISOCYANIDE	72
16	12.636	0,4631	rVB	0.389	793.386	12.489	12.877	0,06476382	Oxirane, (1-methylbutyl)-	53
17	13.025	0,4774	rBV	0.308	850.325	12.931	13.239	0,06941173	5-FLUORO-2-CHLOROPYRIMIDINE	33
18	13.963	0,5117	rBV	0.295	401.095	13.748	14.043	0,032741244	(3S)-1,3-DIACETOXY BUTANE (IMPURE)	25
19	14.526	0,5324	rBV	0.174	359.716	14.392	14.566	0,02936349	Hexane, 2,4-dimethyl-	25
20	14.647	0,5368	rVB	0.281	869.245	14.566	14.848	0,070956163	Cyclohexane	64
21	15.035	0,5510	rVB	0.268	632.794	14.941	15.209	0,051654751	6-Chloromethyl-5-methylidene-anti-	74
22	15.799	0,5790	rBV	0.295	1.595.731	15.652	15.947	0,130258959	Benzene	91
23	16.000	0,5864	rVB	0.188	429.962	15.960	16.148	0,035097647	Butane, 2-methoxy-2-methyl-	33
24	16.443	0,6026	rVB	0.255	338.483	16.376	16.630	0,027630248	Morpholine, 2,6-dimethyl-	53
25	18.225	0,6679	rBV	0.295	942.088	18.051	18.346	0,076902312	Cyclohexane, methyl-	91
26	22.072	0,8089	rBV	0.362	4.256.349	21.925	22.287	0,34744427	BICYCLO-(2,2,1)-HEPTADIENE-(2,5)	91
27	23.386	0,8571	rVB	0.335	4.951.114	23.265	23.600	0,404157692	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
28	24.096	0,8831	rVB	0.214	304.276	23.962	24.176	0,024837943	Cyclobutanol	47
29	25.182	0,9229	rBV	0.268	495.426	24.967	25.235	0,04044145	3,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-py	43
30	27.286	1,0000	rBV	0.509	12.250.451	27.125	27.635	1	Chlorobenzene-D5	91
31	28.144	1,0314	rVB	0.576	3.943.989	28.037	28.613	0,321946433	Benzene, 1,3-dimethyl-	94
32	29.672	1,0874	rBV	0.281	1.085.964	29.565	29.846	0,088646859	XYLENE	93
33	30.918	1,1331	rVB	0.201	741.590	30.825	31.026	0,06053573	ALPHA-PINENE, (-)-	91
34	32.339	1,1852	rVB	0.214	749.718	32.245	32.460	0,061199216	DIBENZ(B,F)AZEPINE	35
35	32.755	1,2004	rBV	0.161	391.876	32.661	32.822	0,0319887	1,2-Ethandiol, phenyl-, cyclic su	32
36	33.063	1,2117	rVB	0.201	699.824	32.889	33.090	0,057126387	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	46
37	33.345	1,2221	rVB	0.228	1.332.326	33.264	33.492	0,108757302	Decane, 2,2,8-trimethyl-	59
38	34.913	1,2795	rBV	0.322	917.582	34.806	35.127	0,074901895	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	93
39	35.261	1,2923	rBV	0.161	988.541	35.141	35.301	0,080694254	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	86
40	35.797	1,3119	rBV	0.134	1.140.421	35.690	35.824	0,093092165	Octanal	50
41	36.561	1,3399	rVB	0.255	773.686	36.494	36.749	0,063155716	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	43
42	37.473	1,3733	rBV	0.147	649.050	37.339	37.486	0,052981723	1-Hexanol, 2-ethyl-	64
43	38.089	1,3959	rVB	0.241	731.985	38.022	38.264	0,059751678	Undecane	76
44	39.684	1,4544	rBV	0.255	1.603.457	39.604	39.859	0,13088963	3,6-Dioxa-2,7-disilaooctane, 2,2,4,	32
45	40.475	1,4834	rBV	0.617	13.032.044	40.368	40.985	1,063801161	Nonanal	90
46	41.172	1,5089	rVB	0.308	1.085.907	41.105	41.413	0,088642206	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.-d	68
47	42.338	1,5516	rBV	0.147	707.093	42.244	42.392	0,057719753	1-Butanol, 2-ethyl-	46
48	42.459	1,5561	rVB	0.147	506.451	42.419	42.566	0,041341417	Heptane, 2,4-dimethyl-	25
49	43.330	1,5880	rBV	0.281	915.968	43.263	43.545	0,074770145	Cyclohexanol, 2,2-dimethyl-	38
50	44.818	1,6425	rBV	0.469	13.516.698	44.724	45.193	1,103363297	Decanal	87
51	46.534	1,7054	rVB	0.161	786.223	46.480	46.641	0,064179107	Pentadecane, 3-methyl-	46
52	46.842	1,7167	rBV	0.214	4.047.991	46.748	46.963	0,330436079	Propanoic acid, 2-((trimethylsilyl	42
53	48.544	1,7791	rVB	0.214	1.072.946	48.477	48.692	0,087584204	Tetracosane	59
54	49.000	1,7958	rVB	0.375	2.912.016	48.919	49.295	0,23770684	ENDOORNYL ACETATE	50
55	50.863	1,8641	rVB	0.188	1.171.625	50.809	50.997	0,095639336	Tetradecane	62
56	56.761	2,0802	rBV	0.335	3.687.682	56.667	57.002	0,301024183	Nonane, 1-chloro-	58
57	57.364	2,1023	rVB	0.402	2.102.817	57.270	57.672	0,171652211	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethy	43

Πίνακας 18: Εθελοντής 1, 1 ώρα μετά την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	2.986	0,1081	rBV	0.241	756.980	2.785	3.026	0,059476845	Acetaldehyde	3
2	3.080	0,1115	rVB	0.174	911.094	3.026	3.200	0,07158577	Oxirane	3
3	3.348	0,1212	rBV	0.201	900.257	3.227	3.428	0,070734294	Carbon dioxide	4
4	4.071	0,1473	rBV	0.322	6.005.445	3.964	4.286	0,471855159	Silane, difluorodimethyl-	91
5	4.500	0,1628	rVB	0.228	480.311	4.433	4.661	0,037738623	1-Propene, 2-methyl-	80
6	5.050	0,1827	rBV	0.255	586.795	4.969	5.224	0,046105201	Silane, ethylfluorodimethyl-	64
7	6.028	0,2181	rBV	0.281	5.679.276	5.921	6.203	0,446227662	Butane, 2-methyl-	80
8	6.779	0,2453	rVB	0.389	11.168.204	6.685	7.074	0,877499449	Pentane	90
9	7.208	0,2608	rVB	0.201	326.612	7.141	7.342	0,025662304	2-Butene, 2-methyl-	74
10	7.463	0,2701	rBV	0.657	#####	7.342	7.999	30,42875633	1,3-Pentadiene, (Z)-	91
11	8.066	0,2919	rVB	0.536	6.880.357	8.012	8.548	0,540598065	Ethane, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trif	43
12	9.366	0,3389	rVB	0.161	2.940.031	9.259	9.419	0,231001832	Butane, 2,3-dimethyl-	91
13	9.500	0,3438	rVV	0.228	15.928.486	9.419	9.647	1,251520628	Pentane, 2-methyl-	91
14	9.688	0,3506	rVB	0.268	1.125.182	9.647	9.915	0,088406926	1-Pentanol	38
15	10.277	0,3719	rVB	0.509	6.759.021	10.076	10.586	0,531064547	Pentane, 3-methyl-	91
16	11.162	0,4039	rVB	0.375	2.184.490	11.055	11.430	0,171638051	Hexane	90
17	12.234	0,4427	rVB	0.322	2.224.736	12.140	12.462	0,174800229	1,3-Pentadiene, (Z)-	70
18	13.092	0,4737	rBV	0.308	3.140.375	12.904	13.213	0,246743105	Cyclohexane	86
19	13.307	0,4815	rVV	0.161	894.339	13.213	13.374	0,070269309	Furan, 2-methyl-	91
20	13.454	0,4868	rVB	0.322	2.329.256	13.374	13.695	0,183012493	Benzenamine, 4-fluoro-2-(trifluoro	40
21	14.580	0,5276	rVB	0.509	16.952.247	14.446	14.955	1,331958782	1-BROMO-2,2-DICHLORO-ETHANE	83
22	15.036	0,5441	rVV	0.134	654.199	14.982	15.116	0,051401216	Hexane, 2-methyl-	53
23	15.183	0,5494	rVB	0.147	530.726	15.116	15.263	0,041699791	Cyclohexane	80
24	15.599	0,5645	rVB	0.228	905.858	15.505	15.733	0,071174371	Hexane, 3-methyl-	64
25	16.309	0,5902	rVB	0.268	2.771.857	16.202	16.470	0,217788195	Benzene	94
26	16.577	0,5999	rVB	0.134	441.017	16.523	16.657	0,034651245	Silane, tetramethyl-	25
27	17.033	0,6164	rVB	0.201	691.713	16.952	17.153	0,054348736	Heptane	90
28	18.882	0,6833	rVB	0.268	1.573.727	18.722	18.990	0,123649655	Cyclohexane, methyl-	95
29	19.285	0,6978	rVB	0.255	672.997	19.124	19.378	0,052878197	2-Pentanone	38
30	20.263	0,7332	rVB	0.214	354.049	20.183	20.397	0,027818063	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	64
31	20.960	0,7585	rVB	0.147	332.776	20.880	21.027	0,026146617	Hexanoic acid, ethyl ester	49
32	21.094	0,7633	rVB	0.161	510.602	21.027	21.188	0,040118624	Heptane, 4-methyl-	64
33	21.845	0,7905	rVB	0.791	11.713.491	21.724	22.515	0,920343315	Disulfide, dimethyl	95
34	22.676	0,8206	rVB	0.349	11.842.695	22.555	22.903	0,930495032	Benzene, methyl-	91
35	22.957	0,8307	rVB	0.241	1.522.084	22.917	23.158	0,119592002	Octane	53
36	23.936	0,8661	rVB	0.335	6.472.798	23.828	24.163	0,508575656	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
37	24.284	0,8787	rVB	0.228	578.587	24.217	24.445	0,045406288	Heptane, 2,4-dimethyl-	72
38	24.579	0,8894	rBV	0.416	3.394.599	24.472	24.887	0,266717796	Ethene, tetrachloro-	97
39	25.651	0,9282	rVB	0.241	1.565.197	25.571	25.812	0,122979443	2,4-DIMETHYL-1-HEPTENE	53
40	26.589	0,9621	rVB	0.161	509.585	26.536	26.697	0,040038717	Octane, 4-methyl-	59
41	27.045	0,9787	rVB	0.214	2.885.269	26.858	27.072	0,226699114	DECAFLUOROETHYLSULFONE	10
42	27.635	1,0000	rBV	0.496	12.727.306	27.528	28.024	1	Chlorobenzene-D5	91
43	28.077	1,0160	rVB	0.174	578.125	28.037	28.211	0,045423988	Benzene, ethyl-	60
44	28.506	1,0315	rVB	0.429	4.303.120	28.412	28.841	0,338101402	Benzene, 1,3-dimethyl-	95
45	30.007	1,0858	rVB	0.255	1.124.914	29.914	30.168	0,088385869	Benzene, 1,2-dimethyl-	90
46	30.342	1,0980	rVB	0.161	312.668	30.289	30.450	0,024566707	3,6-Dimethyldecane	18
47	30.905	1,1183	rVB	0.255	390.356	30.852	31.106	0,030670748	Oxirane carboxamide, 2-ethyl-3-prop	22
48	31.241	1,1305	rVB	0.268	1.780.306	31.147	31.415	0,13988082	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3,6,6-tr	91
49	31.844	1,1523	rVB	0.268	342.228	31.803	32.072	0,026889273	2-Nitro-4,6-dichlorophenol	43
50	32.608	1,1800	rVB	0.188	1.261.120	32.527	32.715	0,099087741	6-Methylphenanthridine	32
51	33.331	1,2061	rVB	0.107	396.251	33.251	33.358	0,031133926	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	81
52	33.613	1,2163	rVV	0.228	3.000.022	33.519	33.747	0,235715398	Decane, 2,2,8-trimethyl-	56
53	33.827	1,2241	rVB	0.241	1.129.626	33.760	34.002	0,088756097	l-.beta.-Pinene	94
54	34.162	1,2362	rVB	0.134	317.517	34.095	34.230	0,024947699	Pentadecane, 2,6,10,13-tetramethyl	47
55	34.605	1,2522	rVB	0.147	349.235	34.538	34.685	0,027439821	Benzene, (1-methylethenyl)-	76
56	34.886	1,2624	rVB	0.228	1.164.650	34.806	35.034	0,091507975	Trisulfide, dimethyl	78
57	35.141	1,2716	rVV	0.228	1.921.541	35.061	35.288	0,150977827	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	95
58	35.396	1,2808	rVV	0.590	8.687.265	35.302	35.892	0,682569037	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	90
59	35.972	1,3017	rVV	0.161	2.121.515	35.892	36.052	0,166690029	Octanal	72
60	36.146	1,3080	rVV	0.228	9.365.972	36.052	36.280	0,735895876	l-Limonene	90
61	36.334	1,3148	rVV	0.134	1.397.091	36.280	36.414	0,109771149	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl	90
62	36.468	1,3196	rVB	0.174	900.706	36.428	36.602	0,070769572	Heptadecane	64
63	36.803	1,3318	rVB	0.255	3.254.756	36.709	36.964	0,25573016	1,8-Cineole	94
64	37.487	1,3565	rVB	0.134	454.116	37.420	37.554	0,03568045	Cyclopropane, 1,1-dimethyl-2-(3-me	64
65	37.661	1,3628	rVB	0.134	622.619	37.580	37.714	0,048919936	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	43
66	38.304	1,3861	rVB	0.161	1.068.157	38.237	38.398	0,083926402	Undecane	90
67	38.492	1,3929	rVB	0.134	312.245	38.452	38.586	0,024533472	Octane, 2-methyl-	53
68	38.827	1,4050	rVB	0.630	46.872.297	38.720	39.350	3,682813708	Phenol	95
69	39.859	1,4423	rVB	0.241	2.159.965	39.792	40.033	0,169711092	SILANE, TRIMETHYL-3-PENTEN-2-YL-,	38
70	40.583	1,4685	rVB	0.308	6.202.233	40.502	40.811	0,487317033	Nonanal	87
71	41.213	1,4913	rVB	0.281	1.117.382	41.146	41.427	0,08779407	Pyrrolidine, 1-(1-cyclopenten-1-yl)	64
72	42.432	1,5354	rVB	0.228	1.017.614	42.379	42.607	0,079955177	Dodecane	72
73	43.223	1,5641	rVB	0.188	595.369	43.170	43.357	0,046778871	l-.beta.-Citronellol	38
74	44.068	1,5946	rVB	0.188	4.604.518	43.987	44.175	0,361782611	n-Octyl acetate	90
75	44.631	1,6150	rVB	0.308	11.325.523	44.537	44.845	0,889860195	Decanal	91
76	45.234	1,6368	rVB	0.241	1.079.036	45.167	45.408	0,084781178	Naphthalene	76
77	45.649	1,6519	rVB	0.147	608.514	45.596	45.743	0,047811689	Hexadecane, 7,9-dimethyl-	64
78	46.266	1,6742	rVB	0.121	599.391	46.212	46.333	0,047094884	Tridecane	91
79	46.547	1,6843	rVB	0.121	660.357	46.494	46.614	0,051885057	GLYCEROL-1,2,3-D3, TRIS-O-(TRIMETH	40
80	47.271	1,7105	rVB	0.161	959.722	47.177	47.338	0,075406531	Cyclohexane, isothiocyanato-	47
81	50.327	1,8211	rVB	0.174	2.021.376	50.260	50.434	0,158821985	Pentadecane	93
82	55.461	2,0069	rVB	0.268	3.278.361	55.327	55.595	0,257584834	Tricosane	72
83	56.372	2,0399	rVB	0.295	3.461.350	56.252	56.546	0,271962503	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethy	50
84	58.182	2,1054	rVB	0.268	3.325.082	58.074	58.343	0,26125576	Octane, 5-ethyl-2-methyl-	83
85	59.884	2,1670	rVB	0.255	1590139	59.804	60.058	0,124939166	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)	92

Πίνακας 19: Εθελοντής 1, 1 ώρα μετά την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	2.972	0,1073	rBV	0.375	1.066.102	2.784	3.160	0,120864198	Butanal, 3-hydroxy-	4
2	3.347	0,1208	rBV	0.281	1.052.021	3.160	3.441	0,119267833	Carbon dioxide	4
3	4.071	0,1470	rBV	0.308	4.438.309	3.964	4.272	0,503171985	1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	50
4	6.001	0,2166	rBV	0.174	303.015	5.921	6.095	0,034352872	Butane, 2-methyl-	80
5	8.749	0,3158	rBV	0.214	918.232	8.601	8.816	0,104100147	2-Propanone	59
6	10.196	0,3681	rBV	0.389	732.696	10.036	10.424	0,083065893	Pentane, 3-methyl-	52
7	11.027	0,3981	rBV	0.255	500.053	10.907	11.162	0,056691109	Hexane	80
8	12.931	0,4668	rBV	0.416	2.050.556	12.743	13.159	0,232471947	Cyclopentane, methyl-	90
9	13.346	0,4818	rBV	0.322	971.419	13.226	13.547	0,110129968	2H-Cyclopenta[d]pyridazine, 2-meth	59
10	16.309	0,5887	rBV	0.442	1.584.313	16.121	16.563	0,179613884	Benzene	87
11	18.842	0,6802	rBV	0.214	469.591	18.708	18.922	0,053237626	Hexane, 2,5-dimethyl-	83
12	19.016	0,6864	rBV	0.241	403.118	18.936	19.177	0,045701569	Hexane, 2,4-dimethyl-	72
13	20.209	0,7295	rVB	0.228	650.946	20.129	20.356	0,073797879	Heptane, 4-methyl-	78
14	20.718	0,7479	rVB	0.188	569.899	20.651	20.839	0,064609564	Hexane, 2,3-dimethyl-	80
15	21.053	0,7600	rVB	0.241	482.927	20.973	21.214	0,054749531	Heptane, 4-methyl-	58
16	21.965	0,7929	rVB	0.255	1.946.578	21.858	22.112	0,22068394	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	83
17	22.702	0,8195	rVB	0.375	3.125.393	22.514	22.890	0,354326434	Benzene, methyl-	94
18	23.908	0,8630	rVB	0.349	3.338.188	23.801	24.150	0,378451046	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
19	24.270	0,8761	rVB	0.228	760.006	24.163	24.391	0,086162033	Heptane, 2,4-dimethyl-	86
20	25.637	0,9255	rVB	0.349	1.791.315	25.544	25.892	0,203081742	1-Heptene, 5-methyl-	64
21	26.589	0,9598	rVB	0.268	638.877	26.495	26.763	0,072429614	Octane, 4-methyl-	50
22	27.045	0,9763	rVB	0.268	1.807.846	26.817	27.085	0,204955865	Pyridine, pentafluoro-	9
23	27.702	1,0000	rVB	0.469	8.820.660	27.568	28.037	1	Chlorobenzene-D5	72
24	28.117	1,0150	rVV	0.335	2.468.036	28.050	28.385	0,279801738	Benzene, ethyl-	81
25	28.519	1,0295	rVB	0.978	22.928.095	28.399	29.377	2,599362746	Benzene, 1,4-dimethyl-	97
26	30.020	1,0837	rVB	0.389	8.371.086	29.900	30.288	0,949031705	Benzene, 1,2-dimethyl-	95
27	31.374	1,1326	rVB	0.214	339.492	31.334	31.548	0,038488276	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	37
28	31.910	1,1519	rVB	0.201	499.658	31.816	32.017	0,056646328	HEXANOL-4-D2	50
29	32.607	1,1771	rVB	0.174	331.677	32.540	32.714	0,037602288	Acridine, 9-methyl-	25
30	32.996	1,1911	rVB	0.469	9.838.370	32.741	33.210	1,115377988	Acetamide, N,N-dimethyl-	64
31	33.331	1,2032	rVB	0.161	2.401.326	33.237	33.398	0,272238812	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	95
32	33.653	1,2148	rVB	0.389	4.019.442	33.586	33.974	0,455684949	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	94
33	34.457	1,2438	rVB	0.188	770.009	34.403	34.591	0,087296075	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	91
34	35.141	1,2685	rVB	0.335	8.789.476	35.047	35.382	0,996464664	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	97
35	35.462	1,2801	rVB	0.362	2.102.019	35.395	35.757	0,238306317	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	81
36	36.025	1,3004	rVB	0.121	732.809	35.945	36.065	0,083078704	Piperidine	81
37	36.481	1,3169	rVB	0.241	1.004.431	36.414	36.655	0,113872545	Octane, 5-ethyl-2-methyl-	78
38	36.803	1,3285	rVB	0.322	2.335.689	36.695	37.017	0,264797532	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	97
39	37.768	1,3634	rVB	0.134	391.140	37.727	37.861	0,044343621	5,6-DIDEUTERIO-8-TRANS-METHYLHYDR	59
40	37.955	1,3701	rVB	0.201	710.442	37.888	38.089	0,080542953	1-Hexadecanol	47
41	38.491	1,3895	rVB	0.161	474.523	38.438	38.599	0,053796768	Undecane, 5-methyl-	70
42	39.068	1,4103	rVB	0.456	8.696.753	38.907	39.363	0,985952638	Phenol	97
43	40.690	1,4688	rVB	0.375	4.917.281	40.582	40.958	0,557473137	Nonanal	86
44	41.387	1,4940	rVB	0.322	1.573.056	41.293	41.614	0,178337675	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.-d	80
45	44.456	1,6048	rVB	0.402	6.280.718	44.362	44.764	0,712046264	n-Octyl acetate	91
46	45.059	1,6266	rVB	0.348	6.711.964	44.952	45.300	0,76093671	Decanal	91
47	46.131	1,6653	rVB	0.214	823.500	46.064	46.279	0,093360361	Tetradecane	64
48	46.788	1,6890	rVB	0.121	381.215	46.748	46.869	0,043218421	Tridecane	49
49	47.472	1,7137	rVB	0.174	722.720	47.405	47.579	0,081934912	1-Hexadecene	25
50	47.834	1,7267	rVB	0.161	1.283.660	47.740	47.901	0,145528793	Ketone, methyl 2,2,3-trimethylcycl	60
51	48.209	1,7403	rVB	0.188	662.379	48.142	48.330	0,075094041	1-ETHYL-2,2,6-TRIMETHYLCYCLOHEXAN	50
52	51.037	1,8424	rVB	0.107	436.036	50.984	51.091	0,049433489	3-Hexadecene, (Z)-	58
53	51.171	1,8472	rVB	0.161	960.252	51.104	51.265	0,108863963	Decane	72
54	56.399	2,0359	rVB	0.094	475.311	56.332	56.425	0,053886104	Pentadecane	76
55	56.881	2,0533	rVB	0.241	1.436.414	56.774	57.015	0,162846544	Dodecane, 1-chloro-	78
56	57.444	2,0736	rVB	0.308	3.843.490	57.323	57.632	0,435737235	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethy	78
57	59.361	2,1428	rVB	0.255	2.560.016	59.267	59.522	0,290229529	Tetraacontane	64
58	61.197	2,2091	rVB	0.308	2.482.996	61.090	61.398	0,281497756	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)	70

Πίνακας 20: Εθελοντής 1 πριν την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	0.278	0,0000	rVB	0.416	2.496.006	0.198	0.613	0,365984089	Carbon dioxide	4
2	1.002	0,0412	rVB	0.335	9.208.472	0.895	1.230	1,350218805	Silane, difluorodimethyl-	91
3	1.431	0,0589	rBV	0.147	522.152	1.350	1.498	0,076562045	1,5-Pentenediol	25
4	2.932	0,1207	rBV	0.255	3.162.935	2.838	3.093	0,46377448	Butane, 2-methyl-	86
5	3.669	0,1510	rVB	0.295	5.384.768	3.589	3.884	0,789557162	Pentane	86
6	4.353	0,1792	rBV	0.630	#####	4.232	4.862	25,62330738	1,3-Butadiene, 2-methyl-	91
7	4.943	0,2034	rVV	0.375	2.941.571	4.862	5.237	0,431316345	Ethane, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trif	49
8	5.331	0,2194	rVB	0.617	2.635.300	5.251	5.867	0,386408475	2-Propanone	9
9	6.042	0,2487	rVB	0.188	929.998	5.948	6.136	0,136363643	1-Pentene, 4-methyl-	53
10	6.243	0,2569	rVV	0.147	1.967.236	6.136	6.283	0,288451661	Butane, 2,3-dimethyl-	91
11	6.363	0,2619	rVV	0.188	10.016.855	6.283	6.471	1,468750298	Pentane, 2-methyl-	91
12	6.538	0,2691	rVB	0.335	1.725.510	6.471	6.806	0,253007888	Cyclopentane	64
13	7.087	0,2917	rVB	0.188	3.498.360	6.993	7.181	0,51295714	1-Butanol, 3-methyl- (impure)	64
14	7.905	0,3253	rBV	0.308	1.185.048	7.798	8.106	0,173761086	Hexane	87
15	8.964	0,3689	rBV	0.308	1.536.662	8.830	9.138	0,225317504	2,6-Piperidinedione, 1,4,4-trimeth	53
16	9.728	0,4004	rVB	0.308	1.481.015	9.540	9.848	0,217158102	Cyclopentane, methyl-	64
17	9.956	0,4098	rBV	0.174	691.762	9.848	10.023	0,101431601	Furan, 2-methyl-	90
18	10.090	0,4153	rVB	0.268	997.401	10.023	10.291	0,146246803	5-FLUORO-2-CHLOROPYRIMIDINE	7
19	11.189	0,4605	rVB	0.349	820.963	11.108	11.457	0,120376071	Methane, bromodichloro-	78
20	11.604	0,4776	rVV	0.147	347.604	11.524	11.671	0,050968441	Hexane, 2-methyl-	80
21	11.738	0,4831	rVB	0.281	794.709	11.671	11.953	0,116526503	Cyclohexane	72
22	12.140	0,4997	rVB	0.214	504.579	12.046	12.261	0,073985353	Hexane, 3-methyl-	64
23	12.824	0,5278	rVB	0.268	1.616.119	12.717	12.985	0,236968116	Benzene	97
24	13.105	0,5394	rVB	0.375	662.470	13.065	13.440	0,097136577	Butane, 2-methoxy-2-methyl-	31
25	13.521	0,5565	rVB	0.348	570.303	13.440	13.789	0,083622325	Heptane	81
26	15.317	0,6304	rBV	0.362	790.004	15.089	15.451	0,115836618	Cyclohexane, methyl-	90
27	18.306	0,7534	rVB	0.188	1.225.200	18.159	18.346	0,179648489	Disulfide, dimethyl	97
28	19.097	0,7860	rBV	0.308	2.797.051	18.963	19.271	0,410125682	Benzene, methyl-	93
29	19.351	0,7964	rVB	0.362	1.126.168	19.311	19.673	0,165127636	Heptane, 3-methyl-	38
30	20.397	0,8395	rVB	0.362	5.942.203	20.276	20.638	0,871292679	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
31	20.732	0,8533	rVB	0.255	327.355	20.665	20.920	0,047999372	Heptane, 2,3-dimethyl-	64
32	21.040	0,8660	rBV	0.389	1.456.988	20.920	21.308	0,213635074	Ethene, tetrachloro-	97
33	22.193	0,9134	rBV	0.268	497.946	22.086	22.354	0,073012771	2,4-DIMETHYL-1-HEPTENE	47
34	23.185	0,9542	rVB	0.214	331.739	23.104	23.319	0,048642189	Octane, 4-methyl-	43
35	23.855	0,9818	rBV	0.456	4.247.524	23.547	24.002	0,622805475	Benzoic acid, 4-methyl-, methyl es	9
36	24.297	1,0000	rVB	0.536	6.819.985	24.150	24.686	1	Chlorobenzene-D5	86
37	25.182	1,0364	rVB	0.375	1.858.345	25.075	25.450	0,272485203	XYLENE	81
38	26.723	1,0998	rBV	0.241	551.417	26.630	26.871	0,08085311	Benzene, ethyl-	68
39	27.970	1,1512	rVB	0.228	1.295.928	27.863	28.091	0,190019186	.ALPHA.-PINENE, (-)-	93
40	29.404	1,2102	rVB	0.255	1.255.501	29.310	29.565	0,184091461	5-Isobenzofurancarboxylic acid, 1,	35
41	30.409	1,2516	rBV	0.214	1.658.897	30.316	30.530	0,243240564	Decane, 2,2,9-trimethyl-	64
42	30.610	1,2598	rVB	0.322	1.184.933	30.530	30.852	0,173744224	Sabinene	95
43	31.441	1,2940	rBV	0.134	324.642	31.361	31.495	0,047601571	3-PHENYL-3-BUTEN-1-OL	40
44	31.777	1,3079	rBV	0.241	730.432	31.656	31.897	0,107101702	Trisulfide, dimethyl	74
45	32.004	1,3172	rVB	0.241	706.569	31.897	32.138	0,103602721	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	49
46	32.447	1,3354	rVB	0.268	2.322.501	32.273	32.541	0,340543418	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	38
47	32.969	1,3569	rBV	0.281	7.562.938	32.849	33.130	1,10893763	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyle	96
48	33.640	1,3845	rVB	0.295	2.494.625	33.546	33.841	0,365781596	1,8-Cineole	95
49	34.350	1,4138	rBV	0.188	342.660	34.256	34.444	0,050243512	.DELTA.3-Carene	64
50	35.168	1,4474	rVB	0.188	577.700	35.101	35.288	0,084706931	Undecane	62
51	35.985	1,4810	rBV	0.885	26.463.931	35.784	36.669	3,880350323	Phenol	96
52	36.763	1,5131	rVB	0.201	1.730.878	36.696	36.897	0,253794986	1-ETHYL-3,3-DIMETHYL-4-METHYLENE-2	50
53	37.580	1,5467	rBV	0.429	3.933.510	37.486	37.915	0,576762266	Nonanal	91
54	39.551	1,6278	rVB	0.161	709.259	39.497	39.658	0,10399715	Pentadecane	76
55	41.333	1,7012	rBV	0.161	1.233.101	41.266	41.427	0,180806996	n-Octyl acetate	80
56	41.923	1,7254	rBV	0.349	8.729.003	41.816	42.164	1,279915278	Decanal	87
57	43.625	1,7955	rVB	0.147	484.643	43.572	43.719	0,07106218	Undecane	80
58	43.934	1,8082	rVB	0.188	1.826.178	43.853	44.041	0,267768624	RIBITOL-1,2,3,4,5-PENTATMS	47
59	47.955	1,9737	rVB	0.214	1.878.955	47.888	48.102	0,275507204	Hexadecane	92
60	53.370	2,1966	rBV	0.121	608.447	53.289	53.410	0,089215299	Tetradecane, 2-methyl-	76
61	54.442	2,2407	rVB	0.362	2.457.331	54.335	54.697	0,360313256	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethy	74
62	56.345	2,3190	rVB	0.241	1.553.945	56.265	56.506	0,227851674	Pentadecane	64
63	58.195	2,3952	rVB	0.295	1.244.038	58.115	58.409	0,182410665	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)	60
64	60.474	2,4889	rVB	0.214	1.181.757	60.407	60.621	0,173278534	Hexadecane	46

Πίνακας 21: Εθελοντής 1 πριν την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	2.959	0,1074	rBV	0.295	600.805	2.744	3.039	0,06179825	Acetaldehyde	3
2	3.334	0,1211	rBV	0.362	711.261	3.133	3.495	0,073159653	TRIDEUTEROACETONITRILE	5
3	4.085	0,1483	rBV	0.335	3.200.551	3.937	4.272	0,329205736	Silane, difluorodimethyl-	91
4	5.988	0,2174	rVB	0.308	360.649	5.840	6.149	0,037096025	Butane, 2-methyl-	80
5	8.695	0,3157	rBV	0.214	410.869	8.494	8.709	0,042261608	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	33
6	12.006	0,4359	rBV	0.255	357.739	11.885	12.140	0,036796705	Naphthalene, 2-methyl-1-propyl-	39
7	12.783	0,4641	rVB	0.349	503.956	12.596	12.944	0,051836451	Cyclopentane, methyl-	87
8	13.145	0,4773	rBV	0.389	1.606.550	13.011	13.400	0,165248257	2H-Cyclopenta[d]pyridazine, 2-meth	38
9	15.880	0,5766	rBV	0.308	1.217.009	15.746	16.054	0,125180428	Benzene	95
10	22.501	0,8170	rBV	0.322	1.361.226	22.367	22.689	0,140014456	Benzene, methyl-	87
11	23.774	0,8632	rVB	0.322	3.094.232	23.654	23.975	0,318269861	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
12	25.490	0,9255	rVB	0.308	631.665	25.436	25.745	0,064972482	1-Decanol	47
13	27.085	0,9834	rBV	0.375	2.630.601	26.804	27.179	0,270581202	Pyridine, pentafluoro-	7
14	27.541	1,0000	rBV	0.536	9.722.039	27.420	27.956	1	Chlorobenzene-D5	91
15	28.412	1,0316	rBV	0.295	1.012.160	28.332	28.627	0,104109848	XYLENE	81
16	30.275	1,0993	rBV	0.188	323.670	30.155	30.342	0,033292399	1.ALPHA.-D1-ANDROST-5-EN-3.BETA.-C	17
17	30.892	1,1217	rBV	0.228	433.347	30.784	31.012	0,044573674	Heptanal	53
18	32.554	1,1820	rVB	0.161	335.777	32.473	32.634	0,034537714	2-NITRO-5-BROMOFURAN	52
19	33.546	1,2180	rVB	0.214	650.119	33.452	33.666	0,066870643	Butanal, 3-hydroxy-	23
20	35.409	1,2857	rBV	0.550	3.435.427	35.288	35.838	0,353364865	6-Hepten-3-one, 4-methyl-	89
21	35.958	1,3056	rVV	0.402	2.560.463	35.851	36.253	0,263366872	Octanal	78
22	39.055	1,4181	rBV	0.389	3.930.592	38.880	39.269	0,404297082	Phenol	95
23	40.636	1,4755	rBV	0.389	4.908.187	40.542	40.931	0,504851606	Nonanal	91
24	41.306	1,4998	rVB	0.335	1.555.074	41.226	41.561	0,159953483	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.-d	64
25	43.504	1,5796	rVB	0.188	361.559	43.437	43.625	0,037189627	1,3-BIS(2-CHLOROETHYL)UREA	12
26	44.389	1,6117	rBV	0.281	1.944.550	44.309	44.590	0,200014627	n-Octyl acetate	78
27	44.979	1,6332	rBV	0.322	8.175.838	44.872	45.193	0,840959186	Decanal	91
28	49.255	1,7884	rVB	0.241	1.179.509	49.188	49.429	0,121323212	1-Octadecanol	43
29	51.078	1,8546	rVB	0.134	626.350	51.037	51.171	0,064425786	Tetradecane	55
30	54.348	1,9733	rVB	0.241	1.026.323	54.281	54.522	0,105566641	2-PENTENE, 3-METHYL- (CIS/TRANS)	25
31	57.565	2,0902	rBV	0.268	3.219.888	57.444	57.712	0,331194722	GERANYL ACETONE I	72

Πίνακας 22: Εθελοντής 1 24 ώρες μετά την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	2.972	0,1098	rBV	0.241	723.646	2.784	3.026	0,07792683	Oxirane	3
2	3.093	0,1143	rVB	0.174	1.043.179	3.026	3.200	0,112336187	Carbon dioxide	4
3	3.347	0,1237	rBV	0.255	831.302	3.213	3.468	0,089519917	Carbon dioxide	4
4	4.085	0,1510	rBV	0.322	13.954.857	3.991	4.312	1,502748265	Silane, difluorodimethyl-	91
5	4.514	0,1668	rVB	0.228	640.390	4.460	4.688	0,068961291	1-Propene, 2-methyl-	87
6	6.042	0,2233	rVB	0.429	23.132.195	5.921	6.350	2,491022724	Butane, 2-methyl-	90
7	6.792	0,2510	rVV	0.416	12.443.531	6.712	7.127	1,339999014	Pentane	90
8	7.462	0,2758	rVB	0.603	#####	7.368	7.972	25,55422064	1,2-Pentadiene	93
9	8.052	0,2976	rVB	0.590	10.127.247	7.972	8.561	1,090566736	Butane, 2,2-dimethyl-	97
10	9.352	0,3456	rVB	0.147	3.587.881	9.258	9.406	0,386365976	Butane, 2,3-dimethyl-	90
11	9.473	0,3501	rVV	0.188	15.780.534	9.406	9.593	1,699348842	Pentane, 2-methyl-	91
12	9.647	0,3565	rVB	0.402	2.698.167	9.593	9.996	0,290555881	Cyclopentane	57
13	10.210	0,3773	rVB	0.603	11.343.918	10.049	10.652	1,221585652	Pentane, 3-methyl-	80
14	11.028	0,4076	rVB	0.362	3.432.922	10.934	11.296	0,369679	Hexane	91
15	12.060	0,4457	rVB	0.268	1.788.142	11.939	12.207	0,192558568	Benzaldehyde, 4-chloro-, oxime	64
16	12.837	0,4744	rBV	0.308	5.985.103	12.663	12.971	0,644514175	Cyclopentane, methyl-	90
17	13.212	0,4883	rVB	0.295	882.797	13.119	13.413	0,095065228	1H-Benzimidazole, 2-methyl-	38
18	14.312	0,5289	rVB	0.322	1.248.093	14.231	14.553	0,134402638	Hexanoic acid, 2-methyl-3-oxo-, et	83
19	14.714	0,5438	rVB	0.147	1.546.565	14.620	14.767	0,166544012	Hexane, 2-methyl-	90
20	14.834	0,5482	rVV	0.134	952.963	14.781	14.915	0,102621152	Cyclohexane	86
21	15.250	0,5636	rVB	0.389	2.643.466	15.156	15.545	0,284665328	Hexane, 3-methyl-	81
22	16.000	0,5913	rVB	0.281	5.154.403	15.813	16.094	0,555059085	Benzene	94
23	16.188	0,5983	rVB	0.281	2.865.216	16.094	16.376	0,308544786	Butane, 2-methoxy-2-methyl-	64
24	16.644	0,6151	rVB	0.268	1.368.019	16.550	16.818	0,147317037	Heptane	91
25	18.426	0,6810	rVB	0.308	2.336.371	18.225	18.534	0,251595374	Cyclohexane, methyl-	93
26	19.030	0,7033	rVB	0.375	1.558.893	18.735	19.110	0,167979256	3-Decyn-2-ol	20
27	19.767	0,7305	rVB	0.201	745.203	19.700	19.901	0,080248226	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	70
28	20.464	0,7563	rVB	0.134	720.010	20.397	20.531	0,077535282	Heptane, 2-methyl-	72
29	20.584	0,7607	rVB	0.228	957.970	20.531	20.759	0,103160337	Hexane, 2,3-dimethyl-	70
30	21.375	0,7900	rVB	0.308	2.213.454	21.241	21.549	0,238358885	Disulfide, dimethyl	97
31	21.630	0,7994	rVB	0.255	896.106	21.590	21.844	0,096498426	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	43
32	22.126	0,8177	rVB	0.348	29.555.497	22.019	22.367	3,18272497	Benzene, methyl-	95
33	23.399	0,8648	rVB	0.335	6.578.576	23.292	23.627	0,708423144	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
34	23.734	0,8772	rVB	0.255	1.079.953	23.640	23.895	0,116296247	Heptane, 2,4-dimethyl-	78
35	24.043	0,8886	rVB	0.442	2.707.324	23.909	24.351	0,291541966	Ethene, tetrachloro-	97
36	24.927	0,9212	rVB	0.134	676.223	24.847	24.981	0,072820018	2,6,6-d3-3-Cyclohexen-1-ol	59
37	25.075	0,9267	rVB	0.402	3.514.958	24.981	25.383	0,378513161	3-METHYL-1-OCTENE	59
38	26.013	0,9614	rVB	0.241	1.349.540	25.946	26.187	0,1453271	Octane, 4-methyl-	80
39	26.482	0,9787	rVB	0.161	1.589.578	26.348	26.509	0,171175927	Benzoic acid, 4-methyl-, methyl es	12
40	27.058	1,0000	rVB	0.456	9.286.224	26.951	27.407	1	Chlorobenzene-D5	91
41	27.501	1,0164	rVB	0.389	3.713.027	27.407	27.796	0,399842498	Benzene, ethyl-	91
42	27.903	1,0312	rVB	1,005	19.845.423	27.796	28.801	2,137082091	Benzene, 1,3-dimethyl-	95
43	29.377	1,0857	rVB	0.268	4.495.722	29.283	29.551	0,484128102	Benzene, 1,3-dimethyl-	95
44	29.726	1,0986	rVB	0.214	1.168.800	29.645	29.860	0,12586386	Nonane, 3-methyl-	74
45	30.597	1,1308	rVB	0.188	1.846.232	30.503	30.691	0,198814071	.ALPHA.-PINENE, (-)-	94
46	31.106	1,1496	rVB	0.121	530.956	31.039	31.160	0,057176738	Hexane, 3-ethyl-4-methyl-	97
47	31.227	1,1541	rVB	0.214	1.162.305	31.160	31.374	0,125164437	Hexadecane, 3-methyl-	50
48	31.602	1,1679	rVB	0.214	1.051.180	31.535	31.750	0,113197786	Nonane, 3-methyl-	86
49	32.004	1,1828	rVB	0.214	1.149.082	31.924	32.138	0,1237405	6-Methylphenathridine	38
50	32.500	1,2011	rVB	0.281	2.546.609	32.246	32.527	0,274235147	2-Propanol, 1-butoxy-	80
51	32.674	1,2076	rVV	0.134	3.206.214	32.581	32.715	0,345265632	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	95
52	32.782	1,2115	rVV	0.147	4.039.591	32.728	32.876	0,435008998	Cycloheptane, methyl-	64
53	32.969	1,2185	rVV	0.228	12.419.105	32.876	33.103	1,337368666	Decane	91
54	33.144	1,2249	rVB	0.295	2.782.314	33.103	33.398	0,299617369	2-.BETA.-PINENE	81
55	33.492	1,2378	rVB	0.147	570.171	33.425	33.572	0,06139966	Dodecane, 4,6-dimethyl-	50
56	33.787	1,2487	rVB	0.322	2.967.617	33.572	33.894	0,319571981	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	94
57	34.095	1,2601	rVB	0.147	1.137.873	34.028	34.176	0,122533443	Decane, 4-methyl-	86
58	34.471	1,2740	rVB	0.268	7.229.898	34.377	34.645	0,778561663	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	97
59	34.765	1,2848	rVV	0.563	20.130.503	34.658	35.221	2,167781329	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	81
60	35.328	1,3056	rVV	0.161	5.403.149	35.221	35.382	0,581845646	Octanal	92
61	35.462	1,3106	rVV	0.241	19.282.356	35.382	35.623	2,076447434	dl-Limonene	94
62	35.677	1,3185	rVV	0.134	2.784.854	35.623	35.757	0,299890892	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)	87
63	35.811	1,3235	rVV	0.188	2.151.950	35.771	35.958	0,231735741	Octane, 5-ethyl-2-methyl-	72
64	36.106	1,3344	rVV	0.335	7.004.401	35.958	36.293	0,754278704	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	84
65	36.360	1,3438	rVB	0.161	857.304	36.307	36.468	0,092319978	Decane, 3-methyl-	72
66	36.990	1,3671	rVB	0.295	3.335.813	36.749	37.044	0,359221681	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	60
67	37.232	1,3760	rVB	0.268	3.157.401	37.165	37.433	0,340009136	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	90
68	37.647	1,3913	rVB	0.201	4.298.595	37.567	37.768	0,462900206	Undecane	93
69	37.955	1,4027	rVB	0.134	740.632	37.902	38.036	0,079755991	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	58
70	38.250	1,4136	rVB	0.536	39.352.521	38.130	38.666	4,237731181	Phenol	94
71	38.733	1,4315	rVB	0.188	2.032.950	38.679	38.867	0,21892106	Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-	87
72	39.242	1,4503	rVB	0.228	2.782.524	39.162	39.390	0,299639983	3,3-DIMETHYL-4-METHYLENE-1,2-BIS(T	34
73	39.832	1,4721	rVB	0.121	578.762	39.765	39.886	0,062324794	2-.BETA.-PINENE	30
74	39.979	1,4775	rVV	0.362	15.958.862	39.886	40.247	1,718552342	Nonanal	91
75	40.314	1,4899	rVB	0.134	850.392	40.261	40.395	0,09157565	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	70
76	40.529	1,4979	rVB	0.094	546.759	40.489	40.583	0,058878506	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	64
77	40.663	1,5028	rVB	0.147	1.087.604	40.596	40.743	0,117120156	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.-d	86
78	41.856	1,5469	rVB	0.147	733.595	41.762	41.910	0,078998202	Cyclopropane, 1-butyl-2-pentyl-, c	64
79	42.003	1,5523	rVB	0.174	2.234.146	41.923	42.097	0,240587132	Dodecane	93
80	42.271	1,5622	rVB	0.188	788.217	42.178	42.365	0,084880248	Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	64
81	42.834	1,5830	rVB	0.322	1.664.206	42.781	43.102	0,179212347	Cycloheptanone, 3-methyl-, (R)-	22
82	43.759	1,6172	rVB	0.174	3.401.190	43.665	43.840	0,366261895	n-Octyl acetate	91
83	44.376	1,6400	rVB	0.389	24.369.222	44.255	44.644	2,624233704	Decanal	91
84	45.046	1,6648	rVB	0.268	2.361.295	44.939	45.207	0,25427935	Naphthalene	76
85	45.528	1,6826	rVB	0.161	891654	45.475	45.636	0,096019006	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	60
86	46.212	1,7079	rVB	0.228	2298083	46.145	46.373	0,247472277	Tridecane	94
87	46.561	1,7208	rVB	0.134	779657	46.507	46.641	0,083958453	PENTITOL-1,4-D2, 2-DESOXY-TETRAKIS	38
88	47.284	1,7475	rVB	0.161	740910	47.231	47.392	0,079785928	2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidine-5-	32
89	47.646	1,7609	rVB	0.241	944619	47.552	47.794	0,101722616	Cyclohexane, 1-(cyclohexylmethyl)-	35
90	48.276	1,7842	rVB	0.121	786069	48.223	48.343	0,084648938	2,2,3,3,6,8,8-HEPTAMETHYLNONANE	47
91	48.826	1,8045	rVB	0.241	3402200	48.665	48.906	0,366370658	Dodecanal	60
92	49.362	1,8243	rVB	0.214	972374	49.322	49.536	0,104711452	Decane, 5-ethyl-5-methyl-	43
93	49.670	1,8357	rVV	0.188	1245526	49.590	49.777	0,134126207	Nonane, 3,7-dimethyl-	52
94	50.555	1,8684	rVB	0.107	942831	50.488	50.595	0,101530073	1-Pentadecene	93
95	50.675	1,8728	rVB	0.241	5605172	50.595	50.836	0,603600775	Tetradecane	93
96	53.973	1,9947	rVB	0.255	3810528	53.866	54.120	0,410342029	Heneicosane	64
97	56.131	2,0745	rVB	0.389	5627550	56.037	56.426	0,606010581	Pentadecane	95
98	57.163	2,1126	rVB	0.362	11934893	57.029	57.391	1,28522562	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethy	80
99	59.133	2,1854	rVB	0.268	2515581	59.039	59.307	0,270893853	Docosane	72
100	63.275	2,3385	rVB	0.268	3328588	63.181	63.449	0,358443647	Tetradecane	80

Πίνακας 23: Εθελοντής 1 24 ώρες μετά την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	2.986	0,1078	rBV	0.268	680.895	2.771	3.039	0,068531701	Oxirane	4
2	3.361	0,1213	rBV	0.268	1.345.932	3.173	3.441	0,135467303	Carbon dioxide	4
3	4.098	0,1479	rBV	0.322	2.970.989	3.977	4.299	0,299028381	Silane, difluorodimethyl-	91
4	6.015	0,2171	rVB	0.228	1.066.927	5.921	6.149	0,107385606	Butane, 2-methyl-	80
5	6.765	0,2442	rVB	0.255	342.195	6.685	6.940	0,034441735	Butane, 2-methyl-	72
6	7.503	0,2708	rBV	0.214	819.054	7.409	7.623	0,082437327	Ethane, 1,1'-oxybis-	72
7	8.749	0,3158	rVB	0.174	656.334	8.588	8.762	0,06605965	2-Propanone	53
8	9.473	0,3420	rVB	0.188	371.201	9.392	9.580	0,037361173	Pentane, 2-methyl-	87
9	10.210	0,3686	rVB	0.402	811.298	10.076	10.478	0,081656669	Pentane, 3-methyl-	72
10	11.041	0,3986	rVB	0.375	639.604	10.947	11.323	0,064375785	Hexane	72
11	12.931	0,4668	rBV	0.362	1.376.804	12.743	13.105	0,138574552	Cyclopentane, methyl-	90
12	13.333	0,4813	rBV	0.375	894.180	13.253	13.628	0,089998717	2H-Cyclopenta[d]pyridazine, 2-meth	59
13	15.478	0,5587	rVB	0.228	525.237	15.397	15.625	0,05286481	Methane, trichloronitro-	78
14	16.309	0,5887	rBV	0.308	1.154.909	16.108	16.416	0,116240945	Benzene	87
15	21.054	0,7600	rBV	0.174	361.710	20.973	21.147	0,036405909	Heptane, 4-methyl-	83
16	22.702	0,8195	rBV	0.121	479.723	22.608	22.729	0,048283852	Benzene, methyl-	80
17	23.922	0,8635	rVB	0.228	2.148.050	23.828	24.056	0,216200031	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
18	24.270	0,8761	rVB	0.268	490.507	24.177	24.445	0,049369255	Heptane, 2,4-dimethyl-	90
19	25.651	0,9260	rBV	0.295	1.161.312	25.557	25.852	0,116885403	1-Decene, 8-methyl-	50
20	27.139	0,9797	rBV	0.697	3.798.823	26.844	27.541	0,38234941	Benzoic acid, 4-methyl-, methyl es	16
21	27.702	1,0000	rBV	0.697	9.935.475	27.568	28.265	1	Chlorobenzene-D5	86
22	28.573	1,0314	rBV	0.483	2.852.952	28.439	28.921	0,287148023	Benzene, 1,3-dimethyl-	93
23	30.047	1,0847	rBV	0.214	309.072	29.967	30.181	0,031107924	Benzene, 1,3-dimethyl-	53
24	32.621	1,1776	rBV	0.188	317.990	32.514	32.701	0,032005516	3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diazabi	40
25	33.613	1,2134	rBV	0.281	1.137.114	33.492	33.774	0,114449888	Acetamide, N,N-dimethyl-	53
26	35.489	1,2811	rBV	0.563	4.840.640	35.355	35.918	0,487207708	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	64
27	36.025	1,3004	rBV	0.161	710.193	35.945	36.106	0,071480528	Piperazine, 2-methyl-	58
28	36.481	1,3169	rVB	0.214	592.575	36.441	36.655	0,059642342	Octadecane, 5-methyl-	47
29	37.768	1,3634	rVB	0.121	320.091	37.728	37.848	0,03221698	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, cis-	43
30	37.955	1,3701	rVB	0.214	336.211	37.929	38.143	0,033839449	cis-Hexahydro-6-methyl-5(1H)-indol	43
31	39.041	1,4093	rBV	0.402	3.818.914	38.921	39.323	0,384371557	Phenol	94
32	40.690	1,4688	rBV	0.416	3.176.052	40.596	41.012	0,319667857	Nonanal	53
33	41.387	1,4940	rBV	0.255	1.504.344	41.280	41.534	0,151411382	Benzenemethanol, ,alpha.,,alpha.-d	72
34	44.470	1,6053	rBV	0.268	2.123.946	44.389	44.657	0,213773977	n-Octyl acetate	72
35	45.059	1,6266	rVB	0.295	3.818.043	44.979	45.274	0,384283892	Decanal	91
36	46.145	1,6658	rVB	0.161	486.486	46.078	46.239	0,048964544	Pentadecane	38
37	57.082	2,0606	rVB	0.281	1.406.528	57.002	57.283	0,141566256	trans-Caryophyllene	11
38	57.672	2,0819	rVB	0.295	2.973.208	57.552	57.846	0,299251722	GERANYL ACETONE I	83
39	59.602	2,1515	rVB	0.201	914.490	59.522	59.723	0,092042907	Pentadecane	62
40	61.465	2,2188	rVB	0.281	1.311.980	61.372	61.653	0,132050053	1a,7b-dihydroazirine(5,6)benzo(1,2	47

Πίνακας 24: Εθελοντής 2 αέρας δωματίου

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	3.026	0.1123	rBV	0.228	941.842	2.838	3.066	0,074530146	Carbon dioxide	4
2	3.401	0.1262	rBV	0.241	586.421	3.213	3.454	0,046404856	TRIDEUTEROACETONITRILE	3
3	4.084	0.1515	rBV	0.295	11.381.448	3.977	4.272	0,900640426	1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	50
4	4.312	0.1600	rVV	0.147	495.284	4.272	4.420	0,039192974	2-Propanone, 1,1,1-trifluoro-	33
5	4.487	0.1665	rVB	0.214	593.400	4.420	4.634	0,046957121	1-Propene, 2-methyl-	76
6	5.867	0.2177	rBV	0.496	30.557.723	5.747	6.242	2,418103624	Butane, 2-methyl-	90
7	6.403	0.2376	rBV	0.174	583.173	6.309	6.484	0,046147835	Methane, trichlorofluoro-	50
8	6.564	0.2436	rVB	0.389	6.903.789	6.497	6.886	0,546312865	Pentane	90
9	6.966	0.2585	rVB	0.147	841.662	6.886	7.033	0,06660267	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	80
10	7.087	0.2630	rBV	0.107	786.983	7.033	7.140	0,062275793	1-Fluoro-1,1-dichloro-ethane	78
11	7.207	0.2674	rBV	0.228	6.892.487	7.140	7.368	0,545418511	1,3-Butadiene, 2-methyl-	91
12	7.730	0.2868	rVB	0.375	4.149.816	7.636	8.012	0,328384582	Heptane, 3,3-dimethyl-	47
13	8.963	0.3326	rVB	0.134	1.903.433	8.870	9.004	0,150623076	Butane, 2,3-dimethyl-	86
14	9.071	0.3366	rVV	0.188	7.424.764	9.004	9.191	0,587538827	Pentane, 2-methyl-	91
15	9.245	0.3430	rVB	0.308	1.504.117	9.191	9.500	0,119024273	Cyclopentane	64
16	9.768	0.3624	rVB	0.429	7.579.803	9.674	10.103	0,599807424	Pentane, 3-methyl-	74
17	10.545	0.3913	rBV	0.349	2.476.397	10.438	10.786	0,195963049	Hexane	91
18	11.537	0.4281	rBV	0.362	1.663.735	11.349	11.711	0,131655216	1-CHLOROMETHYL-2-METHYLNAPHTHA	56
19	12.261	0.4549	rVV	0.161	3.029.841	12.153	12.314	0,239758358	Propane, 2-ethoxy-2-methyl-	78
20	12.368	0.4589	rVB	0.241	2.649.624	12.314	12.556	0,209670904	Cyclohexane	90
21	12.690	0.4709	rVB	0.295	1.044.621	12.609	12.904	0,082663287	5-FLUORO-2-CHLOROPYRIMIDINE	9
22	13.387	0.4967	rBV	0.268	1.312.023	13.145	13.413	0,103823429	Acetic acid, ethyl ester	59
23	14.204	0.5270	rVB	0.188	1.550.005	14.110	14.298	0,122655497	Hexane, 2-methyl-	91
24	14.365	0.5330	rVB	0.134	1.034.085	14.298	14.432	0,081829549	Cyclohexane	91
25	14.781	0.5484	rVB	0.442	2.807.728	14.687	15.129	0,222182041	Hexane, 3-methyl-	70
26	15.571	0.5778	rVB	0.281	4.911.139	15.384	15.665	0,38862984	Benzene	87
27	15.759	0.5847	rVV	0.456	5.363.506	15.665	16.121	0,424426692	Butane, 2-methoxy-2-methyl-	83
28	16.228	0.6021	rVB	0.268	1.411.601	16.134	16.402	0,111703267	Heptane	91
29	18.091	0.6713	rBV	0.322	3.347.582	17.890	18.212	0,264901942	Cyclohexane, methyl-	95
30	18.279	0.6782	rVB	0.201	439.647	18.212	18.413	0,034790289	Heptane, 3-methyl-	72
31	18.708	0.6941	rVB	0.281	1.021.082	18.507	18.788	0,080800591	1-Heptene	59
32	19.324	0.7170	rVB	0.295	1.170.188	19.043	19.338	0,092599695	Acetic acid	72
33	19.472	0.7225	rVV	0.201	858.793	19.378	19.579	0,067958286	TRIMETHYL-2,4,4-HEXENE-1	53
34	20.316	0.7538	rVB	0.281	955.719	20.249	20.531	0,075628265	Heptane, 4-methyl-	59
35	20.692	0.7678	rVB	0.255	808.669	20.624	20.879	0,063991857	Heptane, 3-methyl-	53
36	21.938	0.8140	rVB	0.362	13.231.173	21.777	22.139	1,047013463	Benzene, methyl-	95
37	22.193	0.8235	rVB	0.268	2.981.358	22.152	22.421	0,235921786	Octane	68
38	23.171	0.8597	rVB	0.295	6.747.636	23.037	23.332	0,533956115	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
39	23.520	0.8727	rVB	0.335	1.276.812	23.426	23.761	0,1010371	Heptane, 2,4-dimethyl-	72
40	23.841	0.8846	rVB	0.201	478.289	23.761	23.962	0,03784812	Ethene, tetrachloro-	91
41	24.793	0.9199	rVB	0.174	768.816	24.646	24.820	0,060838196	Hexanal	59
42	24.900	0.9239	rVB	0.496	3.121.125	24.820	25.316	0,246981873	Cyclobutane, 3-hexyl-1,1,2-trimeth	45
43	25.852	0.9592	rVB	0.335	1.543.848	25.731	26.066	0,122168279	Octane, 4-methyl-	90
44	26.308	0.9761	rVB	0.241	481.481	26.214	26.455	0,03810071	Octane, 2,3-dimethyl-	43
45	26.951	1.0000	rVB	0.483	12.637.061	26.804	27.286	1	Chlorobenzene-D5	91
46	27.393	1.0164	rVV	0.375	4.628.733	27.286	27.661	0,366282397	Benzene, ethyl-	94
47	27.795	1.0313	rVB	0.751	12.062.979	27.675	28.425	0,954571557	Benzene, 1,3-dimethyl-	95
48	29.297	1.0870	rVB	0.255	3.645.327	29.189	29.444	0,288463196	XYLENE	97
49	29.618	1.0990	rVB	0.214	752.583	29.565	29.779	0,059553641	Octane, 2,6-dimethyl-	58
50	30.516	1.1323	rVB	0.281	3.657.769	30.423	30.704	0,28944776	ALPHA.-PINENE, (-)	95
51	31.548	1.1706	rVB	0.107	379.324	31.455	31.562	0,03001679	Butane, 1-(2-methoxyethoxy)-	28
52	31.883	1.1830	rVB	0.188	811.422	31.830	32.018	0,064209708	2-(P-METHOXYPHENYL)-2-OXAZOLIN-4-	35
53	32.272	1.1974	rVB	0.161	414.712	32.205	32.366	0,032817124	1,3,5-Cycloheptatriene, 7-ethyl-	59
54	32.634	1.2109	rVB	0.147	1.456.451	32.527	32.674	0,115252352	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	93
55	32.902	1.2208	rVB	0.228	2.607.733	32.835	33.063	0,206355972	Tridecane, 3-methyl-	59
56	33.130	1.2293	rVB	0.308	1.560.152	33.063	33.371	0,123458453	2.-BETA.-PINENE	83
57	33.438	1.2407	rVB	0.174	454.979	33.371	33.546	0,036003545	1-Decene, 4-methyl-	53
58	33.626	1.2477	rVB	0.147	797.375	33.546	33.693	0,063098137	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	52
59	33.747	1.2522	rVB	0.134	466.714	33.693	33.827	0,036932163	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	91
60	34.028	1.2626	rVB	0.121	520.382	33.974	34.095	0,041179037	Decane, 4-methyl-	93
61	34.283	1.2720	rVB	0.134	812.888	34.216	34.350	0,064325716	l-Phellandrene	83
62	34.430	1.2775	rVB	0.268	3.682.830	34.350	34.618	0,291430895	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	95
63	34.765	1.2899	rVB	0.147	1.375.685	34.671	34.819	0,108861151	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	53
64	35.301	1.3098	rVB	0.147	1.713.257	35.208	35.355	0,135574007	Octanal	90
65	35.435	1.3148	rVB	0.201	8.826.049	35.355	35.596	0,698425765	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyl-	93
66	35.637	1.3223	rVV	0.147	4.297.189	35.596	35.704	0,34004655	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl	94
67	35.771	1.3273	rVV	0.201	4.862.167	35.704	35.905	0,384754572	.beta.-Phellandrene	55
68	36.092	1.3392	rVB	0.308	4.382.482	35.958	36.266	0,346795984	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	70
69	36.950	1.3710	rVB	0.375	7.538.072	36.749	37.124	0,596505153	1-Hexanol, 2-ethyl-	47
70	37.607	1.3954	rVB	0.174	1.321.174	37.526	37.701	0,104547568	Dodecane	86
71	37.781	1.4018	rVB	0.188	1.924.145	37.701	37.888	0,152262065	4-Octanone	52
72	38.036	1.4113	rVB	0.161	653.369	37.982	38.143	0,051702607	Dodecane	87
73	38.384	1.4242	rVB	0.214	1.044.964	38.264	38.478	0,082690429	Octane, 2-methyl-	50
74	38.532	1.4297	rVB	0.161	626.208	38.491	38.652	0,049553294	N-Nitroso-N-butyl-1-methoxyethylam	43
75	39.175	1.4536	rVB	0.268	3.587.812	39.081	39.349	0,28391197	7-TRIMETHYLSILYLMETHYLENE-BICYCLO	36
76	39.497	1.4655	rVB	0.255	941.800	39.416	39.671	0,074526822	3-Octanol, 3,6-dimethyl-	47
77	39.792	1.4765	rVB	0.134	794.681	39.725	39.859	0,062884954	Linalool	76
78	39.966	1.4829	rVV	0.603	17.692.540	39.872	40.475	1,4000518	Nonanal	86
79	41.950	1.5565	rVB	0.214	3.391.387	41.869	42.084	0,268368333	Dodecane	90
80	42.821	1.5888	rVB	0.322	1.678.248	42.754	43.075	0,132803664	3-Hexen-1-ol, (E)-	46
81	43.866	1.6276	rVB	0.241	913.902	43.799	44.041	0,072319189	Tridecane, 4-methyl-	31
82	44.309	1.6441	rVB	0.335	12.706.748	44.201	44.536	1,005514494	Decanal	80
83	45.381	1.6838	rVB	0.147	1.703.186	45.314	45.461	0,134777066	Pentadecane	90
84	45.528	1.6893	rVB	0.188	1.377.211	45.475	45.662	0,108981906	Benzene, 1,4-bis(1,1-dimethylethyl	87
85	45.743	1.6973	rVB	0.134	5189.39	45.689	45.823	0,041064849	Tetradecane	47
86	46.333	1.7192	rVB	0.268	9878.32	46.279	46.547	0,078169441	Silane, (chloromethylene)bis(trimeth	22
87	47.244	1.7530	rVB	0.161	19299.32	47.190	47.351	0,152720003	Nonadecane	80
88	48.088	1.7843	rVB	0.241	40206.11	48.008	48.249	0,318160291	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-	90
89	48.544	1.8012	rVB	0.268	53092.01	48.450	48.718	0,420129411	5-Heptenal, 2,6-dimethyl-	47
90	49.456	1.8350	rVB	0.228	13488.48	49.335	49.563	0,106737476	BICYCLO(3.2.1)OCTAN-2-ONE-3,3,4,4-	37
91	50.434	1.8713	rVB	0.349	65093.25	50.260	50.608	0,515098012	Tetradecane	94
92	52.203	1.9370	rVB	0.228	28063.08	52.110	52.337	0,222069673	Cyclooctanol	46
93	52.927	1.9638	rVB	0.268	10109.16	52.847	53.115	0,079996132	3,4-DIPHENYLPRAZOLE-1-D1	64
94	53.731	1.9937	rVB	0.241	13932.02	53.651	53.892	0,110247311	Tetradecane	55
95	55.903	2.0742	rVB	0.308	23047.76	55.795	56.104	0,18238228	Pentadecane	81
96	56.948	2.1130	rVB	0.348	28364.10	56.841	57.189	0,224451714	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethy	58
97	58.919	2.1862	rVB	0.295	15430.72	58.798	59.093	0,122106873	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	50
98	60.755	2.2543	rVB	0.322	26526.52	60.634	60.956	0,209910516	Benzenemethanol, 4-(1-methylethyl)	52
99	62.859	2.3323	rVB	0.201	15063.39	62.752	62.953	0,119200105	4,7-Methano-1H-indene, 3a,4,7,7a-t	64
100	63.047	2.3393	rVB	0.322	28875.08	62.966	63.288	0,228495217	Hexadecane	90

Πίνακας 25: Εθελοντής 2 πριν την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	3.079	0,1144	rBV	0,268	1.171.509	2.838	3.106	0,153000451	Phenol, 2-[(dimethylamino)methyl]-	9
2	3.160	0,1174	rVB	0,161	794.580	3.106	3.267	0,103773081	P-METHOXYAMPHETAMINE	3
3	3.428	0,1273	rBV	0,509	6.866.914	3.267	3.776	0,896827031	Carbon dioxide	4
4	3.897	0,1447	rBV	0,080	746.823	3.843	3.924	0,097535961	Spiro[cyclopentane-1,3'-[3H]indole	62
5	4.165	0,1547	rBV	0,228	3.300.518	4.098	4.326	0,431051526	Silane, difluorodimethyl-	22
6	5.961	0,2214	rVB	0,429	33.796.009	5.881	6.310	4,413798458	Butane, 2-methyl-	86
7	6.484	0,2408	rBV	0,121	452.600	6.430	6.551	0,059110091	1-Pentene	80
8	6.631	0,2463	rVB	0,281	7.424.985	6.551	6.832	0,969711759	Pentane	86
9	7.007	0,2603	rVB	0,161	1.511.569	6.940	7.101	0,197412686	Cyclopropane, 1,1-dimethyl-	87
10	7.261	0,2697	rBV	0,429	86.669.962	7.154	7.583	11,3191988	1,2-Pentadiene	91
11	7.798	0,2896	rBV	0,188	3.249.515	7.704	7.891	0,424390475	Butane, 2,2-dimethyl-	50
12	9.004	0,3344	rBV	0,121	1.562.300	8.923	9.044	0,204038214	Butane, 2,3-dimethyl-	72
13	9.098	0,3379	rVV	0,174	5.206.693	9.044	9.218	0,680000219	Pentane, 2-methyl-	90
14	9.285	0,3449	rVB	0,174	1.114.429	9.218	9.393	0,145545736	1-Pentene	72
15	9.795	0,3638	rBV	0,161	3.128.914	9.701	9.862	0,408639842	Pentane, 3-methyl-	90
16	9.915	0,3683	rVB	0,161	1.007.482	9.862	10.023	0,131578332	1,3-Dioxolane, 2-(1-methylpropyl)-	25
17	10.545	0,3917	rVB	0,335	3.237.813	10.465	10.800	0,42286218	Hexane	91
18	11.041	0,4101	rBV	0,147	475.436	10.961	11.108	0,0620925	2-Butenal, (E)-	78
19	11.162	0,4146	rVB	0,188	380.943	11.122	11.309	0,049751603	cis, trans-Farnesal	53
20	11.551	0,4290	rVB	0,268	1.578.444	11.457	11.725	0,20614664	2(1H)-Pyridinethione, 1-hydroxy-4,	80
21	12.073	0,4484	rVB	0,174	351.137	12.006	12.181	0,045858904	Pentane, 2,4-dimethyl-	64
22	12.341	0,4584	rBV	0,241	6.164.231	12.207	12.449	0,805055807	Cyclopentane, methyl-	62
23	12.529	0,4653	rVV	0,147	877.557	12.449	12.596	0,114609975	Furan, 2-methyl-	90
24	12.650	0,4698	rVB	0,241	1.001.961	12.596	12.837	0,130857283	Benzenamine, 4-fluoro-2-(trifluoro	56
25	13.762	0,5111	rBV	0,335	2.423.874	13.668	14.003	0,31656079	Chloroform	90
26	14.191	0,5271	rBV	0,188	1.187.658	14.097	14.285	0,155109529	Hexane, 2-methyl-	87
27	14.379	0,5341	rVB	0,375	2.025.669	14.285	14.660	0,26455475	Cyclohexane	90
28	14.767	0,5485	rVB	0,268	1.365.537	14.660	14.928	0,178340736	Hexane, 3-methyl-	87
29	15.478	0,5749	rBV	0,308	4.160.236	15.357	15.665	0,543331706	Benzene	94
30	15.799	0,5868	rVV	0,389	2.176.109	15.732	16.121	0,284202391	Butane, 2-methoxy-2-methyl-	56
31	16.202	0,6018	rVV	0,228	759.119	16.121	16.349	0,099141833	Heptane	91
32	18.078	0,6714	rBV	0,308	1.134.689	17.877	18.185	0,148191716	Cyclohexane, methyl-	87
33	19.459	0,7227	rVB	0,214	382.510	19.365	19.579	0,049956255	ISOBUTYL ISOPENTANOIC ACID ESTER	39
34	20.156	0,7486	rBV	0,174	361.696	20.048	20.223	0,047237922	Cyclobutanone, 2-ethyl-	47
35	20.290	0,7536	rVB	0,255	562.411	20.223	20.477	0,073451537	Heptane, 4-methyl-	59
36	21.121	0,7845	rBV	0,214	334.247	20.946	21.161	0,043653051	Disulfide, dimethyl	83
37	21.912	0,8138	rBV	0,362	5.533.018	21.737	22.099	0,722618648	BICYCLO-(2,2,1)-HEPTADIENE-(2,5)	90
38	22.166	0,8233	rVB	0,255	1.298.072	22.126	22.381	0,169529727	Octane	52
39	23.158	0,8601	rVV	0,335	7.213.251	23.037	23.372	0,94205905	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
40	23.493	0,8726	rVB	0,308	835.781	23.426	23.734	0,10915398	Heptane, 2,4-dimethyl-	83
41	23.815	0,8845	rBV	0,241	496.624	23.734	23.976	0,064859678	Ethene, tetrachloro-	93
42	24.887	0,9243	rVB	0,241	1.187.372	24.793	25.035	0,155072177	Cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-, (1	59
43	25.825	0,9592	rVB	0,335	671.131	25.651	25.986	0,087650497	Hexane, 3-ethyl-	64
44	26.281	0,9761	rBV	0,214	999.348	26.107	26.321	0,130516022	Benzoic acid, 4-methyl-, methyl es	27
45	26.924	1,0000	rBV	0,469	7.656.899	26.804	27.273	1	Chlorobenzene-D5	91
46	27.769	1,0314	rBV	0,362	3.344.512	27.675	28.037	0,436797194	Benzene, 1,3-dimethyl-	95
47	29.283	1,0876	rBV	0,268	1.001.288	29.163	29.431	0,130769388	Benzene, 1,2-dimethyl-	80
48	30.503	1,1329	rBV	0,241	1.308.565	30.396	30.637	0,170900125	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyl	91
49	31.147	1,1568	rVB	0,188	349.353	31.053	31.240	0,045625912	Piperidine, 3-methyl-	37
50	31.857	1,1832	rVB	0,255	1.490.270	31.763	32.018	0,194631012	Trisiloxane, 1,1,3,3,5,5-hexamethy	37
51	32.621	1,2116	rVB	0,134	379.702	32.541	32.675	0,049589527	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	53
52	32.876	1,2211	rBV	0,214	1.075.763	32.795	33.010	0,140495911	Decane	53
53	33.103	1,2295	rVB	0,228	513.963	33.036	33.264	0,067124171	.beta.-Terpinene	80
54	33.412	1,2410	rVB	0,161	322.929	33.345	33.506	0,042174907	Tetracosane, 2,6,10,15,19,23-hexam	50
55	33.613	1,2484	rBV	0,147	385.754	33.532	33.680	0,050379925	Tetradecane, 4-methyl-	62
56	34.256	1,2723	rBV	0,161	889.209	34.176	34.337	0,116131739	.gamma.-Terpinene	86
57	34.430	1,2788	rVB	0,228	968.815	34.350	34.578	0,126528377	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	87
58	35.422	1,3156	rBV	0,228	3.194.279	35.302	35.530	0,417176588	dl-Limonene	95
59	35.623	1,3231	rVV	0,147	1.997.234	35.543	35.690	0,260841106	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	86
60	35.757	1,3281	rVB	0,201	1.923.039	35.690	35.891	0,251151151	Sabinene	76
61	36.079	1,3400	rVB	0,241	1.160.950	35.999	36.240	0,151621433	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	46
62	37.218	1,3823	rVB	0,214	592.394	37.138	37.352	0,077367352	1,6,6-Trimethyl-3-methylene-1,4-cy	43
63	37.580	1,3958	rVB	0,161	553.470	37.513	37.674	0,072283832	Pentadecane	91
64	37.755	1,4023	rVV	0,174	603.286	37.688	37.862	0,07878986	4-Octanone	64
65	38.746	1,4391	rBV	0,335	2.315.153	38.505	38.840	0,3023617	Phenol	87
66	39.148	1,4540	rVB	0,241	1.788.801	39.068	39.309	0,233619511	TRANS-1-ACETAMIDO-4-TRIMETHYLSILY	27
67	40.006	1,4859	rBV	0,335	2.360.434	39.913	40.248	0,308275452	Nonanal	62
68	41.936	1,5576	rVB	0,174	853.808	41.869	42.044	0,111508327	Dodecane	93
69	43.719	1,6238	rBV	0,228	2.413.343	43.625	43.853	0,31518543	n-Octyl acetate	72
70	44.309	1,6457	rBV	0,335	4.535.389	44.215	44.550	0,592327129	Dodecanal	91
71	45.368	1,6850	rBV	0,147	794.193	45.301	45.448	0,103722538	Tridecane, 1-iodo-	64
72	48.075	1,7856	rVB	0,147	707.330	48.022	48.169	0,092378129	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	43
73	48.504	1,8015	rBV	0,134	415.210	48.464	48.598	0,054226914	BICYCLO(3.2.1)OCTAN-2-ONE-3,3,4,4-	41
74	50.408	1,8722	rVB	0,188	1.515.934	50.341	50.528	0,19798276	Tetradecane	64
75	52.887	1,9643	rVB	0,268	1.290.464	52.807	53.075	0,168536114	3,4-DIPHENYLPYRAZOLE-1-D1	59
76	58.838	2,1853	rVB	0,241	1.419.736	58.758	58.999	0,185419189	Hexadecane, 7,9-dimethyl-	64

Πίνακας 26: Εθελοντής 2 πριν την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	2.919	0,1103	rBV	0,241	660.042	2.758	2.999	0,027108341	Oxirane	4
2	3.307	0,1250	rBV	0,429	1.368.677	3.187	3.616	0,056212428	Carbon dioxide	4
3	4.004	0,1514	rBV	0,281	1.601.314	3.884	4.165	0,065766976	Silane, difluorodimethyl-	90
4	5.827	0,2203	rBV	0,255	1.976.528	5.706	5.961	0,081177252	Butane, 2-methyl-	86
5	6.538	0,2471	rVB	0,349	1.202.439	6.457	6.806	0,049384928	Pentane	72
6	7.208	0,2725	rBV	0,188	305.609	7.100	7.288	0,012551554	1,3-Pentadiene, (E)-	80
7	8.387	0,3170	rBV	0,228	562.932	8.186	8.414	0,023119972	2-Hexanone, 5-methyl-	38
8	9.124	0,3449	rVV	0,147	570.948	9.057	9.205	0,023449195	Pentane, 2-methyl-	91
9	9.299	0,3515	rVB	0,389	7.071.127	9.205	9.594	0,290415647	Cyclopentane	86
10	9.821	0,3712	rVB	0,281	464.798	9.741	10.022	0,019089547	Pentane, 3-methyl-	64
11	10.626	0,4017	rBV	0,469	3.522.401	10.425	10.894	0,144667231	Hexane	91
12	12.395	0,4685	rBV	0,308	705.127	12.207	12.516	0,028960011	Cyclopentane, methyl-	72
13	12.757	0,4822	rBV	0,322	1.639.295	12.636	12.958	0,06732688	1H-Benzimidazole, 2-methyl-	38
14	13.842	0,5232	rVB	0,429	958.905	13.722	14.151	0,039382833	Chloroform	64
15	15.438	0,5836	rBV	0,322	1.119.587	15.277	15.598	0,045982144	Benzene	91
16	20.853	0,7882	rBV	0,255	435.798	20.719	20.973	0,017898499	Disulfide, dimethyl	93
17	21.603	0,8166	rBV	0,630	11.141.318	21.456	22.086	0,457580959	Benzene, methyl-	95
18	22.836	0,8632	rVB	0,295	2.167.350	22.716	23.011	0,089014432	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
19	24.512	0,9266	rVB	0,241	575.016	24.431	24.673	0,02361627	5-Undecene, 3-methyl-, (Z)-	59
20	26.080	0,9858	rBV	0,563	6.434.217	25.785	26.348	0,264257351	Pyridine, pentafluoro-	9
21	26.455	1,0000	rVB	0,724	24.348.299	26.348	27.072	1	Chlorobenzene-D5	91
22	27.340	1,0335	rBV	0,268	1.028.264	27.246	27.514	0,042231451	XYLENE	95
23	31.455	1,1890	rVB	0,188	356.629	31.361	31.549	0,014646978	2-PHENYL-2-METHYL-1-D1-AZIRIDINE	30
24	33.371	1,2614	rBV	0,201	397.108	33.304	33.506	0,016309476	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	50
25	34.216	1,2934	rBV	0,483	3.300.613	34.095	34.578	0,135558258	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	72
26	34.765	1,3141	rBV	0,147	813.844	34.685	34.832	0,033425086	Octanal	64
27	37.862	1,4312	rBV	0,456	3.447.954	37.687	38.143	0,141609646	Phenol	91
28	38.693	1,4626	rVB	0,161	425.073	38.639	38.800	0,017458016	Benzeneacetic acid, 3-methoxy-.alp	16
29	39.430	1,4905	rBV	0,268	2.438.744	39.336	39.604	0,100160755	Nonanal	80
30	40.087	1,5153	rBV	0,362	2.690.976	39.979	40.341	0,110520082	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.-d	91
31	43.183	1,6323	rBV	0,201	1.779.211	43.102	43.304	0,073073318	n-Octyl acetate	86
32	43.799	1,6556	rBV	0,362	5.462.289	43.706	44.068	0,224339655	Decanal	87
33	55.997	2,1167	rVB	0,228	1.474.577	55.930	56.158	0,060561808	Decane, 1-chloro-	43
34	56.613	2,1400	rVB	0,268	1.991.453	56.506	56.774	0,081790231	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl	58

Πίνακας 27: Εθελοντής 2 1 ώρα μετά την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/STD Area	Compound	Similarity
1	2.999	0,1116	rBV	0,228	979.548	2.825	3.053	0,16412191	2-Heptanamine, 5-methyl-	9
2	3.120	0,1161	rVB	0,161	881.748	3.053	3.213	0,147735656	Carbon dioxide	4
3	3.401	0,1265	rBV	0,375	2.835.956	3.240	3.616	0,475160499	Carbon dioxide	4
4	4.058	0,1509	rBV	0,295	10.165.553	3.964	4.259	1,703224322	1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	50
5	4.447	0,1654	rBV	0,174	740.656	4.366	4.540	0,124095887	2-Oxetanone, 4,4-dimethyl-	58
6	5.841	0,2173	rBV	0,214	8.749.249	5.747	5.961	1,465924549	Butane, 2-methyl-	86
7	6.524	0,2427	rBV	0,322	7.747.757	6.430	6.752	1,298125952	Pentane	90
8	6.913	0,2571	rVB	0,188	338.874	6.859	7.047	0,056777869	1-Butene, 2-methyl-	58
9	7.154	0,2661	rVV	0,576	#####	7.047	7.623	21,31582947	1,2-Pentadiene	91
10	7.690	0,2860	rVV	0,268	3.990.283	7.623	7.891	0,668566389	Butane, 2,2-dimethyl-	43
11	8.012	0,2980	rVB	0,429	2.559.461	7.918	8.347	0,428834145	2-Propanone	9
12	8.923	0,3319	rBV	0,121	1.725.174	8.830	8.950	0,289050514	Butane, 2,3-dimethyl-	86
13	9.031	0,3359	rVB	0,563	13.129.290	8.950	9.513	2,199794351	Pentane, 2-methyl-	91
14	9.728	0,3619	rBV	0,214	4.483.929	9.594	9.808	0,751276092	Pentane, 3-methyl-	87
15	10.492	0,3903	rBV	0,375	5.277.121	10.384	10.760	0,884174313	Hexane	91
16	11.470	0,4266	rVB	0,268	526.323	11.390	11.658	0,08818469	Benzaldehyde, 4-chloro-, oxime	64
17	11.805	0,4391	rBV	0,174	372.838	11.738	11.912	0,06246849	1,4-Pentadiene	80
18	12.274	0,4566	rBV	0,295	3.632.087	12.113	12.408	0,608551145	Cyclopentane, methyl-	87
19	12.596	0,4685	rVB	0,349	1.117.901	12.502	12.851	0,187302764	5-FLUORO-2-CHLOROPYRIMIDINE	9
20	13.641	0,5074	rBV	0,657	59.553.049	13.360	14.017	9,978030858	Chloroform	83
21	14.057	0,5229	rVV	0,147	3.162.500	14.030	14.178	0,529872494	Hexane, 2-methyl-	83
22	14.218	0,5289	rVV	0,322	3.537.413	14.178	14.499	0,592688648	CYCLIC SULPHATE OF 2-METHYL-2-PROP	64
23	14.620	0,5438	rVB	0,389	1.780.560	14.526	14.915	0,298330361	Hexane, 3-methyl-	76
24	15.370	0,5717	rBV	0,349	3.773.005	15.183	15.531	0,632161761	Benzene	53
25	15.572	0,5792	rVV	0,335	1.216.488	15.531	15.866	0,203820879	Butane, 2-methoxy-2-methyl-	40
26	15.974	0,5942	rVB	0,241	719.974	15.893	16.134	0,120630646	Heptane	90
27	17.850	0,6640	rBV	0,348	1.409.732	17.622	17.971	0,236198644	Cyclohexane, methyl-	95
28	19.258	0,7163	rBV	0,402	686.873	19.030	19.432	0,11508462	Heptane, 4-methyl-	59
29	19.673	0,7318	rBV	0,174	597.729	19.566	19.740	0,100148666	Octane, 2,4,6-trimethyl-	43
30	20.115	0,7482	rVB	0,295	802.772	20.035	20.330	0,134503336	Heptane, 4-methyl-	72
31	21.040	0,7826	rBV	0,308	796.463	20.812	21.121	0,133446272	Disulfide, dimethyl	97
32	21.791	0,8106	rBV	0,348	3.817.285	21.630	21.978	0,639580813	METHYLFULVENE	90
33	23.051	0,8574	rVB	0,349	4.733.364	22.903	23.252	0,793068581	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
34	23.399	0,8704	rVB	0,322	1.237.076	23.305	23.627	0,20727037	Heptane, 2,4-dimethyl-	72
35	23.721	0,8823	rBV	0,201	364.100	23.627	23.828	0,061004451	Ethene, tetrachloro-	90
36	24.793	0,9222	rVB	0,295	2.096.605	24.713	25.008	0,351283263	Cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-, (1	53
37	25.758	0,9581	rVB	0,255	741.071	25.678	25.933	0,124165419	Octane, 4-methyl-	91
38	26.388	0,9816	rBV	0,684	6.657.113	26.053	26.737	1,115390061	Pyridine, pentafluoro-	5
39	26.884	1,0000	rBV	0,469	5.968.417	26.777	27.246	1	Chlorobenzene-D5	90
40	27.729	1,0314	rBV	0,121	651.995	27.621	27.742	0,109240859	Benzene, 1,4-dimethyl-	81
41	29.270	1,0888	rBV	0,322	887.718	29.149	29.471	0,148735921	Benzene, ethyl-	83
42	30.476	1,1336	rBV	0,255	1.257.532	30.356	30.610	0,210697744	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyle	95
43	31.857	1,1850	rVB	0,295	952.056	31.683	31.978	0,159515664	Benzo[f]quinoline, 3-methyl-	25
44	32.634	1,2139	rBV	0,134	324.353	32.527	32.661	0,054344896	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	64
45	32.862	1,2224	rBV	0,228	1.010.242	32.782	33.010	0,169264648	Undecane, 3-methyl-	64
46	33.398	1,2423	rVB	0,201	646.693	33.318	33.519	0,108352516	Decane, 4-methyl-	68
47	33.599	1,2498	rBV	0,161	760.497	33.519	33.680	0,127420219	Tetradecane, 4-methyl-	76
48	34.256	1,2742	rBV	0,134	618.901	34.189	34.323	0,103696005	l-Phellandrene	70
49	34.417	1,2802	rVB	0,201	894.449	34.363	34.564	0,149863691	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	93
50	35.409	1,3171	rBV	0,241	3.745.416	35.288	35.529	0,627539262	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyle	93
51	35.610	1,3246	rVV	0,121	1.564.253	35.543	35.663	0,262088423	Benzene, methyl(1-methylethyl)-	90
52	35.731	1,3291	rVV	0,241	3.237.032	35.663	35.905	0,542360227	Tetradecane	72
53	36.025	1,3400	rVB	0,281	1.903.382	35.958	36.240	0,318909017	Dodecane	50
54	37.031	1,3774	rBV	0,228	1.093.656	36.883	37.111	0,183240548	Cyclopentane, (2-methylbutyl)-	49
55	37.218	1,3844	rVV	0,335	1.588.102	37.138	37.473	0,26608429	1-Nonanol, 4,8-dimethyl-	59
56	37.580	1,3979	rVV	0,147	737.694	37.513	37.661	0,123599608	Hexatriacontane	72
57	37.754	1,4043	rVV	0,255	1.725.434	37.674	37.929	0,289094076	Octane, 5-ethyl-2-methyl-	83
58	38.009	1,4138	rVB	0,174	587.016	37.956	38.130	0,098353718	Undecane, 5-methyl-	87
59	38.425	1,4293	rBV	0,777	18.572.137	38.237	39.014	3,111735825	Phenol	94
60	39.162	1,4567	rVB	0,268	2.261.858	39.068	39.336	0,378971174	Butane, 2,3-dimethoxy-2-methyl-	17
61	39.979	1,4871	rBV	0,483	4.940.477	39.886	40.368	0,827770077	Nonanal	83
62	41.936	1,5599	rVB	0,174	1.078.341	41.869	42.044	0,180674541	Dodecane	74
63	43.719	1,6262	rBV	0,241	6.205.856	43.625	43.867	1,039782576	n-Octyl acetate	90
64	44.309	1,6482	rBV	0,389	8.491.594	44.202	44.590	1,422754811	Decanal	81
65	45.354	1,6870	rBV	0,174	1.591.203	45.274	45.448	0,266603858	Undecane, 2,3-dimethyl-	64
66	46.681	1,7364	rVB	0,201	994.984	46.614	46.815	0,166708191	Cyclopentane, propyl-	46
67	47.043	1,7499	rBV	0,147	1.732.362	46.949	47.097	0,290254853	Cyclopentane, 1-butyl-2-propyl-	53
68	47.191	1,7554	rVV	0,174	1.735.720	47.150	47.325	0,290817481	Hexatriacontane	53
69	47.405	1,7633	rVB	0,188	1.492.138	47.338	47.526	0,250005655	1-ETHYL-2,2,6-TRIMETHYLCYCLOHEXANI	46
70	48.035	1,7868	rVB	0,228	1.337.745	47.981	48.209	0,224137322	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-	90
71	50.381	1,8740	rVB	0,389	3.773.542	50.327	50.716	0,632251734	Tetradecane	87
72	55.916	2,0799	rVB	0,308	2.948.181	55.769	56.077	0,493963642	Docosane	86
73	58.825	2,1881	rBV	0,281	2.802.018	58.718	58.999	0,469474234	Heptacosane	80
74	60.581	2,2534	rBV	0,255	1.644.925	60.474	60.728	0,275604905	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)	94

Πίνακας 28: Εθελοντής 2 1 ώρα μετά την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	2.986	0,1099	rBV	0.228	620.512	2.811	3.039	0,050022145	5-METHOXY-1-AZA-6-OXABICYCLO(3.1.1)HEPTANE	3
2	3.361	0,1237	rBV	0.241	745.745	3.214	3.455	0,060117716	Carbon dioxide	3
3	4.085	0,1504	rBV	0.308	3.579.114	3.937	4.246	0,288527794	Silane, difluorodimethyl-	91
4	5.908	0,2175	rVB	0.228	461.154	5.814	6.042	0,03717561	Butane, 2-methyl-	56
5	6.605	0,2431	rBV	0.308	922.609	6.538	6.846	0,074375485	Pentane	86
6	8.749	0,3221	rBV	0.335	652.248	8.454	8.789	0,05258052	2-Propanone	53
7	9.205	0,3388	rVV	0.161	1.259.068	9.138	9.299	0,101498894	Pentane, 2-methyl-	91
8	9.379	0,3451	rVB	0.335	1.474.719	9.299	9.634	0,11888345	Cyclopentane	80
9	9.902	0,3645	rVB	0.416	828.879	9.728	10.143	0,066819506	Pentane, 3-methyl-	72
10	10.720	0,3946	rBV	0.322	650.101	10.599	10.921	0,052407441	Hexane	72
11	11.685	0,4301	rBV	0.295	393.138	11.564	11.859	0,031692547	4-Pyrimidinamine, 5-methyl-2-(methoxy)phenyl-	52
12	12.489	0,4597	rVB	0.469	1.494.346	12.274	12.743	0,120465667	Cyclopentane, methyl-	91
13	12.851	0,4731	rBV	0.295	713.166	12.743	13.038	0,057491383	Benzofuran, 7-methyl-	59
14	15.585	0,5737	rVB	0.281	594.600	15.424	15.706	0,047933267	Benzene	86
15	20.410	0,7513	rVB	0.241	348.901	20.317	20.558	0,028126412	Heptane, 4-methyl-	59
16	22.113	0,8140	rBV	0.161	433.542	21.979	22.139	0,034949688	Benzene, methyl-	81
17	23.319	0,8584	rVB	0.349	2.279.326	23.212	23.560	0,183746285	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	90
18	23.667	0,8712	rVB	0.295	489.924	23.574	23.868	0,039494884	Heptane, 2,4-dimethyl-	78
19	25.048	0,9220	rVB	0.308	1.113.675	24.968	25.276	0,089778138	5-Undecene, 3-methyl-, (E)-	53
20	26.643	0,9807	rVB	0.657	5.229.453	26.321	26.978	0,421568729	Benzoic acid, 4-methyl-, methyl ester	12
21	27.166	1,0000	rVV	0.858	12.404.746	26.992	27.849		1-Chlorobenzene-D5	91
22	28.050	1,0325	rBV	0.228	617.900	27.930	28.158	0,04981158	Benzene, 1,3-dimethyl-	94
23	32.085	1,1811	rVB	0.201	349.603	32.004	32.206	0,028183004	DIBENZ(B,F)AZEPINE	35
24	33.412	1,2299	rVB	0.281	1.006.768	33.157	33.439	0,081159904	3,5,5-Trimethyl-1-ethyl-3,4-dihydro-2H-pyridine	72
25	35.637	1,3118	rVB	0.255	520.368	35.543	35.798	0,041949106	Spiro[4.4]nonan-1-one	35
26	35.959	1,3237	rVB	0.174	461.156	35.905	36.079	0,037175771	Undecane, 5-methyl-	38
27	37.259	1,3715	rVB	0.174	336.315	37.178	37.352	0,027111801	2-Undecene, 4,5-dimethyl-, [R*,R*]-	43
28	37.446	1,3784	rVB	0.188	311.178	37.393	37.580	0,025085399	Octanal	35
29	37.982	1,3981	rBV	0.161	310.284	37.929	38.090	0,02501333	Undecane, 5,7-dimethyl-	43
30	38.679	1,4238	rVB	0.174	974.347	38.559	38.733	0,078546308	Phenol	93
31	40.221	1,4806	rVB	0.308	1.541.431	40.114	40.422	0,124261392	Nonanal	53
32	40.891	1,5052	rVB	0.295	998.618	40.811	41.105	0,080502898	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.-d	55
33	43.934	1,6172	rVB	0.214	2.458.659	43.840	44.054	0,198203091	n-Octyl acetate	86
34	44.523	1,6389	rBV	0.308	2.769.069	44.430	44.738	0,223226578	Decanal	87
35	45.569	1,6774	rVB	0.121	368.284	45.529	45.649	0,029688959	Hexatriacontane	38
36	46.896	1,7263	rVB	0.161	427.866	46.842	47.003	0,034492121	1H-Indole, 2-methyl-3-phenyl-	38
37	47.579	1,7514	rVB	0.147	537.904	47.539	47.687	0,043362758	1H-Indole, 2-methyl-3-phenyl-	17
38	58.007	2,1353	rVB	0.255	2.173.583	57.914	58.168	0,175221887	Octane, 2,4,6-trimethyl-	64
39	59.723	2,1984	rBV	0.268	1.992.931	59.602	59.871	0,160658751	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	94

Πίνακας 29: Εθελοντής 2 , 24 ώρες μετά την άσκηση

Peak #	Ret Time	Rt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/STD Area	Compound	Similarity
1	2.999	0.1113	rVB	0.281	827.138	2.771	3.053	0.096803154	Benzeneethanamine, N-methyl-	9
2	3.106	0.1152	rVB	0.147	659.193	3.053	3.200	0.077219628	2-Hexanamine, 4-methyl-	4
3	3.388	0.1257	rVB	0.214	527.915	3.281	3.495	0.061841373	Acetic acid, [(aminocarbonyl)amino	5
4	4.085	0.1516	rVB	0.295	6.756.997	3.978	4.272	0.79153267	1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	50
5	4.487	0.1665	rVB	0.174	612.439	4.433	4.608	0.07174274	1-Propene, 2-methyl-	90
6	5.586	0.2073	rVB	0.174	317.940	5.532	5.707	0.037244341	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	74
7	5.881	0.2182	rVB	0.509	23.938.733	5.774	6.283	2.804247101	Butane, 2-methyl-	90
8	6.578	0.2441	rVB	0.322	6.005.899	6.497	6.819	0.703547045	Pentane	86
9	6.980	0.2590	rVB	0.161	505.310	6.900	7.060	0.059193363	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	74
10	7.208	0.2674	rVV	0.550	#####	7.114	7.664	14.35305934	1,2-Pentadiene	93
11	7.744	0.2873	rVB	0.509	6.623.299	7.664	8.173	0.775870929	Butane, 2,2-dimethyl-	50
12	8.776	0.3256	rVB	0.174	414.519	8.709	8.883	0.048557862	1-Pentene, 2-methyl-	50
13	8.964	0.3326	rVV	0.134	2.279.613	8.883	9.017	0.267039953	Butane, 2,3-dimethyl-	91
14	9.084	0.3371	rVV	0.174	7.753.148	9.017	9.192	0.908224458	Pentane, 2-methyl-	91
15	9.245	0.3430	rVB	0.335	1.644.839	9.192	9.527	0.192680832	Cyclopentane	59
16	9.768	0.3624	rVB	0.509	6.962.003	9.674	10.183	0.81554762	Pentane, 3-methyl-	91
17	10.291	0.3818	rVB	0.241	715.960	10.224	10.465	0.083869466	Cyclohexane	72
18	10.559	0.3918	rVV	0.362	2.670.784	10.465	10.827	0.312862769	Hexane	72
19	11.497	0.4266	rVB	0.268	503.464	11.336	11.604	0.058977117	2(1H)-Pyridinethione, 1-hydroxy-4,	72
20	12.033	0.4465	rVB	0.174	506.764	11.953	12.127	0.059363688	Pentane, 2,4-dimethyl-	86
21	12.207	0.4529	rVV	0.121	1.329.020	12.127	12.248	0.155684951	Propane, 2-ethoxy-2-methyl-	78
22	12.315	0.4569	rVB	0.228	3.583.800	12.248	12.475	0.419815901	Cyclopentane, methyl-	91
23	12.650	0.4694	rVV	0.322	950.868	12.542	12.864	0.111387216	Benzanamine, 4-fluoro-2-(trifluoro	39
24	13.320	0.4942	rVB	0.241	467.995	13.092	13.333	0.054822184	Butyric acid, m-nitrophenyl ester	28
25	13.735	0.5096	rVV	0.362	1.505.557	13.655	14.017	0.176364967	Methane, oxybis(dichloro-	74
26	14.111	0.5236	rVV	0.174	1.762.492	14.017	14.191	0.206463019	Hexane, 2-methyl-	78
27	14.272	0.5296	rVB	0.322	3.361.130	14.191	14.513	0.393731743	Cyclohexane	91
28	14.660	0.5440	rVB	0.228	2.347.715	14.566	14.794	0.275017604	Hexane, 3-methyl-	90
29	15.451	0.5733	rVB	0.295	5.556.380	15.250	15.545	0.650889189	Benzene	87
30	15.639	0.5803	rVB	0.174	1.274.124	15.545	15.719	0.149254287	Butane, 2-methoxy-2-methyl-	45
31	16.108	0.5977	rVB	0.442	2.477.870	16.014	16.456	0.290264308	Heptane	91
32	17.998	0.6678	rVB	0.322	6.995.836	17.810	18.132	0.819510908	Cyclohexane, methyl-	95
33	18.185	0.6747	rVB	0.188	703.976	18.132	18.319	0.082465628	Undecane, 2,4-dimethyl-	72
34	18.641	0.6917	rVB	0.161	333.583	18.561	18.722	0.039076803	Cyclopentane, ethyl-	68
35	19.405	0.7200	rVB	0.281	1.087.715	19.258	19.539	0.127417839	Propanoic acid, 2-methyl-, pentyl	72
36	19.807	0.7349	rVB	0.161	794.105	19.700	19.861	0.09302358	Pentane, 2,3,3-trimethyl-	83
37	19.888	0.7379	rVV	0.161	472.063	19.861	20.022	0.05529872	Hexanal, 3-methyl-	36
38	20.116	0.7464	rVV	0.134	576.844	20.022	20.156	0.067573046	Heptane, 2-methyl-	80
39	20.236	0.7508	rVB	0.295	2.055.159	20.156	20.451	0.240746813	Heptane, 4-methyl-	80
40	20.625	0.7653	rVB	0.134	397.923	20.558	20.692	0.046613763	Heptane, 3-methyl-	58
41	21.161	0.7852	rVB	0.268	1.089.614	20.973	21.241	0.127640293	Disulfide, dimethyl	94
42	21.335	0.7916	rVB	0.442	1.193.368	21.268	21.711	0.139794314	Cyclohexane, 1,2-dimethyl-, trans-	59
43	21.885	0.8120	rVB	0.375	12.618.642	21.724	22.099	1.478181416	Benzene, methyl-	95
44	23.118	0.8578	rVB	0.362	7.294.896	22.984	23.346	0.854543595	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
45	23.480	0.8712	rVB	0.308	3.598.848	23.386	23.694	0.421578664	[1- ¹³ C]-Octyne	72
46	23.815	0.8836	rVB	0.188	499.777	23.721	23.909	0.058545212	Ethene, tetrachloro-	95
47	24.860	0.9224	rVB	0.429	4.616.998	24.767	25.195	0.540847473	Cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-, (1	64
48	25.517	0.9468	rVB	0.228	441.509	25.437	25.665	0.051719543	Heptane, 2,3-dimethyl-	50
49	25.825	0.9582	rVB	0.362	2.788.225	25.705	26.067	0.326620121	Octane, 4-methyl-	91
50	26.308	0.9761	rVB	0.214	1.693.270	26.120	26.335	0.198354169	5-Trimethylsilyluracil	9
51	26.951	1.0000	rVB	0.456	8.536.599	26.817	27.273	1	Chlorobenzene-D5	91
52	27.380	1.0159	rVV	0.362	2.847.338	27.286	27.648	0.333544776	Benzene, ethyl-	76
53	27.796	1.0314	rVB	0.777	8.524.500	27.662	28.439	0.998582691	Benzene, 1,3-dimethyl-	94
54	29.297	1.0870	rVB	0.322	2.353.311	29.176	29.498	0.275673134	Benzene, 1,4-dimethyl-	95
55	29.605	1.0985	rVB	0.241	695.958	29.525	29.766	0.081526378	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	27
56	30.503	1.1318	rVB	0.228	3.278.032	30.396	30.624	0.383997421	ALPHA.-PINENE, (-)	96
57	31.106	1.1542	rVB	0.241	445.764	31.053	31.294	0.052217985	CIS-2,3-EPOXYOCTANE	50
58	31.870	1.1825	rVB	0.188	1.283.136	31.790	31.978	0.150309977	Trisiloxane, 1,1,3,3,5,5-hexamethy	38
59	32.299	1.1984	rVB	0.174	321.252	32.206	32.380	0.037632317	Benzeneacetaldehyde	49
60	32.715	1.2139	rVB	0.268	1.907.533	32.527	32.795	0.223453509	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	93
61	32.889	1.2203	rVV	0.255	3.875.841	32.795	33.050	0.454026363	Decane, 2,2-dimethyl-	42
62	33.090	1.2278	rVB	0.228	941.064	33.050	33.278	0.11023875	1-.beta.-Pinene	64
63	33.425	1.2402	rVB	0.188	982.999	33.345	33.532	0.115151128	Undecane, 4,6-dimethyl-	72
64	33.626	1.2477	rVB	0.174	1.533.253	33.532	33.707	0.17960935	Nonane, 2,6-dimethyl-	68
65	34.015	1.2621	rVB	0.161	729.229	33.935	34.095	0.085423832	Decane, 4-methyl-	93
66	34.431	1.2775	rVB	0.375	3.183.678	34.337	34.712	0.372944541	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	97
67	35.087	1.3019	rVB	0.134	334.048	35.047	35.181	0.039131275	Octane, 2-methyl-	35
68	35.422	1.3143	rVB	0.335	5.559.501	35.221	35.556	0.651254791	dl-Limonene	94
69	35.744	1.3263	rVB	0.241	5.099.498	35.664	35.905	0.597368812	3,6-Dimethyldecane	68
70	36.039	1.3372	rVB	0.362	3.766.146	35.905	36.267	0.441176398	3,6-Dimethyldecane	93
71	37.044	1.3745	rVB	0.322	4.045.609	36.816	37.138	0.473913444	4-Decene, 3-methyl-, (E)-	43
72	37.232	1.3815	rVB	0.241	2.016.462	37.151	37.393	0.236213743	Heptane, 4-methylene-	38
73	37.594	1.3949	rVB	0.147	1.262.359	37.527	37.674	0.147876104	Decane, 2,3,6-trimethyl-	80
74	37.768	1.4014	rVV	0.255	4.006.204	37.688	37.942	0.469297433	Undecane, 4,7-dimethyl-	64
75	38.023	1.4108	rVB	0.188	1.423.398	37.942	38.130	0.166740642	Undecane, 5-methyl-	72
76	38.344	1.4227	rVB	0.442	11.545.330	38.224	38.666	1.352450783	Phenol	87
77	39.175	1.4536	rVB	0.268	2.412.782	39.082	39.350	0.282639726	2-ETHYL-3,3-DIMETHYL-4-METHYLENE-1	9
78	39.980	1.4834	rVB	0.308	4.095.286	39.886	40.194	0.479732737	Nonanal	91
79	41.950	1.5565	rVB	0.201	2.328.336	41.870	42.071	0.272747496	Dodecane	94
80	42.540	1.5784	rVB	0.121	327.733	42.499	42.620	0.038391519	3,3,5,5-TETRADEUTERO-PENTAMETHYLE	49
81	43.719	1.6222	rVB	0.241	3.331.868	43.639	43.880	0.390303914	n-Octyl acetate	90
82	44.309	1.6441	rVB	0.308	5.409.830	44.202	44.510	0.633721931	Decanal	91
83	45.368	1.6834	rVB	0.174	2.865.152	45.274	45.448	0.335631555	Hexane, 3,3-dimethyl-	64
84	45.502	1.6883	rVV	0.161	785.281	45.462	45.623	0.091989913	Benzene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl	52
85	45.703	1.6958	rVB	0.147	624981	45.663	45.810	0.073211943	Octadecane	59
86	46.011	1.7072	rVB	0.201	875734	45.904	46.105	0.102585819	Tridecane	55
87	46.306	1.7182	rVB	0.174	1193596	46.239	46.413	0.139821022	Pentane, 1-(1-ethoxyethoxy)-	35
88	46.708	1.7331	rVB	0.147	987525	46.641	46.789	0.115681315	Cyclohexane, (1,2-dimethylpropyl)-	41
89	47.057	1.7460	rVB	0.121	1004566	47.003	47.124	0.117677543	2-UNDECENE, 7-METHYL-, CIS/TRANS	30
90	47.231	1.7525	rVB	0.174	2823653	47.151	47.325	0.330770252	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	80
91	47.445	1.7604	rVB	0.174	1280991	47.378	47.553	0.150058706	2-Decene, 7-methyl-, (Z)-	49
92	47.633	1.7674	rVB	0.228	1166440	47.566	47.794	0.136639896	Nonane, 2-methyl-5-propyl-	64
93	48.075	1.7838	rVB	0.214	1446202	48.022	48.236	0.169411964	Undecane, 5,5-dimethyl-	64
94	50.421	1.8708	rVB	0.281	3694544	50.327	50.609	0.432788749	Hexadecane	94
95	53.718	1.9932	rVB	0.188	598510	53.651	53.839	0.070111059	2,6-NONANEDIONE	25
96	55.957	2.0762	rVB	0.335	3039352	55.796	56.131	0.356037808	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	64
97	58.879	2.1847	rVB	0.268	2399944	58.745	59.013	0.281135848	Dodecane, 1-iodo-	64
98	60.715	2.2528	rVB	0.308	2092012	60.608	60.916	0.245063871	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)	96
99	63.034	2.3388	rVB	0.322	1327789	62.940	63.262	0.155540749	Hexadecane	70

Πίνακας 30: Εθελοντής 2 ,24 ώρες μετά την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Peak Area/ISTD Area	Compound	Similarity
1	2.986	0,1172	rBV	0.281	661.266	2.771	3.053	0,077312262	Acetaldehyde	3
2	3.375	0,1325	rBV	0.255	1.102.947	3.200	3.455	0,128951628	Carbon dioxide	3
3	4.072	0,1599	rBV	0.295	3.251.330	3.964	4.259	0,380130955	Silane, difluorodimethyl-	91
4	5.908	0,2320	rBV	0.188	316.504	5.827	6.015	0,037004231	Butane, 2-methyl-	80
5	6.618	0,2598	rBV	0.281	1.782.643	6.538	6.819	0,208418643	Pentane	86
6	8.682	0,3409	rBV	0.201	336.599	8.495	8.696	0,039353649	2-Propanone	45
7	9.098	0,3572	rBV	0.147	725.156	9.004	9.151	0,084781995	Butane, 2,3-dimethyl-	86
8	9.219	0,3620	rVV	0.174	3.135.217	9.151	9.326	0,366555542	Pentane, 2-methyl-	91
9	9.393	0,3688	rVB	0.255	790.441	9.326	9.580	0,092414825	Cyclopentane	72
10	9.915	0,3893	rVB	0.362	994.344	9.795	10.157	0,116254251	Pentane, 3-methyl-	72
11	10.706	0,4204	rBV	0.241	389.814	10.586	10.827	0,045575309	Hexane	64
12	12.449	0,4888	rBV	0.348	397.408	12.248	12.596	0,046463165	1-Pentene, 2-methyl-	74
13	12.811	0,5030	rBV	0.322	684.302	12.690	13.012	0,080005528	2H-Cyclopenta[d]pyridazine, 2-meth	45
14	15.505	0,6088	rBV	0.416	981.150	15.277	15.692	0,114711668	Benzene	91
15	21.670	0,8508	rBV	0.241	572.512	21.456	21.697	0,066935541	Benzene, methyl-	81
16	22.783	0,8945	rVB	0.281	2.242.586	22.662	22.944	0,26219312	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
17	26.040	1,0224	rBV	0.322	2.928.168	25.745	26.067	0,3423483	2-Ethyl-3-acetoxy-delta.(1(2))-bi	7
18	26.469	1,0393	rVB	0.684	8.553.184	26.321	27.005		1 Chlorobenzene-D5	86
19	27.340	1,0735	rBV	0.255	651.657	27.206	27.461	0,07618882	Benzene, ethyl-	72
20	34.243	1,3445	rBV	0.228	620.423	34.096	34.323	0,072537081	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	50
21	34.779	1,3655	rBV	0.308	911.895	34.645	34.953	0,106614683	1,6-Heptadiene, 2-methyl-	46
22	37.929	1,4892	rBV	0.308	1.454.360	37.755	38.063	0,170037263	Phenol	87
23	39.484	1,5503	rBV	0.335	1.868.890	39.363	39.698	0,218502256	Nonanal	64
24	40.208	1,5787	rBV	0.188	510.294	40.114	40.301	0,059661291	Benzoic acid, 4-hydroxy-, propyl e	59
25	43.491	1,7076	rBV	0.241	1.192.504	43.411	43.652	0,139422232	n-Octyl acetate	83
26	44.108	1,7318	rBV	0.322	3.672.722	44.001	44.322	0,429398222	Decanal	91

Πίνακας 31: Εθελοντής 3 , αέρας δωματίου

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	peak area	Compound	SIMILARIT
1	3.066	0,1186	rBV	0.375	1106051	2.838	3.213	0,1190	4-HYDROXYMETHYL-1,3-DIOXOLANE	5
2	4.084	0,1580	rBV	0.281	6164047	3.964	4.245	0,6632	1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	50
3	5.773	0,2233	rBV	0.322	6972337	5.693	6.015	0,7502	Butane, 2-methyl-	90
4	6.256	0,2420	rBV	0.174	903127	6.175	6.350	0,0972	Methane, trichlorofluoro-	90
5	6.417	0,2482	rVB	0.308	1811455	6.350	6.658	0,1949	Pentane	86
6	7.047	0,2726	rBV	0.214	1535012	6.966	7.181	0,1652	1,3-Pentadiene, (Z)-	94
7	7.543	0,2918	rBV	0.214	1782457	7.435	7.650	0,1918	Butane, 2,2-dimethyl-	43
8	8.722	0,3374	rBV	0.121	791836	8.628	8.749	0,0852	Butane, 2,3-dimethyl-	72
9	8.816	0,3410	rVB	0.174	2684315	8.749	8.923	0,2888	Pentane, 2-methyl-	91
10	9.499	0,3674	rVB	0.496	3711020	9.379	9.875	0,3993	Pentane, 3-methyl-	72
11	10.237	0,3960	rBV	0.281	1108655	10.129	10.411	0,1193	Hexane	86
12	11.121	0,4302	rBV	0.322	1558306	11.014	11.336	0,1677	1-HYDROXY-3,4-DIMETHYL-2-PYRIDINETHIONE	40
13	11.832	0,4577	rBV	0.147	951439	11.751	11.899	0,1024	Propane, 2-ethoxy-2-methyl-	78
14	11.952	0,4623	rVB	0.214	1064971	11.899	12.113	0,1146	Cyclopentane, methyl-	64
15	12.274	0,4748	rBV	0.308	791968	12.180	12.488	0,0852	Benzenamine, 4-fluoro-2-(trifluoromethyl)-	39
16	13.695	0,5297	rBV	0.161	697628	13.628	13.789	0,0751	Hexane, 2-methyl-	90
17	13.869	0,5365	rVB	0.335	1605732	13.789	14.124	0,1728	Cyclohexane	87
18	14.231	0,5505	rVB	0.335	1214542	14.137	14.472	0,1307	Hexane, 3-methyl-	53
19	14.941	0,5779	rBV	0.241	2427053	14.807	15.049	0,2611	Benzene	90
20	15.129	0,5852	rVB	0.188	1135222	15.049	15.236	0,1221	Butane, 2-methoxy-2-methyl-	64
21	15.558	0,6018	rVB	0.335	648922	15.477	15.813	0,0698	Heptane	90
22	17.314	0,6697	rBV	0.335	1396323	17.086	17.421	0,1502	Cyclohexane, methyl-	91
23	20.973	0,8113	rBV	0.362	6926237	20.812	21.174	0,7452	Benzene, methyl-	95
24	22.179	0,8579	rVB	0.349	4844687	22.045	22.394	0,5213	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
25	25.852	1,0000	rBV	0.456	9294272	25.718	26.174	1,0000	Chlorobenzene-D5	91
26	26.281	1,0166	rVV	0.389	3805979	26.200	26.589	0,4095	Benzene, ethyl-	90
27	26.683	1,0321	rVB	0.684	7522344	26.589	27.273	0,8094	Benzene, 1,3-dimethyl-	95
28	28.171	1,0897	rBV	0.281	2134020	28.063	28.345	0,2296	XYLENE	93
29	29.377	1,1364	rBV	0.147	599624	29.297	29.444	0,0645	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (R	91
30	31.106	1,2032	rBV	0.241	775767	31.012	31.253	0,0835	.ALPHA. BENZYLAMINO-.OMEGA.-BENZYLXYETH	50
31	31.441	1,2162	rBV	0.147	888798	31.361	31.508	0,0956	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	94
32	31.749	1,2281	rVB	0.201	957536	31.669	31.870	0,1030	Nonane	47
33	32.580	1,2603	rBV	0.161	526161	32.487	32.647	0,0566	Benzene, (1-methylethyl)-	50
34	33.251	1,2862	rBV	0.268	1855467	33.157	33.425	0,1996	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	97
35	34.242	1,3245	rVB	0.308	2767013	34.082	34.390	0,2977	di-Limonene	96
36	34.886	1,3495	rVB	0.241	1003372	34.819	35.060	0,1080	1,8-Cineole	95
37	35.770	1,3836	rBV	0.241	1106103	35.636	35.878	0,1190	DI(2-ETHYLHEXYL) MALONATE	37
38	36.414	1,4086	rVB	0.174	543346	36.360	36.534	0,0585	Tetratetracontane	47
39	37.352	1,4448	rBV	0.188	2052800	37.272	37.459	0,2209	7-Octen-2-ol, 2,6-dimethyl-	59
40	38.009	1,4703	rVB	0.241	899263	37.955	38.197	0,0968	Silane, 2-cyclohexen-1-yltrimethyl	43
41	38.786	1,5003	rBV	0.362	4409759	38.679	39.041	0,4745	Nonanal	91
42	43.089	1,6668	rBV	0.335	4266390	43.008	43.343	0,4590	Decanal	91
43	46.708	1,8067	rVB	0.241	1733741	46.641	46.882	0,1865	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-	72

Πίνακας 32: Εθελοντής 3 πριν την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	AREA/ISTI	Compound	Similarity
1	3053	0,118402	rBV	0.241	745434	2838	3079	0,057155	Carbon di	4
2	3133	0,121505	rVB	0.174	710983	3079	3254	0,054514	Carbon di	4
3	3401	0,131898	rBV	0.201	580020	3307	3508	0,044472	Carbon di	4
4	4071	0,157882	rBV	0.268	9596988	3977	4245	0,735835	1,4-Penta	72
5	5773	0,22389	rBV	0.348	7907860	5680	6028	0,606323	Butane, 2-	80
6	6430	0,24937	rVB	0.348	2793477	6363	6712	0,214186	Pentane	86
7	7020	0,272251	rBV	0.536	2,4E+08	6926	7462	18,41982	1,2-Penta	93
8	7529	0,291991	rVV	0.295	4592155	7476	7771	0,352097	Butane, 2,	43
9	7851	0,304479	rVV	0.509	8487774	7771	8280	0,650787	2-Propanc	72
10	8360	0,32422	rBV	0.161	1538315	8280	8441	0,117948	2-Propanc	78
11	8695	0,337212	rVB	0.094	863586	8642	8736	0,066214	Butane, 2,	72
12	8803	0,3414	rVB	0.201	5757933	8736	8937	0,441481	Pentane, 2	91
13	9473	0,367384	rVB	0.402	3674793	9379	9781	0,281759	Pentane, 2	90
14	10210	0,395967	rVB	0.322	2630647	10130	10451	0,201701	Hexane	91
15	11108	0,430793	rVB	0.308	1461852	11014	11323	0,112085	Naphthale	40
16	11698	0,453675	rVB	0.281	1346123	11457	11738	0,103212	1,3-Butadi	90
17	11805	0,457824	rVV	0.121	1263315	11751	11872	0,096863	Propane, 2	64
18	11939	0,463021	rVB	0.174	1482634	11872	12046	0,113679	2,5-Pyrrol	64
19	12234	0,474462	rBV	0.362	2030205	12140	12502	0,155663	5-FLUORO	38
20	13360	0,518131	rBV	0.241	1125014	13239	13481	0,086259	1,3-Cyclo	9
21	13682	0,530619	rVB	0.161	769512	13615	13775	0,059001	Hexane, 2	53
22	13842	0,536824	rVB	0.241	1539361	13775	14017	0,118028	Cyclohexa	91
23	14204	0,550863	rVB	0.214	941075	14137	14352	0,072156	Hexane, 3	81
24	14875	0,576886	rBV	0.268	3237195	14754	15022	0,248207	Benzene	95
25	15089	0,585185	rVB	0.174	925093	15035	15210	0,070793	3-Pentanc	23
26	15531	0,602327	rVB	0.201	569949	15451	15652	0,0437	Heptane	91
27	17287	0,670429	rVB	0.174	901223	17207	17381	0,0691	3-Penten-	64
28	20169	0,782199	rBV	0.308	1789830	20035	20343	0,137233	Disulfide,	97
29	20946	0,812333	rBV	0.308	6791671	20826	21134	0,520741	Benzene,	95
30	21201	0,822222	rVB	0.255	1325380	21161	21415	0,101622	Octane	87
31	22153	0,859143	rVB	0.335	8501704	22045	22381	0,651855	Cyclotrisil	91
32	22488	0,872135	rVB	0.281	6514291	22407	22689	0,499473	Undecane	72
33	23842	0,924646	rVB	0.362	1219552	23761	24123	0,093507	Undecane	59
34	24471	0,94904	rVB	0.241	1373431	24378	24619	0,105306	Heptane,	91
35	24766	0,960481	rVV	0.322	10082631	24646	24967	0,77307	Octane, 4-	94
36	25785	1	rBV	0.483	13042318	25664	26147	1	Chlorober	83
37	26214	1,016638	rVB	0.201	835765	26174	26375	0,064081	Benzene,	90
38	26656	1,033779	rVB	0.550	3715629	26562	27112	0,28489	Benzene,	95
39	28131	1,090983	rBV	0.241	980350	28037	28278	0,075167	Benzene,	95
40	29350	1,138259	rBV	0.188	1336660	29257	29444	0,102486	Bicyclo[3.	91
41	30449	1,18088	rBV	1354	2,2E+08	30289	31642	16,83641	Acetamid	91
42	33197	1,287454	rVB	0.241	1248311	33157	33398	0,095712	Benzene,	93
43	33546	1,300989	rVB	0.429	3249586	33452	33881	0,249157	6-METHYL	38
44	34203	1,326469	rBV	0.228	19525237	34109	34337	1,497068	dl-Limone	93
45	34551	1,339965	rVB	0.241	5770410	34471	34712	0,442437	Undecane	83
46	34899	1,353461	rVB	0.295	7552243	34752	35047	0,579057	1,8-Cineol	98
47	35717	1,385185	rVB	0.201	4751084	35583	35784	0,364282	1-Hexanol	86
48	36401	1,411712	rBV	0.147	1728817	36320	36468	0,132554	Undecane	72
49	36562	1,417956	rBV	0.214	8946422	36481	36696	0,685953	Dodecane	64
50	36816	1,427807	rBV	0.804	1,53E+09	36696	37500	117,1537	Phenol	50
51	40730	1,579601	rVB	0.147	734804	40676	40824	0,05634	Dodecane	91
52	44121	1,711111	rVB	0.161	3589739	44041	44202	0,275238	Pentadeca	90
53	44470	1,724646	rVB	0.147	1136070	44403	44550	0,087106	Heptadeca	64
54	45019	1,745938	rVB	0.214	1894169	44966	45180	0,145233	Docosane	64
55	45904	1,78026	rVB	0.161	5658505	45837	45998	0,433857	Dodecane	62
56	46293	1,795346	rBV	0.201	3344621	46212	46413	0,256444	Pentadeca	83
57	46601	1,807291	rVB	0.080	993777	46547	46628	0,076196	Decane, 5	68
58	56828	2,203917	rVB	0.295	5170948	56721	57015	0,396475	Eicosane	86

Πίνακας 33: Εθελοντής 3 πριν την άσκηση, λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK AREA	Name	Similarity
2	4085	0,154331	rBV	0.255	2887496	3977	4232	0,271162	1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	45
16	24418	0,922513	rVB	0.335	1069626	24324	24659	0,100448	2,4-DIMETHYL-1-HEPTENE	64
5	8360	0,315841	rBV	0.375	4631737	8267	8642	0,434962	2-Pentanol	40
4	8133	0,307265	rBV	0.214	1034393	7945	8159	0,097139	2-Propanone	64
11	13655	0,515887	rBV	0.268	936141	13427	13695	0,087912	3-Cyclopropyl-1-butyne	9
22	35248	1,331671	rVV	0.255	11486310	35154	35409	1,078669	4-Octanone	64
20	30423	1,149382	rBV	2212	1,35E+09	30369	32581	126,8162	Acetamide, N,N-dimethyl-	52
10	12328	0,465752	rBV	0.322	851979	12221	12542	0,080009	Benzenamine, 4-fluoro-2-(trifluor	40
12	15156	0,572594	rBV	0.268	877380	15035	15303	0,082394	Benzene	91
13	21523	0,81314	rVB	0.389	1012030	21402	21791	0,095039	Benzene, methyl-	91
3	5760	0,217613	rVB	0.308	1809167	5693	6001	0,169897	Butane, 2-methyl-	80
1	3053	0,115342	rBV	0.241	766854	2865	3106	0,072015	Carbon dioxide	4
19	26469	1	rBV	0.697	10648594	26321	27018	1	Chlorobenzene-D5	91
9	11993	0,453096	rBV	0.308	2014014	11859	12167	0,189134	Cyclohexane	83
14	22689	0,857191	rVB	0.349	3808042	22568	22917	0,35761	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
30	45823	1,731195	rVB	0.228	2666270	45756	45984	0,250387	Decane, 2,3,7-trimethyl-	59
24	37111	1,402055	rVB	0.174	2448191	37017	37192	0,229907	Decane, 2,3,7-trimethyl-	64
34	58115	2,195587	rVB	0.268	4478769	58021	58289	0,420597	Decane, 2-methyl-	83
21	35074	1,325097	rBV	0.147	991120	35007	35154	0,093075	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	78
31	46748	1,766142	rVB	0.241	6903378	46628	46869	0,64829	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	76
33	55246	2,087196	rVB	0.255	3748142	55166	55420	0,351985	Heptadecane, 8-methyl-	80
17	25061	0,946806	rVB	0.268	1291528	24967	25236	0,121286	Heptane, 2,3-dimethyl-	91
15	23037	0,870339	rBV	0.348	9948577	22917	23265	0,934262	Heptane, 2,4-dimethyl-	91
8	10264	0,387774	rBV	0.375	3567204	10143	10518	0,334993	Hexane	91
23	35529	1,342287	rVB	0.295	4652685	35449	35744	0,43693	Hexane, 3,3-dimethyl-	64
32	47164	1,781858	rBV	0.214	2932571	47070	47284	0,275395	Nonane, 5-butyl-	76
18	25356	0,957951	rBV	0.322	9114609	25236	25557	0,855945	Octane, 4-methyl-	94
27	44885	1,695757	rVB	0.201	6854278	44778	44979	0,643679	Octane, 5-ethyl-2-methyl-	81
28	45247	1,709434	rVB	0.201	1561752	45180	45381	0,146663	Octane, 5-ethyl-2-methyl-	80
25	37272	1,408138	rBV	0.201	10595014	37192	37393	0,994968	Pentacosane	64
29	45475	1,718048	rVB	0.188	1457433	45421	45609	0,136866	Pentadecane	87
6	8816	0,333069	rVB	0.442	3969247	8749	9191	0,372748	Pentane, 2-methyl-	91
7	9473	0,35789	rVB	0.228	712372	9406	9634	0,066898	Pentane, 3-methyl-	80
26	37486	1,416223	rVB	1086	1,26E+09	37393	38478	118,7726	Phenol	46

Πίνακας 34: Εθελοντής 3 , 1 ώρα μετά την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK AREA	Compound	Similarity
1	3.053	0.1180	rBV	0.214	897099	2.865	3.079	5,92E-02	5-METHOXY-1-AZA-6-OXABICYCLO(3.1.0)HEXANE	4
2	3.146	0.1216	rVB	0.161	959238	3.079	3.240	6,33E-02	TRIDELTEROACETONITRILE	3
3	3.401	0.1314	rBV	0.188	607796	3.307	3.495	4,01E-02	4-HYDROXYMETHYL-1,3-DIOXOLANE	4
4	4.085	0.1578	rVB	0.281	7877248	3.964	4.245	5,20E-01	1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	50
5	5.773	0.2231	rVB	0.255	5196051	5.693	5.948	3,43E-01	Butane, 2-methyl-	90
6	6.430	0.2485	rVB	0.375	2030210	6.350	6.725	1,34E-01	Pentane	86
7	7.033	0.2718	rVB	0.536	2,27E+08	6.940	7.476	1,50E+01	1,3-Pentadiene, (Z)-	94
8	7.931	0.3065	rVB	0.523	9599045	7.838	8.360	6,33E-01	2-Propanone	64
9	8.803	0.3402	rVB	0.214	2905376	8.749	8.964	1,92E-01	Pentane, 2-methyl-	91
10	9.473	0.3660	rVB	0.349	2575641	9.392	9.741	1,70E-01	Pentane, 3-methyl-	50
11	10.223	0.3950	rVB	0.416	2799455	10.143	10.559	1,85E-01	Hexane	80
12	11.122	0.4298	rVB	0.308	1784620	11.028	11.336	1,18E-01	9-ALPHA-(HYDROXY-D)-3-METHYL-3-AZABICYCLO(3.3.1)NONANE	72
13	11.939	0.4613	rVB	0.188	1161999	11.872	12.060	7,67E-02	Cyclopentane, methyl-	91
14	12.261	0.4738	rVB	0.281	1999998	12.167	12.448	1,32E-01	Benzoxazole, 2-methyl-	9
15	13.869	0.5359	rVB	0.241	958317	13.802	14.044	6,32E-02	Cyclopentane, methyl-	72
16	14.942	0.5774	rVB	0.268	2183050	14.794	15.062	1,44E-01	Benzene	90
17	15.558	0.6012	rVB	0.295	546858	15.491	15.786	3,61E-02	Heptane	83
18	17.301	0.6685	rVB	0.161	504902	17.247	17.408	3,33E-02	Cyclohexane, methyl-	59
19	20.263	0.7830	rVB	0.281	1289509	20.129	20.410	8,51E-02	Disulfide, dimethyl-	97
20	21.013	0.8120	rVB	0.241	1766142	20.906	21.147	1,17E-01	Benzene, methyl-	91
21	22.179	0.8570	rVV	0.308	8909892	22.059	22.367	5,88E-01	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
22	22.515	0.8700	rVV	0.308	4435355	22.421	22.729	2,93E-01	Heptane, 2,4-dimethyl-	83
23	22.836	0.8824	rVB	0.322	616357	22.769	23.091	4,07E-02	Ethene, tetrachloro-	90
24	24.485	0.9461	rVB	0.228	555710	24.418	24.646	3,67E-02	Heptane, 2,3-dimethyl-	83
25	24.793	0.9580	rVB	0.416	4401373	24.686	25.101	2,90E-01	Octane, 4-methyl-	94
26	25.879	1,0000	rVB	0.858	15159593	25.731	26.589	1,00E+00	Chlorobenzene-D5	91
27	26.750	1,0337	rVB	0.308	1057859	26.629	26.938	6,98E-02	Benzene, 1,2-dimethyl-	87
28	29.364	1,1347	rVB	0.281	1332143	29.270	29.551	8,79E-02	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (R)-	94
29	30.758	1,1885	rVB	1.180	1,22E+08	30.517	31.696	8,05E+00	Acetamide, N,N-dimethyl-	91
30	33.599	1,2983	rVB	0.496	5730290	33.479	33.975	3,78E-01	6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	74
31	34.229	1,3227	rVB	0.362	17643953	34.135	34.497	1,16E+00	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (R)-	95
32	34.578	1,3361	rVV	0.255	6368326	34.497	34.752	4,20E-01	Nonane, 5-propyl-	76
33	34.886	1,3480	rVB	0.295	6487749	34.779	35.074	4,28E-01	1,8-Cineole	87
34	35.771	1,3822	rVB	0.174	3065454	35.623	35.798	2,02E-01	1-Hexanol, 2-ethyl-	64
35	36.414	1,4071	rVB	0.161	1609747	36.334	36.495	1,06E-01	Decane, 2,3,7-trimethyl-	72
36	36.588	1,4138	rVB	0.214	6030669	36.495	36.709	3,98E-01	3,6-Dimethyldecane	60
37	36.816	1,4226	rVB	0.791	1,38E+09	36.709	37.500	9,13E+01	Phenol	50
38	44.135	1,7054	rVB	0.174	4655619	44.054	44.228	3,07E-01	Nonane, 5-butyl-	81
39	44.483	1,7189	rVB	0.147	1117697	44.429	44.577	7,37E-02	Tridecane, 6-propyl-	90
40	44.711	1,7277	rVB	0.174	988775	44.657	44.832	6,52E-02	Tetradecane	90
41	45.046	1,7406	rVB	0.201	1919477	44.979	45.180	1,27E-01	Decane, 2,3,6-trimethyl-	64
42	45.917	1,7743	rVB	0.174	4776432	45.850	46.024	3,15E-01	Nonane, 5-butyl-	81
43	46.306	1,7893	rVB	0.188	1760229	46.239	46.427	1,16E-01	Dodecane, 4,6-dimethyl-	64
44	54.134	2,0918	rVB	0.255	3820042	54.053	54.308	2,52E-01	Nonane, 2-methyl-5-propyl-	91
45	56.855	2,1970	rVB	0.241	4543868	56.747	56.989	3,00E-01	Docosane	64

Πίνακας 35: Εθελοντής 3, 1 ώρα μετά την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	Name	PEAK AREA /	Similarity Index
1	3026	0,11687	rBV	0.362	1100539	2825	3187	4-HYDROXYMETHYL-1,3-DIOXOLANE	0,092787031	4
27	37326	1,441604	rBV	1099	1,29E+09	37232	38331	Phenol	108,5715398	46
20	30007	1,158929	rBV	2292	1,21E+09	29927	32219	Acetamide, N-ethyl-	101,8353224	59
17	24767	0,95655	rBV	0.483	21167964	24673	25155	Octane, 4-methyl-	1,784682361	94
19	26750	1,033138	rVB	0.965	20277885	26643	27608	Benzene, 1,3-dimethyl-	1,709639325	97
14	22501	0,869033	rVB	0.389	16158526	22381	22769	Heptane, 2,4-dimethyl-	1,362333965	87
26	37098	1,432798	rBV	0.228	15598415	37004	37232	Hexane, 3,3-dimethyl-	1,315110707	59
18	25892	1	rBV	0.871	11860914	25745	26616	Chlorobenzene-D5	1	94
22	35007	1,352039	rVV	0.255	10657492	34913	35168	4-Octanone	0,898538848	72
33	46641	1,801367	rVB	0.228	10497846	46521	46748	Decane, 2,3,7-trimethyl-	0,885079008	80
6	8790	0,339487	rVB	0.456	10437332	8722	9178	Pentane, 2-methyl-	0,879977041	91
29	44805	1,730457	rVB	0.188	6657807	44698	44885	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	0,561323267	72
39	58168	2,246563	rVB	0.281	5623106	58061	58343	Docosane	0,474087073	87
23	35302	1,363433	rVB	0.322	5405593	35208	35530	Eicosane, 10-methyl-	0,455748436	72
35	47043	1,816893	rVB	0.228	4245204	46963	47191	Pentadecane	0,357915419	87
38	55287	2,135293	rVB	0.268	4163853	55206	55474	Pentadecane	0,351056672	76
13	22180	0,856635	rBV	0.335	3994504	22046	22381	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	0,336778768	83
8	10224	0,394871	rVB	0.550	3227774	10116	10666	Hexane	0,272135351	83
16	24472	0,945157	rBV	0.281	3020605	24378	24659	Heptane, 2,3-dimethyl-	0,254668822	91
32	45730	1,766183	rVB	0.228	2870033	45663	45891	Decane, 2-methyl-	0,241974017	68
2	4071	0,157223	rBV	0.255	2675840	3964	4219	1,4-Pentadiene, 3,3-dimethyl-	0,225601501	64
25	36924	1,426078	rBV	0.161	2675759	36843	37004	Decane, 2,3,7-trimethyl-	0,225594672	72
36	47365	1,82933	rBV	0.134	2092782	47298	47432	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	0,176443659	64
30	45140	1,743396	rVB	0.161	2028141	45086	45247	Pentadecane	0,170993652	87
28	43759	1,690059	rBV	0.268	1931492	43692	43961	2-Decen-1-ol, (E)-	0,162845123	46
15	23842	0,920825	rBV	0.335	1628090	23748	24083	2,4-DIMETHYL-1-HEPTENE	0,137265138	59
31	45381	1,752704	rVB	0.161	1545297	45328	45489	Pentadecane	0,130284816	87
37	47794	1,845898	rVB	0.161	1532336	47740	47901	Decane, 2-methyl-	0,129192067	64
3	5747	0,22196	rVB	0.214	1491833	5653	5868	Butane, 2-methyl-	0,125777238	80
34	46829	1,808628	rVB	0.161	1476520	46789	46950	Nonane, 2-methyl-5-propyl-	0,124486191	43
11	14915	0,576047	rBV	0.429	1404369	14794	15223	Benzene	0,118403101	91
24	36347	1,403793	rVB	0.174	1304519	36280	36455	Cyclopentane, 1-butyl-2-propyl-	0,109984694	49
10	12274	0,474046	rBV	0.349	1135914	12154	12502	Benzeneethanamine, .alpha.-methyl-N	0,095769517	38
9	11926	0,460606	rVB	0.295	1088812	11832	12127	Cyclopentane, methyl-	0,091798322	90
12	17462	0,674417	rVB	0.255	752122	17381	17636	Heptane, 3-methyl-	0,063411808	59
5	8696	0,335857	rVB	0.107	740589	8615	8722	Butane, 2,3-dimethyl-	0,062439454	78
7	9460	0,365364	rVB	0.389	715981	9393	9781	Furan, tetrahydro-2-methyl-	0,060364741	53
4	8173	0,315657	rVB	0.214	648417	7985	8200	2-Propanone	0,054668384	53
21	34819	1,344778	rVB	0.121	527921	34779	34900	Tetradecane, 4-methyl-	0,044509302	64

Πίνακας 36: Εθελοντής 3 , 24 ώρες μετά την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK/ISTC Compound	Similarity
1	3.106	0,1198	rVB	0.228	976153	2.905	3.133	0,1712 5-METHOXY-1-AZA-6-OXABICYCLO(3.1.0)HEXANE	5
2	3.187	0,1230	rVB	0.147	886345	3.133	3.281	0,1555 Acetic acid, [(aminocarbonyl)amino]oxo-	4
3	3.441	0,1328	rVB	0.241	3377690	3.348	3.589	0,5924 Carbon dioxide	4
4	3.924	0,1514	rVB	0.094	908719	3.844	3.937	0,1594 Pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazin-2(6H)-amine, 6,7-dimethyl-	80
5	5.827	0,2248	rVB	0.335	11189612	5.747	6.082	1,9626 Butane, 2-methyl-	64
6	6.471	0,2497	rVB	0.295	3058825	6.390	6.685	0,5365 Pentane	86
7	7.074	0,2729	rVB	0.389	65411590	6.967	7.355	11,4727 1,3-Pentadiene, (Z)-	91
8	7.597	0,2931	rVB	0.121	2710175	7.503	7.623	0,4753 Hexane, 4-ethyl-2,2-dimethyl-	36
9	7.784	0,3003	rVB	0.429	23382993	7.664	8.093	4,1012 2-Propanone	64
10	8.736	0,3371	rVB	0.094	528412	8.682	8.776	0,0927 Butane, 2,3-dimethyl-	72
11	8.830	0,3407	rVB	0.174	2271857	8.776	8.950	0,3985 Pentane, 2-methyl-	91
12	9.500	0,3665	rVB	0.134	1386845	9.419	9.554	0,2432 Pentane, 3-methyl-	80
13	9.607	0,3707	rVB	0.362	2173170	9.567	9.929	0,3812 Acetic acid, [(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	9
14	10.224	0,3945	rVB	0.281	2172722	10.143	10.425	0,3811 Hexane	74
15	11.966	0,4617	rVB	0.268	2582157	11.819	12.087	0,4529 Cyclopentane, methyl-	53
16	13.722	0,5294	rVB	0.147	586312	13.642	13.789	0,1028 Hexane, 2-methyl-	87
17	13.883	0,5356	rVB	0.295	1159318	13.816	14.111	0,2033 Cyclohexane	80
18	14.245	0,5496	rVB	0.228	712935	14.151	14.379	0,1250 Hexane, 3-methyl-	83
19	14.969	0,5775	rVB	0.281	1940882	14.794	15.076	0,3404 Benzene	87
20	15.183	0,5858	rVV	0.349	1022169	15.143	15.491	0,1793 Methane, isothiocyanato-	9
21	15.572	0,6008	rVB	0.281	534559	15.491	15.773	0,0938 Heptane	80
22	17.328	0,6685	rVB	0.335	896651	17.086	17.421	0,1573 Cyclohexane, methyl-	91
23	20.317	0,7839	rVB	0.308	577780	20.102	20.410	0,1013 Disulfide, dimethyl	95
24	21.027	0,8113	rVB	0.335	2209965	20.866	21.201	0,3876 Benzene, methyl-	94
25	21.255	0,8201	rVB	0.255	765641	21.201	21.456	0,1343 Octane	49
26	22.207	0,8568	rVB	0.389	6268885	22.032	22.421	1,0995 Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
27	22.542	0,8697	rVB	0.295	2541148	22.448	22.743	0,4457 Heptane, 2,4-dimethyl-	90
28	24.807	0,9571	rVB	0.389	2519156	24.646	25.035	0,4418 Octane, 4-methyl-	91
29	25.919	1,0000	rVB	0.550	5701485	25.718	26.268	1,0000 Chlorobenzene-D5	91
30	26.737	1,0316	rVB	0.523	1847180	26.616	27.139	0,3240 Benzene, 1,2-dimethyl-	87
31	28.225	1,0890	rVB	0.375	601680	28.077	28.453	0,1055 Benzene, 1,3-dimethyl-	62
32	29.391	1,1340	rVB	0.241	524176	29.284	29.525	0,0919 Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (R)-	90
33	30.785	1,1877	rVB	0.322	1249643	30.678	30.999	0,2192 Trisiloxane, 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-	37
34	31.777	1,2260	rVB	0.214	737852	31.683	31.897	0,1294 Borinic acid, diethyl-	38
35	34.256	1,3217	rVB	0.362	9632572	34.136	34.498	1,6895 Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (R)-	95
36	34.591	1,3346	rVV	0.241	3693522	34.524	34.766	0,6478 Decane, 2,4-dimethyl-	72
37	34.900	1,3465	rVB	0.281	2763905	34.792	35.074	0,4848 1,8-Cineole	78
38	35.851	1,3832	rVB	0.710	12167014	35.637	36.347	2,1340 1-Hexanol, 2-ethyl-	78
39	36.428	1,4055	rVB	0.147	873327	36.374	36.522	0,1532 Octane, 5-ethyl-2-methyl-	83
40	36.602	1,4122	rVB	0.174	3680128	36.522	36.696	0,6455 3,6-Dimethyldecane	93
41	36.803	1,4199	rVB	1.260	1,16E+09	36.696	37.956	203,3013 Phenol	83
42	43.183	1,6661	rVB	0.308	1694125	43.103	43.411	0,2971 Oxonane	49
43	44.162	1,7038	rVB	0.161	2873450	44.095	44.255	0,5040 Nonane, 2-methyl-5-propyl-	78
44	45.073	1,7390	rVB	0.201	1443192	45.019	45.220	0,2531 Heptadecane	53
45	45.944	1,7726	rVB	0.188	3446050	45.877	46.065	0,6044 Octane, 5-ethyl-2-methyl-	83
46	46.333	1,7876	rVB	0.174	1393578	46.279	46.454	0,2444 Octane, 5-ethyl-2-methyl-	70
47	56.949	2,1972	rVB	0.268	3340525	56.841	57.109	0,5859 Dodecane, 1-iodo-	80

Πίνακας 37: Εθελοντής 3 , 24 ώρες μετά την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK/ISTC Compound	Similarity
1	2.748	0,2354	rVV	0.174	688298	2.680	2.855	0,049 Hexane, 2,5-dimethyl-	90
2	2.922	0,2503	rVB	0.174	775643	2.855	3.029	0,055 Hexane, 2,4-dimethyl-	74
3	4.973	0,4260	rVB	0.308	924844	4.892	5.200	0,066 Heptane, 4-methyl-	87
4	6.715	0,5752	rBV	0.228	799392	6.581	6.809	0,057 1,3,5-Cycloheptatriene	87
5	7.854	0,6728	rVB	0.335	5813456	7.734	8.069	0,414 Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	91
6	8.203	0,7027	rVB	0.375	17889719	8.082	8.457	1,275 Heptane, 2,4-dimethyl-	91
7	9.597	0,8221	rBV	0.429	2662110	9.489	9.918	0,190 2,4-DIMETHYL-1-HEPTENE	64
8	10.240	0,8772	rBV	0.268	2233707	10.146	10.414	0,159 Heptane, 2,3-dimethyl-	83
9	10.535	0,9024	rVV	0.469	15550863	10.428	10.897	1,108 Octane, 4-methyl-	91
10	11.674	1,0000	rBV	0.844	14034048	11.540	12.385	1,000 Chlorobenzene-D5	91
11	12.559	1,0758	rVB	0.563	2980095	12.479	13.041	0,212 Benzene, 1,3-dimethyl-	94
12	15.642	1,3399	rBV	1.970	1,52E+09	15.575	17.545	108,402 Acetamide, N,N-dimethyl-	50
13	20.293	1,7383	rBV	0.147	1470086	20.226	20.373	0,105 Nonane, 5-methyl-5-propyl-	78
14	20.467	1,7532	rVV	0.255	18708696	20.373	20.628	1,333 Decane, 2,3,5-trimethyl-	72
15	20.749	1,7774	rVB	0.295	7584882	20.668	20.963	0,540 3,6-Dimethyldecane	62
16	21.767	1,8646	rVB	0.174	1406724	21.714	21.888	0,100 2-Undecene, 4,5-dimethyl-, [R*,R*-(E)]-	50
17	22.330	1,9128	rBV	0.161	3915834	22.250	22.411	0,279 Nonane, 5-butyl-	72
18	22.504	1,9277	rBV	0.214	17417040	22.411	22.625	1,241 Pentacosane	64
19	22.719	1,9461	rBV	1.086	1,34E+09	22.625	23.711	95,631 Phenol	46
20	29.059	2,4892	rVB	0.255	1765611	29.005	29.260	0,126 Decanal	90
21	30.091	2,5776	rBV	0.214	10450379	29.970	30.185	0,745 Docosane	86
22	30.439	2,6074	rVB	0.147	2223602	30.372	30.520	0,158 Dodecane, 4,6-dimethyl-	81
23	30.681	2,6281	rVB	0.161	1861628	30.614	30.774	0,133 Pentadecane	87
24	31.016	2,6568	rVB	0.268	3377722	30.949	31.217	0,241 Pentadecane	90
25	31.941	2,7361	rVB	0.228	9642681	31.833	32.061	0,687 Dodecane, 4,6-dimethyl-	76
26	32.356	2,7716	rVB	0.228	3561969	32.276	32.503	0,254 Heptane, 3-ethyl-5-methyl-	60
27	40.599	3,4777	rVB	0.281	4956174	40.505	40.787	0,353 Heptadecane	83
28	43.347	3,7131	rVB	0.308	5392387	43.226	43.535	0,384 Docosane	91

Πίνακας 38: Εθελοντής 4, αέρας δωματίου

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK ARE	COMPOU	SIMILARIT
1	3012	0,1149	rBV	0.416	840894	2785	3200	0,077	Oxirane	3
2	3374	0,12871	rBV	0.241	343584	3227	3468	0,032	TRIDEUTE	5
3	4044	0,154269	rBV	0.281	6497888	3924	4205	0,596	1,4-Penta	72
4	4487	0,171168	rVV	0.214	576599	4353	4567	0,053	Butane	72
5	4688	0,178836	rVB	0.228	467884	4567	4795	0,043	2-Butene,	64
6	5733	0,2187	rBV	0.375	15598447	5639	6015	1,432	Butane, 2-	86
7	6216	0,237125	rVB	0.161	1010514	6135	6296	0,093	Methane,	83
8	6377	0,243267	rVB	0.281	3182916	6296	6578	0,292	Pentane	86
9	6752	0,257572	rBV	0.147	369385	6685	6832	0,034	2-Pentene	72
10	6993	0,266766	rVV	0.228	2565702	6899	7127	0,236	1,3-Penta	91
11	7168	0,273442	rVV	0.241	673629	7127	7369	0,062	3-Buten-2	7
12	7489	0,285687	rVB	0.295	2750932	7382	7677	0,253	Octane, 2,	50
13	8079	0,308194	rBV	0.174	529095	7918	8092	0,049	2-Propanc	64
14	8669	0,330701	rBV	0.134	1289114	8561	8696	0,118	Butane, 2,	86
15	8763	0,334287	rVV	0.188	5423447	8696	8883	0,498	Pentane, ,	78
16	8950	0,341421	rVB	0.281	1473934	8883	9165	0,135	Pentane, ,	17
17	9446	0,360342	rVB	0.509	5869851	9339	9848	0,539	Pentane, ,	83
18	10183	0,388457	rBV	0.322	2453620	10076	10398	0,225	Hexane	78
19	11081	0,422713	rBV	0.308	1656681	10947	11256	0,152	4-Pyrimid	50
20	11778	0,449302	rVV	0.161	3100733	11685	11845	0,285	Propane, ,	78
21	11899	0,453918	rVB	0.201	2064230	11845	12046	0,189	Cyclopent	86
22	12207	0,465667	rVV	0.429	1600624	12113	12542	0,147	1H-Benzin	38
23	12931	0,493286	rBV	0.308	632449	12650	12958	0,058	Acetic acic	23
24	13628	0,519875	rBV	0.174	1212406	13534	13708	0,111	Hexane, 2	64
25	13789	0,526017	rVB	0.335	1914396	13722	14057	0,176	Cyclohexa	78
26	14151	0,539826	rBV	0.241	1672288	14057	14298	0,154	Hexane, 3	53
27	14875	0,567445	rVB	0.295	4792722	14687	14982	0,44	Benzene	87
28	15049	0,574083	rVV	0.402	3820147	14982	15384	0,351	Butane, 2-	78
29	15478	0,590448	rVB	0.295	1122750	15384	15679	0,103	Heptane	91
30	17234	0,657435	rBV	0.322	1424126	17019	17341	0,131	Cyclohexa	93
31	17394	0,663539	rVB	0.188	353359	17341	17528	0,032	Hexane, 2	76
32	17837	0,680438	rBV	0.214	314878	17716	17931	0,029	Cyclopent	83
33	18561	0,708057	rVB	0.268	635550	18440	18708	0,058	Pentane, ,	78
34	18936	0,722362	rBV	0.134	401618	18855	18989	0,037	Pentane, ,	78
35	19231	0,733616	rBV	0.134	395925	19164	19298	0,036	2-Piperidi	47
36	19753	0,753529	rVB	0.268	568093	19566	19834	0,052	Heptane, ,	87
37	20477	0,781147	rVB	0.161	316465	20383	20544	0,029	Cyclohexa	90
38	21013	0,801595	rVB	0.375	16041782	20866	21241	1,473	Benzene,	94
39	22314	0,851225	rVB	0.375	5156252	22153	22528	0,473	Cyclotrisil	91
40	23024	0,878309	rBV	0.228	564394	22917	23145	0,052	Ethene, te	97
41	24123	0,920233	rVB	0.188	332021	24043	24230	0,03	2-Cyclope	47
42	25088	0,957046	rVB	0.214	654375	25034	25249	0,06	Octane, 4-	58
43	25544	0,974441	rBV	0.201	447200	25463	25664	0,041	Octane, 3-	72
44	26214	1	rBV	0.483	10893476	26040	26522	1	Chlorober	91
45	26630	1,015869	rVV	0.389	5615505	26549	26938	0,515	Benzene,	93
46	27058	1,032197	rVB	0.777	15696827	26951	27729	1,441	Benzene,	94
47	28586	1,090486	rBV	0.389	4766937	28466	28855	0,438	Benzene,	97
48	28922	1,103304	rVB	0.228	859687	28855	29082	0,079	Nonane, 3	52
49	29458	1,123751	rVB	0.241	493105	29350	29592	0,045	Cyclohexa	22
50	29820	1,13756	rVB	0.188	537359	29726	29913	0,049	Cyclohexe	91
51	30463	1,162089	rVB	0.201	535744	30396	30597	0,049	Tetracont	50
52	30852	1,176928	rBV	0.134	323099	30785	30919	0,03	Octane, 3,	64
53	31240	1,19173	rVB	0.295	1218706	31160	31455	0,112	Trisiloxan	16
54	31642	1,207065	rVB	0.295	1016708	31535	31830	0,093	Benzene,	58
55	31978	1,219883	rBV	0.147	1486960	31870	32018	0,137	Benzene,	95
56	32246	1,230106	rVB	0.348	3544311	32165	32514	0,325	Decane	90
57	33117	1,263333	rBV	0.174	826848	33023	33197	0,076	Benzene,	87
58	33398	1,274052	rVB	0.134	339241	33331	33465	0,031	Decane, 4	83
59	33800	1,289387	rBV	0.295	3816157	33680	33975	0,35	Benzene,	95
60	34806	1,327764	rVB	0.161	607731	34765	34926	0,056	Bicyclo[3.	27
61	35020	1,335927	rVB	0.121	306237	34980	35101	0,028	Ethanone,	38
62	35476	1,353323	rVB	0.241	1130347	35395	35637	0,104	Benzene,	81
63	36347	1,386549	rBV	0.255	1542742	36186	36441	0,142	Benzene,	25
64	36990	1,411078	rBV	0.281	1167036	36910	37192	0,107	Tetradeca	80
65	37969	1,448425	rVB	0.134	471067	37889	38023	0,043	Neopheny	35
66	38572	1,471427	rVB	0.255	1130531	38505	38760	0,104	TRANS-1-	23
67	39403	1,503128	rBV	0.295	2479644	39309	39604	0,228	Nonanal	76
68	41373	1,578279	rVB	0.174	692606	41306	41481	0,064	Undecane	70
69	43746	1,668803	rVB	0.295	3141617	43652	43947	0,288	Decanal	72
70	45435	1,733234	rVB	0.161	555128	45381	45542	0,051	Pentadeca	70

Πίνακας 39: Εθελοντής 4 , 1 ώρα μετά την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK ARE	COMPOU	COMPOU	SIMILARIT
1	0,174	7,84384E-06	rVB	0.281	1587494	0.147	0.429	0,131	2-PENTADECYL-4,4,5		38
2	1461	0,065861245	rVB	0.322	12698974	1367	1689	1,051	Butane, 2-methyl-		78
3	1984	0,089437858	rVB	0.161	642889	1890	2051	0,053	Methane, trichlorofl		47
4	2131	0,096064554	rVB	0.322	3329804	2051	2372	0,276	Pentane		80
5	2506	0,112969391	rVV	0.188	790389	2439	2627	0,065	Cyclopropane, 1,2-di		83
6	2748	0,123878646	rVV	0.509	2,32E+08	2627	3136	19,167	1,3-Butadiene, 2-me		93
7	3284	0,148041293	rVV	0.952	14996363	3190	4142	1,241	Ether, hexyl pentyl		14
8	4262	0,192129108	rVV	0.161	795695	4195	4356	0,066	1-Octanol		50
9	4450	0,200604066	rVV	0.107	869615	4370	4477	0,072	Pentane, 2-methyl-		50
10	4544	0,204841545	rVV	0.174	2773115	4477	4651	0,229	1-Hexene, 3,4,5-trim		50
11	4745	0,213902538	rVB	0.161	627338	4678	4839	0,052	1-Pentene		64
12	5214	0,235044854	rVB	0.161	1776865	5120	5281	0,147	Pentane, 3-methyl-		87
13	5335	0,240499482	rVB	0.308	1327991	5281	5589	0,11	1,3-Dioxolane, 2-(1-		9
14	5965	0,268899608	rVB	0.402	3673849	5817	6219	0,304	Hexane		83
15	6340	0,285804445	rVB	0.188	788243	6219	6407	0,065	(+)-gymnomitrene		27
16	6447	0,290627958	rVB	0.281	1065183	6407	6688	0,088	2-Butenal		72
17	6943	0,312987423	rVB	0.201	380293	6849	7050	0,031	Naphthalene, 1-(chl		39
18	7720	0,348014245	rVB	0.268	3276375	7546	7814	0,271	Cyclopentane, meth		81
19	8015	0,361312717	rVB	0.241	590808	7962	8203	0,049	Benzenamine, 4-fluc		50
20	9517	0,429022224	rVB	0.174	465147	9423	9597	0,038	Oxetane, 2-ethyl-3-r		49
21	9677	0,436234955	rVB	0.335	1396764	9597	9932	0,116	Cyclohexane		80
22	10039	0,452553757	rVB	0.228	607533	9932	10160	0,05	Hexane, 3-methyl-		64
23	10683	0,481584998	rVB	0.362	2976768	10522	10884	0,246	Benzene		91
24	11004	0,496055538	rVB	0.241	630419	10951	11192	0,052	Butane, 2-methoxy-		16
25	11420	0,514808637	rVB	0.295	607930	11326	11621	0,05	Heptane		80
26	13283	0,598791868	rVV	0.174	446911	13229	13404	0,037	1H-Pyrazole, 4,5-dih		50
27	13484	0,60785286	rVB	0.201	354186	13404	13605	0,029	Octane		50
28	14690	0,662218816	rVB	0.335	353036	14489	14824	0,029	Pentane, 3-ethyl-		50
29	16366	0,737772168	rVB	0.375	1001102	16205	16580	0,083	Disulfide, dimethyl		95
30	17143	0,77279899	rVB	0.335	5397626	17009	17344	0,447	Benzene, methyl-		95
31	17411	0,784880314	rVB	0.255	1385289	17371	17626	0,115	Octane		72
32	18417	0,830230357	rVB	0.389	13564906	18269	18658	1,122	Cyclotrisiloxane, he		91
33	18752	0,845332011	rVV	0.308	3892880	18658	18966	0,322	Heptane, 2,4-dimeth		78
34	19060	0,859216517	rVB	0.241	684278	18979	19221	0,057	Ethene, tetrachloro-		55
35	20146	0,908172925	rVB	0.255	348702	20079	20333	0,029	2-Undecene, 9-meth		35
36	20802	0,93774512	rVB	0.228	439045	20709	20936	0,036	Heptane, 2,3-dimeth		53
37	21097	0,951043592	rVB	0.335	3049171	20963	21298	0,252	Octane, 4-methyl-		87
38	22183	1	rVB	0.550	12085875	22022	22572	1	Chlorobenzene-D5		91
39	23041	1,038678267	rVB	0.496	2406874	22934	23429	0,199	Benzene, 1,4-dimeth		91
40	24555	1,106928729	rVB	0.241	644873	24448	24689	0,053	Benzene, 1,2-dimeth		93
41	25762	1,161339765	rVB	0.281	893990	25641	25923	0,074	Cyclohexene, 1-met		90
42	27142	1,223549565	rVB	0.308	3278167	27035	27343	0,271	2-ETHYL-3,3-DIMETH		38
43	28148	1,268899608	rVB	0.241	679786	28067	28308	0,056	Decane, 2,6,6-trimet		53
44	29689	1,338367218	rVB	0.214	505849	29609	29823	0,042	Benzene, 1,3,5-trime		62
45	30145	1,3589235	rVB	0.483	4024855	29944	30426	0,333	Benzaldehyde		87
46	30681	1,383086147	rVB	0.268	1381488	30507	30775	0,114	dl-Limonene		72
47	31016	1,398187801	rVB	0.241	3825770	30922	31163	0,317	Nonane, 5-propyl-		62
48	31297	1,410855159	rVB	0.308	2041105	31204	31512	0,169	Undecane, 5-methyl		76
49	32866	1,481584998	rVB	0.161	1515014	32785	32946	0,125	Octane, 5-ethyl-2-m		83
50	33201	1,496686652	rVB	1314	1,74E+09	32946	34260	144,361	Phenol		68
51	34434	1,552269756	rVB	0.697	16994852	34380	35077	1,406	Acetamide, 2,2,2-trif		9
52	37222	1,677951585	rVB	0.188	561913	37182	37369	0,046	Dodecane, 2,6,10-tri		30
53	40626	1,831402425	rVB	0.188	5200099	40519	40707	0,43	Pentadecane		64
54	40975	1,847135194	rVB	0.147	1231984	40908	41055	0,102	Pentadecane		68
55	41203	1,857413335	rVB	0.188	1191700	41136	41323	0,099	Eicosane		64
56	41565	1,873732137	rVB	0.255	3432685	41471	41725	0,284	TRIS-O-(TRIMETHYLS		32
57	42463	1,914213587	rVB	0.255	6219980	42342	42597	0,515	Octane, 5-ethyl-2-m		72
58	42664	1,92327458	rVB	0.161	718709	42610	42771	0,059	Tridecane		35
59	42865	1,932335572	rVB	0.228	2257025	42798	43026	0,187	Dodecane, 1-iodo-		64
60	43186	1,946806113	rVB	0.121	979999	43133	43253	0,081	Decane, 5-propyl-		49
61	45639	2,057386287	rVB	0.188	1145948	45586	45773	0,095	Tetracosane		43
62	51121	2,304512464	rVB	0.322	4131542	51014	51336	0,342	Docosane		80
63	53856	2,427805076	rVB	0.268	4705480	53748	54016	0,389	Docosane		86
64	54472	2,455574088	rVB	0.281	1178043	54392	54673	0,097	Eicosane, 10-methyl		50

Πίνακας 40: Εθελοντής 4 , 1 ώρα μετά την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK AREA/COMPOUND	SIMILARIT
1	3026	0,112612	rBV	0.322	1095736	2838	3160	0,083 Oxirane	3
2	3374	0,125563	rBV	0.188	476663	3254	3441	0,036 Benzeneethanamine, N-me	7
3	4045	0,150534	rBV	0.281	5095815	3924	4205	0,384 1,4-Pentadiene, 3,3-dimeth	72
4	8226	0,306129	rBV	0.268	693398	8012	8280	0,052 2-Propanethiol	9
5	10197	0,37948	rBV	0.322	413827	10090	10411	0,031 Hexane	53
6	11081	0,412378	rBV	0.295	527208	10961	11256	0,04 4-Pyrimidinamine, 5-methy	56
7	12248	0,455807	rBV	0.308	828917	12113	12422	0,062 4-CHLORO-6-FLUORO-PYRIM	9
8	13507	0,502661	rBV	0.188	314924	13347	13534	0,024 Methane, oxybis[chloro-	4
9	14888	0,554055	rBV	0.442	977949	14754	15196	0,074 Benzene	91
10	22139	0,823899	rBV	0.429	7856015	21979	22407	0,592 Cyclotrisiloxane, hexameth	91
11	26080	0,970563	rBV	0.952	13275313	25919	26871	1 Chlorobenzene-D5	91
12	30235	1,125191	rBV	2359	1,2E+09	30168	32527	90,105 Acetamide, N-ethyl-	58
13	34109	1,269361	rVB	0.496	2835191	33988	34484	0,214 6-METHYL-5-HEPTEN-2-ONE	78
14	35101	1,306278	rVB	0.214	713874	35047	35261	0,054 Tetradecane	64
15	37151	1,382569	rVB	0.188	950535	37084	37272	0,072 Tetradecane, 2-methyl-	60
16	37379	1,391054	rBV	1113	1,18E+09	37272	38385	88,66 4-METHYL-1,2-BENZOQUINOL	47
17	39390	1,465893	rVB	0.281	1682608	39336	39618	0,127 Nonanal	38
18	43773	1,629005	rBV	0.281	2564927	43679	43960	0,193 Decanal	72
19	44791	1,66689	rVB	0.188	1496131	44711	44899	0,113 Tridecane, 6-propyl-	87
20	45716	1,701314	rVB	0.174	750613	45663	45837	0,057 Silane, (chloromethylene)tr	35
21	46628	1,735254	rVB	0.188	2223238	46547	46735	0,167 1-Undecene, 4-methyl-	59
22	47016	1,749693	rVB	0.174	846480	46976	47150	0,064 Undecane, 4,6-dimethyl-	47
23	55260	2,056492	rVB	0.228	1706307	55206	55434	0,129 Nonane, 5-methyl-5-propyl	53
24	58155	2,164229	rVB	0.295	2902028	58048	58342	0,219 Tetradecane	90

Πίνακας 41: Εθελοντής 4, 24 ώρες μετά την άσκηση

Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK AREA	COMPOUND	SIMILARITY
1	3106	0,11711	rBV	0.281	768187	2878	3160	0,114	2-Hexanar	4
2	3455	0,130269	rBV	0.241	2324082	3347	3589	0,346	Carbon di	4
3	3937	0,148443	rBV	0.214	3903320	3816	4031	0,582	1-HYDRAZ	56
4	4058	0,153005	rVV	0.067	1679151	4031	4098	0,25	1-Acetoxy	55
5	4111	0,155003	rVV	0.080	2087416	4098	4178	0,311	s-Triazolo	59
6	4232	0,159566	rVB	0.335	2867564	4178	4513	0,427	Silane, dif	10
7	4781	0,180265	rVB	0.134	627783	4755	4889	0,094	Benzene,	9
8	5974	0,225247	rVB	0.389	11591673	5881	6269	1,728	Butane, 2-	72
9	6484	0,244476	rBV	0.147	546848	6417	6564	0,082	Methane,	64
10	6645	0,250547	rVB	0.335	3211365	6564	6899	0,479	Pentane	86
11	7033	0,265176	rBV	0.147	393729	6966	7114	0,059	1-Butene,	64
12	7275	0,274301	rBV	0.536	1,35E+08	7167	7703	20,194	1,3-Pent	91
13	7811	0,29451	rBV	0.174	1783257	7717	7891	0,266	Nonane, 2	38
14	8990	0,338964	rBV	0.134	755983	8910	9044	0,113	Butane, 2,	64
15	9097	0,342998	rVV	0.161	2164254	9044	9205	0,323	Pentane, 1	56
16	9298	0,350577	rVB	0.268	759628	9205	9473	0,113	1-Pentene	43
17	9781	0,368788	rBV	0.161	1433891	9687	9848	0,214	Pentane, 1	83
18	9902	0,37335	rVB	0.174	740525	9848	10022	0,11	2-Tetrad	25
19	10277	0,38749	rBV	0.214	304231	10170	10384	0,045	3H-Pyrazo	32
20	10532	0,397104	rVB	0.349	2375230	10438	10786	0,354	Hexane	83
21	10894	0,410753	rBV	0.147	356448	10813	10961	0,053	2,4-Hexad	27
22	11523	0,434469	rVB	0.214	339829	11443	11658	0,051	Pyridine, 1	42
23	12287	0,463276	rBV	0.228	2382657	12167	12395	0,355	Cyclohexa	52
24	12596	0,474926	rVB	0.188	443531	12529	12716	0,066	Benzenam	38
25	13668	0,515346	rBV	0.402	2390087	13561	13963	0,356	Chlorofor	91
26	14057	0,530013	rVV	0.161	642945	13990	14151	0,096	METHAN	45
27	14231	0,536573	rVV	0.295	1212613	14151	14445	0,181	Cyclohexa	72
28	14593	0,550222	rVB	0.349	711638	14499	14848	0,106	Hexane, 3	46
29	15250	0,574994	rBV	0.147	867913	15129	15276	0,129	Benzene	91
30	15558	0,586607	rVB	0.348	628746	15504	15853	0,094	Acetamid	16
31	15933	0,600747	rBV	0.188	305986	15853	16040	0,046	Heptane	80
32	17689	0,666956	rVB	0.188	353245	17622	17810	0,053	1H-Pyrazo	58
33	20665	0,779164	rBV	0.295	338666	20464	20759	0,05	Disulfide,	91
34	21415	0,807443	rBV	0.308	2613782	21268	21576	0,39	1,3,5-Cycl	91
35	21657	0,816567	rVB	0.308	826468	21616	21925	0,123	4-DIMETH	10
36	22622	0,852952	rBV	0.416	6634889	22434	22850	0,989	Cyclotrisil	91
37	22943	0,865055	rVV	0.308	2262294	22850	23158	0,337	Hexane, 2	64
38	23265	0,877196	rVB	0.308	587956	23158	23466	0,088	Ethene, te	95
39	25061	0,944914	rBV	0.214	336649	24967	25182	0,05	Heptane,	59
40	25383	0,957055	rVV	0.416	2324792	25195	25611	0,346	Ether, hex	64
41	26522	1	rBV	0.509	6709676	26375	26884	1	Chlorober	91
42	27420	1,033859	rVB	0.563	2983411	27286	27849	0,445	Benzene,	95
43	28948	1,091471	rBV	0.335	747721	28854	29189	0,111	Benzene,	81
44	30195	1,138489	rBV	0.228	717685	30101	30329	0,107	.ALPHA.-P	83
45	31642	1,193047	rVB	0.322	1604359	31548	31870	0,239	Benzo[f]q	30
46	32648	1,230978	rBV	0.241	792785	32567	32808	0,118	Undecane	59
47	34216	1,290099	rBV	0.201	466498	34122	34323	0,07	Benzene,	87
48	35221	1,327992	rBV	0.201	584601	35127	35328	0,087	l-Limonen	92
49	35556	1,340623	rVB	0.268	3351634	35462	35730	0,5	Decane, 2	72
50	35838	1,351256	rVB	0.295	1760094	35744	36039	0,262	1-Decene,	70
51	36856	1,389639	rBV	0.214	862742	36722	36937	0,129	Acetamid	47
52	37419	1,410866	rBV	0.161	1229636	37352	37513	0,183	Octane, 6-	78
53	37607	1,417955	rVV	0.121	3414817	37513	37634	0,509	Undecane	58
54	37781	1,424515	rVV	1300	1,44E+09	37634	38934	214,204	Phenol	83
55	39028	1,471533	rVB	0.684	23688689	38947	39631	3,531	Benzenea	9
56	45233	1,70549	rVB	0.201	5320713	45126	45327	0,793	Pentadeca	87
57	45582	1,718649	rBV	0.147	1326195	45515	45662	0,198	Pentadeca	59
58	45823	1,727735	rBV	0.188	1154530	45756	45944	0,172	Decane, 2	78
59	46185	1,741385	rVB	0.295	5151485	46078	46373	0,768	BUTANE, 4	38
60	47070	1,774753	rVB	0.255	7112006	46936	47190	1,06	Pentadeca	80
61	47257	1,781804	rVB	0.134	685201	47217	47351	0,102	Tetradeca	53
62	47458	1,789382	rVB	0.201	2439778	47391	47593	0,364	Nonane, 5	76
63	47780	1,801523	rBV	0.147	1640648	47700	47847	0,245	Hexadeca	68
64	55661	2,098673	rVB	0.281	3902619	55541	55822	0,582	Tetratrici	80
65	58557	2,207865	rVB	0.295	4681819	58423	58718	0,698	Docosane	90
66	59213	2,232599	rVB	0.281	1052611	59146	59428	0,157	Hexatriacc	53

Πίνακας 42: Εθελοντής 4, 24 ώρες μετά την άσκηση λευκό δείγμα

Peak #	Ret Time	RRt	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK ARE	COMPOU	SIMILARIT
1	2999	0,113762	rBV	0.348	1140826	2812	3160	0,062	5-METHO	5
2	3361	0,127494	rBV	0.201	705543	3227	3428	0,038	Carbon di	4
3	4031	0,152909	rBV	0.268	6985921	3911	4179	0,381	1,4-Penta	50
4	4219	0,160041	rVB	0.134	422597	4192	4326	0,023	1-Propana	9
5	8039	0,304947	rBV	0.161	396958	7905	8066	0,022	2-Propano	38
6	8146	0,309005	rVB	0.241	634633	8066	8307	0,035	Thiourea	9
7	8897	0,337493	rVB	0.322	968924	8857	9178	0,053	4,6-DIMET	28
8	11108	0,421364	rBV	0.322	674084	10974	11296	0,037	Benzaldeh	64
9	12342	0,468174	rBV	0.335	1371195	12154	12489	0,075	2H-Cyclop	38
10	13628	0,516956	rBV	0.362	1215081	13427	13789	0,066	Bicyclo[3.	9
11	15143	0,574425	rBV	0.416	1363919	14928	15344	0,074	Benzene	91
12	22635	0,858622	rBV	0.362	8202435	22515	22877	0,447	Cyclotrisil	91
13	25303	0,959829	rVB	0.201	321680	25222	25423	0,018	Octane, 4-	68
14	26362	1	rVB	0.684	18349045	26228	26911	1	Chlorober	91
15	27260	1,034064	rVB	0.348	643333	27193	27541	0,035	Benzene,	59
16	30423	1,154047	rBV	2627	1,11E+09	30356	32983	60,625	Acetamid	59
17	34189	1,296905	rVB	0.389	1547278	34082	34471	0,084	Benzaldeh	52
18	35181	1,334535	rVB	0.161	672365	35114	35275	0,037	Tetradeca	52
19	37018	1,404218	rBV	0.121	311574	36964	37085	0,017	Docosane	53
20	37192	1,410819	rVB	0.188	981812	37125	37312	0,054	Undecane	76
21	37406	1,418936	rBV	1072	1,16E+09	37312	38385	62,997	4-METHYL	47
22	39430	1,495714	rVB	0.322	1712455	39336	39658	0,093	Ethanone,	38
23	40087	1,520636	rVB	0.442	3005958	39993	40435	0,164	Benzenen	91
24	43800	1,661482	rVB	0.201	958362	43719	43920	0,052	1-Tetrad	35
25	44845	1,701123	rVB	0.161	1386858	44778	44939	0,076	Hexadeca	64
26	46695	1,7713	rVB	0.188	2246116	46628	46816	0,122	Nonane, 5	81
27	47124	1,787573	rVB	0.214	1064006	47043	47258	0,058	Pentadeca	47
28	49697	1,885176	rVB	0.161	717274	49657	49818	0,039	Pentadeca	60
29	55139	2,091609	rVB	0.201	1821984	55086	55287	0,099	1-IODO-2-	53
30	55514	2,105834	rVB	0.174	818144	55447	55622	0,045	2-Propena	37
31	57994	2,199909	rVB	0.241	2899563	57914	58155	0,158	Octadecar	64

Πίνακας 43: Εθελοντής 4, 48 ώρες μετά την άσκηση 1ο κομμάτι

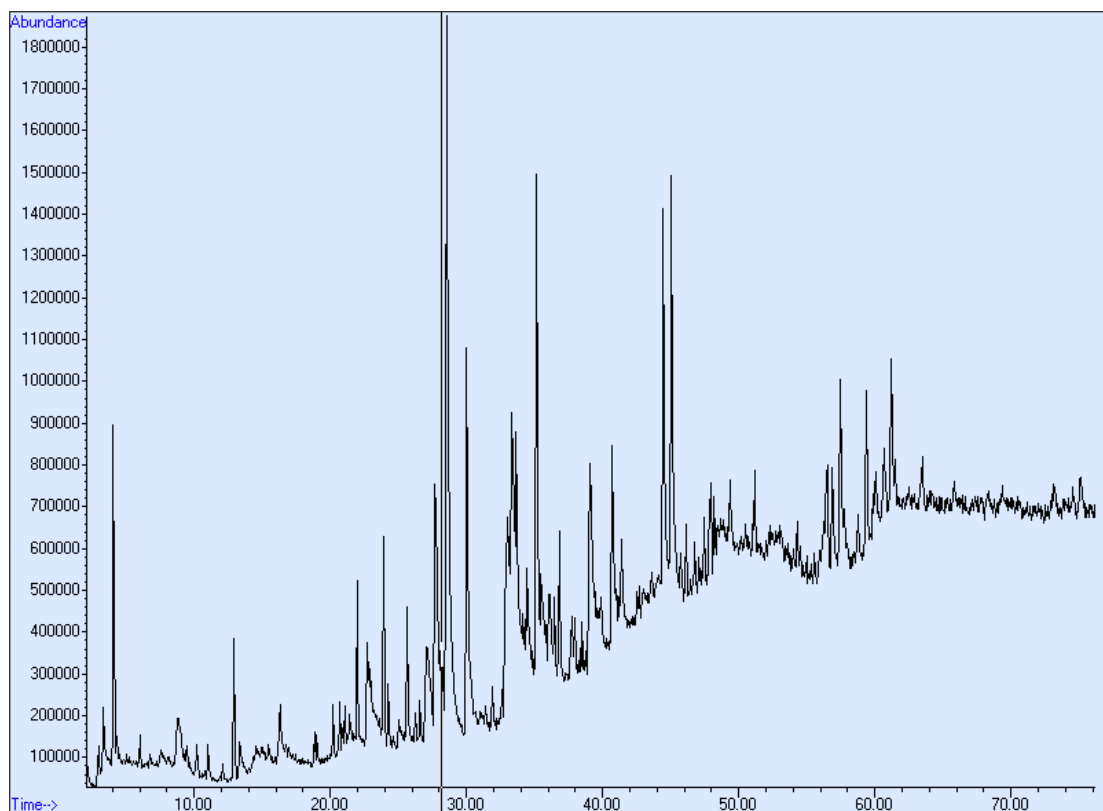
Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK ARE	COMPOU	SIMILARIT
1	3039	0,115166	rBV	0.241	754295	2865	3106	0,119	1-Octanan	9
2	3415	0,129415	rBV	0.362	3037892	3307	3669	0,479	Carbon di	4
3	4138	0,156814	rBV	0.255	4981628	3924	4179	0,785	.alpha.-M	64
4	4607	0,174587	rBV	0.067	448135	4554	4621	0,071	3,4-Diphe	3
5	4701	0,178149	rVB	0.174	578186	4674	4849	0,091	Propane,	4
6	5894	0,223359	rVB	0.362	14836368	5800	6162	2,338	Butane, 2-	86
7	6430	0,243671	rBV	0.188	315648	6323	6511	0,05	1-Butanol	40
8	6578	0,24928	rVB	0.308	3178190	6511	6819	0,501	Pentane	80
9	6966	0,263984	rBV	0.174	360156	6886	7060	0,057	2-Pentene	76
10	7208	0,273154	rBV	0.483	1,5E+08	7087	7570	23,589	1,3-Butadi	91
11	7637	0,289412	rVV	0.094	757314	7583	7677	0,119	1,3-Butadi	87
12	7744	0,293467	rVB	0.147	1686482	7677	7824	0,266	Butane, 2,	47
13	7985	0,3026	rVB	0.429	3714938	7891	8320	0,585	2-Propano	9
14	8749	0,331552	rVB	0.121	467742	8709	8830	0,074	1-Hexene	47
15	8950	0,339169	rVV	0.121	1388201	8870	8990	0,219	Butane, 2,	86
16	9057	0,343224	rVV	0.161	5042690	8990	9151	0,795	Pentane,	64
17	9232	0,349856	rVB	0.201	839738	9151	9352	0,132	1-Pentene	59
18	9741	0,369145	rBV	0.161	2365630	9647	9808	0,373	Pentane,	80
19	9862	0,37373	rVB	0.241	797788	9808	10049	0,126	Silane, tet	17
20	10250	0,388434	rBV	0.174	412736	10170	10344	0,065	Cyclohexa	64
21	10492	0,397605	rBV	0.201	5519474	10411	10612	0,87	Hexane	83
22	10853	0,411285	rBV	0.134	386706	10773	10907	0,061	2,4-Hexad	27
23	11738	0,444823	rBV	0.281	482493	11618	11899	0,076	2-Pentyne	92
24	12247	0,464112	rBV	0.362	5422283	12127	12489	0,854	Cyclohexa	53
25	12569	0,476315	rVB	0.228	658829	12489	12717	0,104	Benzenee	25
26	14044	0,532212	rBV	0.174	671885	13950	14124	0,106	Hexane, 2	53
27	14204	0,538275	rVV	0.322	1337968	14124	14446	0,211	Cyclohexa	52
28	14580	0,552524	rVB	0.375	957572	14486	14861	0,151	Hexane, 3	72
29	15330	0,580946	rBV	0.402	2582608	15089	15491	0,407	Benzene	46
30	15545	0,589094	rVV	0.335	1035824	15491	15826	0,163	Butane, 2-	38
31	15933	0,603797	rVB	0.389	668999	15840	16228	0,105	Heptane	86
32	17569	0,665795	rBV	0.174	376631	17448	17622	0,059	Cycloprop	47
33	17703	0,670873	rVV	0.174	1151182	17622	17797	0,181	2-Hexenal	55
34	17864	0,676974	rVB	0.322	763219	17797	18118	0,12	Hexane, 2	58
35	19003	0,720138	rBV	0.255	309150	18869	19124	0,049	Butanoic a	64
36	19794	0,750114	rVB	0.241	501254	19727	19968	0,079	Heptane,	49
37	20156	0,763832	rVB	0.295	330318	20075	20370	0,052	Octane	53
38	21402	0,811105	rBV	0.308	3414089	21268	21576	0,538	1,3,5-Cycl	90
39	21643	0,820183	rVB	0.308	942371	21603	21911	0,148	Decane, 2	47
40	22662	0,858799	rBV	0.375	4452213	22461	22836	0,702	Cyclotrisil	74
41	22970	0,870471	rVV	0.335	13594100	22863	23198	2,142	Heptane,	91
42	23265	0,881651	rVB	0.241	683185	23198	23439	0,108	Ethene, te	87
43	24351	0,922806	rBV	0.322	1424912	24270	24592	0,225	2-Butenal	47
44	24994	0,947173	rVB	0.308	1532848	24833	25142	0,242	Nonane	78
45	25289	0,958352	rVV	0.523	11018708	25155	25678	1,736	Octane, 4-	90
46	25879	0,980711	rVB	0.201	313599	25825	26026	0,049	Hexane, 1	43
47	26388	1	rBV	0.483	6346389	26241	26723	1	Chlorober	94

Πίνακας 44: Εθελοντής 4 , 48 ώρες μετά την άσκηση , 2ο κομμάτι

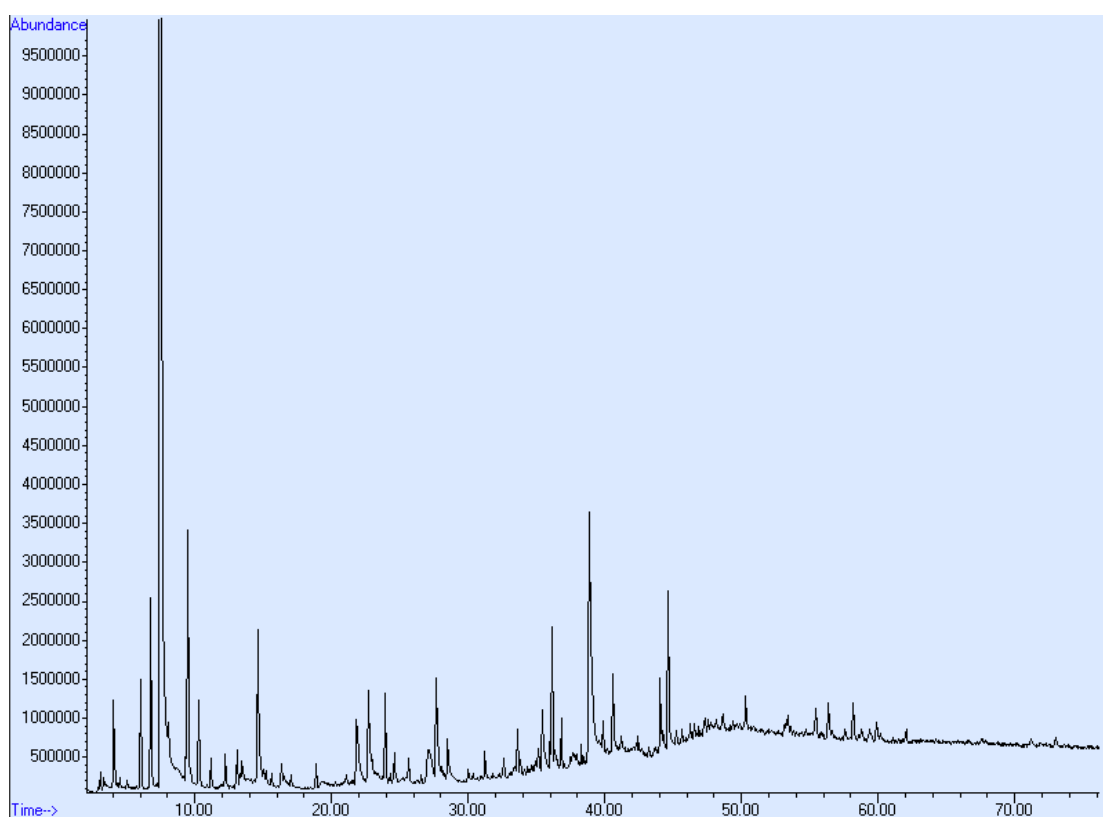
48	26831	1,016788	rVB	0.228	594504	26764	26991	0,094	Benzene,	53
49	27233	1,032022	rVB	0.576	2792395	27125	27702	0,44	Benzene,	94
50	28734	1,088904	rBV	0.295	787552	28627	28922	0,124	XYLENE	87
51	29940	1,134607	rBV	0.241	754724	29820	30061	0,119	Cyclohexe	91
52	31361	1,188457	rVB	0.241	641701	31281	31522	0,101	Trisiloxan	38
53	32165	1,218925	rVB	0.228	418976	32004	32232	0,066	4-Phenylv	45
54	32339	1,225519	rVV	0.214	910512	32246	32460	0,143	Octane, 2,	50
55	33452	1,267697	rVB	0.147	333743	33385	33532	0,053	Hexane, 3	43
56	33854	1,282932	rBV	0.268	673477	33747	34015	0,106	Benzene,	91
57	34846	1,320524	rBV	0.147	468187	34779	34926	0,074	dl-Limon	72
58	35007	1,326626	rVV	0.174	1255755	34926	35101	0,198	OCTANE, 2	64
59	35181	1,33322	rVV	0.241	13573963	35101	35342	2,139	4-Octanon	64
60	35462	1,343868	rVB	0.349	5831728	35355	35704	0,919	Decane, 2	72
61	36361	1,377937	rBV	0.134	350963	36253	36387	0,055	N-DECANE	10
62	36481	1,382484	rBV	0.174	1079196	36387	36562	0,17	Cyclopent	50
63	36655	1,389078	rVB	0.335	987796	36602	36937	0,156	3-Decene,	53
64	37044	1,40382	rBV	0.188	3147650	36937	37125	0,496	Octane, 6-	78
65	37205	1,409921	rBV	0.161	11948245	37125	37285	1,883	Hexane, 3	64
66	37406	1,417538	rBV	1273	1,36E+09	37285	38559	213,799	Carbamic	47
67	41387	1,568402	rBV	0.241	778770	41320	41561	0,123	Dodecane	58
68	44778	1,696908	rBV	0.228	9665731	44631	44858	1,523	Dodecane	78
69	45126	1,710095	rBV	0.161	2045148	45046	45207	0,322	Decane, 2	72
70	45354	1,718736	rBV	0.201	1942883	45274	45475	0,306	Dodecane	81
71	45689	1,731431	rVB	0.255	2439175	45609	45864	0,384	Decane, 2	80
72	46065	1,74568	rVB	0.174	808369	46011	46185	0,127	Ethanone,	30
73	46574	1,764969	rVB	0.255	8401380	46427	46681	1,324	Tetradeca	64
74	46762	1,772093	rVB	0.161	1125483	46695	46856	0,177	Undecane	43
75	46949	1,77918	rBV	0.228	3124174	46869	47097	0,492	Nonane, 5	72
76	47258	1,79089	rVV	0.174	2727058	47150	47325	0,43	Hexadeca	50
77	47378	1,795437	rVB	0.147	1431305	47338	47485	0,226	Undecane	58
78	47687	1,807147	rVB	0.147	849870	47620	47767	0,134	Undecane	80
79	49617	1,880286	rVB	0.255	1046169	49576	49831	0,165	Tetradeca	53
80	54871	2,079392	rVB	0.268	4774695	54750	55018	0,752	Docosane	80
81	55380	2,098681	rVB	0.255	1167681	55340	55595	0,184	Pentadeca	46
82	57619	2,18353	rVB	0.295	5399204	57485	57779	0,851	Pentadeca	81
83	58249	2,207405	rVB	0.335	1392441	58182	58517	0,219	Decane, 2	76
84	58932	2,233288	rVB	0.362	1587728	58838	59200	0,25	Tritetraco	50

Πίνακας 45: Εθελοντής 4, 48 ώρες μετά την άσκηση λευκό δείγμα

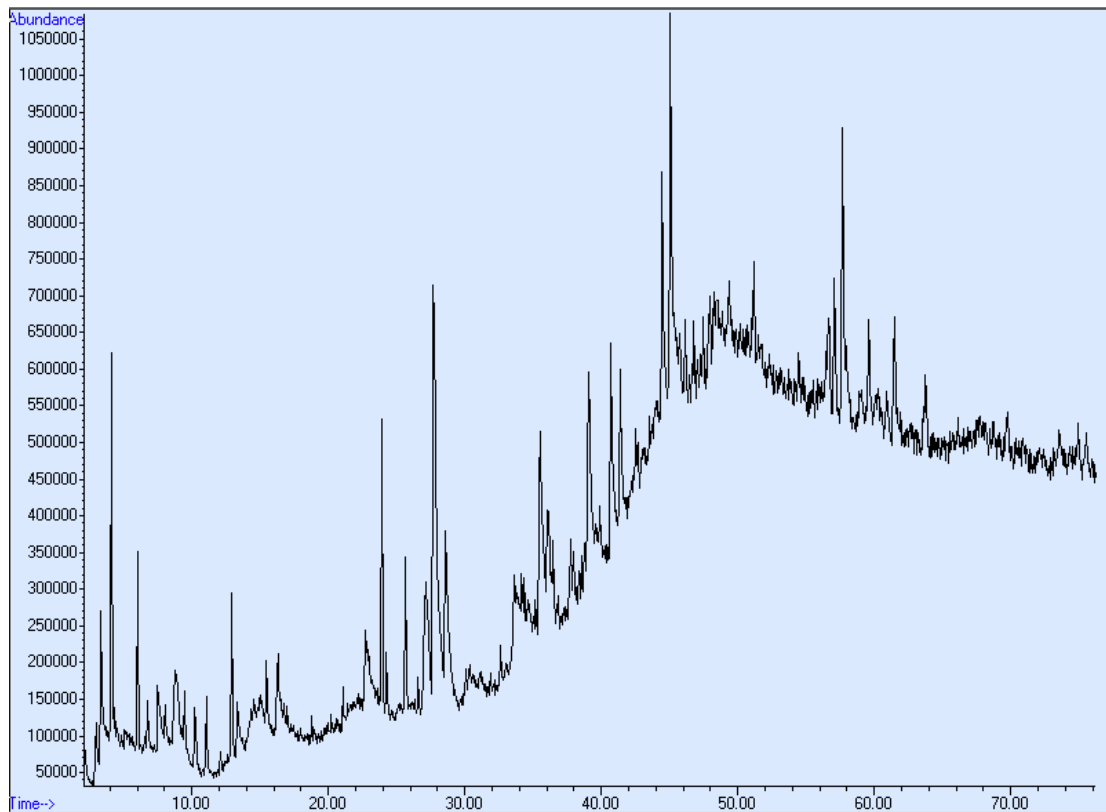
Peak #	Ret Time	RRT	Type	Width	Area	Start Time	End Time	PEAK ARE	COMPOU	COMPOU	SIMILARIT	
1	3026	0,114495	rBV	0.362	1025932	2812	3173	0,07	Oxirane		3	
2	3388	0,128193	rBV	0.268	564358	3187	3455	0,039	Carbon dioxide		4	
3	4058	0,153543	rBV	0.255	3945992	3951	4205	0,271	1,4-Pentadiene, 3,3-		59	
4	4246	0,160657	rVV	0.161	524956	4205	4366	0,036	2-Propanone, 1,1,1-t		23	
5	4433	0,167732	rVB	0.188	334755	4380	4567	0,023	1-Propene, 2-methyl-		50	
6	5720	0,216429	rBV	0.281	1209373	5626	5908	0,083	Butane, 2-methyl-		80	
7	8160	0,308752	rBV	0.389	1694640	7945	8334	0,116	2-Propanone		43	
8	8468	0,320406	rBV	0.241	1089789	8334	8575	0,075	2-Heptanol		64	
9	8763	0,331568	rVB	0.188	1173890	8696	8883	0,081	Pentane, 2-methyl-		83	
10	9446	0,35741	rVB	0.241	519544	9366	9607	0,036	Pentane, 3-methyl-		86	
11	10184	0,385334	rBV	0.456	2415482	10063	10519	0,166	Hexane		91	
12	11135	0,421317	rBV	0.308	463346	10974	11283	0,032	Silane, 1,2-ethynedi		64	
13	11993	0,453782	rBV	0.322	1617331	11872	12194	0,111	Cyclopentane, methyl-		87	
14	12382	0,468501	rBV	0.295	944784	12248	12543	0,065	Benzene, methyl(1-ri		64	
15	13655	0,516667	rBV	0.281	949507	13467	13749	0,065	Bicyclo[3.1.0]hexane		7	
16	15170	0,573991	rBV	0.402	1208780	15049	15451	0,083	Benzene		91	
17	17824	0,674411	rVB	0.241	399003	17743	17984	0,027	Decane, 1-iodo-		50	
18	21523	0,814371	rBV	0.241	427418	21389	21630	0,029	Benzene, methyl-		49	
19	22649	0,856975	rBV	0.349	3667048	22528	22877	0,252	Cyclotrisiloxane, hex		91	
20	23011	0,870672	rVV	0.349	5341168	22890	23239	0,366	Heptane, 2,4-dimeth		76	
21	24378	0,922396	rBV	0.241	667083	24284	24525	0,046	Cyclobutane, 3-hexy		64	
22	25021	0,946725	rBV	0.241	667563	24927	25169	0,046	Heptane, 2,3-dimeth		76	
23	25316	0,957887	rBV	0.416	4456251	25222	25638	0,306	Octane, 4-methyl-		91	
24	26429		rBV	0.670	14575400	26281	26951		1 Chlorobenzene-D5		91	
25	27300	1,032956	rVB	0.429	1218191	27206	27635	0,084	Benzene, 1,4-dimeth		90	
26	30436	1,151614	rBV		2761	1,49E+09	30222	32983	102,363	Acetamide, N-ethyl-		58
27	34230	1,295168	rVB	0.375	2340820	34096	34471	0,161	6-METHYL-5-HEPTEN		12	
28	35034	1,325589	rBV	0.121	408481	34967	35087	0,028	Nonane, 5-(2-methyl-		43	
29	35195	1,331681	rVV	0.228	5876485	35101	35329	0,403	Dodecane, 2,7,10-tri		59	
30	35476	1,342313	rVB	0.214	2257197	35382	35597	0,155	Octane, 5-ethyl-2-m		68	
31	37058	1,402172	rBV	0.161	1419335	36964	37125	0,097	1-Undecene, 4-meth		64	
32	37219	1,408264	rBV	0.214	5626500	37125	37339	0,386	Dodecane		64	
33	37433	1,416361	rBV		1072	1,33E+09	37339	38411	91,054	4-METHYL-1,2-BENZOC		47
34	39430	1,491922	rVB	0.295	1857841	39363	39658	0,127	2-Decene, 5-methyl-		47	
35	40154	1,519316	rBV	0.281	1736994	40047	40328	0,119	Benzenemethanol, .		72	
36	43813	1,657762	rBV	0.335	2680028	43733	44068	0,184	Pentadecanal		43	
37	44859	1,69734	rBV	0.214	3617646	44738	44952	0,248	Pentadecane		86	
38	45207	1,710507	rVB	0.134	783967	45153	45288	0,054	Hexadecane, 2,6,10,		80	
39	45435	1,719134	rBV	0.174	794472	45381	45556	0,055	4-Octanone		53	
40	45797	1,732831	rBV	0.201	1120439	45716	45917	0,077	Nonane, 2-methyl-5		59	
41	46681	1,766279	rVB	0.214	4209028	46561	46775	0,289	Dodecane, 4,6-dime		64	
42	46869	1,773393	rVB	0.161	514721	46816	46976	0,035	Undecane, 2,9-dime		47	
43	47057	1,780506	rBV	0.201	1658359	46990	47191	0,114	Dodecane, 4,6-dime		64	
44	47365	1,79216	rVB	0.121	606630	47311	47432	0,042	Dodecane, 2,6,11-tri		38	
45	49670	1,879375	rVB	0.147	551420	49617	49764	0,038	Pentadecane		38	
46	54858	2,075674	rVB	0.241	2672122	54777	55019	0,183	Tetradecane		72	
47	55783	2,110674	rVB	0.335	1993017	55715	56051	0,137	Methyl-4-(2,2'-dime		14	
48	57605	2,179613	rVB	0.295	3491836	57485	57780	0,24	Tetradecane, 4-meth		90	



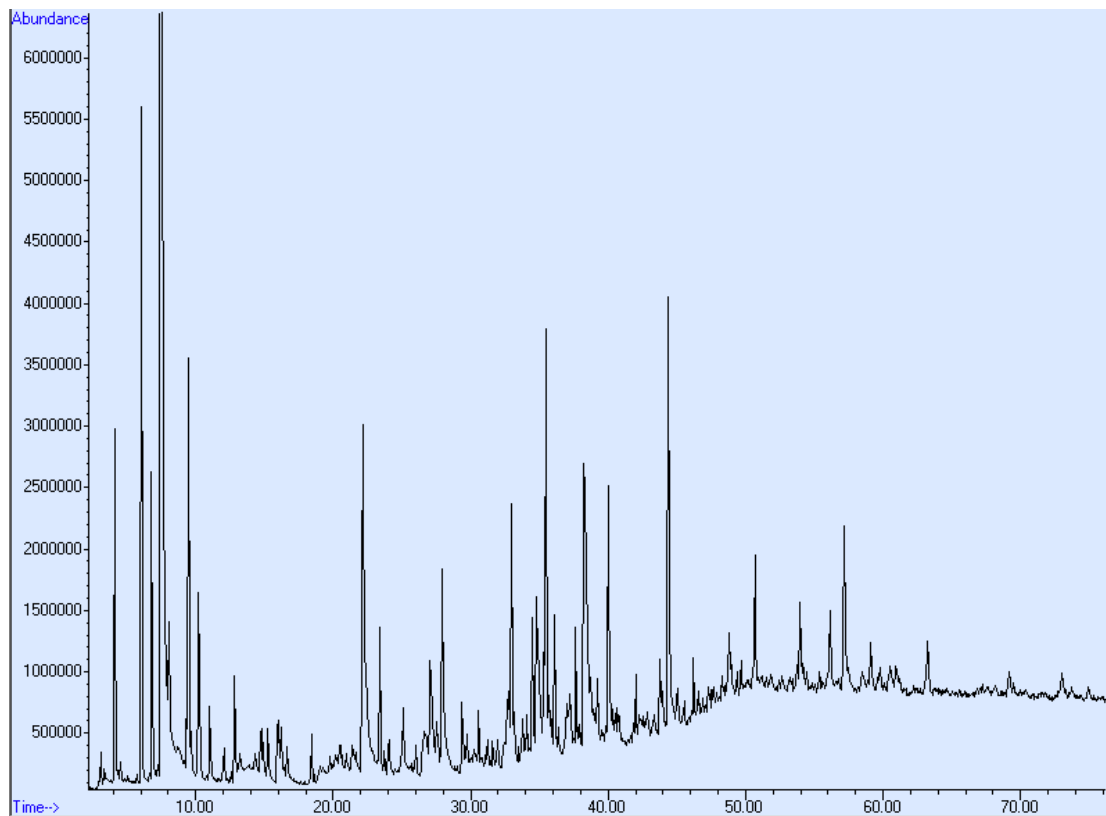
Εικόνα 29: Χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 1, 1 ώρα μετά την άσκηση, τυφλό δείγμα



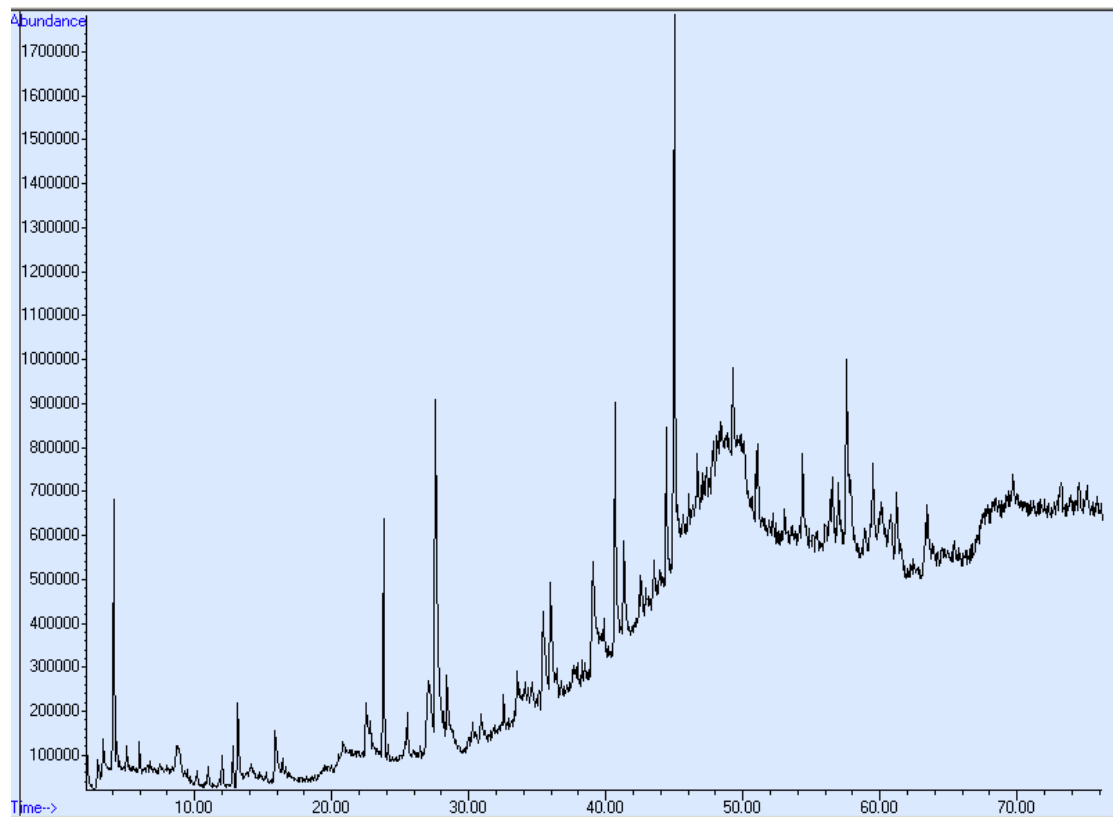
Εικόνα 30: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 1, 1 ώρα μετά την άσκηση



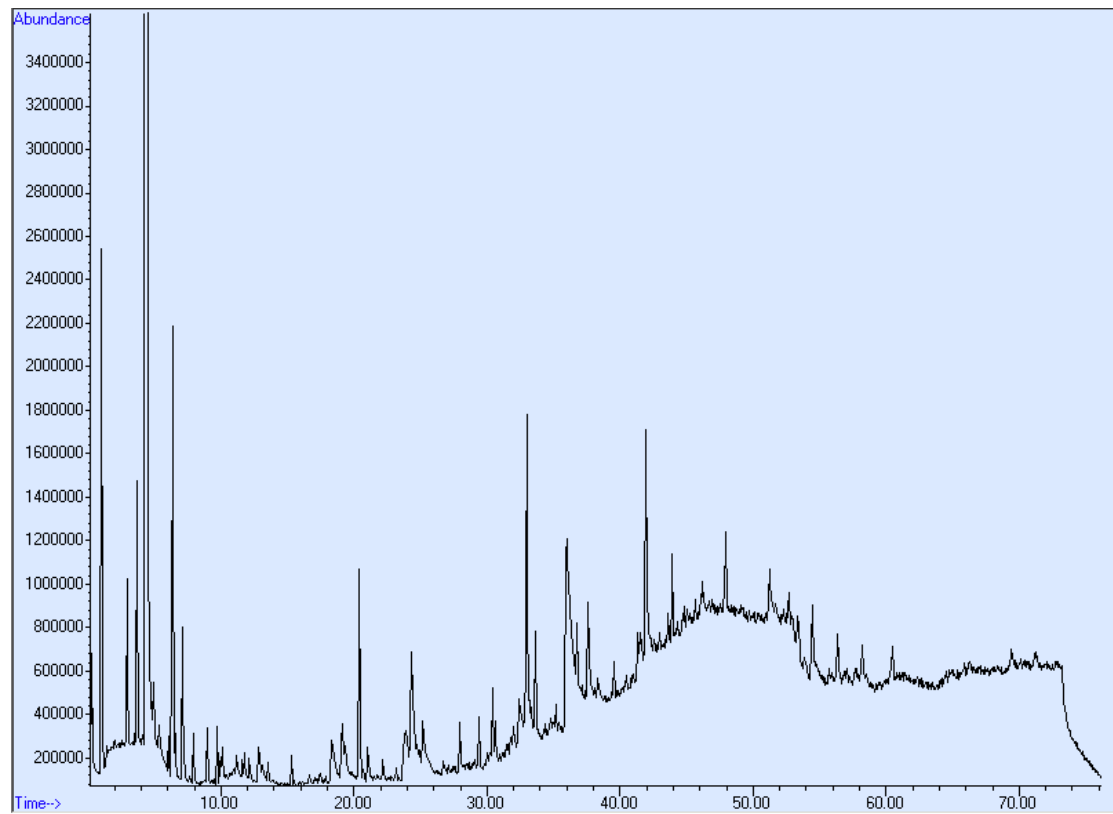
Εικόνα 31: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 1 , 24 ώρες μετά την άσκηση , τυφλό δείγμα



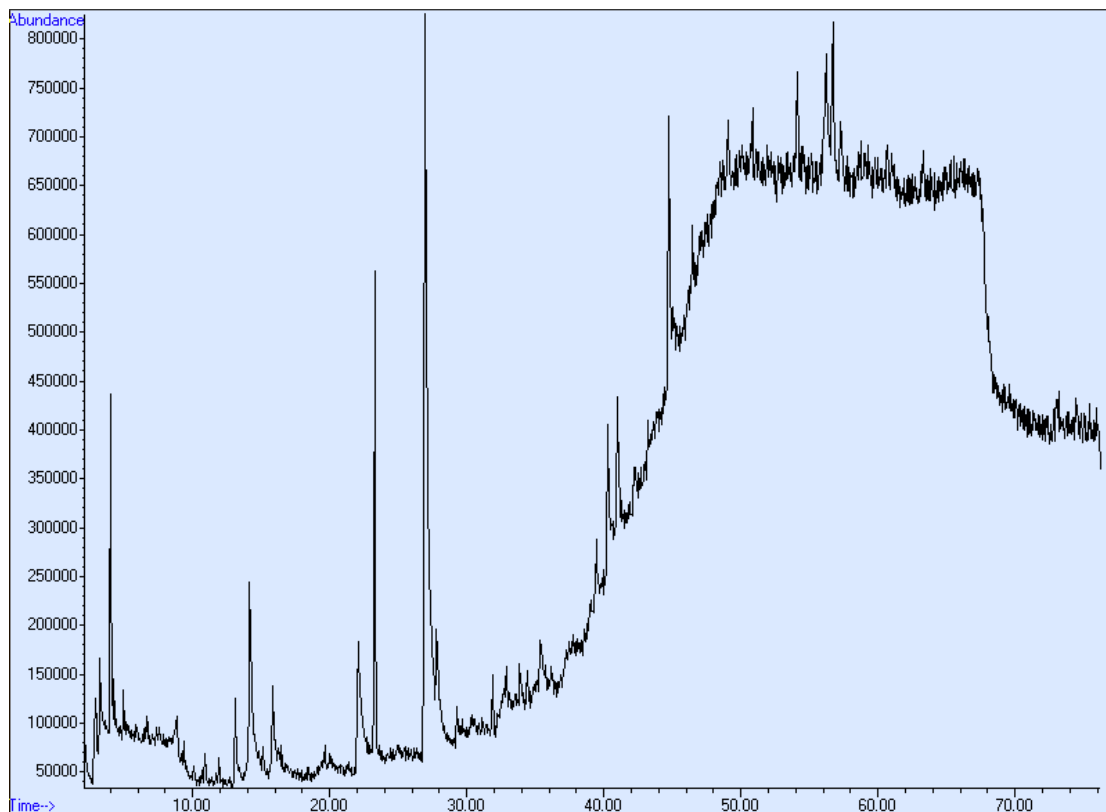
Εικόνα 32: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 1 , 24 ώρες μετά την άσκηση



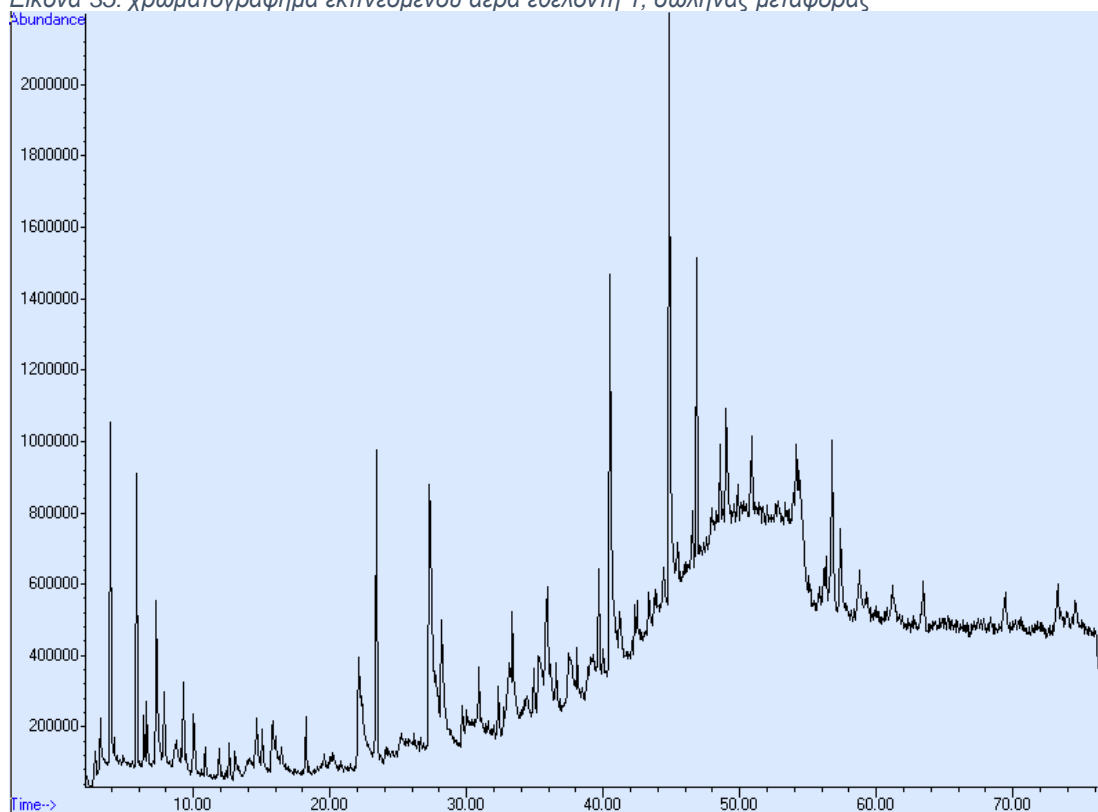
Εικόνα 33: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 1, πριν την άσκηση, τυφλό δείγμα



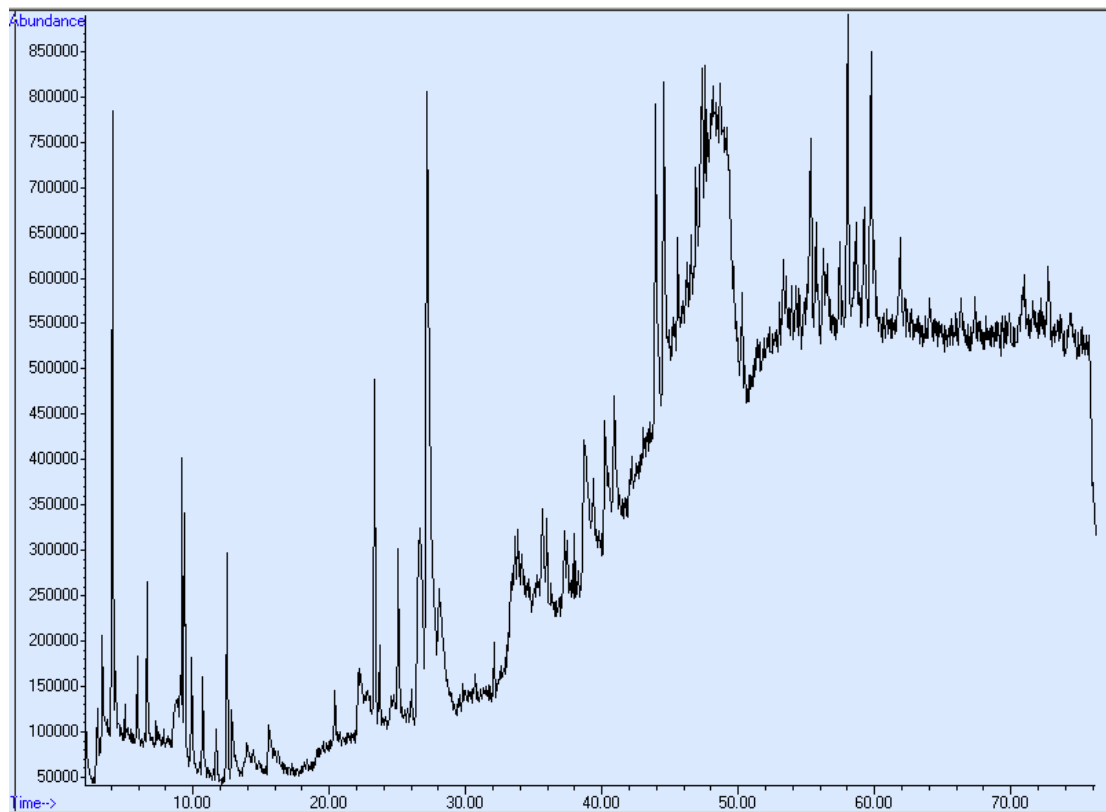
Εικόνα 34: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 1, πριν την άσκηση



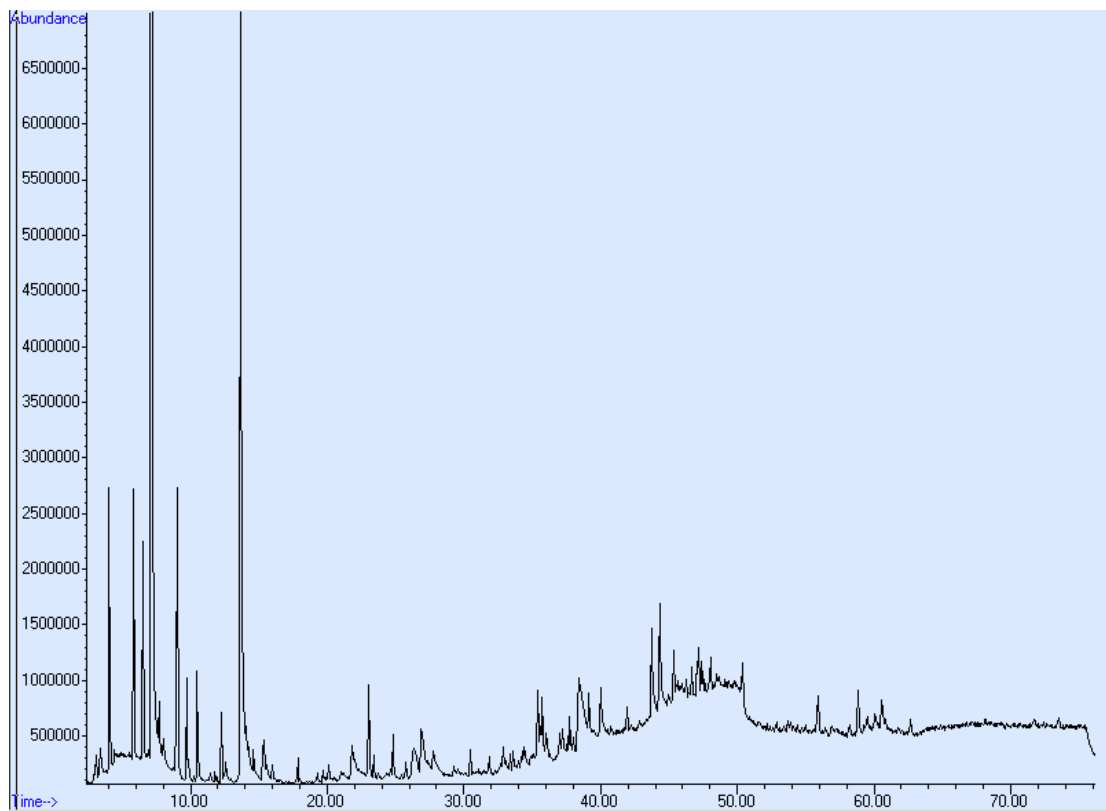
Εικόνα 35: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 1, σωλήνας μεταφοράς



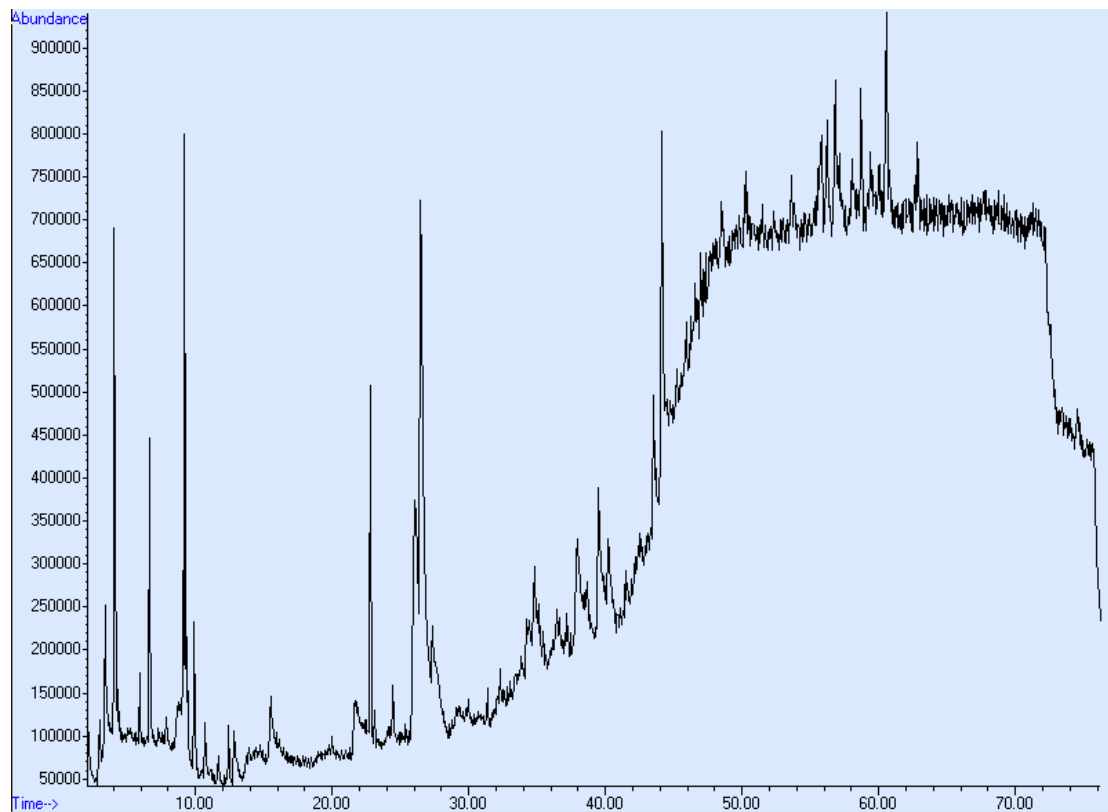
Εικόνα 36: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 1, αέρας δωματίου σωματικής άσκησης



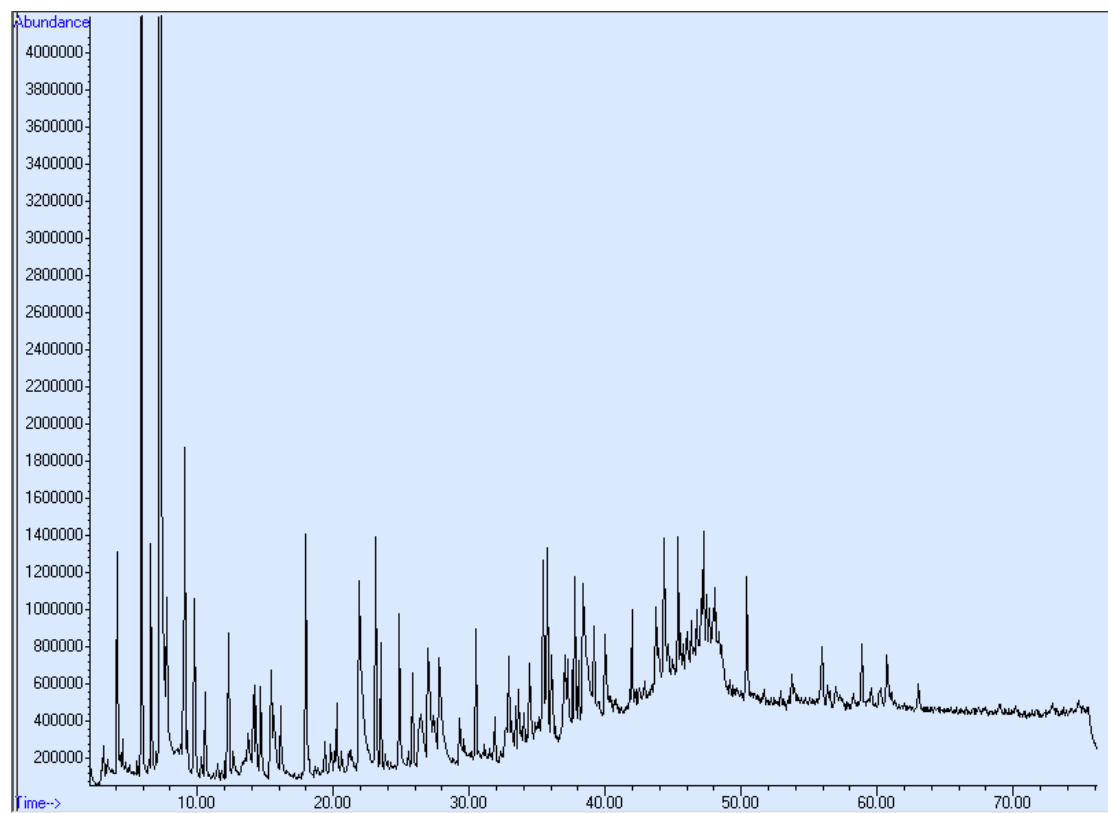
Εικόνα 37: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 2, 1 ώρα μετά την άσκηση, τυφλό δείγμα



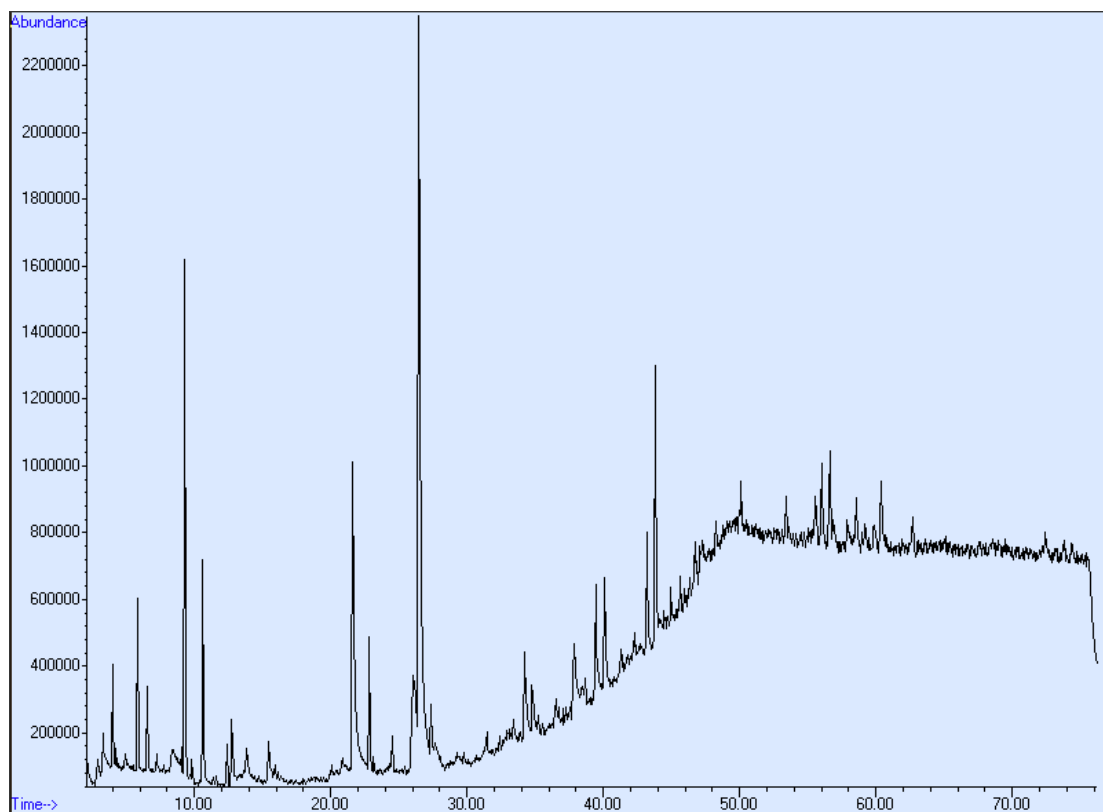
Εικόνα 38: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 2, 1 ώρα μετά την άσκηση



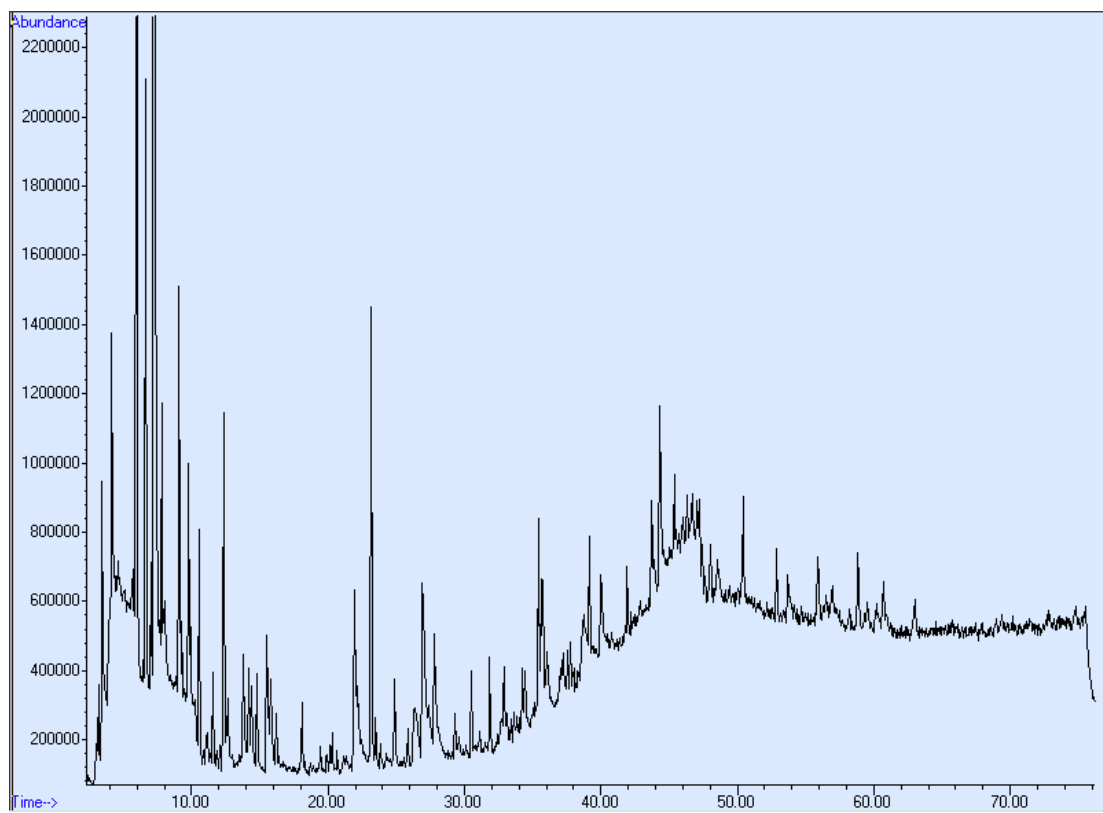
Εικόνα 39: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 2 , 24 ώρες μετά την άσκηση, τυφλό δείγμα



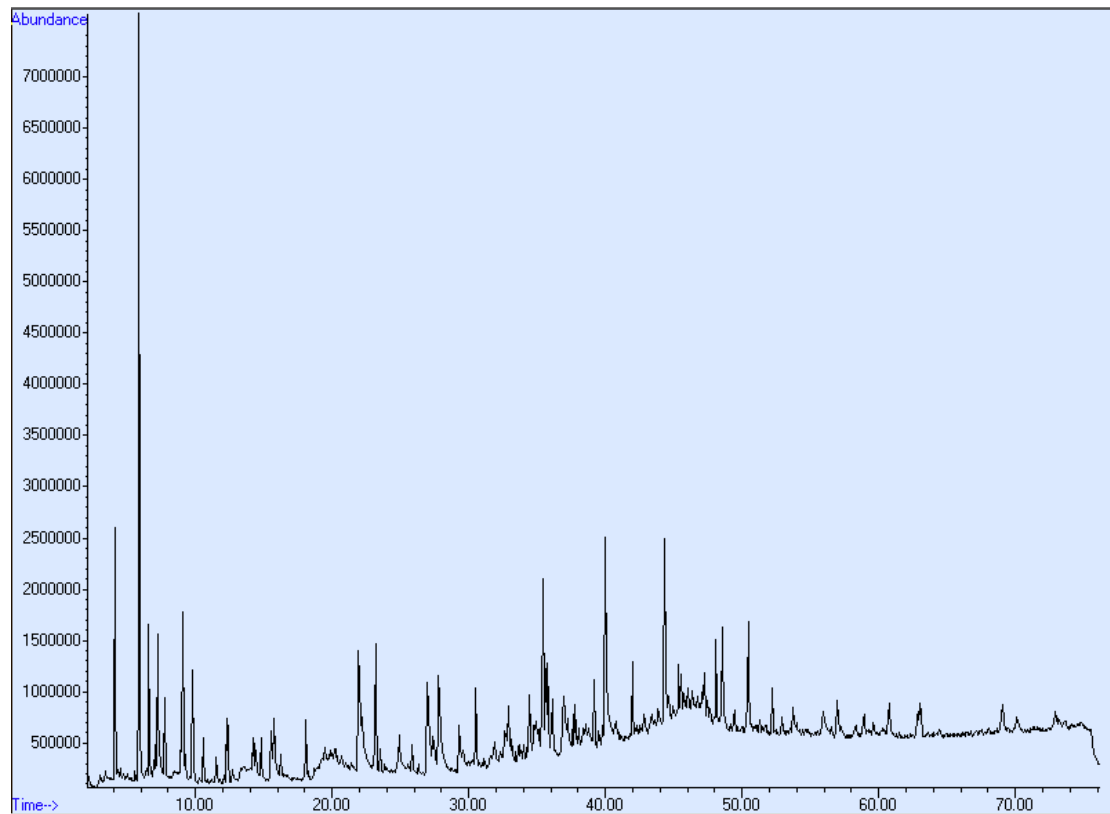
Εικόνα 40: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 2, 24 ώρες μετά την άσκηση



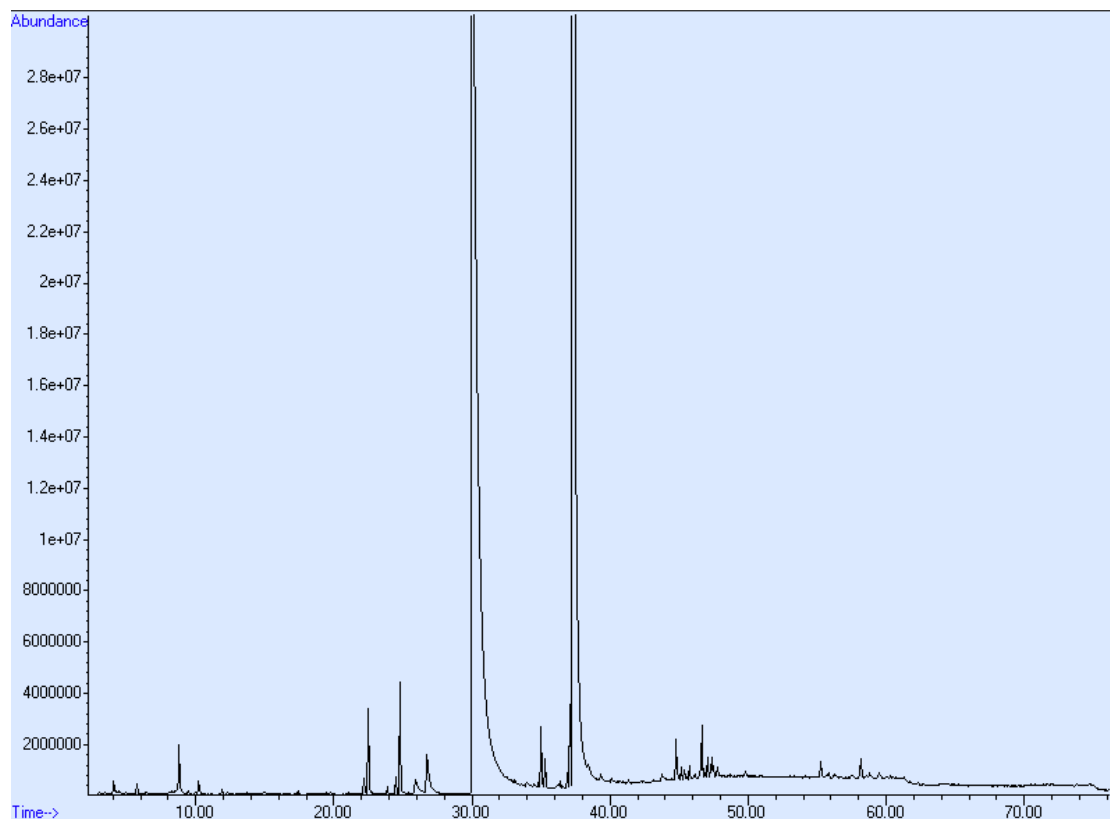
Εικόνα 41: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 2, πριν την άσκηση, τυφλό δείγμα



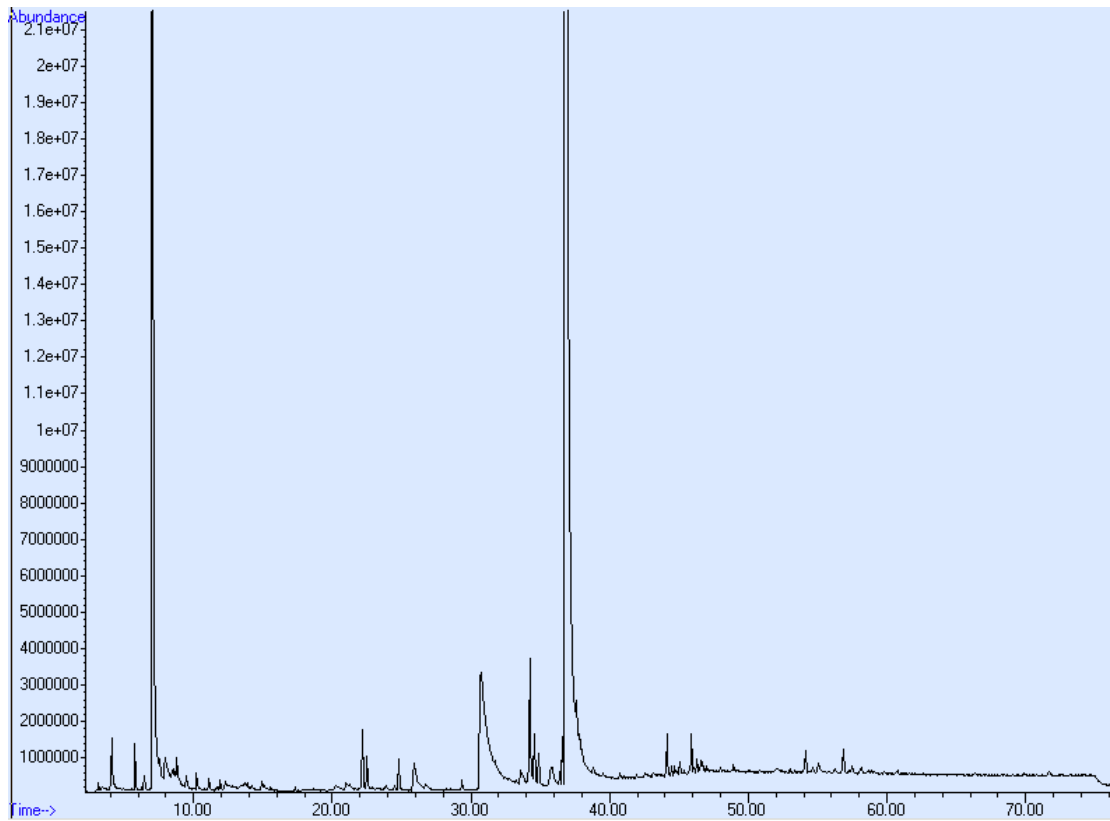
Εικόνα 42: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 2, πριν την άσκηση



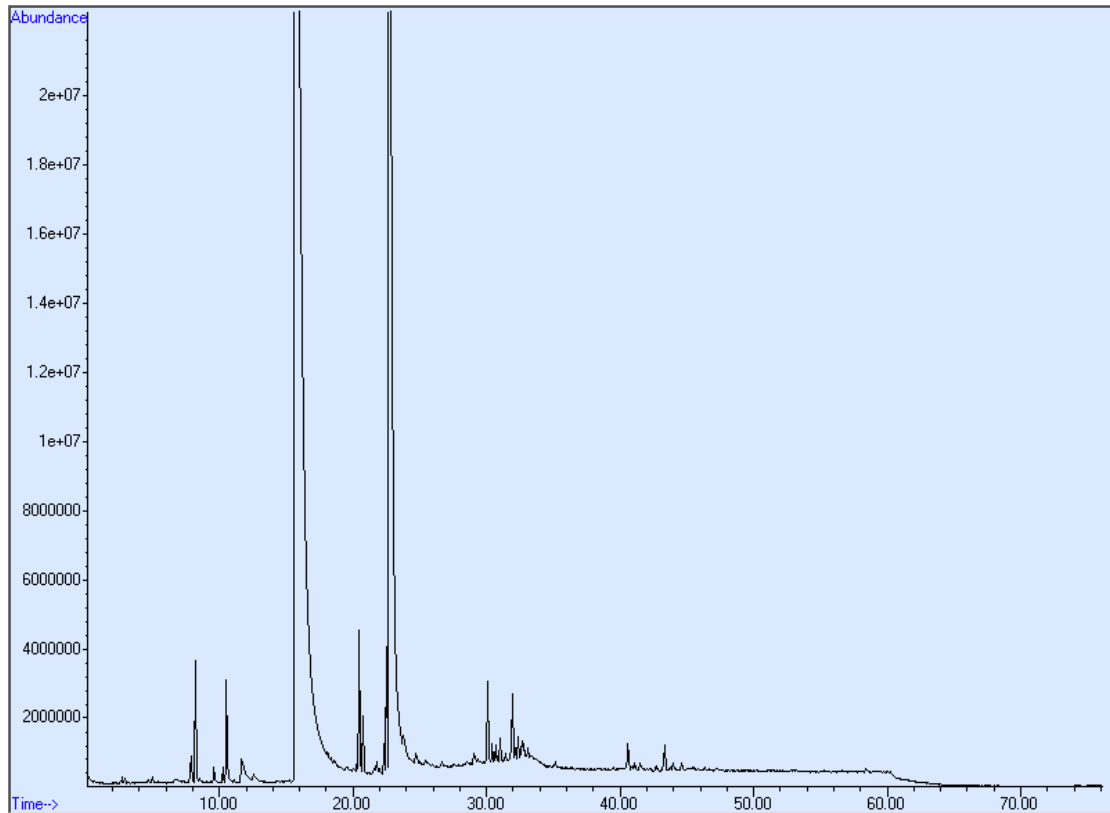
Εικόνα 43: χρωματογράφημα εθελοντή 2, αέρας δωματίου άσκησης



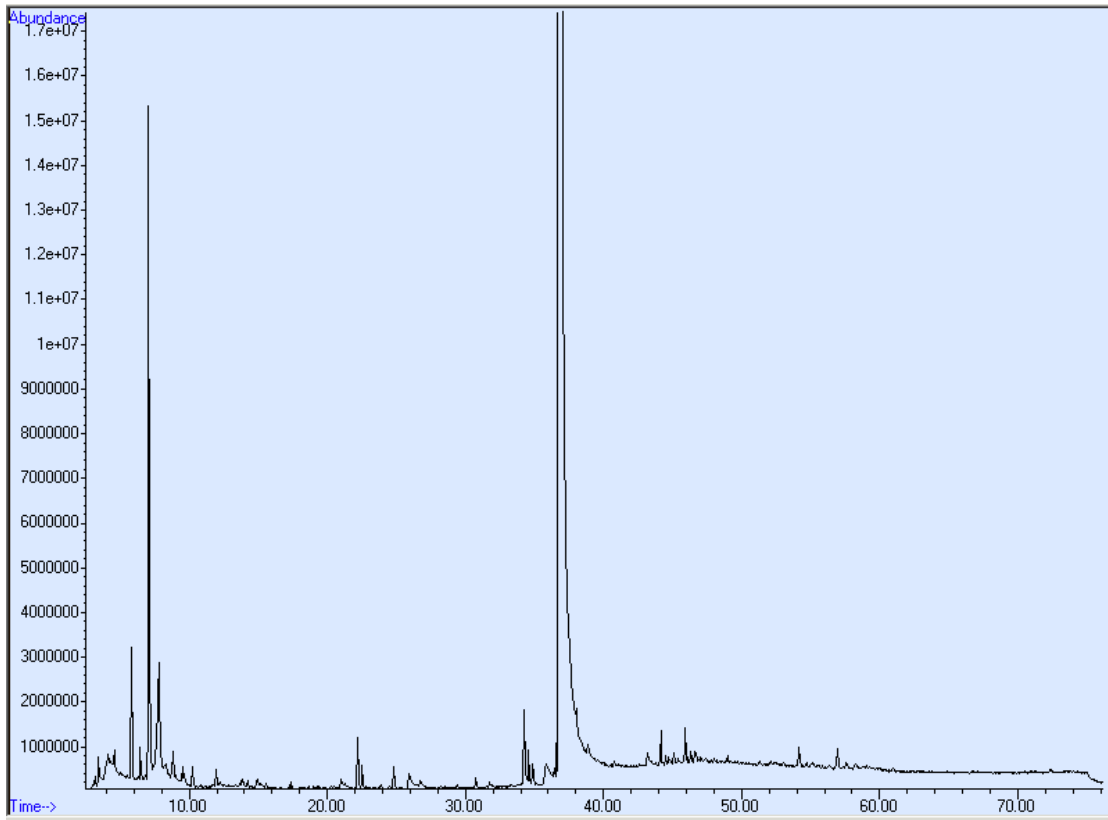
Εικόνα 44: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 3 , 1 ώρα μετά την άσκηση, τυφλό δείγμα



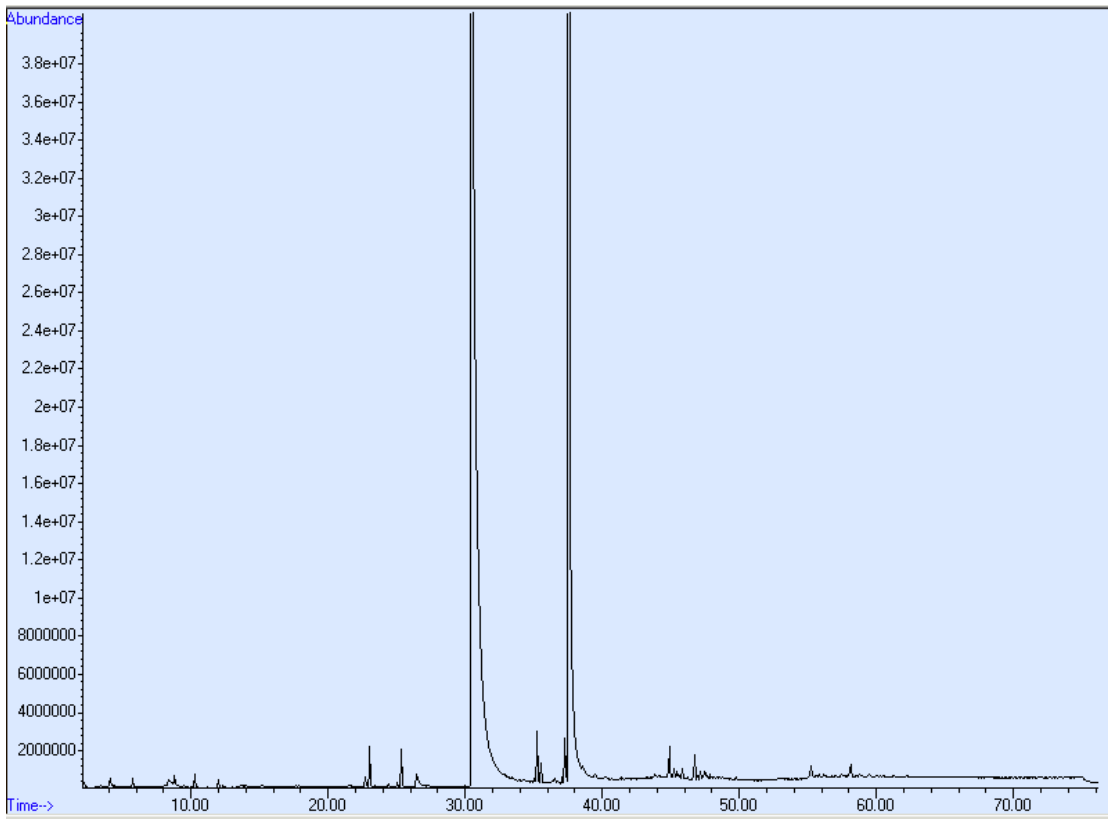
Εικόνα 45: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 3 , 1 ώρα μετά την άσκηση



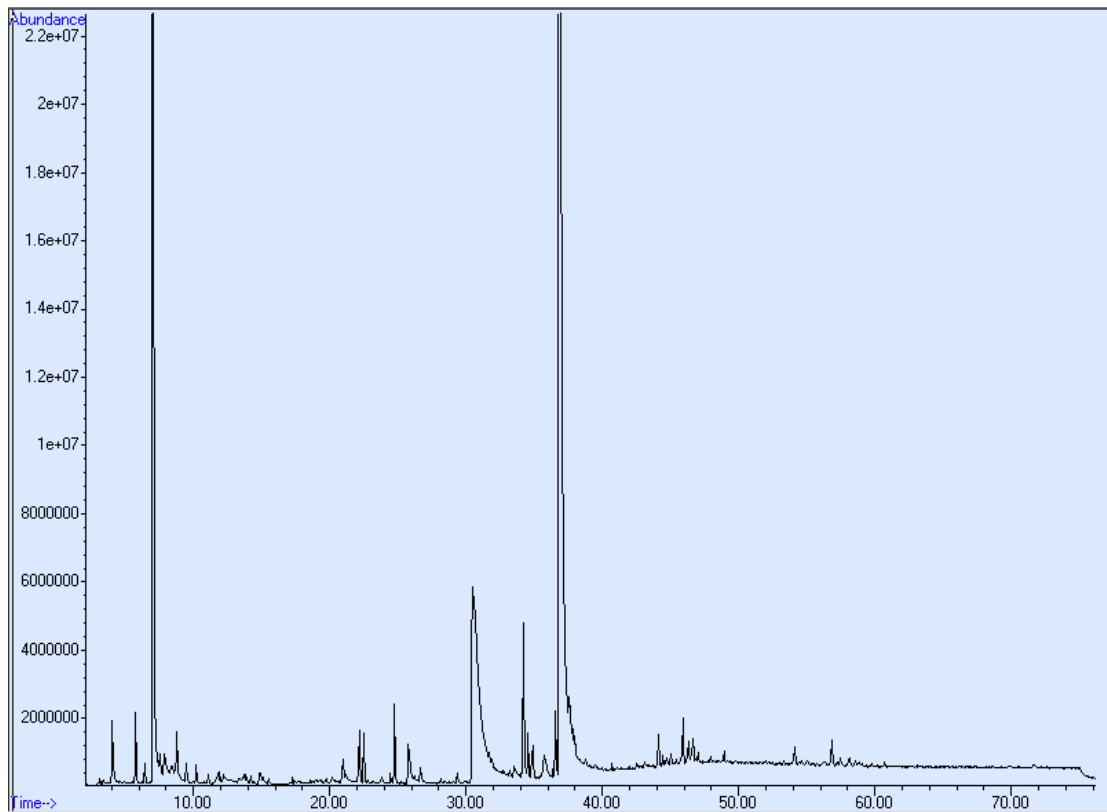
Εικόνα 46: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 3, 24 ώρες μετά την άσκηση, τυφλό δείγμα



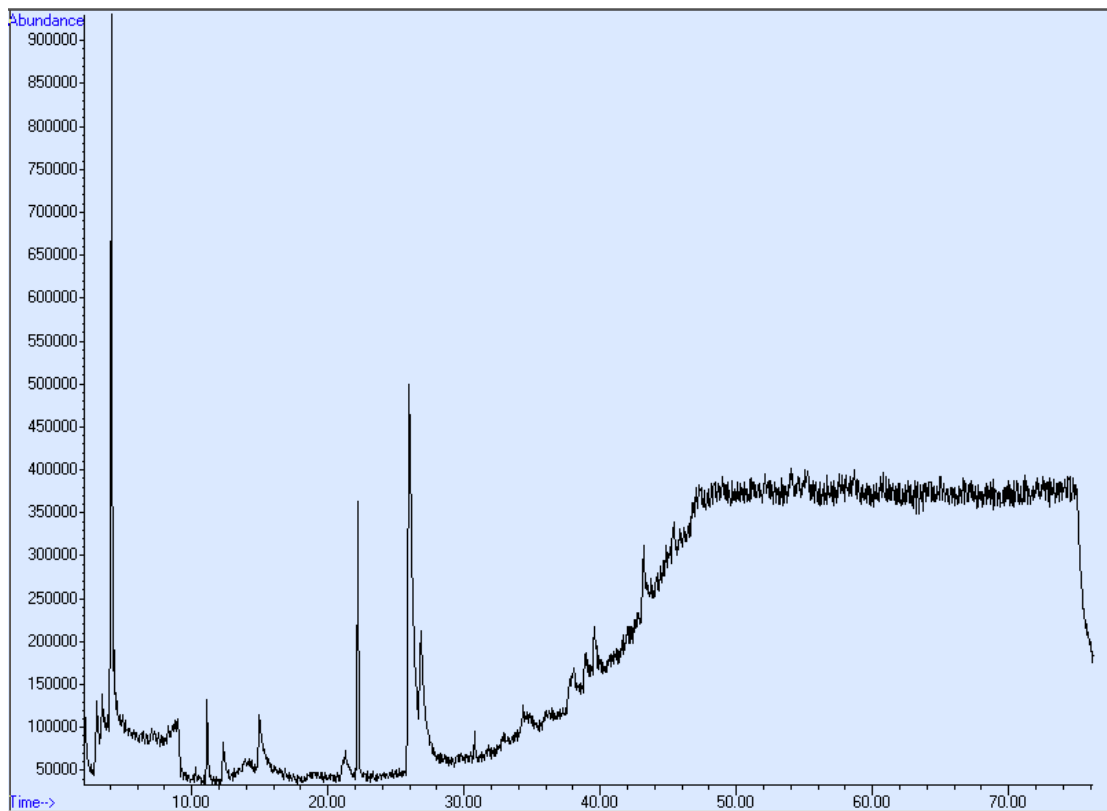
Εικόνα 47: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 3 24 ώρες μετά την άσκηση



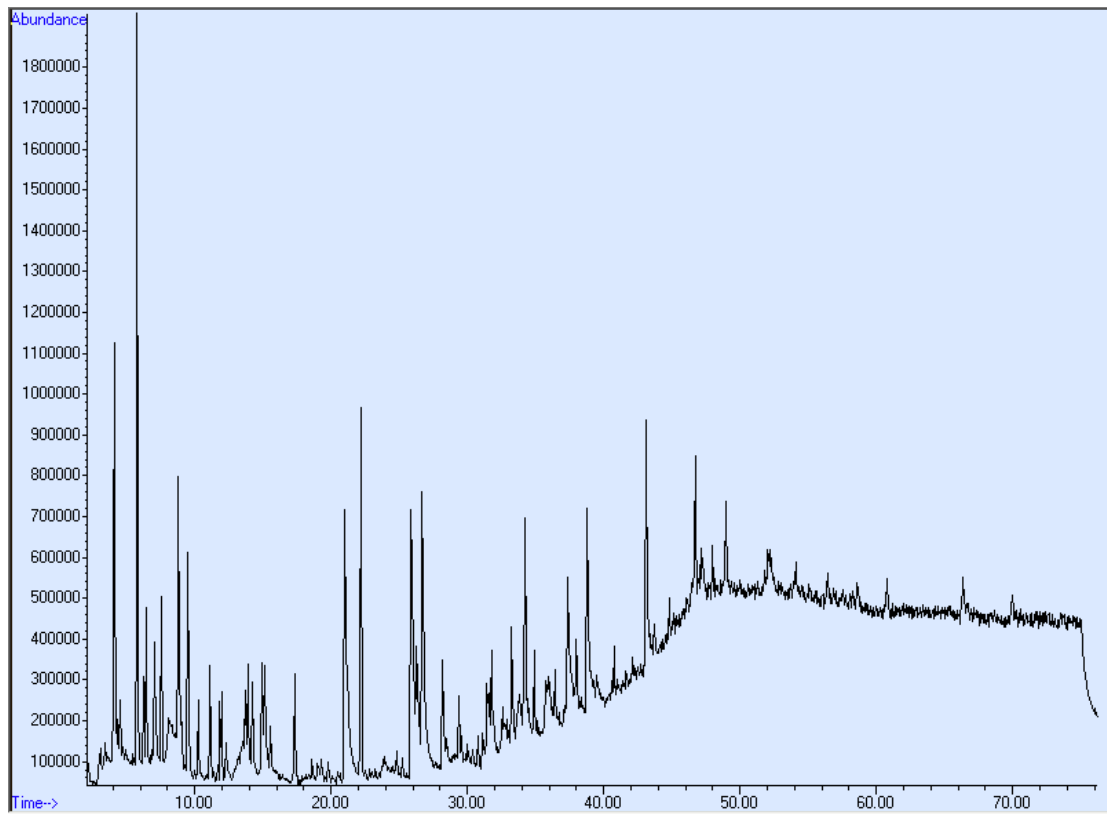
Εικόνα 48: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 3 πριν την άσκηση, τυφλό δείγμα



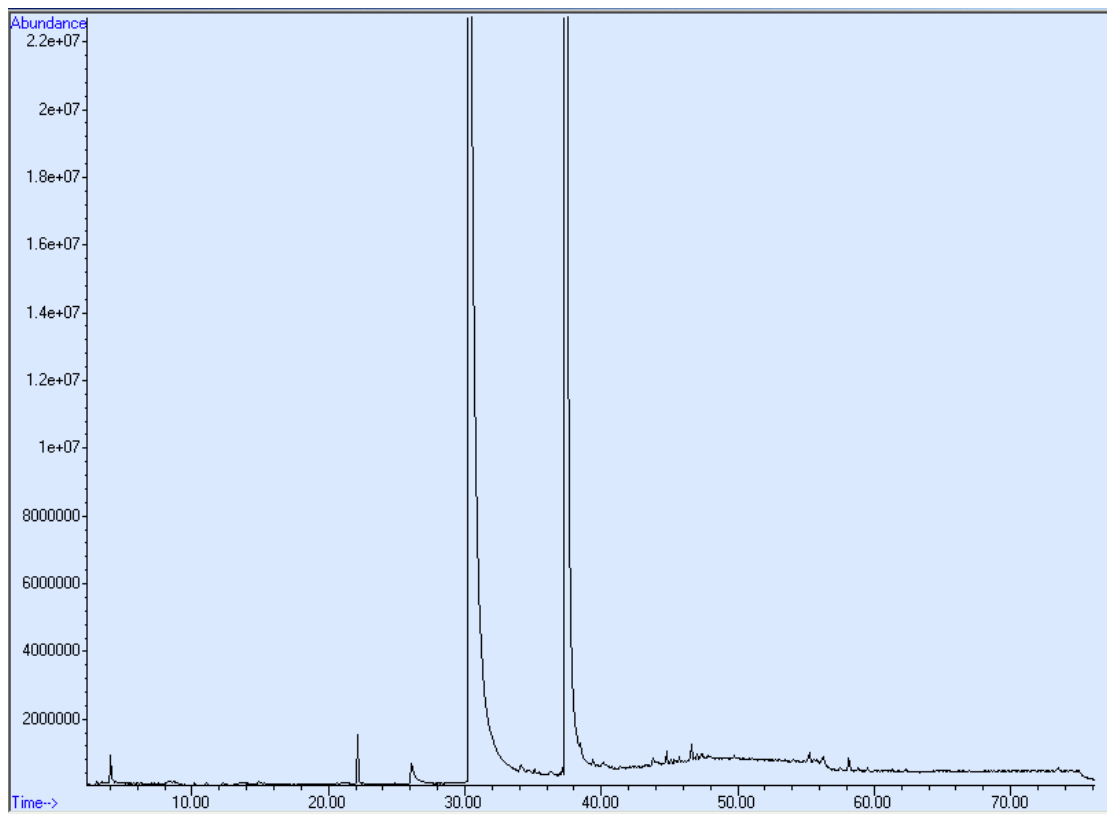
Εικόνα 49: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 3, πριν την άσκηση



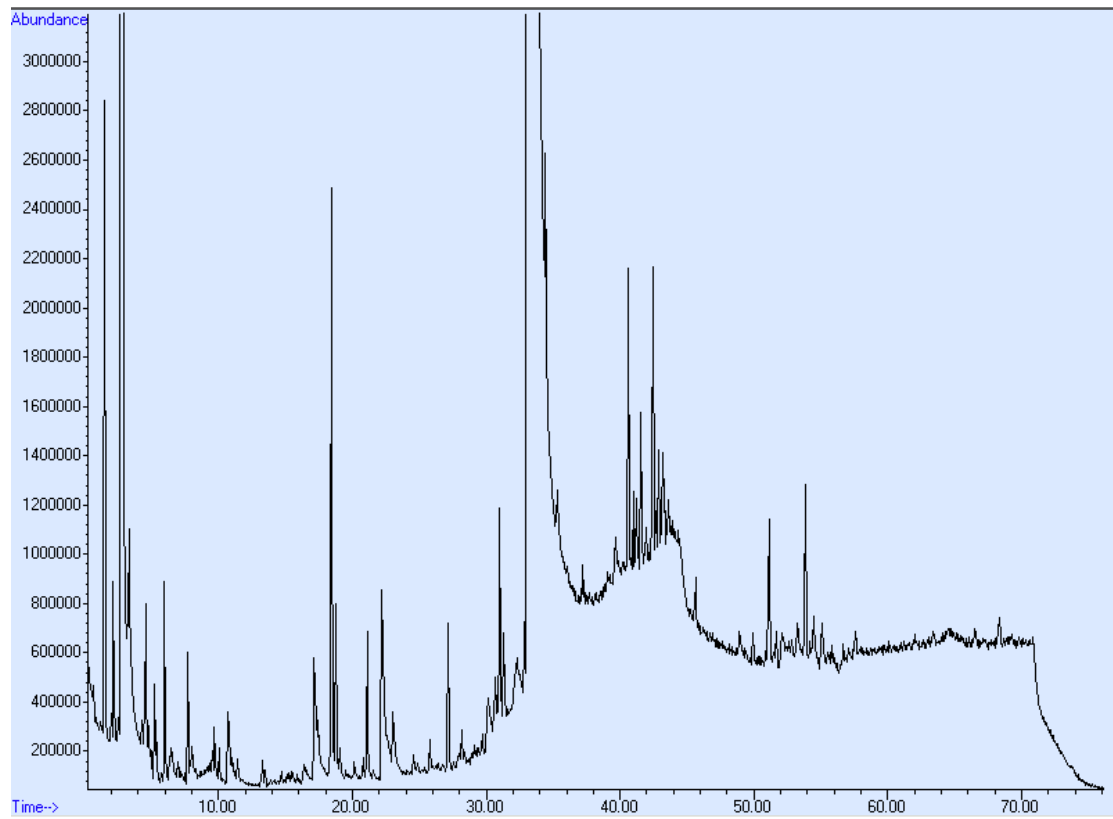
Εικόνα 50: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 3, σωλήνας μεταφοράς



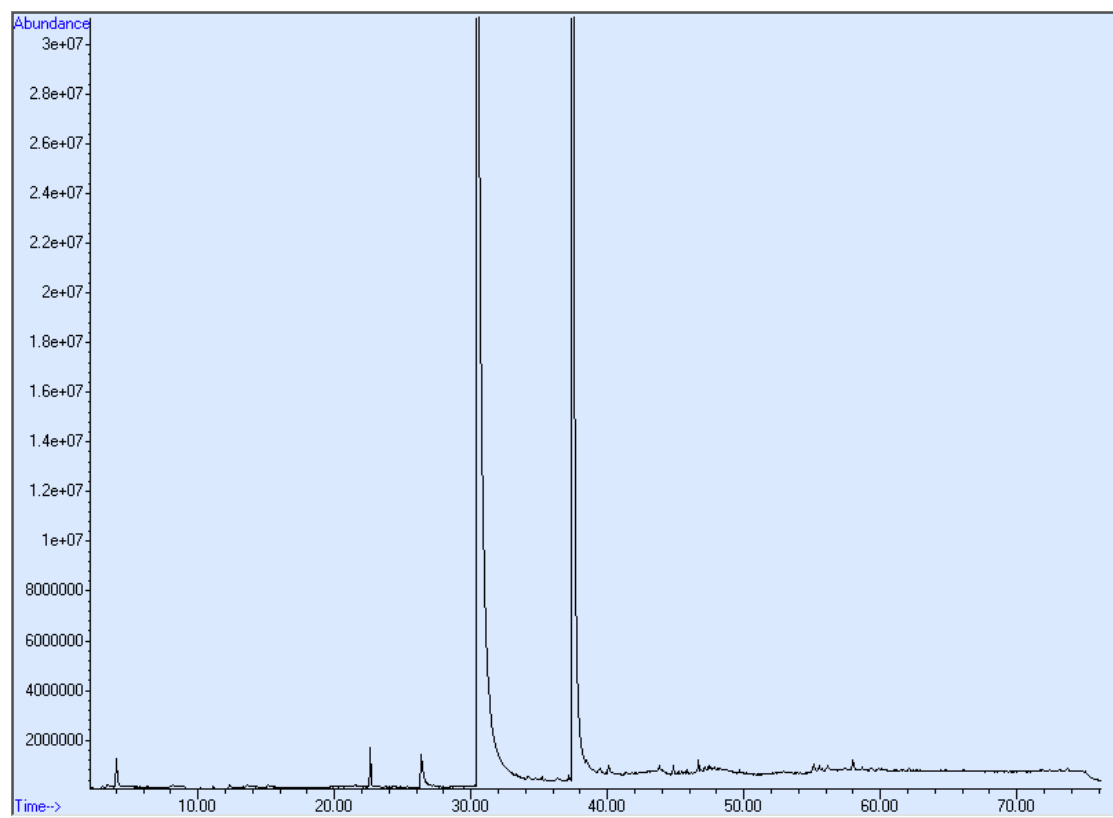
Εικόνα 51: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 3 , αέρας δωματίου άσκησης



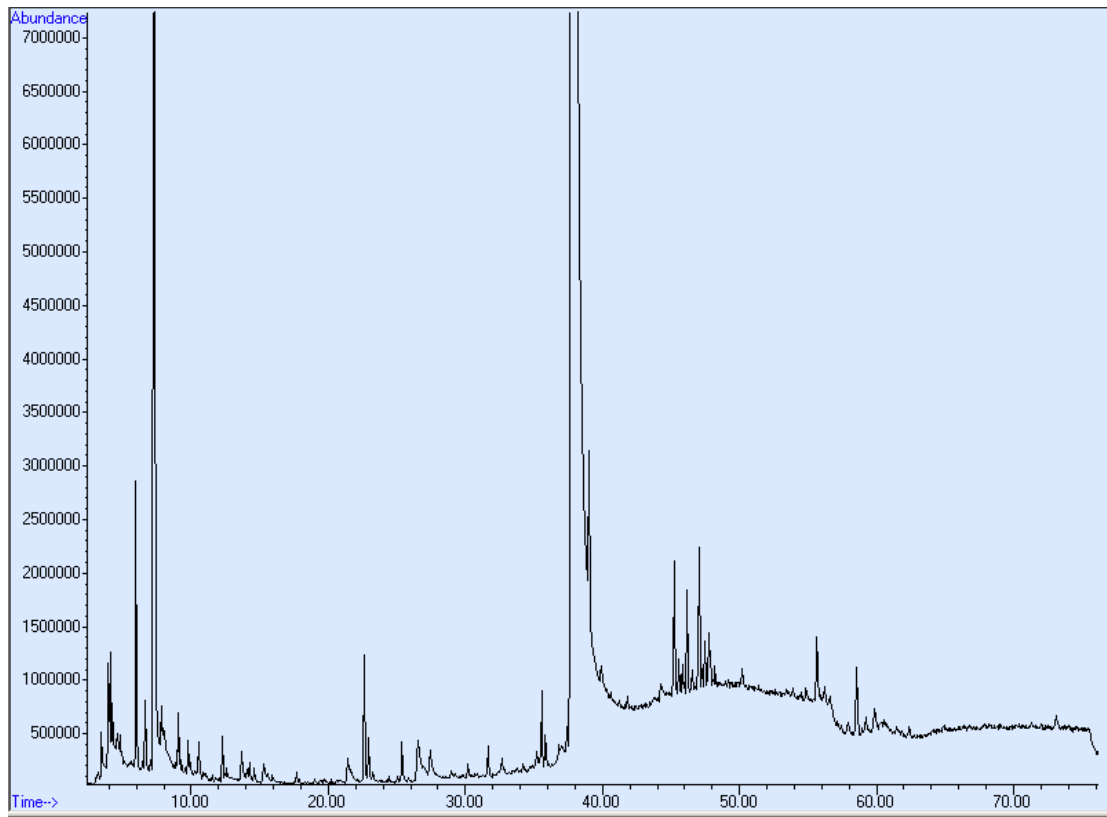
Εικόνα 52: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 4, 1 ώρα μετά την άσκηση, τυφλό δείγμα



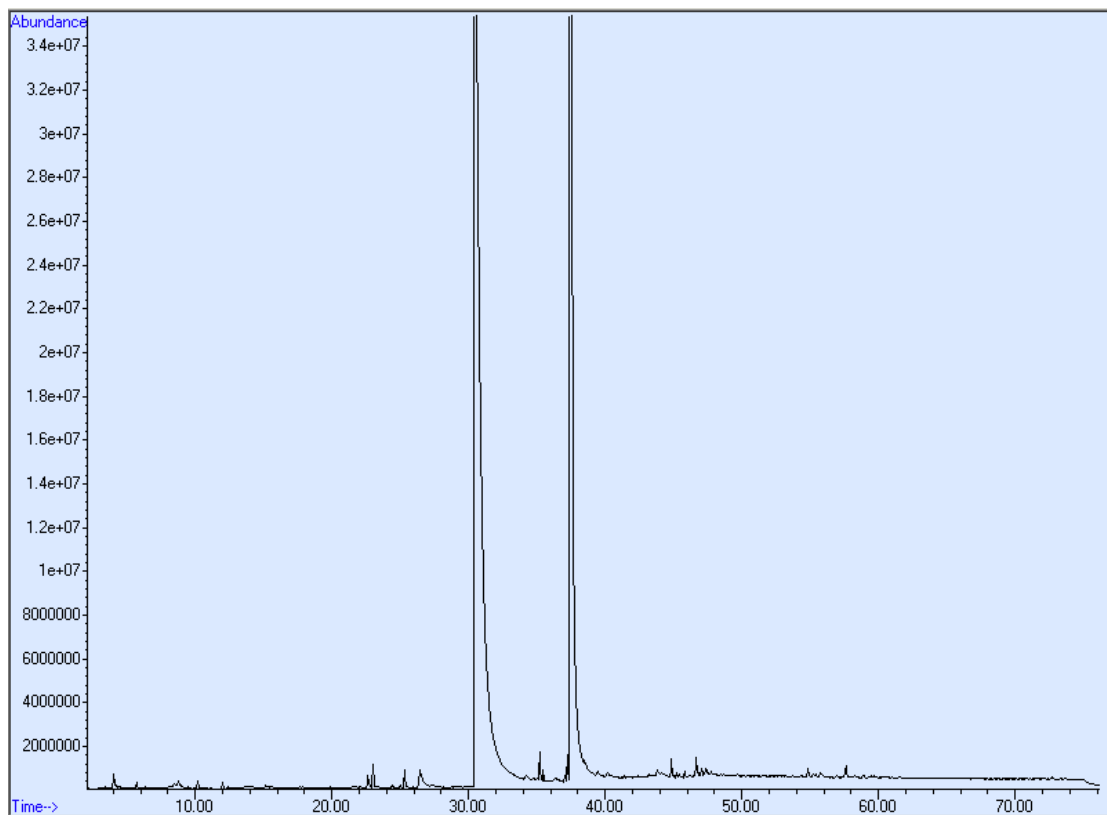
Εικόνα 53: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 4, 1 ώρα μετά την άσκηση



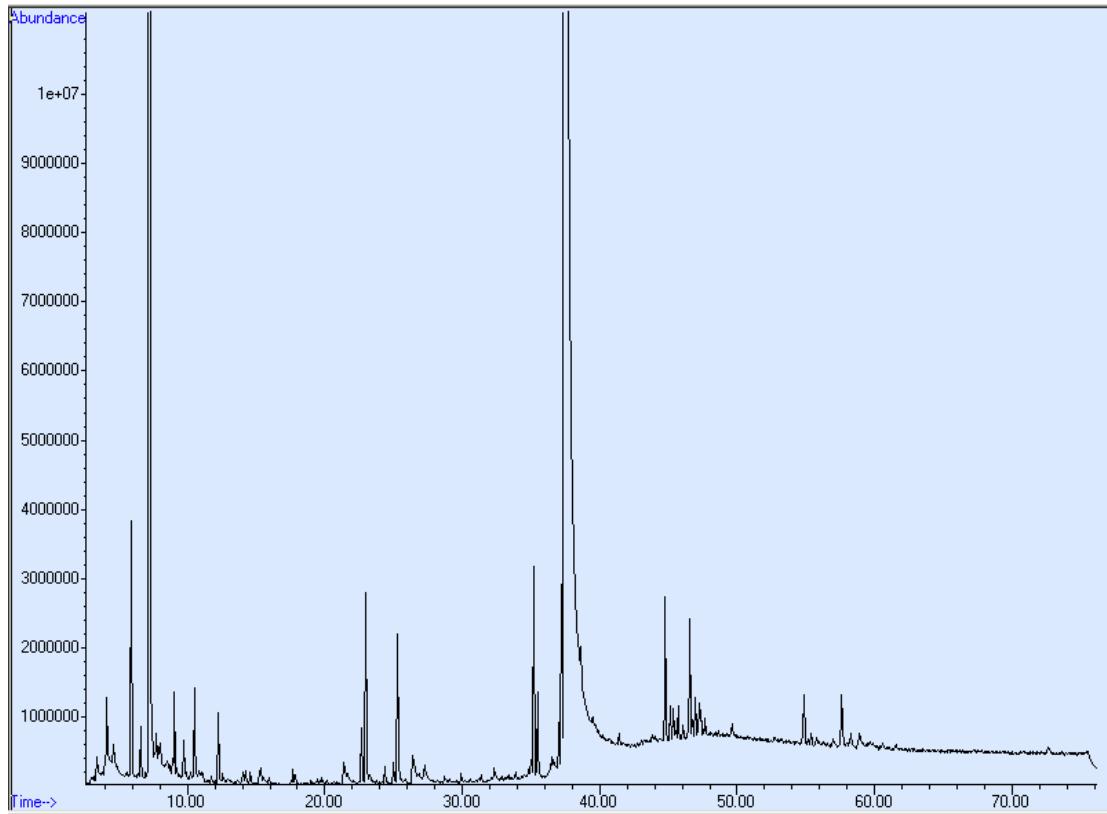
Εικόνα 54: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 4, 24 ώρες μετά την άσκηση, τυφλό δείγμα



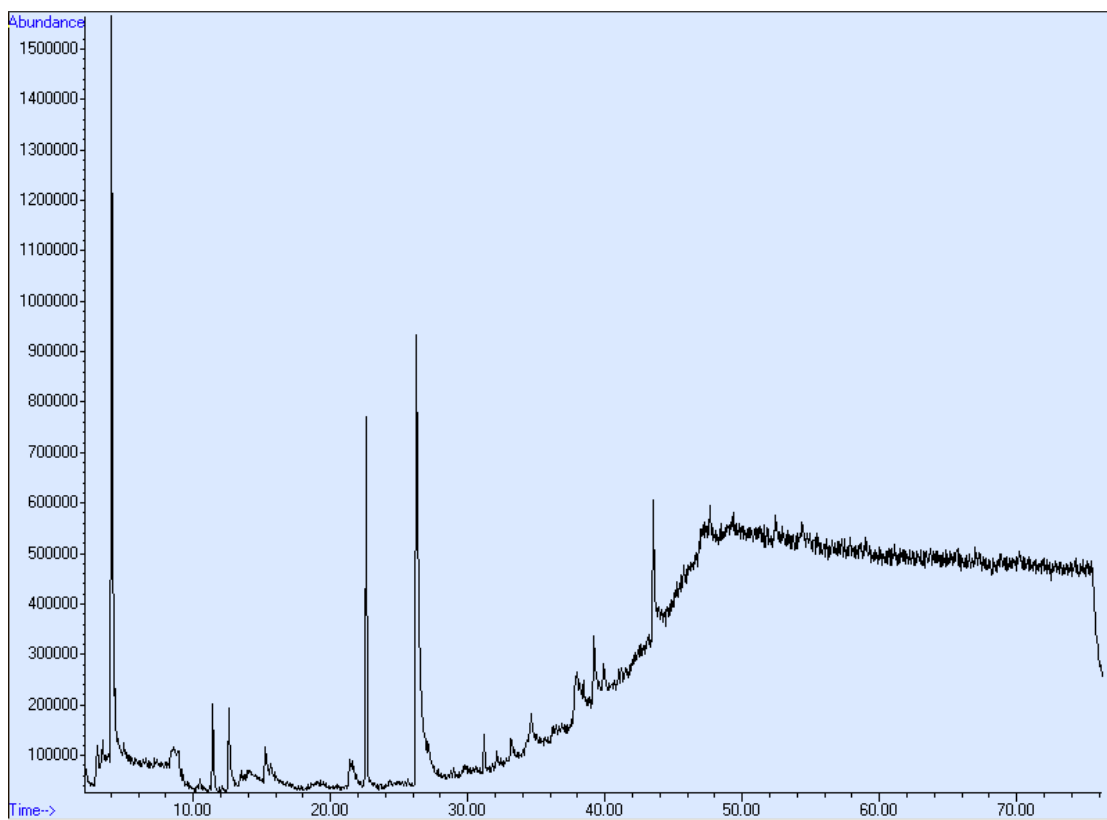
Εικόνα 55: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 4 , 24 ώρες μετά την άσκηση



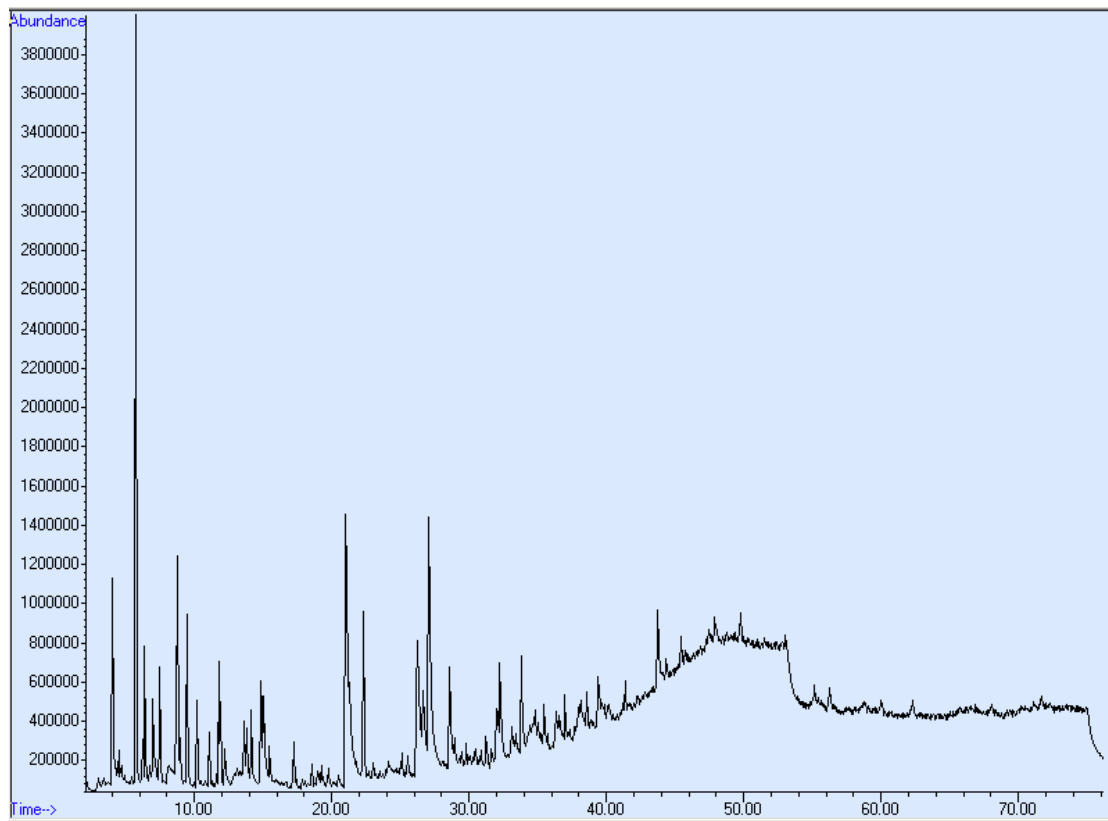
Εικόνα 56: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 4, 48 ώρες μετά την άσκηση, τυφλό δείγμα



Εικόνα 57: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 4, 48 ώρες μετά την άσκηση



Εικόνα 58: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 4, σωλήνας μεταφοράς



Εικόνα 59: χρωματογράφημα εκπνεόμενου αέρα εθελοντή 4 , αέρας δωματίου άσκησης