



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι - ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΗ ΟΣΜΩΝ
ΓΙΑ ΙΑΤΡΟΔΙΚΑΣΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γεωργίου Κ. Πάλλη
Χημικού Μηχανικού ΕΜΠ
MSc Computer Science ICL

ΑΘΗΝΑ 2011

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μ. Σταθερόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)

Α. Παππά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ν. Τζαμτζής, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Φ. Κολίσης, Καθηγητής ΕΜΠ

Ο. Μαρκοπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Α. Παπαϊωάννου, Καθηγητής ΕΜΠ

Χ. Σπηλιοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Μ. Σταθερόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ

Α. Παππά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ν. Τζαμτζής, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	xi
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xiii
ABSTRACT	xv
Εισαγωγή	2
Προσδιορισμός του προβλήματος.....	2
Ιατροδικαστικές εφαρμογές, οσμές και χημική ανάλυση πεδίου	2
Ανίχνευση οσμών από ανιχνευτικούς σκύλους Κ9 έρευνας και διάσωσης: Το πρόβλημα εκπαίδευσής τους με πραγματικά δείγματα.....	2
Αναλυτικές συσκευές πεδίου: Το πρόβλημα δημιουργίας πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων προτύπων αερίων μιγμάτων.....	2
Στόχοι της Διδακτορικής Διατριβής	3
Πρωτοτυπία της Διδακτορικής Διατριβής.....	4

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Χημική Ανάλυση Πεδίου	8
1.1 Γενικά.....	8
1.2 Ιστορικά στοιχεία	8
1.3 Ορισμός.....	9
1.4 Βασικές συνιστώσες της Χημικής Ανάλυσης Πεδίου	9
1.4.1 Ανιχνευτές.....	9
1.4.2 Όργανα και συσκευές	10
1.4.3 Μετεωρολογικές συνθήκες.....	10
1.4.4 Ρευστοδυναμική.....	11
1.4.5 Φυσικές και χημικές διεργασίες	11
2. Οσμές και VOCs	14
2.1 Γενικά.....	14
2.2 Οσμές που σχετίζονται με ιατροδικαστικές εφαρμογές.....	15
2.3 Εκπαίδευση ανιχνευτικών σκύλων έρευνας και διάσωσης Κ9 στον εντοπισμό οσμών	19
2.4 Χημική σύνθεση οσμών και προσομοίωση	20
2.4.1 Προσομοίωση της χημικής σύνθεσης της οσμής	20

2.4.2 Προσομοίωση του προφίλ συγκεντρώσεων των οσμών	20
2.4.3 Προσομοίωση της αλληλεπίδρασης με δομικά υλικά	22
3. Τεχνικές παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων σε χαμηλές συγκεντρώσεις	24
3.1 Γενικά.....	24
3.2 Τεχνικές παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων	25
3.2.1 Γενικά.....	25
3.2.2 Φύλαξη αερίων μιγμάτων.....	27
3.2.3 Ανάμιξη συστατικών του μίγματος.....	28
3.3 Παραγωγή προτύπων αερίων μιγμάτων με την τεχνική του Στατικού Δοχείου Αραίωσης.....	29
3.4 Παραγωγή προτύπων αερίων μιγμάτων με την τεχνική της εκθετικής αραίωσης.....	30
3.5 Εμπορικά προϊόντα παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων.....	31
4. Βασική μεθοδολογία χημικής ανάλυσης οσμών.....	36
4.1 Γενικά.....	36
4.2 Θερμική εκρόφηση/Αέρια Χρωματογραφία/Φασματομετρία μάζας.....	38
4.3 Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας/Φασματομέτρο μάζας	38

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Μεθοδολογία εργασίας.....	44
5.1 Γενικά.....	44
5.2 Πειραματικός σχεδιασμός	44
5.2.1 Σκοπός.....	44
5.2.2 Υλικά – Όργανα	44
5.2.3 Ανάλυση οσμών χημικού περιβάλλοντος εγκλωβισμού.....	46
5.2.4 Προκαταρκτικές μετρήσεις και βαθμονόμηση του ανιχνευτή αναφοράς	46
5.2.5 Α΄ παραγοντικός σχεδιασμός	46
5.2.6 Β΄ παραγοντικός σχεδιασμός.....	48
5.2.7 Μετρήσεις συνθετικών μιγμάτων για την προσομοίωση της οσμής.....	50
5.2.8 Μετρήσεις συνθετικών μιγμάτων με επίδραση δομικών υλικών και υγρασίας	51
6. 1^η Σειρά Μετρήσεων: Ανάλυση οσμών χημικού περιβάλλοντος εγκλωβισμού	54

6.1 Σκοπός	54
6.2 Υλικά - Όργανα	54
6.3 Περιγραφή	55
6.3.1 Μετρήσεις οσμών σε οικιακά απορρίμματα	56
6.3.2 Μετρήσεις οσμών σε μεταθανάτια ανθρώπινη αποσύνθεση	57
6.3.3 Μετρήσεις οσμών στα πρώτα στάδια αποσύνθεσης υποκατάστατου ανθρώπινου σώματος.....	58
6.4 Αποτελέσματα	59
6.4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων οσμών σε οικιακά απορρίμματα	59
6.4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων οσμών σε μεταθανάτια ανθρώπινη αποσύνθεση	61
6.4.3 Αποτελέσματα μετρήσεων οσμών στα πρώτα στάδια αποσύνθεσης υποκατάστατου ανθρώπινου σώματος	62
7. Σχεδιασμός και κατασκευή προσομοιωτή οσμών.....	66
7.1 Λειτουργικές απαιτήσεις συστήματος	66
7.2 Σχεδιασμός προσομοιωτή οσμών	66
7.2.1 Μονάδα παραγωγής μιγμάτων με δυναμικό προφίλ συγκεντρώσεων.....	67
7.2.2 Ανιχνευτής αναφοράς (reference detector)	70
7.2.3 Υπολογισμοί μακροσκοπικών εξισώσεων μεταφοράς μάζας και ορμής	70
7.2.4 Ισοζύγια μάζας	72
7.3 Κατασκευή προσομοιωτή οσμών.....	72
8. 2^η Σειρά Μετρήσεων: Προκαταρκτικές μετρήσεις και βαθμονόμηση ανιχνευτή αναφοράς	76
8.1 Σκοπός	76
8.2 Υλικά - Όργανα	76
8.3 Περιγραφή	76
8.3.1 Προκαταρκτικές μετρήσεις με τον προσομοιωτή οσμών	76
8.3.2 Βαθμονόμηση ανιχνευτή αναφοράς.....	77
8.4 Αποτελέσματα	79
8.4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων με τον προσομοιωτή οσμών.....	79
8.4.2 Αποτελέσματα βαθμονόμησης ανιχνευτή αναφοράς.....	79
9. 3^η Σειρά Μετρήσεων: Ακετόνη στον προσομοιωτή οσμών.....	82
9.1 Σκοπός	82
9.2 Υλικά - Όργανα	82
9.3 Περιγραφή	82
9.4 Αποτελέσματα	83

10. 4^η Σειρά Μετρήσεων: Εξάνιο στον προσομοιωτή οσμών	88
10.1 Σκοπός.....	88
10.2 Υλικά - Όργανα	88
10.3 Περιγραφή	88
10.4 Αποτελέσματα	89
11. 5^η Σειρά Μετρήσεων: Βενζόλιο στον προσομοιωτή οσμών	94
11.1 Σκοπός.....	94
11.2 Υλικά - Όργανα	94
11.3 Περιγραφή	94
11.4 Αποτελέσματα	95
12. 6^η Σειρά Μετρήσεων: 2-βουτανόνη στον προσομοιωτή οσμών .	100
12.1 Σκοπός.....	100
12.2 Υλικά - Όργανα	100
12.3 Περιγραφή	100
12.4 Αποτελέσματα	101
13. 7^η Σειρά Μετρήσεων: Διμεθυλο-δισουλφίδιο στον προσομοιωτή οσμών.....	106
13.1 Σκοπός.....	106
13.2 Υλικά - Όργανα	106
13.3 Περιγραφή	106
13.4 Αποτελέσματα	107
14. 8^η Σειρά Μετρήσεων: Πειράματα β' παραγοντικού σχεδιασμού .	112
14.1 Σκοπός.....	112
14.2 Υλικά - Όργανα	112
14.3 Περιγραφή	112
14.4 Αποτελέσματα	114
15. 9^η Σειρά Μετρήσεων: Μίγματα ουσιών στον προσομοιωτή οσμών	120
15.1 Σκοπός.....	120
15.2 Υλικά - Όργανα	120
15.3 Περιγραφή	120
15.3.1 Μετρήσεις συνθετικών μιγμάτων για την προσομοίωση της οσμής.....	120

15.3.2 Μετρήσεις συνθετικών μιγμάτων με επίδραση δομικών υλικών και υγρασίας	121
15.4 Αποτελέσματα	122
15.4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων συνθετικών μιγμάτων για την προσομοίωση της οσμής	122
15.4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων συνθετικών μιγμάτων με επίδραση δομικών υλικών και υγρασίας.....	125
16. Στατιστική επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων	132
16.1 Λήψη και προ-επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.....	132
16.2 Επεξεργασία αποτελεσμάτων α΄ παραγοντικού σχεδιασμού	133
16.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων β΄ παραγοντικού σχεδιασμού	140
17. Γενικά συμπεράσματα και προοπτικές	146
17.1 Γενικά συμπεράσματα	146
17.2 Προοπτικές.....	147
Βιβλιογραφία	150
Παράρτημα 1. Κατάλογος Πινάκων	156
Παράρτημα 2. Κατάλογος Σχημάτων.....	160
Παράρτημα 3. Κατάλογος Εικόνων.....	164
Παράρτημα 4. Αρχείο πειραματικών μετρήσεων.....	166
Π4.1 Διαγράμματα ανιχνευτή αναφοράς.....	166
Π4.1.1 Α΄ παραγοντικός σχεδιασμός.....	166
Π4.1.2 Β΄ παραγοντικός σχεδιασμός.....	186
Π4.2 Πίνακες επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων	194
Π4.2.1 Α΄ παραγοντικός σχεδιασμός.....	194
Π4.2.2 Β΄ παραγοντικός σχεδιασμός.....	197
Παράρτημα 5. Σχετικά Φάσματα Μάζας	200
Παράρτημα 6. Δημοσιεύσεις	206
Π6.1 Δημοσιεύσεις σε διεθνή έγκριτα επιστημονικά περιοδικά	206
Π6.2 Διεθνή συνέδρια.....	206

στην Μανάτα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου την περίοδο 2006 – 2011 και είχε ως αντικείμενο τον σχεδιασμό και την κατασκευή μιας συσκευής προσομοίωσης οσμών για ιατροδικαστικές εφαρμογές. Για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των οσμών έγιναν μετρήσεις αρχικά σε οικιακά απορρίμματα και σε σώματα που βρίσκονταν σε μεταθανάτια αποσύνθεση. Στη συνέχεια επιλέχθηκαν συγκεκριμένες ενώσεις οι οποίες μελετήθηκαν σε συνδυασμό με τον προσομοιωτή οσμών με τη βοήθεια παραγοντικού σχεδιασμού. Τέλος έγιναν μετρήσεις στον προσομοιωτή οσμών εμπορικού μίγματος αποσύνθεσης.

Επισημαίνεται ότι η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου με τίτλο «Δεύτερης Γενιάς Ανιχνευτές για Επιχειρήσεις Έρευνας και Διάσωσης» (“Second Generation Locator for Urban Search and Rescue Operations”) που χρηματοδοτείται από το 7^ο Πρόγραμμα Πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Κοινότητας. Επίσης, η διατριβή χρηματοδοτήθηκε από τον Ειδικό Λογαριασμό Αξιοποίησης Κονδυλίων του ΕΜΠ μέσω τριετούς υποτροφίας για την εκπόνησή της.

Για την ολοκλήρωση της διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως τον Καθηγητή κ. Μ. Σταθερόπουλο τόσο για την ανάθεση του θέματος, όσο και για την καθοδήγησή του καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Α. Παππά και στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ν. Τζαμτζή που ως μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής μου παρείχαν πολύτιμη υποστήριξη και συμβολή. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διατριβής μου, Καθηγητή κ. Φ. Κολίση, Καθηγήτρια κα. Ο. Μαρκοπούλου, Καθηγητή κ. Α. Παπαϊωάννου, και Καθηγήτρια κα. Χ. Σπηλιοπούλου που μου έκαναν την τιμή να συμμετέχουν σε αυτή.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Δρ. Χημικό Μηχανικό Κ. Μικέδη για την πολύ σημαντική βοήθειά της στην εκπόνηση της διατριβής, τους Δρ. Χημικούς Μηχανικούς κ. Α. Αγαπίου και κα. Σ. Κάρμα, αλλά και τους συναδέλφους Σ. Γιαννούκο και Π. Σταυρακάκη για την άψογη συνεργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τη σύζυγό μου, τον υιό μου, τους γονείς μου και την αδελφή μου για την υποστήριξη και κατανόηση που έδειξαν όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χημικό περιβάλλον στα ερείπια ενός κτιρίου που έχει καταρρεύσει είναι ιδιαίτερα σύνθετο. Οι πηγές που μπορούν να συνεισφέρουν στην εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων είναι πολλές και διαφορετικές, όπως άνθρωποι που έχουν εγκλωβιστεί, νεκρά σώματα, οικιακά απορρίμματα, δομικά υλικά, πυρκαγιές, άλλες διαρροές αερίων όπως το φυσικό αέριο κλπ. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών είναι συνήθως στην περιοχή των ppm ή ppb και μπορεί δυνητικά να φθάσουν και σε επίπεδα μερικών ppm μετά από ώρες/ημέρες εγκλωβισμού. Το χημικό αυτό περιβάλλον επηρεάζεται από αρκετούς τυχαίους, μη επαναλήψιμους και μη ελεγχόμενους παράγοντες όπως η ταχύτητα του ανέμου, η θερμοκρασία, η υγρασία, τα αιωρούμενα σωματίδια (σκόνη στην ατμόσφαιρα), όπως επίσης και από αλληλεπιδράσεις τόσο μεταξύ των παραγόμενων ουσιών ή άλλων ουσιών του περιβάλλοντος (πχ. αέριους ρυπαντές) όσο και μεταξύ των παραγόμενων ουσιών και των δομικών υλικών του χώρου εγκλωβισμού.

Για τους παραπάνω λόγους προκύπτει η ανάγκη για επαναλήψιμο και αξιόπιστο έλεγχο των χημικών αισθητήρων που χρησιμοποιούνται σε παρόμοια σύνθετα χημικά περιβάλλοντα/οσμές. Είναι επίσης σημαντική η δημιουργία αναπαραγωγίσιμων οσμών για την εκπαίδευση ανιχνευτικών σκύλων που χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις έρευνας και διάσωσης. Ο προσομοιωτής οσμών είναι μια συσκευή που προσομοιάζει σύνθετα χημικά περιβάλλοντα όπως εκείνο του χώρου εγκλωβισμού σε κτίριο που έχει καταρρεύσει. Ο προσομοιωτής «παράγει» την οσμή μιας πηγής μέσω της παραγωγής ενός αερίου μίγματος που περιέχει χαρακτηριστικά συστατικά, χαμηλού μοριακού βάρους, τα οποία εκλύονται από τη συγκεκριμένη πηγή.

Η τεχνική πρόκληση στην ανάπτυξη του προσομοιωτή οσμών ήταν η ελαχιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων των αναλυτών και της συσκευής. Καθώς μειώνονται οι συγκεντρώσεις της αέριας φάσης, οι αλληλεπιδράσεις αυτές γίνονται όλο και σημαντικότερες. Φαινόμενα προσρόφησης αλλά και η επίδραση της θερμοκρασίας και υγρασίας προσδίδουν μεγάλη αβεβαιότητα στην παραγωγή αερίων μιγμάτων.

Η αποδέσμευση ενός «νέφους» πτητικών οργανικών ενώσεων από την επιφάνεια των ερειπίων ενός κτιρίου που έχει καταρρεύσει δεν θεωρείται συνεχής αλλά δυναμική διεργασία. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι πολλές πηγές δεν έχουν συνεχή και σταθερή παραγωγή ουσιών. Αντίθετα, η εκπομπή τους μπορεί να χαρακτηρίζεται από περιοδικότητα με αντίστοιχη μεταβολή στη συγκέντρωση. Η ταχύτητα του ανέμου, η δομή των ερειπίων, η αλληλεπίδραση των παραγόμενων

ουσιών με τα δομικά υλικά είναι παράγοντες που συνδράμουν στο δυναμικό προφίλ συγκεντρώσεων των ουσιών.

Η προτεινόμενη διάταξη του προσομοιωτή οσμών περιλαμβάνει:

- Τη μονάδα παραγωγής σταθερού προφίλ συγκεντρώσεων για την παραγωγή σταθερών μιγμάτων σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις
- Τη μονάδα παραγωγής δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων για την προσομοίωση των μεταβαλλόμενων φαινομένων.
- Τον ανιχνευτή αναφοράς για την παρακολούθηση της εξόδου του προσομοιωτή
- Τη φιάλη συνθετικού αέρα
- Τη φιάλη ηλίου υψηλής καθαρότητας για τον ανιχνευτή αναφοράς
- Το σωλήνα δομικών υλικών για τη μελέτη αλληλεπίδρασης των παραγόμενων ουσιών με διάφορα δομικά υλικά

Τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής συνοψίζονται παρακάτω.

- Ο προσομοιωτής οσμών παρουσιάζει πολύ καλή συμπεριφορά σε ό,τι αφορά την απόκρισή του κάτω από διαφορετικούς συνδυασμούς πειραματικών συνθηκών. Αυτό γίνεται φανερό τόσο στην παραγωγή μεμονωμένων αερίων ουσιών όσο και σε αέρια μίγματα.
- Η μέγιστη διάρκεια παραγωγής οσμής ήταν μέχρι και 24min.
- Η σχετική τυπική απόκλιση στο σήμα της οσμής στον ανιχνευτή αναφοράς έδειξε σταθερότητα της τάξης του 11%
- Αναπτύχθηκε μέθοδος για την παραγωγή συνθετικών οσμών ανθρώπινης αποσύνθεσης και ούρων.
- Παρατηρήθηκε μια μικρή επίδραση των δομικών υλικών στις παραγόμενες οσμές από τον προσομοιωτή πιθανότατα λόγω φυσικοχημικών δράσεων.
- Μικρή επίδραση της υγρής φάσης και της αμμωνίας παρατηρήθηκε στην παραγόμενη οσμή.
- Η ανάλυση διακύμανσης στις ανεξάρτητες μεταβλητές και στα επίπεδα που αυτές εξετάστηκαν έδωσαν συγκεκριμένους παράγοντες (είτε τις ίδιες τις μεταβλητές είτε συνδυασμούς αυτών) που επηρεάζουν σημαντικά την ένταση του σήματος του ανιχνευτή (και άρα την παραγόμενη συγκέντρωση) ή την τυπική του απόκλιση (και άρα τη σταθερότητα της συγκέντρωσης). Η εστίαση στους παράγοντες αυτούς δείχνει την κατεύθυνση προς την οποία χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για την βελτιστοποίηση του προσομοιωτή οσμών.

ABSTRACT

The chemical environment in the debris of collapsed buildings is extremely complex. Various sources emitting Volatile Organic Compounds (VOCs) and gases, such as entrapped victims, dead bodies, household wastes, construction materials, fires, gas leaks, contribute to it. Concentrations of VOCs in the debris are usually in the area of ppt to ppb level and potentially can increase to ppm level after hours/days of entrapment. The chemical environment in the debris is affected by a number of random, non-reproducible and uncontrollable factors, such as the emission dynamics of VOCs and gases from the various sources, the wind velocity, the temperature, the humidity and dust, the interactions between the emitted chemicals or interactions of the emitted chemicals with the construction materials and the indoor air quality as well as the urban pollution.

There is a need to reproducibly and reliably test and validate the chemical sensors used in such complicated environments. There is also a need to design reproducible tests for training canines for urban search and rescue operations. Standardization is of major importance in the experiments. The "Odour Simulator" is a device which provides near-real simulation of the complex chemical environment in the debris. The Odour Simulator generates the odour of a source by the production of a gas-phase mixture consisting of a few characteristic analytes, low molecular weight chemicals, emitted by the specific source.

The technical challenge in developing an Odour Simulator which can provide such atmospheres is to minimize the interactions between the analytes and the apparatus which contains them. As vapor phase concentrations reduce, these interactions become more significant. Competitive absorption phenomena, temperature effects, gas-phase mixing all combine to introduce significant uncertainty and non-reproducibility in the simulator.

The release of a plume of volatile organic compounds from the surface of a collapsed building will not be a continuous and stable process but rather a dynamic process. This is due to a number of factors. First of all the emission process from a certain source might have a dynamic profile. For example, a source might emit substances not continuously but with a periodicity and/or with variable intensity. Other factors that contribute to a dynamic concentration profile could be the wind velocity which affects the motion of the plume, the rubble structure (e.g. accumulation in confined spaces) or the interactions of the plume with the construction material (e.g. absorbance, reaction).

The proposed set up of the Odour Simulator consists of:

- A stable concentration module generating mixtures of stable ultra low level concentrations.
- A dynamic concentration module generating dynamic concentration profiles for simulating transient phenomena. It will allow adding specific vapors to the gas mixture produced by module A.
- A Packed Construction Material Tube (PCMT). This serves the purpose of receiving the gas-phase mixture produced by the two modules and making it interact with different construction materials.
- A Reference Detector for monitoring the effluent of the simulator
- A zero air cylinder
- A Reference Gas supply

The general conclusions of the PhD thesis are summarized in the following:

- The Odour Simulator shows quite distinctive responses against the experimental conditions that were tested. This is clear both for single compounds of interest as well as for synthetic mixtures
- The duration of the odor generation was as long as 26 min
- The relative standard deviation of the odor signal in the reference detector was approximately 11%
- A method was established for producing near real synthetic odor samples for human decay and urine
- A minimum impact of the construction material on the generated odor was observed
- Water phase and ammonia had a low impact on the vapor generation
- The Analysis of Variance determined the factors (Odor Simulator parameters) that have a significant effect in the produced concentration and can, thus, be further elaborated for optimization of the system

Εισαγωγή

Εισαγωγή

Προσδιορισμός του προβλήματος

Ιατροδικαστικές εφαρμογές, οσμές και χημική ανάλυση πεδίου

Το χημικό περιβάλλον που δημιουργείται σε ένα χώρο εγκλωβισμού κτιρίου που έχει καταρρεύσει είναι ιδιαίτερα σύνθετο. Τα εγκλωβισμένα θύματα, τα νεκρά σώματα, τα οικιακά απορρίμματα, οι αποχετεύσεις, τα οικοδομικά υλικά, οι πυρκαγιές, οι διαρροές φυσικού αερίου κ.α. αποτελούν ενδεικτικές πηγές παραγωγής πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds – VOCs) και αερίων σε ένα τέτοιο κλειστό χώρο. Τις πρώτες ώρες της κατάρρευσης, οι συγκεντρώσεις των περισσότερων ουσιών βρίσκονται στην περιοχή των ppm, ενώ με την πάροδο του χρόνου (ωρών ή/και ημερών) αυτές αυξάνονται λόγω συσσώρευσης στα επίπεδα των ppm.

Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν το χημικό περιβάλλον σε κλειστούς χώρους εγκλωβισμού, πολλές φορές με μη επαναλήψιμο και μη ελεγχόμενο τρόπο, όπως: οι μηχανισμοί παραγωγής των ενώσεων από τις αντίστοιχες πηγές, η ταχύτητα του ανέμου, η θερμοκρασία και η υγρασία του χώρου, τα αιωρούμενα σωματίδια (σκόνη), οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόμενων ουσιών ή και μεταξύ των ουσιών και των διαφόρων οικοδομικών υλικών όπως επίσης και η γενικότερη αέρια ρύπανση της περιοχής.

Ανίχνευση οσμών από ανιχνευτικούς σκύλους K9 έρευνας και διάσωσης: Το πρόβλημα εκπαίδευσής τους με πραγματικά δείγματα

Οι ειδικά εκπαιδευμένοι ανιχνευτικοί σκύλοι (canine – K9) έρευνας και διάσωσης, που συνήθως καλούνται σε επιχειρήσεις έρευνας και διάσωσης, χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης και επομένως είναι ικανά να εντοπίζουν χαρακτηριστικές οσμές/ουσίες σε σημαντικά μικρούς χρόνους μετά από μια κατάρρευση σε σχέση με άλλες σύγχρονες τεχνολογίες. Ωστόσο, οι σκύλοι υστερούν στο χρόνο εργασίας αφού οι οσφρητικές τους ικανότητες εξουδετερώνονται μετά από περίπου 20 λεπτά συνεχούς αναζήτησης [1-7].

Αναλυτικές συσκευές πεδίου: Το πρόβλημα δημιουργίας πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων προτύπων αερίων μιγμάτων

Τα αναλυτικά όργανα και οι χημικοί αισθητήρες που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον έγκαιρο εντοπισμό εγκλωβισμένων πάσχουν από «ψευδοσήματα» που παράγονται εξαιτίας του σύνθετου χημικού περιβάλλοντος ανίχνευσης, παραπλανώντας

τις ομάδες διάσωσης, με αποτέλεσμα τόσο η αξιοπιστία όσο και η ακρίβεια των μετρήσεων να τίθενται συνεχώς υπό αμφισβήτηση.

Στα πλαίσια αυτά είναι φανερό ότι υπάρχει ανάγκη σχεδιασμού και κατασκευής μιας συσκευής προσομοίωσης του σύνθετου χημικού περιβάλλοντος εγκλωβισμού με σκοπό τον έλεγχο και την αξιολόγηση των αναλυτικών οργάνων εντοπισμού αλλά και την καλύτερη εκπαίδευση των σκύλων διάσωσης Κ9.

Στόχοι της Διδακτορικής Διατριβής

Βασικός στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι ο σχεδιασμός και η κατασκευή μιας καινοτόμου συσκευής που θα προσομοιάζει το σύνθετο χημικό αέριο περιβάλλον που δημιουργείται σε ιατροδικαστικές εφαρμογές και, πιο συγκεκριμένα, σε κλειστούς χώρους εγκλωβισμού στα ερείπια κτιρίων. Τα χαρακτηριστικά της συσκευής συνοψίζονται παρακάτω:

- Η προσομοίωση, με ελεγχόμενο και αναπαραγωγίσιμο τρόπο, συγκεκριμένων οσμών που εντοπίζονται στα ερείπια κτιρίων που έχουν καταρρεύσει.
- Η παραγωγή μιγμάτων χαρακτηριστικών ουσιών που προσεγγίζουν την οσμή που παράγεται από διάφορες πηγές σε ερείπια κτιρίων (πχ. εκπνοή, ιδρώτας, αποχέτευση)
- Η παραγωγή ουσιών σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (ultra low concentrations)
- Η ανεξάρτητη παραγωγή σταθερού και δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων ουσιών
- Η δυνατότητα ελεγχόμενης και αναπαραγωγίσιμης παραγωγής διαφορετικών βαθμίδων συγκέντρωσης των ουσιών
- Ο έλεγχος της υγρασίας στο παραγόμενο μίγμα
- Η αλληλεπίδραση του παραγόμενου μίγματος με διάφορα οικοδομικά υλικά

Η συσκευή αυτή θα βρίσκει εφαρμογή στον έλεγχο καλής λειτουργίας και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χημικών οργάνων/αισθητήρων πεδίου καθώς και στην εκπαίδευση ανιχνευτικών σκύλων έρευνας και διάσωσης Κ9, γεγονός που αποτελεί καινοτομία αφού παρόμοιο σύστημα δεν χρησιμοποιείται σήμερα στο χώρο της διάσωσης και εντοπισμού θυμάτων σε κτίρια μετά από κατάρρευση.

Συνοψίζοντας, οι στόχοι της διατριβής είναι:

- Η μελέτη ιατροδικαστικών εφαρμογών για την αντιστοίχιση οσμών με συγκεκριμένες πηγές και η επιλογή μιας χαρακτηριστικής εφαρμογής

- Η μελέτη μεθόδων για την παραγωγή προτύπων αερίων μιγμάτων και η επιλογή ενός ή περισσότερων για τη χαρακτηριστική ιατροδικαστική εφαρμογή
- Η συγκριτική μελέτη των αναλυτικών συσκευών πεδίου για ανάλυση αερίων μιγμάτων
- Ο σχεδιασμός και η κατασκευή συσκευής παραγωγής αερίων μιγμάτων για χρήση στο πεδίο ή στο εργαστήριο με σκοπό την αξιολόγηση αναλυτικών οργάνων και την εκπαίδευση των ανιχνευτικών σκύλων έρευνας και διάσωσης K9.

Πρωτοτυπία της Διδακτορικής Διατριβής

Βασική πρωτοτυπία της διδακτορικής διατριβής είναι ότι ο προσομοιωτής οσμών δεν αποτελεί απλά ένα ακόμα σύστημα παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων στο εργαστήριο, αλλά έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί στο πεδίο για τον έλεγχο και βαθμονόμηση τόσο των απλών συσκευών (πχ. φορητοί αισθητήρες αερίων), όσο και σύνθετων αναλυτικών οργάνων (πχ. φασματομέτρο μάζας). Επιπλέον, προσομοιάζοντας το δυναμικό προφίλ συγκεντρώσεων των οσμών που προέρχονται από ερείπια κτιρίων που έχουν καταρρεύσει, ο προσομοιωτής οσμών παρέχει τη δυνατότητα χρήσης του ως βασικό εργαλείο για την εκπαίδευση των ανιχνευτικών σκύλων έρευνας και διάσωσης

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ
ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο
Χημική Ανάλυση **1**
Πεδίου

1. Χημική Ανάλυση Πεδίου

1.1 Γενικά

Γενικά, η χημική ανάλυση μπορεί να θεωρηθεί ως το σύνολο των τεχνικών που παρέχουν την ποιοτική και ποσοτική πληροφορία για τη σύνθεση ενός υλικού. Για την κάλυψη διαφόρων βιομηχανικών, περιβαλλοντικών και επιχειρησιακών αναγκών γίνεται εκτεταμένη χρήση της με σκοπό τον έλεγχο ποιότητας (quality control), την παρακολούθηση διεργασιών (process control), την ασφάλεια και επιτήρηση (surveillance) χώρων. Σήμερα στις περισσότερες εφαρμογές χημικής ανάλυσης δεν υπάρχουν αυστηροί περιορισμοί σε σχέση με το χρόνο της ανάλυσης, επομένως τα δείγματα συλλέγονται στο χώρο δειγματοληψίας και στη συνέχεια μεταφέρονται, αποθηκεύονται και αναλύονται στο εργαστήριο, το οποίο μπορεί να βρίσκεται σε απόσταση ακόμα και αρκετών ωρών από την αρχική τοποθεσία του δείγματος.

Στις περιπτώσεις, ωστόσο, όπου κρίσιμη παράμετρος αποτελεί η γρήγορη λήψη αποτελεσμάτων, και άρα πολύ μικροί χρόνοι ανάλυσης, η κλασική εργαστηριακή χημική ανάλυση «πάγκου» (bench-top) παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα. Η Χημική Ανάλυση Πεδίου (Field Chemical Analysis) δίνει έμφαση στην ανάπτυξη μεθόδων, διαδικασιών και τεχνολογιών για την επί τόπου και σε σύντομο χρόνο δειγματοληψία και ανάλυση. Μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σε εφαρμογές όπως:

- Συνεχή παρακολούθηση βιομηχανικών διεργασιών και φαινομένων
- Εντοπισμό δυσλειτουργιών σε βιομηχανικές διεργασίες και χημικά ατυχήματα
- Συλλογή δεδομένων για ταχεία λήψη αποφάσεων
- Διάγνωση θεμάτων που αφορούν την υγεία και ασφάλεια

1.2 Ιστορικά στοιχεία

Η Χημική Ανάλυση Πεδίου θεωρείται μια από τις παλαιότερες περιοχές της χημικής ανάλυσης αφού τη χρησιμοποιούσε ο πρωτόγονος άνθρωπος στη λήψη αποφάσεων σχετικά με το περιβάλλον, την τροφή, την ασφάλεια και την υγεία του.

Ιστορικά η Χημική Ανάλυση Πεδίου αναφέρεται από το 300 π.Χ. σε κείμενα του Θεόφραστου (372 – 287 π.Χ.), ενός φιλόσοφου της κλασικής εποχής, μαθητή και συνεργάτη του Αριστοτέλη. Σε ένα από τα κυριότερα έργα του, «Περί Λίθων», το οποίο θεωρείται το πρώτο βιβλίο συστηματικής ορυκτολογίας παγκοσμίως, περιγράφεται ένας απλός τρόπος προσδιορισμού χρυσού σε ορυκτά [8]. Το 1770 μ.Χ. ο χημικός Antoine Lavoisier (1743 – 1794 μ.Χ.) εκτελεί το πρώτο καταγεγραμμένο πείραμα ανάλυσης εκπνεόμενου αέρα [9]. Στη δεκαετία του 1970 γίνεται η πρώτη αναφορά σε ενόργανες

μεθόδους, όπως Αέρια Χρωματογραφία (GC) ή συνδυασμός Πυρόλυσης – Αέριας Χρωματογραφίας – Φασματομετρίας Μάζας (Py-GC-MS) σε διαστημικά προγράμματα της NASA [10]. Στις αρχές της δεκαετίας του '80 αναπτύσσονται φορητές ηλεκτρονικές μύτες (e-nose) και Φασματόμετρα Κινητικότητας Ιόντων (Ion Mobility Spectrometer) για χρήση σε εφαρμογές επικίνδυνων υλικών (HazMat) και χημικές απειλές (CBRN). Την τελευταία δεκαετία γίνεται ολοένα και πιο φανερή η ανάγκη για σμίκρυνση των αναλυτικών οργάνων αφού αρχίζουν και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως σε μη επανδρωμένα ιπτάμενα οχήματα (Unmanned Aerial Vehicles) [11].

1.3 Ορισμός

Ως Χημική Ανάλυση Πεδίου μπορεί να ορισθεί η πρακτική μέτρησης της μεταβολής του είδους και της συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων στο χώρο και το χρόνο. Μετρήσεις στο χώρο (χωρικές) μπορούν να γίνουν σε διαφορετικές θέσεις, προς διαφορετικές κατευθύνσεις και στις τρεις διαστάσεις του επιπέδου δειγματοληψίας. Μετρήσεις στο χρόνο νοούνται εκείνες που αφορούν παρακολούθηση (monitoring) είτε σε σταθερή θέση από σταθερή πηγή, είτε εν κινήσει και μπορούν να είναι συνεχείς ή διακριτές.

Η Χημική Ανάλυση Πεδίου περιλαμβάνει ένα σύνολο αναλυτικών μεθόδων, διαδικασιών, συσκευών και συστημάτων (τεχνολογιών). Οι όροι που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία για τη Χημική Ανάλυση Πεδίου είναι "*Field Chemical Analysis*", "*On-site analysis*", "*Field Analytical Chemistry*", "*extra-laboratory analysis*" και "*Fieldable Analytical Chemistry*".

1.4 Βασικές συνιστώσες της Χημικής Ανάλυσης Πεδίου

Η Χημική Ανάλυση Πεδίου απαρτίζεται από τις παρακάτω βασικές συνιστώσες: τους μεταγωγείς, τα όργανα και τις συσκευές, τις μετεωρολογικές συνθήκες, τη Ρευστοδυναμική, τις φυσικές και χημικές διεργασίες και την τοπογραφία του χώρου.

1.4.1 Ανιχνευτές

Οι ανιχνευτές (detectors/transducers) αποτελούν βασικό στοιχείο της Χημικής Ανάλυσης Πεδίου. Γενικά, ο ρόλος του είναι να μετατρέπουν μια φυσική ή χημική ιδιότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα αυτό μετά από κατάλληλη επεξεργασία μετατρέπεται σε χημική ή άλλου τύπου πληροφορία.

Οι μετρήσεις στο πεδίο τις περισσότερες φορές δεν επιτρέπουν την ελεγχόμενη δειγματοληψία και ανάλυση. Αραιώσεις και συμπυκνώσεις οδηγούν σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων ουσιών που ενδεχομένως να καταλήξουν στον ανιχνευτή. Επομένως, βασική προϋπόθεση των ανιχνευτών για χρήση στο πεδίο είναι η ευελιξία (μεγάλο εύρος μετρούμενων συγκεντρώσεων) αλλά και η απουσία «φαινομένων μνήμης» (memory effect). Συνήθως, εξαιτίας του σύνθετου χημικού περιβάλλοντος στο πεδίο, οι ανιχνευτές είναι επιρρεπείς σε ανεπιθύμητα ψευδο-θετικά και ψευδο-αρνητικά σήματα λόγω της περιορισμένης εξειδίκευσής τους (specificity, cross sensitivities).

1.4.2 Όργανα και συσκευές

Υπάρχουν πολλές παραλλαγές των διαφόρων οργάνων και συσκευών. Από απλούς χημικούς αισθητήρες μέχρι σύνθετα συστήματα που χρησιμοποιούν ταυτόχρονα έναν αριθμό ίδιων ή διαφορετικών αισθητήρων, προχωρημένη λήψη και επεξεργασία δεδομένων, λήψη αποφάσεων καθώς και τελευταίας τεχνολογίας παροχή ενέργειας. Ο χρήστης είναι εκείνος που καλείται να επιλέξει ποιο σύστημα ταιριάζει καλύτερα στην εφαρμογή πεδίου που τον ενδιαφέρει. Η εργονομία, η ευκολία μεταφοράς αλλά και οι ενεργειακές απαιτήσεις του οργάνου παίζουν σημαντικό ρόλο στην επιλογή του.

Η σύγχρονη οργανολογία στη Χημική Ανάλυση Πεδίου χρησιμοποιεί την ολοκλήρωση (integration) σε διάφορα επίπεδα. Το πρώτο επίπεδο αναφέρεται στην ολοκλήρωση μεμονωμένων αναλυτικών μεθόδων, το δεύτερο αναφέρεται στην ολοκλήρωση δεδομένων από χημικές ή άλλες μεθόδους και το τρίτο επίπεδο αναφέρεται στην ολοκλήρωση με τις τεχνολογίες Πληροφορικής και Επικοινωνιών. Η ολοκλήρωση περιλαμβάνει εφαρμογές λήψης αποφάσεων (τεχνικές fuzzy logic, Boolean algebra, Bayesian) αλλά και συστήματα δικτύωσης.

Οι πρόσφατες εξελίξεις στις τεχνολογίες των μικροτσιπ (lab-on-a-chip), συστοιχίες μικρο-αισθητήρων και στη Νανοτεχνολογία επιτρέπουν την παραγωγή οργάνων σε σμίκρυνση (miniaturized) με αυξημένες επιδόσεις και δυνατότητες.

1.4.3 Μετεωρολογικές συνθήκες

Στη Χημική Ανάλυση Πεδίου οι μετεωρολογικές συνθήκες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ειδικά κατά τη διαδικασία της δειγματοληψίας. Οι μεταβολές και οι αλληλεπιδράσεις παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η πυκνότητα αέρα, η υγρασία, η ταχύτητα και η κατεύθυνση ανέμου επηρεάζουν τον σχεδιασμό της δειγματοληψίας στο πεδίο (πχ. κατάλληλη τοποθέτηση των αισθητήρων σε θέσεις που να ελαχιστοποιούν τον κίνδυνο βλάβης). Ενδεικτικά μπορεί να αναφερθεί η επίδραση

της θερμοκρασίας στις μετρήσεις πεδίου αφού μπορεί να οδηγήσει σε συμπυκνώσεις ή εξατμίσεις ουσιών (και άρα απώλειες) αλλά και σε μεταβολές των ρεολογικών ιδιοτήτων (αύξηση θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους στα αέρια και την μείωση του ιξώδους στα υγρά).

Για το λόγο αυτό, στη Χημική Ανάλυση Πεδίου χρησιμοποιούνται μετρητικά όργανα που συναντώνται σε στατικούς μετεωρολογικούς σταθμούς, όπως θερμοόμετρο, βαρόμετρο, υγρόμετρο και ανεμόμετρο, σήμερα όμως βρίσκονται εμπορικά σε αντίστοιχα φορητά συστήματα.

1.4.4 Ρευστοδυναμική

Η Ρευστοδυναμική (Fluid Dynamics) αναφέρεται σε ρευστά σε κίνηση. Στο χώρο της Χημικής Ανάλυσης Πεδίου η Ρευστοδυναμική επηρεάζει ιδιαίτερα τη δειγματοληψία αφού τα δείγματα λαμβάνονται επί τόπου (on site), συνήθως εκτίθενται σε περιβαλλοντικές συνθήκες και πολλές φορές είναι ρευστά σε κίνηση. Τα είδη των ροών που ενδιαφέρουν τη Χημική Ανάλυση Πεδίου είναι:

- Συμπιεστή/ασυμπιεστή ροή. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η δειγματοληψία εξαιρετικά μικρών όγκων (ultra low volume) υγρών, που θεωρούνται πρακτικά ασυμπιεστά ρευστά, όταν βρίσκονται αυτά σε υψηλή πίεση. Θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η μεταβολή του όγκου λόγω μεταβολής της πίεσης. Επίσης, στην περίπτωση της δειγματοληψίας εύφλεκτων αερίων σε υψηλή πίεση (συμπιεστά ρευστά), χρειάζεται ειδική προστασία του χειριστή λόγω της μεγάλης πυκνότητάς τους.
- Στρωτή/τυρβώδης ροή. Ενδεικτικά αναφέρεται η περίπτωση της δειγματοληψίας αερίων σε στρωτή ροή, όπου βασική προϋπόθεση είναι να γίνεται εντός του πεδίου διάχυσης του δείγματος για να δίνει αξιόπιστη απόκριση το μετρητικό όργανο. Αντίθετα σε τυρβώδη ροή, οι συγκεντρώσεις των αερίων μειώνονται και αυξάνονται τοπικά με το χρόνο γύρω από την πηγή, θέτοντας ως προϋπόθεση το χαμηλό όριο ανίχνευσης του αναλυτικού οργάνου.

1.4.5 Φυσικές και χημικές διεργασίες

Οι φυσικές και χημικές διεργασίες κατέχουν πρωτεύοντα ρόλο στη Χημική Ανάλυση Πεδίου επειδή οδηγούν σε αλλαγές των ιδιοτήτων ή/και της σύνθεσης του προς ανάλυση δείγματος. Μάλιστα, όταν οι διεργασίες εξελίσσονται με ταχύτετους ρυθμούς, όπως πολλές φορές γίνεται σε εφαρμογές πεδίου, τότε απαιτείται μεγάλη προσοχή στη δειγματοληψία, ώστε το δείγμα που λαμβάνεται να είναι αντιπροσωπευτικό. Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί η δειγματοληψία αερίου δείγματος

από χώρο εγκλωβισμού μετά από κατάρρευση κτιρίου, όπου λαμβάνουν χώρα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης ουσιών από τα δομικά υλικά του κτιρίου, ενώ ταυτόχρονα ο άνεμος του περιβάλλοντος επηρεάζει την κατεύθυνση και την ταχύτητα (ροή) των παραγόμενων αερίων.

Κεφάλαιο **2** Οσμές και VOCs

2. Οσμές και VOCs

2.1 Γενικά

Ως «οσμή» ορίζεται η αντίληψη της όσφρησης μιας ουσίας, ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας από τον εγκέφαλο του σήματος που δέχεται, λόγω της διέγερσης των επιθήλιων κυττάρων της ρινικής κοιλότητας. Η διέγερση αυτή οφείλεται σε χημικές ενώσεις με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, όπως οι πτητικές οργανικές ενώσεις [12, 13].

Οι **πτητικές οργανικές ενώσεις**, ή όπως συναντώνται στη διεθνή βιβλιογραφία *Volatile Organic Compounds "VOCs"*, αποτελούν τη βασική ομάδα ενώσεων που δημιουργούν οσμές. Ως *πτητικές* έχουν την ιδιότητα να βρίσκονται, υπό δεδομένες συνθήκες, στην αέρια φάση του περιβάλλοντος που εισπνέει το άτομο, διευκολύνοντας έτσι την επαφή τους με τα επιθήλια κύτταρα της ρινικής κοιλότητας. Ως πτητικές οργανικές ενώσεις ορίζονται οι οργανικές ενώσεις (εκτός του μεθανίου), με τα εξής χαρακτηριστικά [14]:

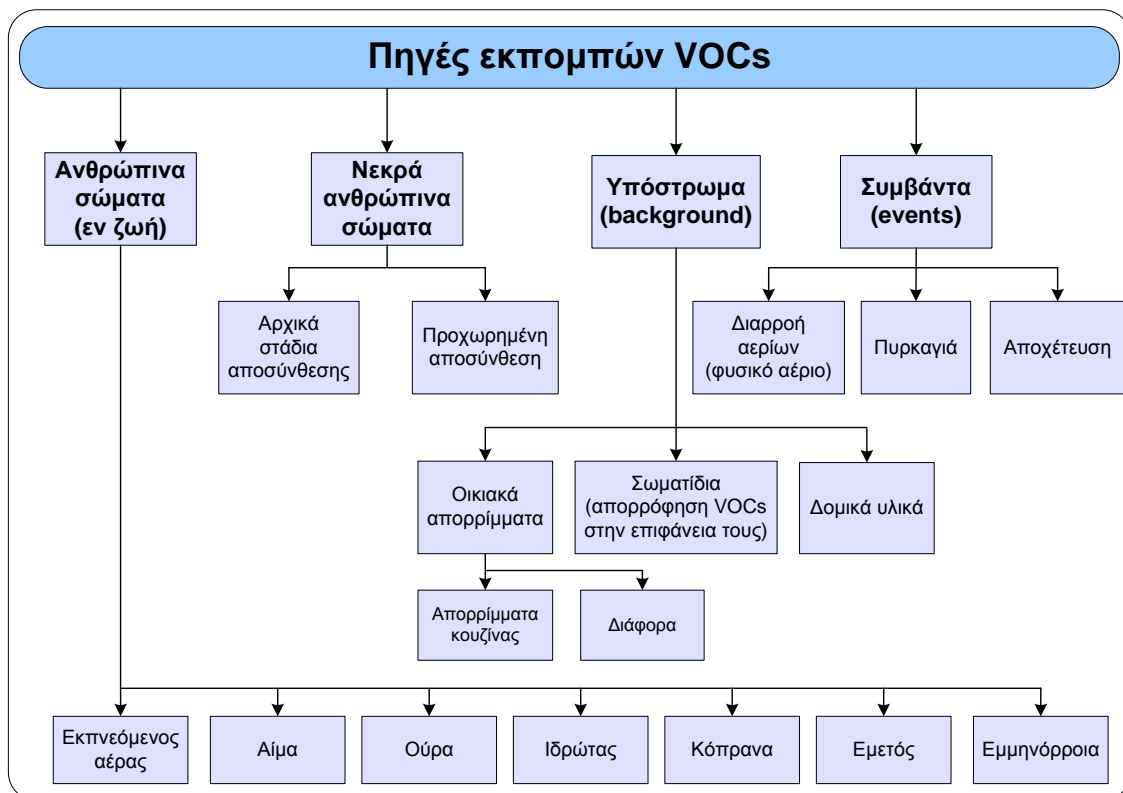
- Τάση ατμών μεγαλύτερη από 0,1 Torr με θερμοκρασία 25°C και πίεση 760 mmHg ($P^S > 0,1 \text{ Torr}$)
- Σημείο ζέσεως μικρότερο των 300°C ($\Sigma Z < 300^\circ\text{C}$)
- 1-12 άτομα άνθρακα στο μόριο

Για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των VOCs σε διάφορες εφαρμογές, σημαντικό ρόλο παίζουν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων, όπως το μοριακό βάρος, η τάση ατμών, το σημείο ζέσεως, η πολικότητα, η διαλυτότητα, ο συντελεστής οκτανόλης νερού, η σταθερά Henry κλπ.

Στην περίπτωση της παρακολούθησης της οσμής σε χώρο εγκλωβισμού, οι διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες όπως θερμοκρασία, υγρασία, ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων σε συγκεκριμένο αέριο μίγμα VOCs, είναι δυνατόν να προκαλέσουν διαφορετικές συμπεριφορές των ενώσεων του μίγματος λόγω των διαφορετικών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, τα μόρια μιας ένωσης με υψηλή διαλυτότητα στο νερό όταν βρίσκονται σε περιβάλλον με υψηλή υγρασία, όπως είναι ένας τυπικός χώρος εγκλωβισμού, θα έχουν την τάση να διαλύονται στα αιωρούμενα σταγονίδια και να μην γίνεται αντιληπτή η ύπαρξή τους τόσο από τους ειδικά εκπαιδευμένους σκύλους, όσο και από φορητά αναλυτικά όργανα πεδίου, των οποίων το όριο ανίχνευσης είναι μεγαλύτερο της συγκέντρωσης της ουσίας στην αέρια φάση.

2.2 Οσμές που σχετίζονται με ιατροδικαστικές εφαρμογές

Οι πηγές παραγωγής οσμών (VOCs) που σχετίζονται με ιατροδικαστικές εφαρμογές και συγκεκριμένα σε περιπτώσεις εγκλωβισμού σε κτίρια που έχουν καταρρεύσει είναι: η αποσύνθεση του ανθρωπίνου σώματος, ο εκπνεόμενος αέρας, τα βιολογικά υγρά (αίμα, ούρα, ιδρώτας) και τα κόπρανα του θύματος, τα απορρίμματα κουζίνας, οι διαρροές αερίων (φυσικό αέριο, αρωματικά χώρου, καθαριστικά κλπ.), οι πυρκαγιές κλπ. Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται ο δενδρίτης των διαφόρων πηγών VOCs σε κτίρια που έχουν καταρρεύσει.



Σχήμα 1. Δενδρίτης πηγών εκπομπών VOCs σε κτίρια που έχουν καταρρεύσει

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 1 έως Πίνακας 8) παρουσιάζονται ανά πηγή εκπομπών μια λίστα με αντιπροσωπευτικές πτητικές οργανικές ενώσεις, μικρού μοριακού βάρους, με τις αντίστοιχες φυσικοχημικές ιδιότητές τους, ήτοι σημείο ζέσεως (ΣΖ), τάση ατμών, διαλυτότητα, συντελεστής οκτανόλης/νερού, σταθερά Henry, χαρακτηρισμός οξέος/βάσεως (κατά Lewis και κατά Arrhenius) [15-19].

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στον εκπνεόμενο αέρα φυσιολογικού ανθρώπου

Ένωση	ΣΖ (°C)	Πηγή οσμών: Εκπνεόμενος αέρας φυσιολογικού ανθρώπου				Οξύ/βάση	
		Τάση ατμών (mmHg 20°C)	Διαλυτότητα (στο νερό)	Συντελεστής οκτανόλης/νερού (logP _{ow})	Σταθερά Henry (10 ⁻⁵ atm . mol ⁻¹ .m ⁻³)	κατά Lewis	κατά Arrhenius
Ακετόνη	56,2	181,7	Αναμίξιμο	-0,24	3,97	Βάση	Οξύ
2-μεθυλο πεντάνιο	62	267 mmHg 100°C	Ελαφρώς διαλυτό	0,58		Βάση (ασθενές οξύ)	
Εξάνιο	69	130	Αδιάλυτο	3,9	2,95 . 10 ⁴	Βάση (ασθενές οξύ)	
Οξικός μεθυλεστέρας	56,9	173	Διαλυτό	0,73		Βάση/οξύ	Οξύ
Βενζόλιο	80,1	75	Ελαφρώς διαλυτό	2,15	550	Βάση	
Τολουόλιο	110,6	22	Ελαφρώς διαλυτό	2,69	22400	Βάση	
Αλφα-πινένιο	155		Ελαφρώς διαλυτό	4,27		Βάση	
Ισοπρένιο	34	560	Ελαφρώς διαλυτό	2,30	4,3		
Μεθανόλη	64,7	95,5	Αναμίξιμο	-0,82	8,2		
Αιθανόλη	78,3	43,5	Ανομίξιμο	-0.32	0,811	Βάση/οξύ	Οξύ

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στον εκπνεόμενο αέρα ανθρώπου σε νηστεία

Ένωση	ΣΖ (°C)	Πηγή οσμών: Εκπνεόμενος αέρας ανθρώπου σε νηστεία				Οξύ/βάση	
		Τάση ατμών (mmHg 20°C)	Διαλυτότητα (στο νερό)	Συντελεστής οκτανόλης/νερού (logP _{ow})	Σταθερά Henry (10 ⁻⁵ atm . mol ⁻¹ .m ⁻³)	κατά Lewis	κατά Arrhenius
Ακετόνη	56,2	181,7	Αναμίξιμο	-0,24	4	Βάση	Οξύ
Φαινόλη	181,7	0,36	Πολύ ευδιάλυτο	1,46	0,0397	Βάση/οξύ	Οξύ
Ακεταλδεϋδη	20,1	740	Πολύ ευδιάλυτο	0,43	6,61	Βάση/οξύ	
Λιμονένιο	176	1,425	Ελαφρώς διαλυτό	4,2	2,57 . 10 ³	Βάση	
Ισοπρένιο	34	560	Ελαφρώς διαλυτό	2,3	4,3		
Ναφθαλένιο	218	0,054	Ελαφρώς διαλυτό	3,29	1800	Βάση	

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στα αρχικά στάδια της αποσύνθεσης ανθρώπινου σώματος

Πηγή οσμών: Αρχικά στάδια αποσύνθεσης ανθρώπινου σώματος							
Ένωση	ΣΖ (°C)	Τάση ατμών (mmHg 20°C)	Διαλυτότητα (στο νερό)	Συντελεστής οκτανόλης/νερού (logP _{ow})	Σταθερά Henry (10 ⁻⁵ atm . mol ⁻¹ .m ⁻³)	Οξύ/βάση	
						κατά Lewis	κατά Arrhenius
Διμεθυλο-δισουλφίδιο		22	Διαλυτό	1,77	121		Οξύ
Διμεθυλο-τρисуλφίδιο		0,8	Διαλυτό	1,87	1.87 .10 ⁻³		Οξύ
Τολουόλιο		22	Ελαφρώς διαλυτό	2,22	6,35 .10 ²	Βάση	
Ξυλόλιο		8	Αδιάλυτο	3,1	4,19 .10 ²	Βάση	
Αιθανόλη		43,5	Αναμίξιμο	-0,32	8,11 .10 ⁻¹	Βάση/οξύ	Οξύ
2-Προπανόλη		33	Αναμίξιμο	0,05	1,02 .10 ³		Οξύ
Ακετόνη		181,7	Αναμίξιμο	-0,24	3,97	Βάση	Οξύ
2-βουτανόνη		77,5	Πολύ ευδιάλυτο	0,29	5,76 .10 ⁻⁵		Οξύ

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στο ανθρώπινο αίμα

Πηγή οσμών: Αίμα							
Ένωση	ΣΖ (°C)	Τάση ατμών (mmHg 20°C)	Διαλυτότητα (στο νερό)	Συντελεστής οκτανόλης/νερού (logP _{ow})	Σταθερά Henry (10 ⁻⁵ atm . mol ⁻¹ .m ⁻³)	Οξύ/βάση	
						κατά Lewis	κατά Arrhenius
Ακετόνη	56,2	181,7	Αναμίξιμο	-0,24	3,97	Βάση	Οξύ
Ισοπρένιο	34	560	Αδιάλυτο	2,30	4,3		
Τολουόλιο	110,6	22	Αδιάλυτο	2,69	22400	Βάση	
Φαινόλη	181,7	0,36	Πολύ ευδιάλυτο	1,46	0,0397	Βάση/οξύ	Οξύ

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στα ανθρώπινα ούρα

Πηγή οσμών: Ούρα							
Ένωση	ΣΖ (°C)	Τάση ατμών (mmHg 20°C)	Διαλυτότητα (στο νερό)	Συντελεστής οκτανόλης/νερού (logP _{ow})	Σταθερά Henry (10 ⁻⁵ atm . mol ⁻¹ .m ⁻³)	Οξύ/βάση	
						κατά Lewis	κατά Arrhenius
Ακετόνη	56,2	181,7	Αναμίξιμο	-0,24	3,97	Βάση	Οξύ
2-πεντανόνη	101	27		0,36	9,4		Οξύ
4-επτανόνη	158	5,2	Αδιάλυτο	3,08	7		Οξύ
πυρρόλη	60	0,97		2,24	1,6		Οξύ
Τολουόλιο	110,6	22	Αδιάλυτο	2,69	22400	Βάση	
Ξυλόλιο		8	Αδιάλυτο	3,1	4,19 .10 ²	Βάση	
Βενζόλιο	80,1	75	Ελαφρώς διαλυτό	2,15	550	Βάση	
2-βουτανόνη	77,5	3	Ελαφρώς διαλυτό	5,76 .10 ⁻⁵	4,16	Οξύ	Οξύ

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στον ανθρώπινο ιδρώτα

Ένωση	ΣΖ (°C)	Τάση ατμών (mmHg 20°C)	Πηγή οσμών: Ιδρώτας			Σταθερά Henry (10 ⁻⁵ atm . mol ⁻¹ .m ⁻³)	Οξύ/βάση	
			Διαλυτότητα (στο νερό)	Συντελεστής οκτανόλης/νερού (logP _{ow})	κατά Lewis		κατά Arrhenius	
2-φουραν αλδεϋδή	228,7	2,21		0,41	1,77			
2-φουραν μεθανόλη	177,7	1,39	Αναμίξιμο	0,28			Οξύ	
Φαινόλη	181,7	0,36	Πολύ ευδιάλυτο	1,46	0,0397	Βάση/οξύ	Οξύ	
Εννιανάλη	63	0,26			4,3			
Δεκανάλη	207	0,5						
Διμεθυλεστέρας εξανοδιικού οξέος	330,5				1,77			

Πίνακας 7. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στα ανθρώπινα κόπρανα

Ένωση	ΣΖ (°C)	Τάση ατμών (mmHg 20°C)	Πηγή οσμών: Κόπρανα			Σταθερά Henry (10 ⁻⁵ atm . mol ⁻¹ .m ⁻³)	Οξύ/βάση	
			Διαλυτότητα (στο νερό)	Συντελεστής οκτανόλης/νερού (logP _{ow})	κατά Lewis		κατά Arrhenius	
Ινδόλη	253	160			4,16		Οξύ	
Σκατόλη	265	0,3513	Ελαφρώς διαλυτό	0,9			Οξύ	
Μεθανοθειόλη	57			6,04	2,6			
Διμεθυλοδισουλφίδιο	110	22	Διαλυτό	1,77	121		Οξύ	
Διμεθυλοτρισουλφίδιο	165	0,8	Διαλυτό	1,87	1,87 .10 ⁻³		Οξύ	

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στα οικιακά απορρίμματα

Ένωση	ΣΖ (°C)	Τάση ατμών (mmHg 20°C)	Πηγή οσμών: Οικιακά απορρίμματα			Σταθερά Henry (10 ⁻⁵ atm . mol ⁻¹ .m ⁻³)	Οξύ/βάση	
			Διαλυτότητα (στο νερό)	Συντελεστής οκτανόλης/νερού (logP _{ow})	κατά Lewis		κατά Arrhenius	
Διμεθυλοδισουλφίδιο		22	Διαλυτό	1,77	161			
Οξικός αιθυλεστέρας		82	Διαλυτό				Οξύ	
Λιμονένιο		1,43	Ελαφρώς διαλυτό	4,2	2,57 .10 ³	Βάση		
Αιθανόλη		43,5	Αναμίξιμο	-0,32	8,11 .10 ⁻¹	Βάση/οξύ	Οξύ	
1,2,4-τριμεθυλοβενζόλιο		3	Αδιάλυτο			Βάση		
Α-πινένιο				4,83		Βάση		
Ναφθαλένιο		0,054	Αδιάλυτο	3,29	450	Βάση		

2.3 Εκπαίδευση ανιχνευτικών σκύλων έρευνας και διάσωσης K9 στον εντοπισμό οσμών

Η πρώτη αναφορά σε σκύλους που χρησιμοποιούνται για επιχειρήσεις έρευνας και διάσωσης έγινε στις αρχές του δέκατου ένατου αιώνα και συγκεκριμένα στην περίπτωση του Ασύλου του Αγίου Βερνάρδου στην Ελβετία (St. Bernard Hospice) [3]. Χρησιμοποιούσαν τους σκύλους για την αναζήτηση χαμένων ή εγκαταλελειμμένων ταξιδιωτών (ή τα πτώματα αυτών) στα βουνά μεταξύ Ελβετίας και Ιταλίας. Κατά τη διάρκεια του πρώτου Παγκόσμιου Πόλεμου τόσο οι Γάλλοι όσο και οι Γερμανοί εκπαίδευαν σκύλους για την εύρεση τραυματισμένων στρατιωτών και την άμεση παροχή πρώτων βοηθειών. Στο δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο οι Άγγλοι εκπαίδευαν σκύλους για τον εντοπισμό ανθρώπων κάτω από ερείπια, ενώ παράλληλα οι ίδιοι σκύλοι χρησιμοποιήθηκαν για τη μεταφορά υλικού πρώτων βοηθειών, πόσιμο νερού καθώς και μικρές φιάλες οιοπνευματώδους ποτού ως αναλγητικού. Σήμερα, οι ειδικά εκπαιδευμένοι ανιχνευτικοί σκύλοι αποτελούν σημαντικό «εργαλείο» στον εντοπισμό παράνομων ουσιών, φαρμάκων, ναρκωτικών, εκρηκτικών αλλά και εγκλωβισμένων ατόμων ή πτωμάτων [5, 6, 20, 21].



Εικόνα 1. Ειδικά εκπαιδευμένοι ανιχνευτικοί σκύλοι

Ο σύγχρονος άνθρωπος έχει πολύ απλοϊκό οσφρητικό σύστημα σε σχέση με διάφορα τετράποδα, όπως ο σκύλος, τα οποία έχουν ιδιαίτερα σύνθετο σύστημα όσφρησης και σχετικά μεγάλο οσφρητικό λοβό στον εγκέφαλό τους. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τον εγκέφαλο ενός σκύλου ράτσας Γερμανικού Ποιμενικού με την εγκέφαλο ενός ενήλικα ανθρώπου αποδεικνύεται ότι σχεδόν το ένα όγδοο του εγκέφαλου του σκύλου είναι αφιερωμένο αποκλειστικά στην όσφρηση. Εκτιμάται ότι ο άνθρωπος έχει 5 εκατομμύρια οσφρητικά κύτταρα, ενώ ο Γερμανικός Ποιμενικός περίπου 220 εκατομμύρια. Για το λόγο αυτό η ανίχνευση ουσιών γίνεται με πολύ μεγάλη ταχύτητα από τους ειδικά εκπαιδευμένους σκύλους σε σχέση ακόμα και με σύγχρονα αναλυτικά όργανα [1, 2].

2.4 Χημική σύνθεση οσμών και προσομοίωση

2.4.1 Προσομοίωση της χημικής σύνθεσης της οσμής

Η συσκευή θα πρέπει να προσομοιάζει την οσμή μιας συγκεκριμένης πηγής (πχ. οσμή ούρων) μέσω της παραγωγής ενός αερίου μίγματος που αποτελείται από χαρακτηριστικές χημικές ουσίες, χαμηλού μοριακού βάρους, που εκπέμπονται από την πηγή αυτή. Για την επιλογή των χαρακτηριστικών χημικών ενώσεων πρέπει να ληφθούν υπόψη οι παρακάτω παράμετροι:

- Η ένταση της οσμής.
- Η μοναδικότητα της ουσίας σε σχέση με την πηγή από την οποία προέρχεται.
- Η συγκέντρωση της ουσίας που εκπέμπεται.
- Το εύρος συγκεντρώσεων που αναμένεται να καλύψει η ουσία στο χώρο εγκλωβισμού σε συγκεκριμένο χρονικό πλαίσιο.
- Το όριο ανίχνευσης των χημικών αισθητήρων
- Η αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα

2.4.2 Προσομοίωση του προφίλ συγκεντρώσεων των οσμών

Ο προσομοιωτής οσμών θα πρέπει να μπορεί να παράγει αέρια μίγματα ουσιών σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις με διάφορα επίπεδα υγρασίας. Η υγρασία επηρεάζει σημαντικά το χημικό περιβάλλον στο χώρο εγκλωβισμού, καθώς επιδρά πολλές φορές στην απόδοση των χημικών αισθητήρων αλλά και στην αποτελεσματικότητα των ειδικά εκπαιδευμένων σκύλων. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι η εκπομπή των VOCs από τα ερείπια ενός κτιρίου που έχει καταρρεύσει δεν είναι συνεχής ή σταθερή διεργασία. Επομένως, η παραγωγή σταθερού αλλά και δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων αποτελεί ένα βασικό χαρακτηριστικό της συσκευής προσομοίωσης.

Σταθερό προφίλ συγκεντρώσεων

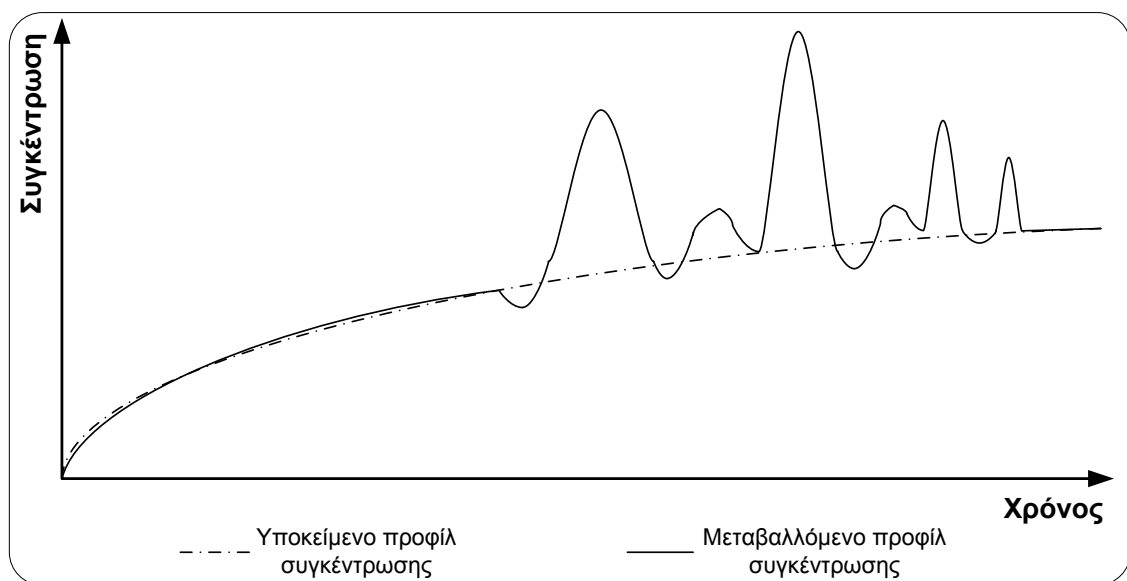
Η παραγωγή σταθερού και αναπαραγωγίσιμου μίγματος αερίων με συγκεκριμένη υγρασία σε συγκεντρώσεις κάτω του 1 ppm είναι κρίσιμη προϋπόθεση για τον αποτελεσματικό έλεγχο των χημικών αισθητήρων καθώς και για την αντικειμενική εκτίμηση της απόδοσης των ανιχνευτικών σκύλων Κ9. Από τεχνική σκοπιά η πρόκληση στην ανάπτυξη του προσομοιωτή εντοπίζεται στην ελαχιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ουσιών και της ίδιας της συσκευής, αφού όσο μειώνονται οι συγκεντρώσεις των ουσιών στην αέρια φάση, τόσο στατιστικά σημαντικότερες γίνονται οι αλληλεπιδράσεις αυτές. Ο συνδυασμός των φαινομένων προσρόφησης, της

μεταβολής της θερμοκρασίας και της ανάμιξης των διαφόρων ουσιών αποτελεί βασικό εμπόδιο στην αναπαραγωγιμότητα του προσομοιωτή, εισάγοντας σημαντική αβεβαιότητα.

Δυναμικό προφίλ συγκεντρώσεων

Η εκπομπή ενός «νέφους διασποράς» (plume) VOCs από την επιφάνεια των ερειπίων ενός κτιρίου που έχει καταρρεύσει είναι μια καθαρά δυναμική διεργασία. Αυτό οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, όπως για παράδειγμα ότι η ίδια η παραγωγή των ουσιών από συγκεκριμένη πηγή ενδεχομένως να έχει ένα δυναμικό και όχι σταθερό προφίλ, επομένως η παραγωγή τους να γίνεται με περιοδικότητα ή με αυξομειωμένη ένταση. Άλλοι παράγοντες είναι η ταχύτητα του ανέμου που επηρεάζει την κίνηση του νέφους διασποράς, η συσσώρευση που παρατηρείται σε κλειστούς χώρους ή οι αλληλεπιδράσεις του νέφους με τα οικοδομικά υλικά (πχ. προσρόφηση, αντίδραση).

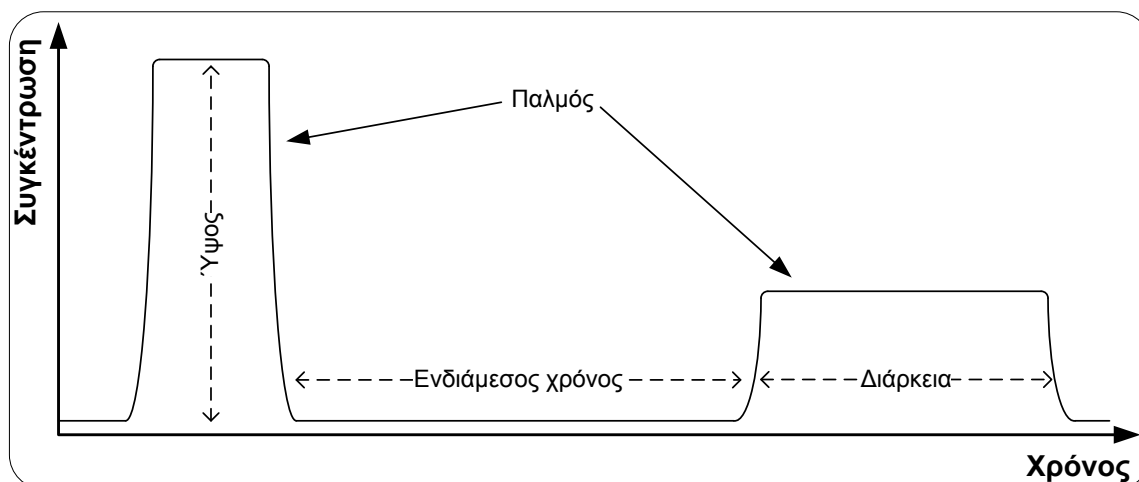
Στο Σχήμα 2 φαίνεται η σχέση με το χρόνο της συγκέντρωσης μιας ουσίας που παράγεται σε ερείπια ενός κτιρίου που έχει καταρρεύσει. Το σταθερά αυξανόμενο προφίλ της συγκέντρωσης διαταράσσεται λόγω της επίδρασης παροδικών μεταβολών (transients), όπως η ταχύτητα του ανέμου.



Σχήμα 2. Ενδεικτικό προφίλ συγκεντρώσεως πτητικών οργανικών ουσιών που παράγονται σε ερείπια κτιρίου που έχει καταρρεύσει

Η συσκευή προσομοιάζει τη συμπεριφορά των χημικών νεφών διασποράς που αναδύονται σε ερείπια κτιρίων. Χρειάζεται, επομένως, η δυνατότητα παραγωγής παροδικών μεταβολών χαμηλών συγκεντρώσεων (concentration transients) σε πολύ σύντομα χρονικά διαστήματα, πετυχαίνοντας τον έλεγχο χημικών αισθητήρων και την εκπαίδευση ανιχνευτικών σκύλων K9 με αποτελεσματικό και ρεαλιστικό τρόπο. Στο

Σχήμα 3 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των παλμών, ήτοι ύψος παλμού, διάρκεια παλμού και χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών παλμών, που θα πρέπει να ελέγχονται από τη συσκευή.



Σχήμα 3. Ενδεικτικό δυναμικό προφίλ συγκέντρωσης με τρία χαρακτηριστικά που ελέγχονται από τη συσκευή

2.4.3 Προσομοίωση της αλληλεπίδρασης με δομικά υλικά

Για την προσομοίωση της αλληλεπίδρασης του παραγόμενου μίγματος με συνήθη στερεά δομικά υλικά, θα πρέπει το αέριο μίγμα να αλληλεπιδρά με τα υλικά αυτά με πιθανό το ενδεχόμενο της προσρόφησης ή και αντίδρασης μεταξύ όξινων και βασικών συστατικών, προτού αυτό να καταλήξει στο σημείο εισαγωγής δείγματος ενός αισθητήρα ή κοντά στη μύτη ενός ανιχνευτικού σκύλου έρευνας και διάσωσης.

Κεφάλαιο
Τεχνικές παραγωγής
προτύπων αερίων
μιγμάτων σε
χαμηλές συγκεντρώσεις

3

3. Τεχνικές παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων σε χαμηλές συγκεντρώσεις

3.1 Γενικά

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια εντατικοποίηση στην ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών για την ανίχνευση των συστατικών αερίων μιγμάτων (πχ. σε περιβαλλοντικό αέρα, αέρα εσωτερικών χώρων ή χώρων εργασίας κλπ). Η χρήση αερίων «υλικών αναφοράς» (reference materials) με χημική σύνθεση τέτοια που να προσομοιάζει πραγματικά δείγματα έδωσε γερή ώθηση στην τεχνολογία κατασκευής παρόμοιων συσκευών παραγωγής αερίων μιγμάτων [22 – 49].

Προκειμένου ένα αέριο μίγμα να αποτελεί «πρότυπο» (standard), θα πρέπει να πληροί συγκεκριμένες προϋποθέσεις, οι πιο σημαντικές των οποίων είναι:

- Σταθερή συγκέντρωση του αναλύτη
- Γνώση της συγκέντρωσης του αναλύτη στο μίγμα με ακρίβεια μεγαλύτερη κατά ένα συντελεστή 2,5 – 3 από την αντίστοιχη ακρίβεια του οργάνου που θα βαθμονομηθεί [50].

Τα πρότυπα αέρια μίγματα διακρίνονται συνήθως με βάση τη σύνθεσή τους σε ενός (ήτοι συγκεκριμένη ποσότητα αναλύτη σε αέριο διαλύτη) ή περισσότερων συστατικών. Μια τρίτη κατηγορία προτύπων αερίων μιγμάτων αποτελούν τα «μίγματα» εκείνα που αποτελούνται αποκλειστικά από αέριο διαλύτη και απαντώνται στη διεθνή βιβλιογραφία με τον όρο “zero gases”. Τα τελευταία βρίσκουν ευρεία εφαρμογή αφού μπορούν να αποτελέσουν φέρον αέριο στη χρωματογραφία και σε άλλες αναλυτικές τεχνικές καθώς και ως αέρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του μηδενικού σημείου (zero point) αναλυτικών συσκευών (απόκριση ενός αναλυτικού οργάνου σε αέριο υψηλής καθαρότητας). Ειδική περίπτωση αερίων τύπου zero gas αποτελεί το αέριο “zero air”, το οποίο παράγεται με κατάλληλη ανάμιξη ηλεκτρολυτικά παραγόμενου οξυγόνου και αζώτου και το οποίο περιέχει χαμηλότερη συγκέντρωση από 100 ppb συνολικά υδρογονάνθρακες [51].

Η βασική χρήση σήμερα των προτύπων αερίων μιγμάτων είναι στο στάδιο της βαθμονόμησης που αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι κάθε αναλυτικής διαδικασίας με στόχο την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων κατά τη μέτρηση. Επιπλέον, τα πρότυπα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε άλλες εφαρμογές όπως:

- για την δοκιμή και αξιολόγηση της λειτουργίας μετρητικών συσκευών (αισθητήρων, ανιχνευτών)

- για τη διερεύνηση της εξέλιξης χημικών αντιδράσεων (πχ. οξείδωση/αναγωγή) και φυσικών διεργασιών (πχ. προσρόφηση/εκρόφηση) που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση
- για τη διερεύνηση της αποδοτικότητας διαφόρων καταλυτών που χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις αερίων

3.2 Τεχνικές παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων

3.2.1 Γενικά

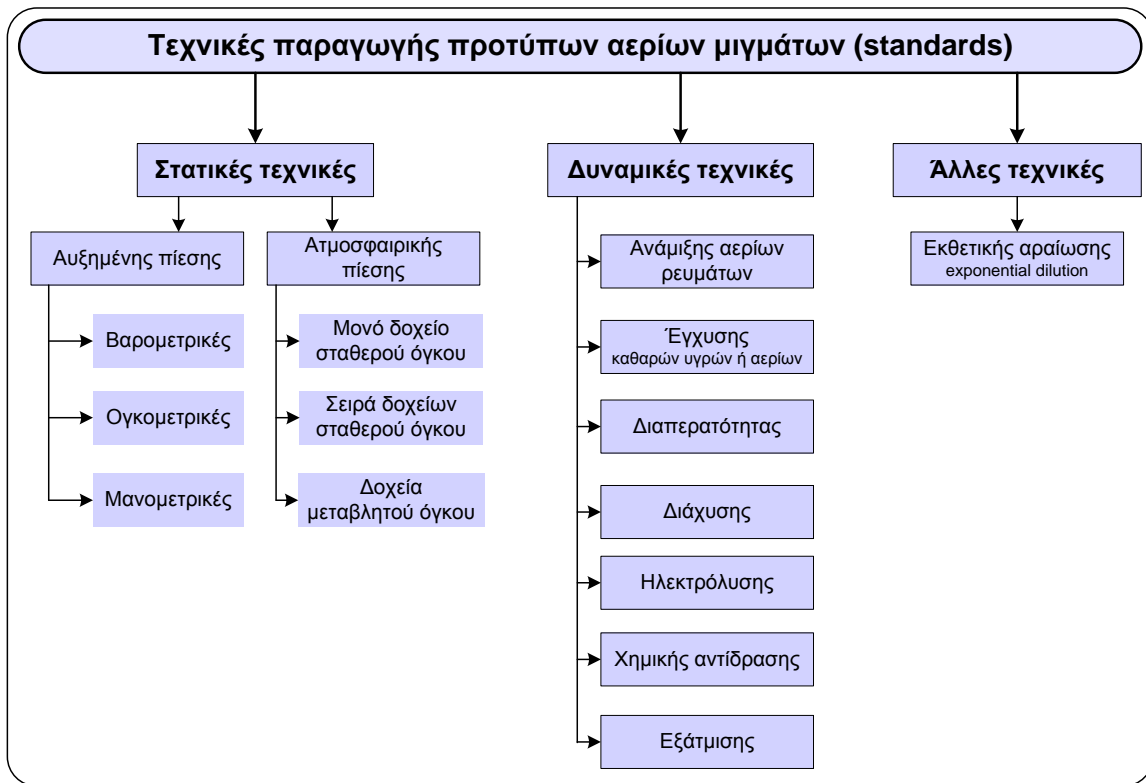
Υπάρχουν αρκετές τεχνικές για την παραγωγή προτύπων αερίων μιγμάτων. Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής που θα ικανοποιεί τις εκάστοτε αναλυτικές ανάγκες καθορίζεται από διάφορους παράγοντες όπως η φύση και οι συγκεντρώσεις των αναλυτών αλλά και η απαιτούμενη ποσότητα (παραγωγή για συγκεκριμένο χρόνο) του μίγματος. Οι τεχνικές για την παραγωγή προτύπων αερίων μιγμάτων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές ομάδες [50 – 53]:

- Στατικές τεχνικές
- Δυναμικές τεχνικές
- Άλλες τεχνικές (συνήθως συνδυάζουν τις στατικές με τις δυναμικές τεχνικές)

Οι **στατικές τεχνικές** αφορούν την εισαγωγή συγκεκριμένης ποσότητας αναλύτη σε γνωστό όγκο αερίου διαλύτη υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Οι τεχνικές αυτές αφορούν την αποθήκευση του μίγματος σε κλειστό δοχείο (π.χ. κυλινδρική φιάλη) ή πλαστική σακούλα, το οποίο υποχρεωτικά περιορίζει το διαθέσιμο όγκο του μίγματος. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε περιπτώσεις όπου απαιτείται μικρός όγκος αερίου μίγματος σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις, αφού η πιθανότητα να υπάρξουν απώλειες των συστατικών λόγω προσρόφησης στις εσωτερικές επιφάνειες του δοχείου είναι σημαντική.

Οι **δυναμικές τεχνικές** ακολουθούν τη συνεχή εισαγωγή ενός ρεύματος αναλυτών στο ρεύμα του αερίου διαλύτη. Οι πιθανές απώλειες λόγω προσρόφησης στα τοιχώματα των δοχείων και των γραμμών μεταφοράς είναι περιορισμένες εξαιτίας της ισορροπίας μεταξύ των τοιχωμάτων του συστήματος και του αερίου ρεύματος. Όταν το πρότυπο μίγμα περιέχει δραστικά συστατικά, οι δυναμικές τεχνικές είναι προτιμότερες των στατικών λόγω της δυνατότητας ανάμιξης τους με τον αέριο διαλύτη λίγο πριν την εφαρμογή του μίγματος στην αναλυτική διαδικασία (πχ. βαθμονόμηση οργάνου).

Στο Σχήμα 4 φαίνεται μια ταξινόμηση των τεχνικών παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων.



Σχήμα 4. Ταξινόμηση τεχνικών παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων

Ο Πίνακας 9 παρουσιάζει συνοπτικά τα βασικότερα πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα και σχόλια στις δύο βασικές κατηγορίες τεχνικών παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων [51].

Πίνακας 9. Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα των βασικών κατηγοριών τεχνικών παραγωγής πρότυπων αερίων μιγμάτων

	Μειονεκτήματα	Πλεονεκτήματα	Σχόλια
Στατικές τεχνικές	<ul style="list-style-type: none"> • Κίνδυνος προσρόφησης, εκρόφησης και συμπύκνωσης • Μικρός χρόνος φύλαξης των αερίων μιγμάτων λόγω απωλειών (προσρόφηση, διάχυση) • Δυνατότητα παραγωγής «μονοστατικών» αερίων μιγμάτων με χρήση μονού δοχείου σταθερού όγκου • Περιορισμός στο εύρος των συγκεντρώσεων των παραγόμενων αερίων • Περιορισμός στον παραγόμενο όγκο του αερίου μίγματος • Κίνδυνος διαστρωμάτωσης του αερίου μίγματος στο δοχείο, με αποτέλεσμα την αδυναμία παραγωγής μιγμάτων, συστατικών με σημαντικές διαφορές πυκνότητας 	<ul style="list-style-type: none"> • Μεγάλη ακρίβεια στην εισαγωγή αναλυτών στον αέριο διαλύτη • Απλή, χαμηλού κόστους διάταξη 	<p>Οι στατικές τεχνικές χρησιμοποιούνται συνήθως για την παραγωγή μικρών όγκων αερίων μιγμάτων με στόχο τη βαθμονόμηση ανιχνευτών GC.</p> <p>Τα βήματα που ακολουθούνται τις περισσότερες φορές είναι:</p> <ul style="list-style-type: none"> ο Διασφάλιση ότι τα εσωτερικά τοιχώματα του περιέκτη (δοχείου) και οι βαλβίδες είναι χημικά αδρανείς ο Εκκαθάριση του περιέκτη με ροή αδρανούς αερίου και ταυτόχρονη θέρμανση ο Εισαγωγή μεμονωμένων συστατικών του μίγματος ο Ομογενοποίηση του μίγματος ο Ανάλυση του δείγματος από το παραγόμενο μίγμα
Δυναμικές τεχνικές	<ul style="list-style-type: none"> • Απαιτείται εξειδικευμένος, υψηλού κόστους εξοπλισμός για κάθε συσκευή (πχ. σωλήνες διαπερατότητας, διάχυσης) • Σχετικά μεγάλοι χρόνοι εκκίνησης (start-up) • Απαιτείται υψηλής ακρίβειας μέτρησης της παροχής του αερίου διαλύτη • Δυσκολία διακοπής της χρήσης της συσκευής λόγω συνεχούς παραγωγής του μίγματος 	<ul style="list-style-type: none"> • Μεγάλο εύρος παραγόμενων συγκεντρώσεων, εξαιτίας των μεταβολών της παροχής του αερίων ρευμάτων • Αποφυγή «φαινομένων μνήμης» στα τοιχώματα της συσκευής και άρα προσρόφησης (μικρός χρόνος επαφής του αερίου μίγματος με τα εσωτερικά τοιχώματα του δοχείου) • Αποφυγή διαστρωμάτωσης του αερίου μίγματος (και άρα απώλεια της ομογενούς σύστασής του) 	<p>Οι δυναμικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μιγμάτων δραστικών ή ευαίσθητων ουσιών, που πρακτικά δεν μπορούν να φυλαχθούν.</p>

3.2.2 Φύλαξη αερίων μιγμάτων

Κατά τη φύλαξη πρότυπων αερίων μιγμάτων είναι κρίσιμο να μην αλλοιώνεται η σύστασή τους για το χρονικό διάστημα παραμονής τους στο δοχείο αποθήκευσης. Πολύ συχνά έχουν παρατηρηθεί σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των τιμών σχετικών πιστοποιητικών που δίνονται από προμηθευτές και των αποτελεσμάτων ανεξάρτητων αναλύσεων λόγω απωλειών ή άλλων αλλοιώσεων της σύστασης του πρότυπου μίγματος.

Ως παράδειγμα αναφέρεται στη βιβλιογραφία η περίπτωση της φύλαξης μίγματος διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου όπου παρατηρήθηκαν σημαντικές απώλειες, υπό ατμοσφαιρική πίεση περιβάλλοντος, όταν το μίγμα

βρίσκονταν σε γυάλινες φιάλες, ενώ ήταν αμελητέες όταν η αποθήκευση γινόταν σε μεταλλικούς κυλίνδρους. Είναι προφανές ότι η πίεση του περιβάλλοντος, στο οποίο ήταν τοποθετημένα τα δοχεία, επηρέαζε το βαθμό απωλειών και στις δύο περιπτώσεις [52].

Αντίστοιχα προβλήματα έχουν αναφερθεί και στην αποθήκευση αερίων μιγμάτων σε εύκαμπους περιέκτες, όπως οι πλαστικές σακούλες. Τα βασικά πλεονεκτήματά τέτοιων περιεκτών είναι συνήθως το χαμηλό κόστος, το μικρό μέγεθος και η φορητότητα. Ωστόσο, μειονεκτούν στο γεγονός ότι πολλές φορές τα συστατικά του μίγματος μπορούν να διαπεράσουν τα τοιχώματα της σακούλας και να απελευθερωθούν στο περιβάλλον, αλλάζοντας με τον τρόπο αυτό τη σύσταση του μίγματος.

3.2.3 Ανάμιξη συστατικών του μίγματος

Βασική παράμετρος στην παραγωγή προτύπου αερίου μίγματος είναι η πλήρης ανάμιξη των διαφόρων συστατικών.

Στα στατικά συστήματα ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη ανάμιξη εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του δοχείου αποθήκευσης, στα χαρακτηριστικά της διάχυσης καθώς και στις τύρβες που ενδεχομένως δημιουργούνται κατά την προσθήκη των συστατικών του μίγματος. Αφήνοντας το φαινόμενο της ανάμιξης σε στατικά συστήματα να εξελιχθεί αποκλειστικά μέσω φυσικής διάχυσης των συστατικών, μπορεί να οδηγήσει σε χρόνους μερικών εβδομάδων για την επίτευξη πλήρους ανάμιξης. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται πλέον μηχανικά μέσα για την υποβοήθηση της ανάμιξης, όπως μαγνητικοί αναδευτήρες, εύκαμπτα δοχεία αποθήκευσης κλπ [52].

Εξίσου σημαντική είναι η πλήρης ανάμιξη και στα δυναμικά συστήματα. Σε αυτά έχει αναφερθεί ότι ελλιπής ανάμιξη μπορεί να οδηγήσει σε στρωτές ροές, δημιουργώντας ροή σε στρώματα. Έχει προταθεί ότι ροές με αριθμό Reynolds μεγαλύτερο του 2.100 έχουν ικανοποιητική ανάμιξη σε δυναμικά συστήματα. Ένας εμπειρικός κανόνας αναφέρει ότι για να επιτευχθεί πλήρης ανάμιξη σε δύο ή περισσότερα συστατικά ενός αερίου μίγματος αρκεί οι ροές ανά δύο να αναμιγνύονται σχηματίζοντας ορθή γωνία [52, 54 – 56].

3.3 Παραγωγή προτύπων αερίων μιγμάτων με την τεχνική του Στατικού Δοχείου Αραίωσης

Σύμφωνα με τη μέθοδο TO-15 της US EPA [14] για τον προσδιορισμό τοξικών οργανικών ενώσεων σε αέρα, το Στατικό Δοχείο Αραίωσης (static dilution bottle) είναι μια φιάλη δεδομένου όγκου, ο λαιμός της οποίας έχει τροποποιηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να επιδέχεται βαλβίδα με (Mininert) septum. Στην περίπτωση που δεν είναι γνωστός ο όγκος της φιάλης, προσδιορίζεται μέσω της πλήρωσης της φιάλης με νερό και κατόπιν μέτρησης του βάρους της απαιτούμενης ποσότητας νερού. Με την παραδοχή ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1 g/mL, υπολογίζεται ο ζητούμενος όγκος.

Στη συνέχεια, στο δοχείο διαβιβάζεται He συνδέοντας κατάλληλο σωλήνα στο λαιμό του. Μετά από μερικά λεπτά ο σωλήνας απομακρύνεται και η έξοδος του δοχείου σφραγίζεται χρησιμοποιώντας το ειδικό πώμα septum. Το δοχείο τοποθετείται σε φούρνο 60°C και αφήνεται να ισορροπήσει για περίπου 15 min. Προκαθορισμένες ποσότητες υγρών προτύπων εισάγονται στο δοχείο, διατηρώντας το πάντα σε σταθερή θερμοκρασία 60°C. Τα περιεχόμενα του δοχείου αφήνονται να ισορροπήσουν στο φούρνο για τουλάχιστον 30 min. Για να αποφευχθούν φαινόμενα συμπύκνωσης, οι σύριγγες που χρησιμοποιούνται για τη δειγματοληψία από το δοχείο πρέπει να είναι προθερμασμένες. Με βάση τη συγκεκριμένη τεχνική της EPA, οι όγκοι των υγρών προτύπων θα πρέπει να είναι μικρότεροι από το 1% του όγκου του δοχείου.

Η συγκέντρωση του κάθε συστατικού στο δοχείο σε mg/L υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$C_i = \frac{V_a \cdot d}{V_f} \quad [1]$$

όπου: V_a ο καθαρός όγκος του υγρού προτύπου που εισάγεται στο δοχείο, μL

d η πυκνότητα του υγρού προτύπου, $\text{mg}/\mu\text{L}$

V_f ο όγκος του δοχείου στατικής αραίωσης, L

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης σε μονάδες ppb_v, η εξίσωση [1] τροποποιείται ως εξής:

$$C_i = \frac{V_{\text{std}}}{V_{\text{dilution-gas}}} \cdot 10^9 \quad [2]$$

Ο αέριος όγκος του κάθε συστατικού σύμφωνα με την EPA θα δίνεται από την καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων.

$$V = \frac{nRT}{P} \quad [3]$$

και

$$n = \frac{mL \cdot d}{MW} \quad [4]$$

όπου: V ο αέριος όγκος της εισαγόμενης ουσίας σε πρότυπες συνθήκες (25°C, 760 mmHg), L

n η ποσότητα της ουσίας, moles

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, 0,08206 L.atm/moles.K

T η θερμοκρασία, 298 K

P η πίεση, 760 mmHg (1 atm)

mL ο όγκος της εισαγόμενης ουσίας στο δοχείο, mL

d η πυκνότητα του καθαρού προτύπου, g/mL

MW το μοριακό βάρος του καθαρού προτύπου

Η δυσκολία συνεχούς δειγματοληψίας μέσω αντλίας λόγω πτώσης πίεσης στο δοχείο αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα της τεχνικής αυτής, διότι οδηγεί σε μη σταθερές και αναπαραγωγίσιμες συνθήκες δειγματοληψίας.

3.4 Παραγωγή προτύπων αερίων μίγμάτων με την τεχνική της εκθετικής αραιώσης

Η τεχνική της «εκθετικής αραιώσης» (exponential dilution) χαρακτηρίζεται στη βιβλιογραφία τόσο ως στατική όσο και ως δυναμική λόγω της συνεχούς παροχής αερίου διαλύτη μέσα από ένα δοχείο σταθερού όγκου. Με την τεχνική αυτή παράγεται ένα αέριο μίγμα, στο οποίο οι συγκεντρώσεις των συστατικών του μειώνονται εκθετικά με το χρόνο. [57 – 58]

Μικρή ποσότητα καθαρής ουσίας (σε αέρια ή υγρή μορφή) εισάγεται σε δοχείο σταθερού όγκου, στο οποίο διοχετεύεται αέριος διαλύτης με σταθερή παροχή. Η συγκέντρωση ενός συστατικού του αερίου μίγματος στην έξοδο του δοχείου περιγράφεται από την εξίσωση (θεωρώντας σταθερή συγκέντρωση):

$$C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{Qt}{V}\right) \quad [5]$$

όπου,

C₀: η αρχική συγκέντρωση του συστατικού στο δοχείο

Q: η παροχή του αερίου διαλύτη, mL/min

V: ο όγκος του δοχείου, mL

t: ο χρόνος από τη στιγμή που εισήχθη η ουσία στο δοχείο

Η τεχνική της εκθετικής αραίωσης έχει πολλές παραλλαγές αφού μπορεί να εισαχθεί ένα καθαρό αέριο ή μίγμα αερίων γνωστής σύνθεσης ή κάποιο πτητικό υγρό. Προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή ακρίβεια στην παρασκευή του μίγματος, τα συστατικά πρέπει να εισάγονται στο δοχείο με αυτόματο τρόπο. Επιπλέον των προφανών πηγών σφαλμάτων, όπως οι διακυμάνσεις στον εισαγόμενο όγκο, στη θερμοκρασία, στην πίεση και στην παροχή του αερίου διαλύτη καθώς και στη μέτρηση του χρόνου, υπάρχει η μη ιδανική ανάδευση των συστατικών στον περιέκτη. Ωστόσο, το σφάλμα αυτό είναι συστηματικό με συγκεκριμένη τιμή, ενώ μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με προσεκτικό σχεδιασμό του περιέκτη. Είναι σημαντικό να εξαλειφθούν νεκροί όγκοι (dead volumes) αφού το αέριο που εγκλωβίζεται αναμιγνύεται με διάχυση με το αέριο ρεύμα του διαλύτη, οδηγώντας σε διαταραχή της εκθετικής σχέσης της συγκέντρωσης με το χρόνο.

Βασικό περιορισμό της τεχνικής της εκθετικής αραίωσης αποτελεί το γεγονός ότι απαιτούνται εξειδικευμένοι χρήστες για τη χρήση της διάταξης. Επιπλέον, η βασική απαίτηση για σταθερή συγκέντρωση του παραγόμενου αναλύτη καθ' όλη τη διάρκεια της παραγωγής του δεν ικανοποιείται αφού η συγκέντρωση μεταβάλλεται εκθετικά με το χρόνο.

Ωστόσο, η τεχνική της εκθετικής αραίωσης αποτελεί μια απλή, χαμηλού κόστους λύση για την παραγωγή πολυσυστατικών προτύπων, χωρίς ιδιαίτερα σύνθετες διατάξεις. Ακόμα, δίνεται η δυνατότητα παραγωγής μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων σε ένα και μοναδικό πείραμα με μεταβολή στην παροχή του αερίου διαλύτη.

3.5 Εμπορικά προϊόντα παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων

Στα πλαίσια της Διδακτορική Διατριβής εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά διαφόρων παρόμοιων εμπορικά διαθέσιμων συσκευών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αερίων μιγμάτων. Ο Πίνακας 10 συγκεντρώνει μια σειρά από τεχνικά χαρακτηριστικά των συσκευών αυτών.

Πίνακας 10. Συγκριτική αξιολόγηση (benchmarking) εμπορικά διαθέσιμων συστημάτων

	OVG4	AUTOBLEND	491M	HOVACAL
<i>Εταιρεία</i>	Owlstone	KIN-TEK	KIN-TEK	IAS
<i>Τεχνολογία</i>	Σωλήνας διάχυσης	Σωλήνας διάχυσης & δυναμικός κορεσμός υπερκείμενου αέρα permeation tube & dynamic headspace saturation	Σωλήνας διάχυσης	Εξάτμιση ρυθμιζόμενης υγρής παροχής
<i>Φορητότητα</i>	Ναι	Όχι	Ναι	Ναι
<i>Αριθμός αναλυτών</i>	1	2 - 5	48 & 2	2 αέρια + 1 υγρό
<i>Αριθμός ανεξάρτητων θαλάμων διάχυσης</i>	1	6	2-5	0
<i>Παροχή εξόδου (mL/min)</i>	Μέχρι 500	250 έως 5000		
<i>Συγκέντρωση εξόδου</i>	ppb - ppm	ppb έως 1000 ppm	ppb έως 1000 ppm	ppb - ppm
<i>Ρύθμιση υγρασίας</i>	40 - 90% ή 1 - 90%	-	Προαιρετικά	Μέχρι 80%

**Εικόνα 2.** Σύστημα παραγωγής προτύπων αερίων OVG4, Owlstone

Το μοντέλο OVG4 της εταιρείας Owlstone (www.owlstonenanontech.com), είναι ένα σχετικά μικρό σύστημα παραγωγής προτύπων αερίων το οποίο μπορεί να παράγει ακριβείς και επαναλήψιμες συγκεντρώσεις ουσιών για βαθμονόμηση.

Χρησιμοποιεί την τεχνολογία του σωλήνα διάχυσης, όπου με συνδυασμό περισσότερων του ενός σωλήνων, μπορούν να παρασκευαστούν μίγματα αερίων σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Χρησιμοποιεί μικρές ποσότητες αναλυτών, γεγονός που μειώνει το κίνδυνο έκθεσης σε επικίνδυνα ή τοξικά επίπεδα συγκεντρώσεων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί παράλληλα με δεύτερο προϊόν της ίδιας εταιρείας (Humidity Generator – OHG) για την ρυθμιζόμενη προσθήκη υγρασίας στο αέριο.

Η συσκευή AUTOBLEND της εταιρείας KIN-TEK (www.kin-tek.com) έχει τη δυνατότητα ελεγχόμενης ανάμιξης αερίων για την παραγωγή μιγμάτων υψηλής ακρίβειας σε συγκεντρώσεις με σταθερή παροχή εξόδου. Έξι διαφορετικά κανάλια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσθήκη ανεξάρτητα ρυθμιζόμενων συστατικών παρέχοντας μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων εξόδου.

**Εικόνα 3.** Σύστημα παραγωγής προτύπων αερίων AUTOBLEND, KIN-TEK

Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η αδυναμία μεταφοράς του στο πεδίο λόγω του μεγάλου όγκου και βάρους του.



Εικόνα 4. Σύστημα παραγωγής προτύπων αερίων 491M, KIN-TEK

Το μοντέλο 491M της ίδιας εταιρείας είναι μια εναλλακτική λύση για εφαρμογές όπου η μεταφορά της συσκευής είναι αναγκαία. Έχει τη δυνατότητα παραγωγής αερίων σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (από ppm μέχρι 1.000ppm), ενώ είναι εφικτή η ρυθμιζόμενη προσθήκη υγρασίας στο τελικό μίγμα.

Το παραγόμενο αέριο μπορεί να είναι είτε καθαρή ουσία είτε μίγμα μέχρι και 48 συστατικών, με συνδυασμό επιπλέον συσκευών. Βασίζεται στην τεχνολογία του σωλήνα διάχυσης όπου το αέριο που εξέρχεται από το σωλήνα αραιώνεται με την ανάμιξη του με φέρον αέριο μεγάλης παροχής.

Το μοντέλο HovaCAL 3834SP-VOC της εταιρείας Inspire Analytical Systems (www.hovacal.de) είναι μια εμπορικά διαθέσιμη συσκευή που λειτουργεί ως μονάδα παραγωγής αερίων μιγμάτων με σταθερό προφίλ συγκεντρώσεων. Εν συντομία, υγρή ποσότητα αναλύτη εισάγεται με αυτόματο τρόπο, με χρήση διπλής σύριγγας, σε θάλαμο όπου και εξατμίζεται.



Εικόνα 5. Εμπορικά διαθέσιμη συσκευή παραγωγής αερίων μιγμάτων με σταθερό προφίλ συγκεντρώσεων (μοντέλο HovaCAL 3834SP-VOC)

Στη συνέχεια διοχετεύεται σε ρεύμα συνθετικού αέρα όπου και οδηγείται στην έξοδο. Πρακτικά ο χειριστής εισάγοντας τα στοιχεία της ουσίας που ενδιαφέρει (πχ. μοριακό βάρος, καθαρότητα) και την τελική επιθυμητή συγκέντρωση στην έξοδο, υπολογίζονται αυτόματα και ρυθμίζονται από το λογισμικό όλες οι απαραίτητες παράμετροι (παροχές, θερμοκρασίες) που χρειάζονται προκειμένου να παραχθεί η συγκεκριμένη σταθερή συγκέντρωση.

Η συσκευή HOVACAL, που φαίνεται στην Εικόνα 5, συμπληρώνει την μονάδα παραγωγής με δυναμικό προφίλ που θα αναφερθεί παρακάτω, ώστε συνδυαστικά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών ανάλογα με την περίπτωση.

Συμπερασματικά, οι συσκευές που χρησιμοποιούν την τεχνολογία του σωλήνα διάχυσης (permeation tube) απαιτούν μεγάλο χρόνο προετοιμασίας για την παραγωγή ενός σταθερού προφίλ συγκεντρώσεων, γεγονός που τις καθιστά δύσχρηστες για εφαρμογές πεδίου. Επιπλέον, δεν υπάρχει εμπορικό προϊόν που να μπορεί να παράγει μίγματα με συγκεκριμένη σχετική υγρασία και σε επίπεδα συγκεντρώσεων μερικών ppt. Τέλος, δεν φαίνεται να υπάρχει στην αγορά συσκευή που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο πεδίο για την παραγωγή μεταβαλλόμενων συγκεντρώσεων με μικρούς χρόνους σταθεροποίησης της συγκέντρωσης.

Κεφάλαιο
Βασική μεθοδολογία
Χημικής Ανάλυσης
οσμών **4**

4. Βασική μεθοδολογία χημικής ανάλυσης οσμών

4.1 Γενικά

Στη χημική ανάλυση χρησιμοποιούνται πολλές αναλυτικές μέθοδοι με στόχο τον προσδιορισμό της σύνθεσης της οσμής αλλά και γενικότερα των μιγμάτων χημικών ουσιών.

Η πιο συχνή μέθοδος για την χημική ανάλυση οσμών είναι οι λεγόμενες «ηλεκτρονικές μύτες» (e-noses). Βασίζονται συνήθως σε συστοιχία χημικών αισθητήρων με στόχο να μιμηθούν το οσφρητικό σύστημα των θηλαστικών. Χρησιμοποιώντας αισθητήρες διαφορετικής αρχής λειτουργίας επιτυγχάνονται διαφορετικά επίπεδα ευαισθησίας (sensitivity) και εξειδίκευσης (specificity) της ηλεκτρονικής μύτης. Ανάλογα με την εφαρμογή μπορούν να χρησιμοποιηθούν αισθητήρες οξειδίου μετάλλου (MOS), επιφανειακών ακουστικών κυμάτων (Surface Acoustic Wave), αισθητήρες πολυμερούς (CP) ή συνδυασμοί τους προκειμένου να προκύψει περισσότερη πληροφορία για το δείγμα. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμα και με το συνδυασμό όλων των διαφορετικών ειδών χημικών αισθητήρων, υπάρχουν όρια στην απόδοση του συστήματος. Έτσι, αντί να συλλέγεται περισσότερη πληροφορία για τη χημική σύσταση της οσμής, αυξάνεται ο θόρυβος, όπως π.χ. η ευαισθησία προς άχρηστη πληροφορία. Για το λόγο αυτό ο συνδυασμός τους γίνεται με βάση την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθεί η μύτη και το είδος της οσμής που θα ανιχνεύσει [59 – 64].



Εικόνα 6. AIRSENSE PEN3
e-nose



Εικόνα 7. Smiths
Detection Cyranose 320



Εικόνα 8. Electronic Sensor
Technology zNose 4500

Εταιρίες όπως οι AIRSENSE, Smiths Detection, Electronic Sensor Technology αξιοποιούν εμπορικά τις ηλεκτρονικές μύτες σε πληθώρα εφαρμογών όπως στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών, αρωμάτων, στην παρακολούθηση περιβαλλοντικής ρύπανσης αλλά και στη διάγνωση ασθενειών. Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια συνδυασμού των συστοιχιών απλών χημικών αισθητήρων με πιο σύνθετα αναλυτικά

όργανα, όπως τα Φασματόμετρα Κινητικότητας Ιόντων, με σκοπό την βελτίωση της απόκρισης τους συστήματος [65].

Η τεχνολογία της Φασματομετρίας Κινητικότητας Ιόντων (Ion Mobility Spectrometry) χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την ανάλυση μιγμάτων χημικών ουσιών. Η τεχνολογία IMS είναι μια τεχνική διαχωρισμού ιόντων, όπου τα ιόντα παράγονται σε μία –συνήθως ραδιενεργού ^{63}Ni - πηγή ιονισμού και διαχωρίζονται σε ένα σωλήνα κίνησης με τη επίδραση σταθερού ηλεκτρικού πεδίου. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας ξεπερνά τους 200°C ενώ η πίεση λειτουργίας του οργάνου είναι ατμοσφαιρική.



Εικόνα 9. ENVIRONICS ChemPro100 IMS



Εικόνα 10. GAS MCC-IMS



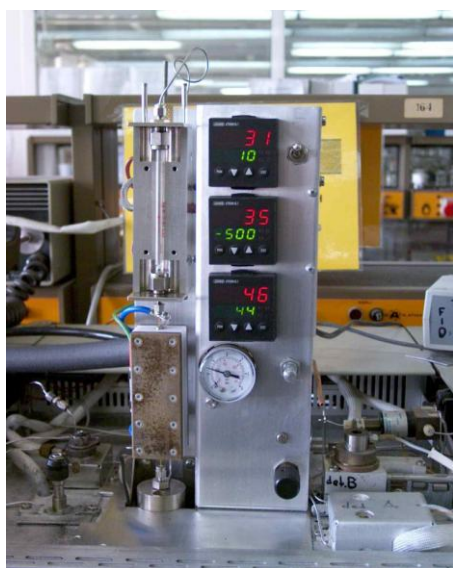
Εικόνα 11. Smiths Detection Centurion II IMS

Εξαιτίας των μικρών διαστάσεων που μπορούν να επιτευχθούν στην κατασκευή των σωλήνων κίνησης ιόντων, κυκλοφορούν ήδη στην αγορά αρκετές φορητές συσκευές όπως των εταιριών ENVIRONICS, GAS, και Smiths Detection γεγονός που καθιστά την τεχνολογία αυτή ιδιαίτερα χρήσιμη σε εφαρμογές πεδίου. Η τεχνολογία IMS αποτελεί σήμερα βασικό εργαλείο στην ανίχνευση χημικών όπλων και εκρηκτικών σε κρίσιμες υποδομές όπως αεροδρόμια, τελωνεία και στρατιωτικές εγκαταστάσεις [66].

Τέλος, για απλές εφαρμογές μέτρησης οσμών στο πεδίο, όπως π.χ. η παρακολούθηση της διασποράς υδροθείου στην περιοχή γύρω από μια μονάδα βιολογικού καθαρισμού, χρησιμοποιούνται συχνά φορητοί ανιχνευτές αερίων. Οι ανιχνευτές αυτοί που κυκλοφορούν σήμερα ευρέως στην αγορά, συνήθως απευθύνονται σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Με βάση τα τεχνικά χαρακτηριστικά τους διακρίνονται σε ανιχνευτές φωτοϊονισμού (PID), ιονισμού φλόγας (FID) και υπερύθρου (IR) με διαφορετικές ομάδες ουσιών που μπορούν να ανιχνεύσουν, διαφορετικά επίπεδα ευαισθησίας και εξειδίκευσης. Γενικά, λόγω της απλής σχετικά κατασκευής τους, χαρακτηρίζονται από εύκολη, γρήγορη και χαμηλού κόστους συντήρηση σε σχέση με άλλα σύνθετα αναλυτικά όργανα.

4.2 Θερμική εκρόφηση/Αέρια Χρωματογραφία/Φασματομετρία μάζας

Ιδιαίτερα διαδεδομένη για τη δειγματοληψία αερίων και την ανάλυση τους στο εργαστήριο είναι η συζευγμένη μέθοδος της θερμικής εκρόφησης/αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις συλλέγονται σε ειδικά προσροφητικά υλικά, που συνήθως βρίσκονται σε κυλινδρικές φύσιγγες, και στη συνέχεια μεταφέρονται στο εργαστήριο όπου και εκροφούνται θερμικά, οδηγούνται στον αέριο χρωματογράφο όπου διαχωρίζονται και καταλήγουν στο φασματόμετρο μάζας για να ταυτοποιηθούν.



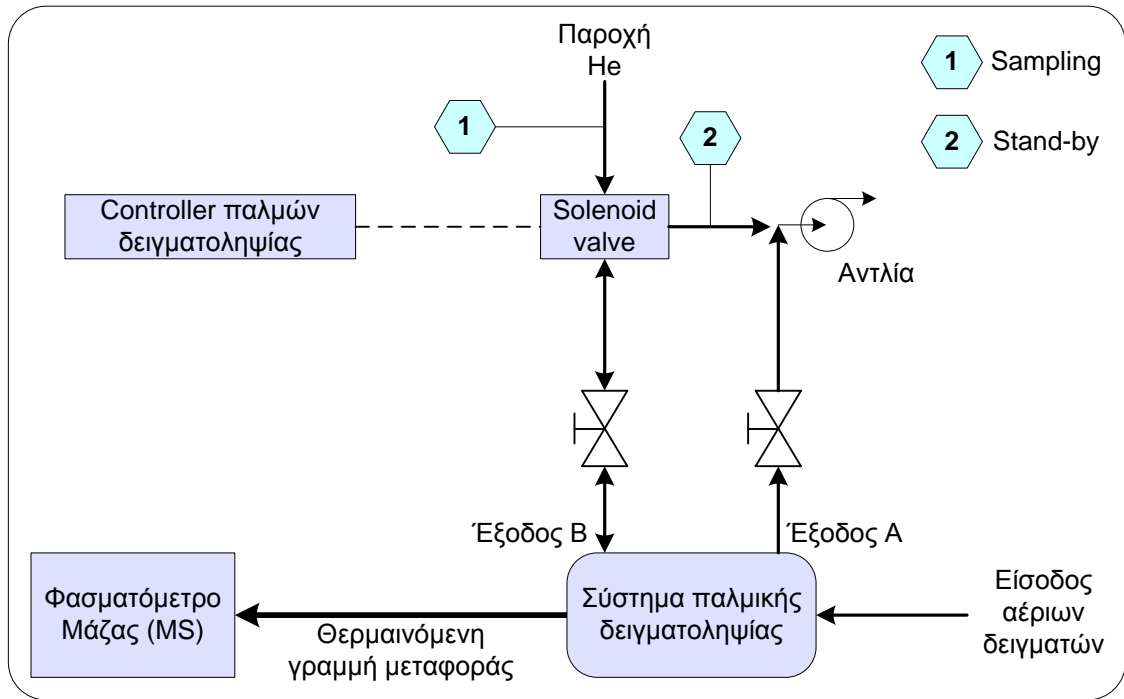
Εικόνα 12. Μονάδα θερμικής εκρόφησης συζευγμένη με αέριο χρωματογράφο και φασματόμετρο μάζας (TDU/GC/MS) όπως αναπτύχθηκε από το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

Στο στάδιο της θερμικής εκρόφησης, οι πτητικές οργανικές ενώσεις που εκροφούνται, συμπυκνώνονται σε ειδική κρυσπαγίδα που βρίσκεται πολύ χαμηλή θερμοκρασία μέσω εξωτερικά διαβιβαζόμενου υγρού αζώτου, προτού αυτές οδηγηθούν στον αέριο χρωματογράφο. Αφού ολοκληρωθεί η θερμική εκρόφηση, η κρυσπαγίδα θερμαίνεται με πολύ μεγάλη ταχύτητα και ωθεί τις ουσίες στην τριχοειδή στήλη του χρωματογράφου.

4.3 Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας/Φασματόμετρο μάζας

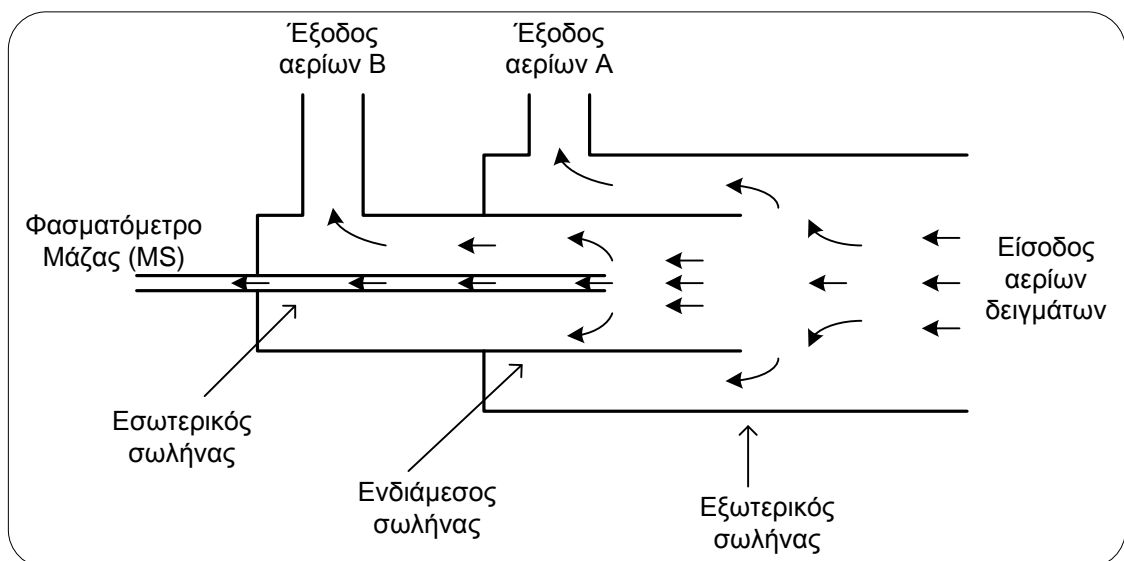
Για την παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο των πτητικών οργανικών ενώσεων που βρίσκονται σε ένα αέριο μίγμα αναπτύχθηκε ένα σύστημα παλμικής δειγματοληψίας και διασύνδεσης με φασματογράφο μάζας από το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. Το σύστημα αυτό έχει τη δυνατότητα δειγματοληψίας σε ατμοσφαιρική πίεση χωρίς να μειώνει το χρόνο ζωής του

φασματομέτρου μάζας, αφού το προστατεύει με συνεχή ροή He, όταν δεν δειγματοίζει. Το σύστημα αυτό χρησιμοποιήθηκε επίσης για την λήψη των αερίων από την έξοδο του προσομοιωτή. Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του ανιχνευτή αναφοράς σε λειτουργία δειγματοληψίας (sampling) και αναμονής (stand-by) [67].



Σχήμα 5. Διάγραμμα ροής ανιχνευτή αναφοράς

Ο βασικός σχεδιασμός του ειδικού συστήματος παλμικής δειγματοληψίας του ανιχνευτή αναφοράς φαίνεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο παρακάτω σχήμα.

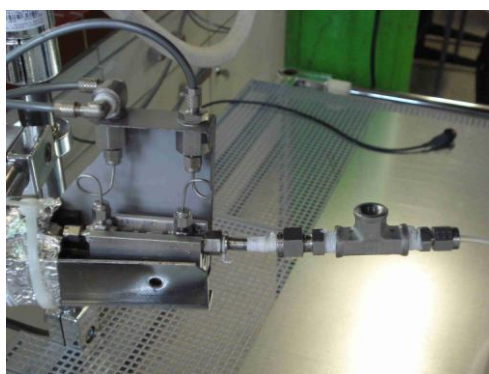


Σχήμα 6. Βασικός σχεδιασμός συστήματος παλμικής δειγματοληψίας του ανιχνευτή αναφοράς

Τα αέρια που εκλύονται από την έξοδο του προσομοιωτή οσμών κατευθύνονται προς την είσοδο του ανιχνευτή αναφοράς μέσω του εξωτερικού σωλήνα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. Εφαρμόζεται υποπίεση στην έξοδο Α για την άντληση των αερίων εντός του ανιχνευτή. Για την επίτευξη διαφορετικών ροών στον εξωτερικό σωλήνα ρυθμίζεται κατάλληλα η υποπίεση αυτή. Ο ενδιάμεσος σωλήνας κατευθύνει ένα μικρό τμήμα του δείγματος των αερίων προς τον εσωτερικό σωλήνα και για το λόγο αυτό εφαρμόζεται ανάλογη υποπίεση στην έξοδο Β. Με ανάλογη ρύθμιση της υποπίεσης, επιτυγχάνονται διάφορες ροές στον ενδιάμεσο σωλήνα. Τέλος, ο εσωτερικός σωλήνας, ο οποίος πρακτικά είναι μια τριχοειδής στήλη, μεταφέρει ένα μικρό μέρος του δείγματος στο χώρο ιονισμού του Φασματομέτρου Μάζας (MS).



Εικόνα 13. Controller συστήματος παλμικής δειγματοληψίας του ανιχνευτή αναφοράς



Εικόνα 14. Διασύνδεσμος προσομοιωτή οσμών με ανιχνευτή αναφοράς

Η δειγματοληψία μπορεί να είναι συνεχής ή παλμική. Στην δεύτερη περίπτωση και κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών που δεν είναι επιθυμητή η εισαγωγή δείγματος στο MS (διακοπή δειγματοληψίας), η υποπίεση στην έξοδο Β αντικαθίσταται με παροχή κάποιου αδρανούς αερίου (συνήθως He). Το αδρανές αέριο διατρέχει τον ενδιάμεσο σωλήνα κατά αντιρροή και έτσι εμποδίζεται η είσοδος δείγματος στον εσωτερικό σωλήνα (και επομένως στο MS).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ **Μ**ΕΡΟΣ

Κεφάλαιο
Μεθοδολογία
εργασίας

5

5. Μεθοδολογία εργασίας

5.1 Γενικά

Στα πλαίσια του πειραματικού μέρους της διδακτορικής διατριβής έγιναν οι παρακάτω εργασίες:

1. Ανάλυση οσμών χημικού περιβάλλοντος (1^η σειρά μετρήσεων)
2. Σχεδιασμός και κατασκευή του προσομοιωτή οσμών
3. Προκαταρκτικές μετρήσεις με τον προσομοιωτή οσμών και βαθμονόμηση του ανιχνευτή αναφοράς (2^η σειρά μετρήσεων)
4. Εκτέλεση πειραμάτων με βάση δύο παραγοντικούς σχεδιασμούς για τον προσδιορισμό της επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων του προσομοιωτή οσμών στο παραγόμενο προφίλ συγκεντρώσεων για μεμονωμένες ουσίες
5. Εκτέλεση πειραμάτων σε μίγματα ουσιών που θεωρούνται «συνθετικές οσμές», για την μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος με χρήση μιγμάτων αλλά και για την επίδραση των δομικών υλικών και της υγρασίας στο τελικό αποτέλεσμα

5.2 Πειραματικός σχεδιασμός

5.2.1 Σκοπός

Σκοπός του πειραματικού σχεδιασμού ήταν:

- Ο προσδιορισμός της χημικής σύνθεσης της οσμής από οικιακά απορρίματα κουζίνας και από τα πρώτα στάδια της ανθρώπινης αποσύνθεσης
- Ο έλεγχος των παραγόμενων συγκεντρώσεων του προσομοιωτή οσμών σε σχέση με τη σταθερότητα της παραγόμενης συγκέντρωσης σε διαφορετικές συνθήκες και για διαφορετικές ουσίες
- Ο έλεγχος των παραγόμενων συγκεντρώσεων του προσομοιωτή οσμών σε σχέση με την επαναληψιμότητα της παραγόμενης συγκέντρωσης για διαφορετικές συνθήκες παραγωγής παλμού συγκέντρωσης
- Ο έλεγχος των παραγόμενων συγκεντρώσεων του προσομοιωτή οσμών σε σχέση με την επίδραση συγκεκριμένων παραμέτρων όπως θερμοκρασία, πτητικότητα, παροχή αέρα στο προφίλ της συγκέντρωσης του αναλύτη στην έξοδο του προσομοιωτή για περαιτέρω διερεύνηση και βελτιστοποίηση του συστήματος

5.2.2 Υλικά – Όργανα

Οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα του προσομοιωτή οσμών είναι:

- Ακετόνη C_3H_6O , Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Germany

- Εξάνιο C₆H₁₄ , pro analysis, Riedel – de Haen, Germany
- Βενζόλιο C₆H₆ , Special for Chromatography, BDH laboratory reagents, BDH Chemicals Ltd, Poole England
- 2-βουτανόνη C₄H₈O , 99,7 %, Sigma-Aldrich, Germany
- Διμεθυλο-δισουλφίδιο (CH₃)₂S₂ , Sigma-Aldrich, Germany

Ο συνθετικός αέρας που χρησιμοποιήθηκε από την εταιρεία Air Liquide συνοδευόταν από πιστοποιητικό ποιότητας (Πίνακας 11).

Πίνακας 11. Πιστοποιητικό ανάλυσης εμπορικού συνθετικού αέρα

ΣΥΣΤΑΣΗ	ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
ΟΞΥΓΟΝΟ (O ₂)	20,0%	19,78 %
ΑΖΩΤΟ (N ₂)	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο
Υγρασία (H ₂ O)	< 3 ppm	1,1 ppm
Συνολ.Υδρογονάνθρακες (C _n H _m)	< 0,5 ppm	< 0,2 ppm

Ακόμη, για την εκτέλεση των πειραμάτων έγινε χρήση των παρακάτω υλικών και οργάνων:

- Σύριγγα HAMILTON 100LTN όγκου 1mL, P/N: 81317/01
- 5 Υάλινες ογκομετρικές φιάλες με πλαστικό πώμα NORMA, Portugal, όγκου 5 ± 0,0255 mL
- 5 ογκομετρικοί κύλινδροι ISOLA, Germany, όγκου 10 mL ± 0,1mL in 20 °C
- 5 μικρά υάλινα χωνιά
- 2 ταινίες Parafilm «M», Laboratory Film, PECHINEY, Plastic Packing, Chicago,IL
- Septum χρωματογραφίας
- 10 μάσκες ασφαλείας για το προσωπικό, Valved Active Carbon Particulate Respirator
- 1 ροόμετρο Dwyer Series RM Rate-Master Flowmeters RMA-21-SSV Dwyer Instruments, INC, USA για τη μέτρηση και ρύθμιση της παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης
- 1 ψηφιακό Mass Flow Controller, MKS Instruments PR 4000-S2V1N, Germany για τη μέτρηση και ακριβή ρύθμιση της παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης.
- Σύστημα παλμικής δειγματοληψίας, όπως αναπτύχθηκε από το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του ΕΜΠ
- Φασματόμετρο Μάζας HP MSD 5972

5.2.3 Ανάλυση οσμών χημικού περιβάλλοντος εγκλωβισμού

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης της οσμής από συγκεκριμένες πηγές έγιναν τρεις κύκλοι μετρήσεων. Οι κύκλοι αυτοί αφορούσαν την παρακολούθηση των αερίων εκπομπών από οικιακά απορρίμματα κουζίνας και από τα πρώτα στάδια της ανθρώπινης αποσύνθεσης. Στόχος των τριών κύκλων μετρήσεων ήταν η κατάρτιση λίστας πτητικών οργανικών ενώσεων που συναντώνται στο χημικό περιβάλλον σε χώρο εγκλωβισμού από κτίριο που έχει καταρρεύσει καθώς και η παρακολούθησή τους με το χρόνο.

5.2.4 Προκαταρκτικές μετρήσεις και βαθμονόμηση του ανιχνευτή αναφοράς

Για το κατάλληλο καθορισμό των επιπέδων των παραμέτρων που επηρεάζουν τη λειτουργία του προσομοιωτή οσμών, έγιναν προκαταρκτικές μετρήσεις.

Οι μετρήσεις αυτές είχαν στόχο τον προσδιορισμό του χρόνου για τον οποίο ο προσομοιωτής παράγει σταθερή συγκέντρωση ουσίας (σταθερό ύψος παλμού/σήματος στον ανιχνευτή αναφοράς) με διαφορετικές ποσότητες υγρής ουσίας και συνθήκες. Δοκιμάστηκαν ακραίες συνθήκες, όπως μικρή ποσότητα υγρού αναλύτη (πχ. 10 μL βενζόλιο) σε υψηλή θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης (60°C). Από τα πειράματα προέκυψε ότι ο όγκος υγρού αναλύτη 40μL επαρκεί για τις ουσίες που ενδιαφέρουν και για το προφίλ των παροχών (βηματική μεταβολή από 1 έως 5mL/min για την παροχή αέρα εξάτμισης και 4 – 6 L/min για την παροχή αέρα ανάμιξης) που θα χρησιμοποιηθούν.

Στη συνέχεια βαθμονομήθηκε ο ανιχνευτής αναφοράς με χρήση προτύπων βενζολίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις με την τεχνική του Στατικού Δοχείου Αραίωσης.

5.2.5 Α' παραγοντικός σχεδιασμός

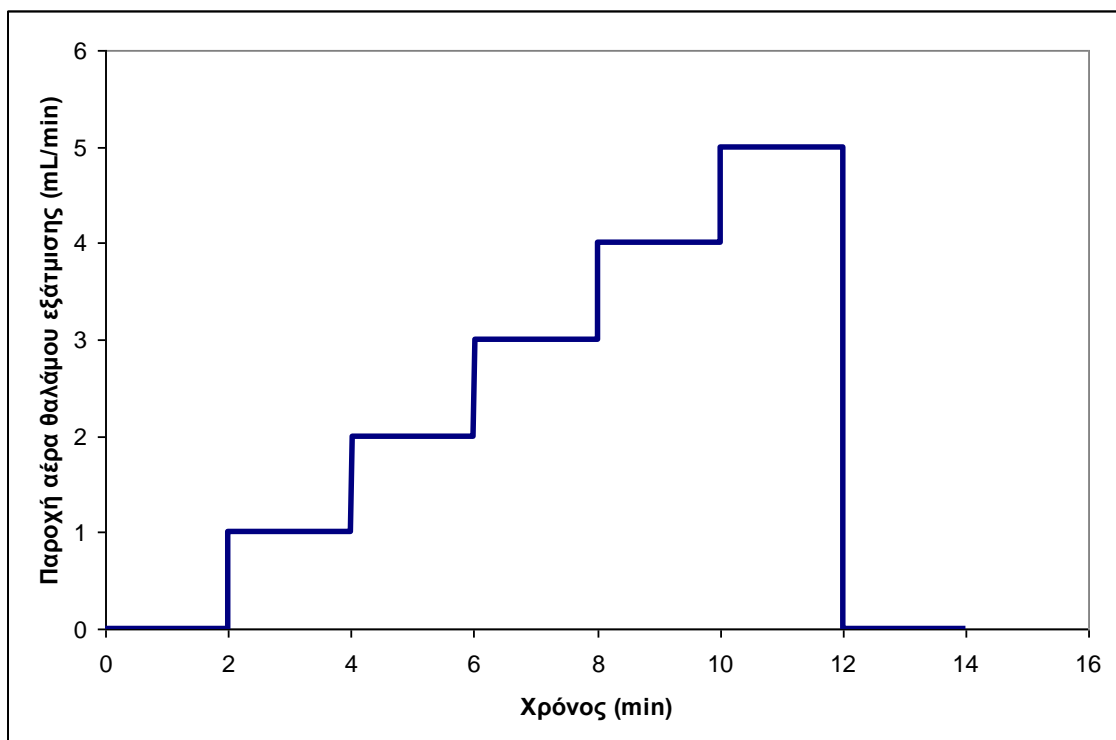
Ο πρώτος παραγοντικός σχεδιασμός (factorial design) που εφαρμόστηκε στο πειραματικό μέρος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής περιελάμβανε:

- 4 παράγοντες (factors) ήτοι η πτητικότητα (ουσία), η θερμοκρασία του θαλάμου εξάτμισης, η παροχή συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης και η παροχή συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
- 2 εξαρτημένες μεταβλητές ήτοι η παραγόμενη συγκέντρωση του αναλύτη εκφρασμένη σε αυθαίρετες μονάδες έντασης του ύψους παλμού στον ανιχνευτή αναφοράς (φασματόμετρο μάζας) και η σχετική τυπική απόκλιση (Relative Standard Deviation – RSD) του ύψους/σήματος αυτού.

Για καθένα παράγοντα δοκιμάστηκε συγκεκριμένος αριθμός επιπέδων και συγκεκριμένα:

- 5 επίπεδα πτητικότητας (ουσίες με διαφορετικές τιμές τάσεις ατμών: βενζόλιο, ακετόνη, εξάνιο, 2-βουτανόνη, διμεθυλο-δισουλφίδιο)
- 2 θερμοκρασίες θαλάμου εξάτμισης, 40 και 60°C
- 2 παροχές συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης, 4 και 6 L/min, και
- 5 παροχές συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης, 1, 2, 3, 4 και 5 mL/min.

Ειδικά για την παροχή συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης, ακολουθήθηκε το προφίλ, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7, για την δοκιμή και των 5 επιπέδων σε μια ανάλυση.



Σχήμα 7. Προφίλ παροχών αέρα εξάτμισης που εφαρμόστηκε στον α' παραγοντικό σχεδιασμό

Σε κάθε μια από τις ουσίες που μελετήθηκαν, παρακολουθήθηκε το ιόν m/z 40 μαζί με το χαρακτηριστικό ιόν από το Φασματοόμετρο Μάζας, και συγκεκριμένα:

- Για την ακετόνη, m/z 58
- Για το εξάνιο, m/z 86
- Για το βενζόλιο, m/z 78
- Για τη 2-βουτανόνη, m/z 72
- Για το διμεθυλο-δισουλφίδιο, m/z 94

Τα φάσματα μάζας των 5 ουσιών με τα χαρακτηριστικά ιόντα όπως βρίσκονται στη βιβλιοθήκη WILEY 138, φαίνονται στο Παράρτημα 5.

Ο Πίνακας 12 περιλαμβάνει τον παραγοντικό σχεδιασμό των 4 παραγόντων που μελετήθηκαν στη λειτουργία του προσομοιωτή οσμών. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο παράγοντας της παροχής αέρα εξάτμισης εξετάστηκε σε ομάδες των 5 επιπέδων σε μια ανάλυση. Οι 20 συνδυασμοί που προέκυψαν επαναλήφθηκαν 3 φορές έκαστος για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 12. Επίπεδα α' παραγοντικού σχεδιασμού για τους 4 παράγοντες που μελετήθηκαν

A/A	Ουσία	Θερμοκρασία (°C)	Παροχή αέρα ανάμιξης (L/min)	Παροχή αέρα εξάτμισης (mL/min)
	5 επίπεδα	2 επίπεδα	2 επίπεδα	5 επίπεδα
1	Ακετόνη	40	4	1, 2, 3, 4, 5
2	Ακετόνη	40	6	1, 2, 3, 4, 5
3	Ακετόνη	60	4	1, 2, 3, 4, 5
4	Ακετόνη	60	6	1, 2, 3, 4, 5
5	Εξάνιο	40	4	1, 2, 3, 4, 5
6	Εξάνιο	40	6	1, 2, 3, 4, 5
7	Εξάνιο	60	4	1, 2, 3, 4, 5
8	Εξάνιο	60	6	1, 2, 3, 4, 5
9	Βενζόλιο	40	4	1, 2, 3, 4, 5
10	Βενζόλιο	40	6	1, 2, 3, 4, 5
11	Βενζόλιο	60	4	1, 2, 3, 4, 5
12	Βενζόλιο	60	6	1, 2, 3, 4, 5
13	2-βουτανόνη	40	4	1, 2, 3, 4, 5
14	2-βουτανόνη	40	6	1, 2, 3, 4, 5
15	2-βουτανόνη	60	4	1, 2, 3, 4, 5
16	2-βουτανόνη	60	6	1, 2, 3, 4, 5
17	Διμέθυλο-δισουλφίδιο	40	4	1, 2, 3, 4, 5
18	Διμέθυλο-δισουλφίδιο	40	6	1, 2, 3, 4, 5
19	Διμέθυλο-δισουλφίδιο	60	4	1, 2, 3, 4, 5
20	Διμέθυλο-δισουλφίδιο	60	6	1, 2, 3, 4, 5

5.2.6 Β' παραγοντικός σχεδιασμός

Επιπλέον, για τη μελέτη της επαναληψιμότητας της παραγόμενης συγκέντρωσης εξετάστηκε δεύτερος παραγοντικός σχεδιασμός, που περιελάμβανε:

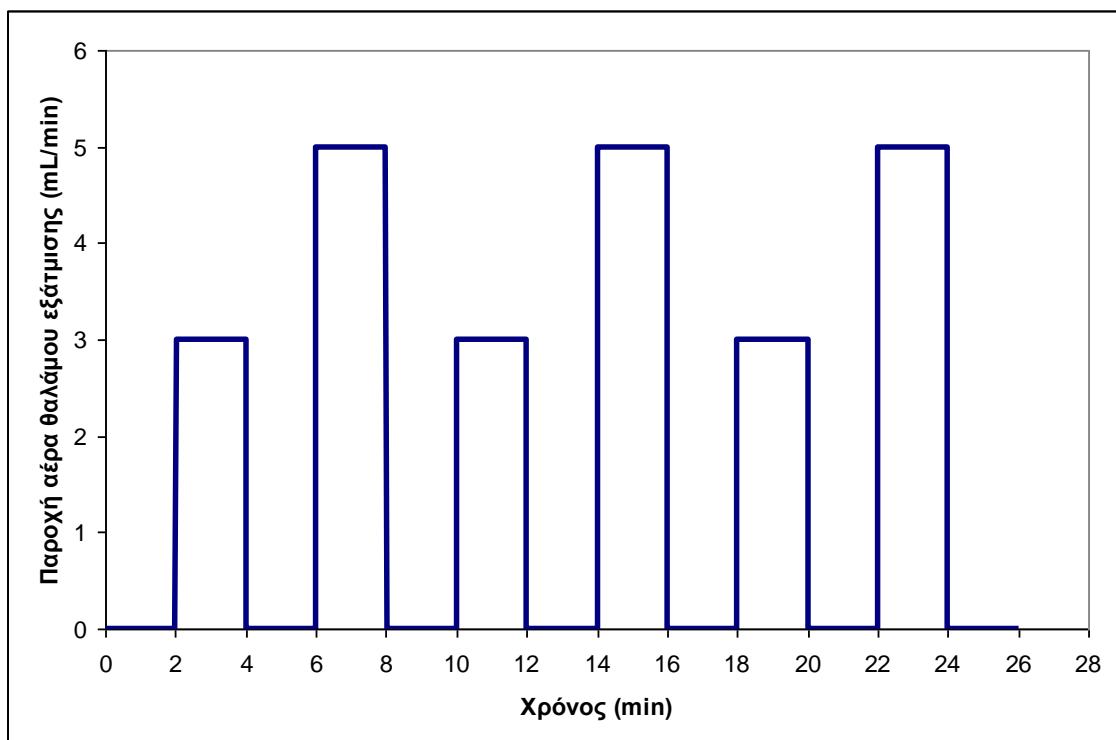
- 4 ανεξάρτητους παράγοντες, ήτοι η ποσότητα του υγρού αναλύτη που εισάγεται στο θάλαμο εξάτμισης, η θερμοκρασία του θαλάμου εξάτμισης, η παροχή αέρα ανάμιξης και εξάτμισης
- 1 εξαρτημένη μεταβλητή, ήτοι η σχετική τυπική απόκλιση της παραγόμενης συγκέντρωσης εκφρασμένη σε αυθαίρετες μονάδες ύψους παλμού του ανιχνευτή αναφοράς.

Η ουσία που επιλέχθηκε στον β' παραγοντικό σχεδιασμό ήταν το βενζόλιο, καθώς βρίσκεται στον κοινό πυρήνα ενώσεων που συναντώνται στις περισσότερες από τις εφαρμογές που ενδιαφέρουν.

Για καθένα ανεξάρτητο παράγοντα δοκιμάστηκαν δύο επίπεδα τιμών και συγκεκριμένα:

- 2 επίπεδα ποσότητας υγρού αναλύτη, 20 και 40μL
- 2 θερμοκρασίες θαλάμου εξάτμισης, 40 και 60°C
- 2 παροχές συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης, 4 και 6 L/min, και
- 2 παροχές συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης, 3 και 5 mL/min.

Για την παροχή συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης, ακολουθήθηκε το προφίλ, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8, για την δοκιμή των 2 επιπέδων και των επαναλήψεών τους σε ένα πείραμα.



Σχήμα 8. Προφίλ παροχών αέρα εξάτμισης που εφαρμόστηκε στον β' παραγοντικό σχεδιασμό

Ο β' παραγοντικός σχεδιασμός με τους 4 παράγοντες στα 2 επίπεδα που μελετήθηκαν φαίνεται παρακάτω. Κάθε συνδυασμός από τους 8 που προέκυψαν επαναλήφθηκε 3 φορές για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 13. Επίπεδα β' παραγοντικού σχεδιασμού για τους 4 παράγοντες που μελετήθηκαν

A/A	Εισαγόμενη υγρή ποσότητα αναλύτη (μL)	Θερμοκρασία (°C)	Παροχή αέρα	
			ανάμιξης (L/min)	εξάτμισης (mL/min)
	2 επίπεδα	2 επίπεδα	2 επίπεδα	2 επίπεδα
1	20	40	4	3, 5
2	20	40	6	3, 5
3	20	60	4	3, 5
4	20	60	6	3, 5
5	40	40	4	3, 5
6	40	40	6	3, 5
7	40	60	4	3, 5
8	40	60	6	3, 5

5.2.7 Μετρήσεις συνθετικών μιγμάτων για την προσομοίωση της οσμής

- Ισομοριακό μίγμα οσμής αποσύνθεσης

Αρχικά παρασκευάστηκε ισομοριακό μίγμα 6 χαρακτηριστικών ουσιών που προσομοιάζουν την οσμή της ανθρώπινης αποσύνθεσης. Τα συστατικά του μίγματος ήταν ακετόνη, 2-βουτανόνη, τολουόλιο, ξυλόλιο, διμεθυλο δισουλφίδιο και τριμεθυλο δισουλφίδιο, με βάση τη βιβλιογραφία [17].

Με δεδομένες τις μοριακές μάζες και τις πυκνότητες της κάθε ουσίας, και με την αρχική παραδοχή ότι θα χρησιμοποιηθούν 200μL διμεθυλο-δισουλφιδίου, προέκυψαν οι όγκοι για κάθε μια από τις υπόλοιπες ουσίες όπως φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 14) από τη σχέση:

$$n_1 = n_2 \Rightarrow \frac{m_1}{M_{r1}} = \frac{m_2}{M_{r2}} \Rightarrow \frac{d_1 \cdot V_1}{M_{r1}} = \frac{d_2 \cdot V_2}{M_{r2}} \Rightarrow$$

$$V_2 = \frac{M_{r2}}{M_{r1}} \cdot \frac{d_1}{d_2} \cdot V_1$$

Πίνακας 14. Όγκοι ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ισομοριακού μίγματος συνθετικής οσμής αποσύνθεσης

A/A	VOC	Μοριακή μάζα	Πυκνότητα (g/mL)	Όγκος (μL)
1	Διμεθυλο-δισουλφίδιο	94	1,046	200
2	Διμεθυλο-τρिसουλφίδιο	126	1,202	223
3	Τολουόλιο	92	0,87	225
4	Ξυλόλιο	106	0,87	259
5	Ακετόνη	58	0,79	156
6	2-βουτανόνη	72	0,805	190

Από το ισομοριακό μίγμα λήφθηκαν 40μL και εισήχθησαν στον προσομοιωτή οσμών για την παραγωγή συνθετικής οσμής αποσύνθεσης σε θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης ίση με 60°C και παροχή αέρα θαλάμου ανάμιξης 4L/min. Κατά την εκτέλεση του πειράματος καταγράφηκαν τα ιόντα (m/z) 94, 126, 92, 106, 58 και 72 (μαζί με το

ιόν 40) στον ανιχνευτή αναφοράς. Ακολουθήθηκε το προφίλ παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης που εφαρμόστηκε και στον α' πρώτο παραγοντικό σχεδιασμό (Σχήμα 7).

- Συνθετικό μίγμα οσμής ούρων

Στη συνέχεια παρασκευάστηκε συνθετικό μίγμα με 5 χαρακτηριστικά συστατικά για την προσομοίωση των ανθρώπινων ούρων. Οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ακετόνη, 2-βουτανόνη, τολουόλιο, βενζόλιο και ξυλόλιο.

Για τον υπολογισμό των αναλογιών των συστατικών του μίγματος που χρειάζεται να προστεθούν για να προσομοιάζουν τη σύνθεση της οσμής, χρησιμοποιήθηκαν τιμές από τη βιβλιογραφία [15] από όπου προέκυψαν οι όγκοι που φαίνονται παρακάτω (Πίνακας 15).

Πίνακας 15. Όγκοι ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή συνθετικού μίγματος οσμής ούρων

A/A	VOC	Μοριακή μάζα	Όγκος
1	Ακετόνη	58	130 mL
2	2-βουτανόνη	72	7 μ L
3	Τολουόλιο	92	6 μ L
4	Βενζόλιο	78	3 μ L
5	Ξυλόλιο	106	1 μ L

Έγινε εισαγωγή 40 μ L από το συνθετικό μίγμα στον προσομοιωτή οσμών σε συνθήκες 40°C θερμοκρασία εξάτμισης και 4L/min παροχή αέρα ανάμιξης, ενώ ακολουθήθηκε το προφίλ παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης που περιγράφεται στον α' παραγοντικό σχεδιασμό (Σχήμα 7). Τα ιόντα (m/z) 58, 72, 92, 78 και 106 (μαζί με το ιόν 40) καταγράφηκαν από τον ανιχνευτή αναφοράς.

5.2.8 Μετρήσεις συνθετικών μιγμάτων με επίδραση δομικών υλικών και υγρασίας

- Συνθετικό μίγμα οσμής ούρων με αλληλεπίδραση δομικών υλικών

Στο στάδιο αυτό προστέθηκε στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών ειδική φύσιγγα με πακτωμένα δομικά υλικά για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των ουσιών με αυτά.

Τοποθετήθηκαν 900 mg τσιμέντο φαινόμενης πυκνότητας 1,1 g/cm³ σε φύσιγγα εσωτερικής διαμέτρου 4mm και συνολικού μήκους 115mm, η οποία προσαρμόστηκε στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών και πριν την είσοδο του ανιχνευτή αναφοράς. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 15, τα υλικά στηρίχθηκαν εντός της φύσιγγας με τη βοήθεια υαλοβάμβακα στα δύο άκρα. Τα δομικά υλικά είχαν υποστεί ειδική προκατεργασία με άλεση και χρήση κόσκινων για να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία διαμέτρου 1 – 1,68mm.



Εικόνα 15. Φύσιγγα με δομικά υλικά (τσιμέντο) για τη μελέτη της αλληλεπίδρασής τους με τις οσμές του προσομοιωτή οσμών

Στη συνέχεια, 40μL από το συνθετικό μίγμα ούρων που παρασκευάστηκε σε προηγούμενη μέτρηση εισήχθησαν στον προσομοιωτή οσμών σε συνθήκες 40°C θερμοκρασία εξάτμισης και 4L/min παροχή αέρα ανάμιξης. Ακολουθήθηκε το προφίλ παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης που περιγράφεται στον α' παραγοντικό σχεδιασμό (Σχήμα 7). Τα ιόντα (m/z) 58, 72, 92, 78 και 106 (μαζί με το ιόν 40) καταγράφηκαν από τον ανιχνευτή αναφοράς.

- Συνθετικό μίγμα οσμής ούρων με προσθήκη υγρασίας

Στο συνθετικό μίγμα οσμής ούρων που παρασκευάστηκε προηγουμένως προστέθηκε υδατικό διάλυμα NH₃ 25% v/v στο μίγμα των ούρων για τη μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στην παραγωγή της οσμής.

Σε 40μL από το συνθετικό μίγμα ούρων που παρασκευάστηκε σε προηγούμενη μέτρηση προστέθηκαν 10μL υδατικού διαλύματος NH₃ και όλη η ποσότητα εισήχθη στον προσομοιωτή οσμών στους 40°C θερμοκρασία εξάτμισης και 4L/min παροχή αέρα ανάμιξης. Ακολουθήθηκε το προφίλ παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης που περιγράφεται στον α' παραγοντικό σχεδιασμό (Σχήμα 7). Τα ιόντα (m/z) 58, 72, 92, 78 και 106 (μαζί με το ιόν 40) καταγράφηκαν από τον ανιχνευτή αναφοράς.

Κεφάλαιο
1^η Σειρά Μετρήσεων:
Ανάλυση οσμών
χημικού
περιβάλλοντος
εγκλωβισμού

6

6. 1^η Σειρά Μετρήσεων: Ανάλυση οσμών χημικού περιβάλλοντος εγκλωβισμού

6.1 Σκοπός

Σκοπός των μετρήσεων ήταν ο προσδιορισμός της χημικής σύνθεσης των οσμών που παράγονται κατά την αποσύνθεση οικιακών απορριμμάτων, και συγκεκριμένα απορριμμάτων κουζίνας, αλλά και κατά τα πρώτα στάδια της αποσύνθεσης του ανθρωπίνου σώματος. Για τους παραπάνω λόγους έγιναν 3 κύκλοι μετρήσεων.

Στον πρώτο κύκλο το ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάστηκε στην παρακολούθηση με το χρόνο των οσμών που παράγονται κατά την παραμονή των οικιακών απορριμμάτων σε κλειστούς χώρους (ήτοι κάδους απορριμμάτων) για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Στο δεύτερο κύκλο μετρήσεων, το αντικείμενο της έρευνας ήταν η παρακολούθηση του προφίλ των οσμών που παράγονται στα πρώτα στάδια της ανθρώπινης αποσύνθεσης σε σχέση με το χρόνο.

Ο τρίτος κύκλος μετρήσεων είχε στόχο τη συνδυασμένη παρακολούθηση των αρχικών σταδίων της αποσύνθεσης υποκατάστατου ανθρωπίνου σώματος με χημικές και οπτικές μεθόδους.

6.2 Υλικά - Όργανα

Για την ανάλυση των δειγμάτων των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Θερμικής Εκρόφησης – Αέριας Χρωματογραφίας – Φασματομετρίας Μάζας (Thermal Desorption/Gas Chromatography/Mass Spectrometry). Συγκεκριμένα, στις μετρήσεις παρακολούθησης οσμών ανθρώπινης αποσύνθεσης με χημικές και οπτικές μεθόδους χρησιμοποιήθηκε το Φασματομέτρο Μάζας Χρόνου Πτήσης Ιόντων (Time of Flight-MS) που αποτελεί τελευταίας τεχνολογίας όργανο με σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την τεχνολογία του τετράπολου MS, όπως η ευαισθησία και ο χρόνος σάρωσης.

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια των προκαταρκτικών μετρήσεων ήταν:

- Γυάλινες φύσιγγες προσρόφησης (glass sorbent tubes) με τρι-στρωματικό πληρωτικό υλικό 300mg Carbo-pack C, 200mg Carbo-pack B, 125mg Carbosieve S-III της εταιρείας Supelco, ΗΠΑ

- Σύστημα αέριου χρωματογράφου-φασματοόμετρο μάζας, Hewlett Packard 5890/5972 GC/MS, συζευγμένου με μονάδα θερμικής εκρόφησης (TDU) που είχε αναπτυχθεί από την Μονάδα Χημικών Αναλύσεων και Τεχνολογίας Πεδίου [BIB]
- Φορητό θερμόμετρο-υγρόμετρο H 270 της εταιρείας Dostmann Electronics, Γερμανία
- Φορητός ηλεκτροχημικός πολυμετρητής ανόργανων αερίων (H₂S, NH₃) MX 2100, Oldham, Γαλλία
- Φορητός αισθητήρας CO, CO₂ Anagas CD 98 Plus, Environmental Instruments, Ηνωμένο Βασίλειο
- Μεθανολικό πρότυπο διάλυμα (50 mmol/L) δευτεριωμένου χλωροβενζολίου-d₅, καθαρότητας 99% της ελληνικής εταιρείας ITChem
- Σάκοι μεταφοράς ανθρώπινων σωρών 1,87 x 0,87m της εταιρείας Adamedical
- Ανοξειδωτες φύσιγγες προσρόφησης, δύο στρωμάτων πληρωτικό υλικό Tenax TA, Carborack X από την εταιρία MARKES, Ηνωμένο Βασίλειο
- Φορητή αντλία δειγματοληψίας αέρα FLEC 1001, MARKES, Ηνωμένο Βασίλειο
- Φορητός ηλεκτροχημικός πολυμετρητής CO, H₂S, CH₄, O₂ QRAE Plus, RAE Systems, ΗΠΑ
- Φορητός αισθητήρας υπερύθρου CO₂, Anagas CD 98 Plus, Environmental Instruments, Ηνωμένο Βασίλειο
- Φορητός μετεωρολογικός σταθμός Kestrel 4500, Nielsen-Kellerman, ΗΠΑ για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας και υγρασίας
- Μονάδα θερμικής εκρόφησης: TDU Unity 2, MARKES, Ηνωμένο Βασίλειο/Αέριος Χρωματογράφος: Shimadzu GC 2010, Ιαπωνία/Φασματοόμετρο μάζας χρόνου πτήσης ιόντων: TOF-MS, ALMSCO, Γερμανία

6.3 Περιγραφή

Για τον πειραματικό προσδιορισμό των ουσιών που εμφανίζονται σε περιπτώσεις εγκλωβισμού σε κτίρια που έχουν καταρρεύσει, επιλέχθηκαν και έγιναν δύο ανεξάρτητες σειρές μετρήσεων με στόχο τη μελέτη του προφίλ με το χρόνο των χημικών εκπομπών από ανθρώπινο σώμα σε αποσύνθεση καθώς από απορρίμματα κουζίνας.

Στην περίπτωση της αποσύνθεσης του ανθρώπινου σώματος, η παραγωγή οσμών (αερίων) οφείλεται κυρίως στην αποδόμηση μεγάλων βιολογικών μακρομορίων του σώματος, πχ. υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα και λιπίδια, προς απλούστερες μορφές οργανικής και ανόργανης ύλης. Οι ενζυματικές και βακτηριδιακές

δράσεις καθώς και οι περιβαλλοντικές συνθήκες επηρεάζουν το σύνθετο φαινόμενο της αποσύνθεσης. Αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οξυγονούχες (αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες), θειούχες και αζωτούχες ενώσεις, οργανικά οξέα και εστέρες έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ως χαρακτηριστικές ομάδες VOCs που εμφανίζονται στην ανθρώπινη αποσύνθεση [17, 19].

6.3.1 Μετρήσεις οσμών σε οικιακά απορρίμματα

Η δειγματοληψία έγινε από κλειστούς κάδους απορριμμάτων με μέγιστο βάρος 450 kg και χωρητικότητα 1.100 L. Χρησιμοποιήθηκε ένας σωλήνας Teflon μήκους 145 cm και εξωτερικής διαμέτρου 0,8 cm, στον οποίο προσαρμόστηκε η φυσίγγα προσρόφησης του δείγματος και τοποθετήθηκε ώστε να αντλεί δείγμα από τον υπερκείμενο αέρα με παροχή 200mL/min και συνολικό όγκο αέρα 5 L. Λήφθηκαν δείγματα οσμών από 16 κάδους απορριμμάτων σε διαφορετικές καιρικές συνθήκες (περίοδος φθινοπώρου με ήπια θερμό κλίμα, 28°C, 47% σχετική υγρασία, και χειμώνα με ελαφριά χιονόπτωση, 10°C, 31% σχετική υγρασία) και με διαφορετικούς χρόνους παραμονής των απορριμμάτων στον κάδο (0 - 7 ημέρες).

Οι πρώτοι 4 κάδοι από τους οποίους λήφθηκε δείγμα είχαν υπερχειλίσει λόγω απεργίας των εργατών καθαριότητας με συνέπεια να παραμείνουν τα απορρίμματα για 7 συνεχείς ημέρες. Μόλις έγινε η συλλογή των απορριμμάτων (κενοί κάδοι) έγινε δειγματοληψία για σύγκριση με προηγούμενα. Κατόπιν, έγιναν μετρήσεις σε 4 διαφορετικούς κάδους, ενταγμένοι στο πρόγραμμα καθημερινής συλλογής απορριμμάτων του τοπικού δήμου.



Εικόνα 16. Κάδος απορριμμάτων 1.100L

Τέλος, οι 4 τελευταίοι κάδοι με μισή πληρότητα είχαν εξαιρεθεί από το σύστημα συλλογής και είχαν τοποθετηθεί σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο, ώστε να μελετηθούν ελεγχόμενα για 6 ημέρες. Πριν από κάθε δειγματοληψία είχε προηγηθεί αναγέννηση των φυσίγγων προσρόφησης στο εργαστήριο για 2h στους 300°C με συνεχή παροχή He 150mL/min και κατόπιν προσθήκη 1μL μεθανολικού διαλύματος χλωροβενζολίου-d5 ως εσωτερικό πρότυπο.

Για την χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη μήκους 60m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25mm, SPB-624 της εταιρείας Supelco. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του αέριου χρωματογράφου επιλέχθηκε ως εξής: 35°C για 5min, θέρμανση 4°C/min μέχρι τους 180°C και σταθεροποίηση στη θερμοκρασία αυτή για 20min. Το εύρος των μαζών που καταγράφηκαν στο φασματομέτρο μάζας ήταν μεταξύ 35-350amu με βάση τις αναμενόμενες ουσίες VOCs, με το πλεονέκτημα των 1,8

σαρώσεων ανά δευτερόλεπτο (scans/s). Ο ημι-ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση μιγμάτων εξωτερικών προτύπων συγκέντρωσης 50mmol/L των εταιρειών ITChem (Ελλάς) και Sigma-Aldrich (Ηνωμένο Βασίλειο).

6.3.2 Μετρήσεις οσμών σε μεταθανάτια ανθρώπινη αποσύνθεση

Με βάση τα ιατροδικαστικά ευρήματα η ανθρώπινη σωρός που μελετήθηκε ανήκε σε λευκό άνδρα, ηλικίας περίπου 30-40 ετών. Βρέθηκε σε παράκτια περιοχή της Ανατολικής Αττικής, ο χρόνος θανάτου ήταν περίπου 3 ημέρες πριν την εύρεσή του, ενώ η αποσύνθεση του σώματος δεν ήταν προχωρημένη. Η σωρός μεταφέρθηκε στο Εργαστήριο Τοξικολογίας και Ιατροδικαστικής του Πανεπιστημίου Αθηνών όπου και παρέμεινε σε ψυγείο (0 – 4°C) για μια ημέρα πριν την χημική ανάλυση.

Για τη δειγματοληψία η σωρός τοποθετήθηκε σε σφραγισμένο ειδικό σάκο μεταφοράς εντός του νεκροτομείου όπου και αφέθηκε για 2h ώστε να έρθει σε ισορροπία στη θερμοκρασία του δωματίου.

Στο σάκο προσαρμόστηκε σωλήνας Teflon μήκους 145cm και εξωτερικής διαμέτρου 0,8cm, στο άκρο του οποίου συνδέθηκε προσροφητική φύσιγγα για τη δειγματοληψία του υπερκείμενου αέρα με παροχή 200 mL/min και όγκο αέρα 5L.



Εικόνα 17. Σάκος μεταφοράς ανθρώπινων σωρών

Θεωρώντας ως χρόνο 0 το χρόνο ισορροπίας, έγιναν 4 κύκλοι μετρήσεων στους χρόνους 0, 4h, 8h και 24h. Για τη μείωση του στατιστικού σφάλματος έγινε διπλή δειγματοληψία σε κάθε χρόνο, ενώ επιπλέον λήφθηκαν τυφλές μετρήσεις για τον προσδιορισμό του υποστρώματος λόγω του υλικού του σάκου μεταφοράς αλλά και του χώρου του νεκροτομείου. Παράλληλα με τη δειγματοληψία των VOCs γινόταν καταγραφή θερμοκρασίας, υγρασίας του χώρου και μέτρηση ανόργανων αερίων, ήτοι H₂S, NH₃, CO και CO₂.

Ομοίως με τις μετρήσεις που αναφέρονται στην παράγραφο 6.3.1, πριν από κάθε δειγματοληψία είχε προηγηθεί αναγέννηση των φυσιγγών προσρόφησης στο εργαστήριο για 2h στους 300°C με συνεχή παροχή He 150mL/min και κατόπιν προσθήκη 1μL μεθανολικού διαλύματος χλωροβενζολίου-d5 ως εσωτερικό πρότυπο. Για την χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη μήκους 60m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25mm, SPB-624 της εταιρείας Supelco. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του αέριου χρωματογράφου επιλέχθηκε ως εξής: 35°C για 5min, θέρμανση 4°C/min μέχρι τους 180°C και σταθεροποίηση στη θερμοκρασία αυτή για 20min. Το εύρος των μαζών που καταγράφηκαν στο φασματοόμετρο μάζας ήταν

μεταξύ 35-350amu με βάση τις αναμενόμενες ουσίες VOCs, με το πλεονέκτημα των 1,8 σαρώσεων ανά δευτερόλεπτο (scans/s).

6.3.3 Μετρήσεις οσμών στα πρώτα στάδια αποσύνθεσης υποκατάστατου ανθρωπίνου σώματος

Δύο οικόσιτα γουρούνια (*sus scrofa domesticus*) χρησιμοποιήθηκαν ως υποκατάστατο του ανθρωπίνου σώματος για την παρακολούθηση της αποσύνθεσης σε κάθε ένα από τους τρεις πειραματικούς κύκλους για λόγους επαναληψιμότητας. Τα ζώα λήφθηκαν νεκρά, είτε απευθείας από φάρμα, είτε αφού είχαν χρησιμοποιηθεί προηγουμένως σε πειράματα του πειραματικού χειρουργείου της Ιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών. Στη δεύτερη περίπτωση κάποια εσωτερικά όργανα όπως η καρδιά, οι πνεύμονες ή μέρος του εγκεφάλου είχαν αφαιρεθεί κατά τη χρήση τους ως πειραματόζωα. Όλες οι διαδικασίες διατροφής, αναπαραγωγής και χρήσης των ζώων αυτών έγιναν σε συμφωνία με σχετικούς Ελληνικούς και Ευρωπαϊκούς κανονισμούς. Τα γουρούνια τοποθετήθηκαν εντός ειδικού ψυγείου στο χώρο του νεκροτομείου, όπου και παρέμειναν για λίγες ώρες στους -11°C μέχρι την εκτέλεση των μετρήσεων.

Μετά την απόψυξη σε θερμοκρασία δωματίου, κάθε ζώο τοποθετήθηκε σε ειδικό σάκο μεταφοράς (90 x 230 cm, E&E Medical SA) και εν συνεχεία θάφτηκαν κάτω από περίπου 10kg ερειπίων που συγκεντρώθηκαν από κοντινό εργοτάξιο. Τα ερείπια αποτελούνταν από σκυρόδεμα, τούβλα και χώμα ώστε να προσομοιάζει το περιβάλλον εγκλωβισμού σε κτίριο που έχει καταρρεύσει. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις που παράγονταν από το νεκρό σώμα συσσωρεύονταν στο σάκο μεταφοράς, καθώς η στεγανότητα του σάκου περιόριζε τον εξαερισμό, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η θερμοκρασία και η υγρασία του κλειστού χώρου. Αυτές οι συνθήκες επιπλέον προσομοιάζουν ένα κλειστό χώρο εγκλωβισμού. Ο ένας από τους δύο σάκους μεταφοράς παρέμεινε σφραγισμένος άθολη τη διάρκεια των εννέα ημερών που διήρκεσε το πείραμα. Γινόταν καθημερινά δειγματοληψία ανόργανων αερίων και VOCs από μια οπή 1cm. Στο τέλος του πειράματος ο σάκος ανοίχθηκε ώστε να ληφθούν εικόνες από οπτική και θερμική φωτογραφική μηχανή. Ο δεύτερος σάκος ανοιγόταν κάθε μέρα για λίγο χρόνο για τη λήψη φωτογραφιών και αερίων δειγμάτων.

Για τη δειγματοληψία των πτητικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν προ-αναγεννημένες φύσιγγες προσρόφησης ανοξειδωτού χάλυβα πληρωμένες με διστρωματικό προσροφητικό υλικό. Χρησιμοποιήθηκε σωλήνας Teflon (μήκους 50cm, εξωτερικής διαμέτρου 0,8cm) στον οποίο συνδεόταν η φύσιγγα προσρόφησης για την άντληση 1L αέρα από τους σάκους με παροχή 100mL/min (χρόνος δειγματοληψίας 10min). Κατόπιν, στο σωλήνα συνδεόταν φορητός πολυμετρητής για τη δειγματοληψία

ανόργανων αερίων. Παράλληλα με τις χημικές μετρήσεις έγιναν λήψεις με οπτική και θερμική φωτογραφική μηχανή για την αποτύπωση των φάσεων αποσύνθεσης και τον εντοπισμό θερμών περιοχών στο νεκρό σώμα.

Η ανάλυση των φυσιγγων προσρόφησης έγινε με τη μέθοδο της Θερμικής Εκρόφησης/Αέρια Χρωματογραφία/Φασματομετρία Μάζας Χρόνου Πτήσης Ιόντων. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις εκροφήθηκαν για 25min στους 320°C και παγιδεύθηκαν σε κρουπαγίδα σε θερμοκρασία -10°C. Στη συνέχεια με απότομη θέρμανση της κρουπαγίδας για 3min στους 300°C οδηγήθηκαν στον αέριο χρωματογράφο. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του χρωματογράφου επιλέχθηκε ως εξής: 35°C για 5min, θέρμανση 4°C/min μέχρι τους 180°C και σταθεροποίηση στη θερμοκρασία αυτή για 20min. Το εύρος των μαζών που καταγράφηκαν στο φασματομέτρο μάζας χρόνου πτήσης ιόντων ήταν μεταξύ 35-350amu με βάση τις αναμενόμενες ουσίες VOCs.

6.4 Αποτελέσματα

6.4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων οσμών σε οικιακά απορρίμματα

Η ταυτοποίηση των χρωματογραφικών κορυφών έγινε με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης Wiley 138 του λογισμικού HP Productivity Chemstation. Η ποσοτική επεξεργασία των μετρήσεων TDU/GC/MS έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου με βάση την εξίσωση:

$$C_i = \frac{A_i}{A_{ISTD}} \times \frac{1}{RRF_i} \times C_{ISTD} \quad [6]$$

όπου:

C_i η συγκέντρωση της ένωσης i στην αέρια φάση (nmol/L)

A_i το εμβαδόν της κορυφής της ένωσης i (αυθαίρετες μονάδες)

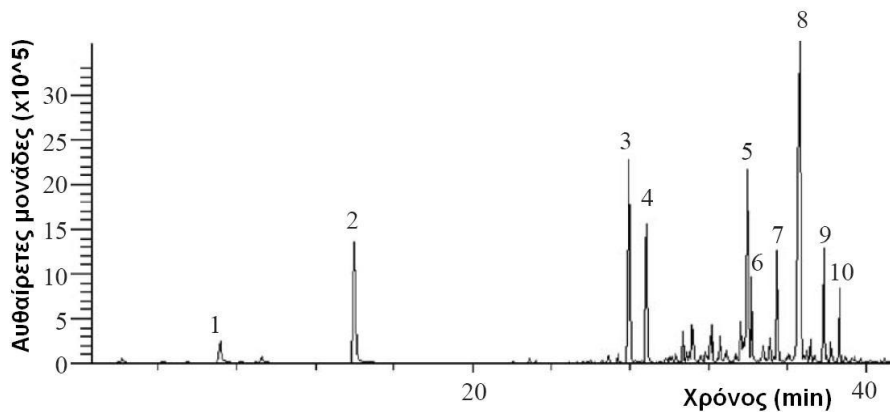
A_{ISTD} το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου (αυθαίρετες μονάδες) υπολογιζόμενο για κάθε μέτρηση ξεχωριστά

RRF_i ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της ένωσης i , που προκύπτει από το πρότυπο μίγμα ως προς το εσωτερικό πρότυπο και εκφράζει το διαφορετικό ιονισμό της ένωσης i σε σχέση με το εσωτερικό πρότυπο

C_{ISTD} η υπολογιζόμενη συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου ως προς τον ολικό αέριο όγκο κατά τη δειγματοληψία (σε nmol/L). Υπολογίστηκε ίση με 10 nmol/L.

Η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου που προτείνεται θεωρείται ημιποσοτική μέθοδος ανάλυσης, η οποία δίνει γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα χωρίς να χρειάζεται η δημιουργία καμπύλων βαθμονόμησης για κάθε μία προσδιοριζόμενη ένωση ξεχωριστά.

Περισσότερες από 150 πτητικές οργανικές ενώσεις ανιχνεύθηκαν, ενώ ποσοτική επεξεργασία έγινε στις ενώσεις που παρουσίαζαν συχνότητα εμφάνισης μεγαλύτερη του 50%, δηλαδή σε 30 ουσίες. Οι περισσότερες από τις ενώσεις που βρέθηκαν εμφάνισαν χρόνους έκλουσης μεταξύ 20 – 40 λεπτά, κάτι που υποδηλώνει ότι πρόκειται για ενώσεις με μεσαίο έως μεγάλο μοριακό βάρος. Η πλειοψηφία τους ήταν παράγωγα του βενζολίου, αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, τερπένια (λιμονένιο, γ-τερπινένιο, 2β-πινένιο, α-πινένιο), οξυγονούχες (αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες και οξέα) καθώς και θειούχες ενώσεις (διμεθυλο-δισουλφίδιο). Οι ενώσεις με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν το δεκάνιο, αιθυλεστέρας οξικού οξέος, λιμονένιο, εννιάνιο, αιθανόλη, 1,2,4-τριμέθυλο-βενζόλιο καθώς και ενδεκάνιο. Το βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλο-βενζόλιο και ναφθαλένιο που ανιχνεύθηκαν αποτελούν υψηλού κινδύνου αέριοι ρύποι, ενώ η μόνη σημαντική θειούχα ένωση που προσδιορίστηκε ήταν το διμεθυλο-δισουλφίδιο.



Σχήμα 9. Τυπικό χρωματογράφημα των VOCs που εκλύονται κατά την αποσύνθεση οικιακών απορριμμάτων μετά από 7 ημέρες παραμονή σε κάδο.

(1) αιθανόλη, (2) αιθυλεστέρας του οξικού οξέος, (3) χλωροβενζόλιο-d5 (εσωτερικό πρότυπο), (4) εννιάνιο, (5) δεκάνιο, (6) 2β-πινένιο, (7) 1,2,3-τριμέθυλο βενζόλιο, (8) λιμονένιο, (9) γ-τερπινένιο, (10) ενδεκάνιο

Στην αντίστοιχη δημοσιευμένη εργασία σε διεθνές περιοδικό του Παραρτήματος 6, φαίνονται οι 155 ουσίες που εκλύονται κατά την αποσύνθεση οικιακών απορριμμάτων καθώς και τα εύρη και οι μέσες συγκεντρώσεις των 30 πιο άφθονων VOCs.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η αποσύνθεση των οικιακών απορριμμάτων σε αστικούς κάδους απορριμμάτων δίνει μια σύνθετη οσμή που αποτελείται από πληθώρα πτητικών οργανικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές σε συνδυασμό με άλλους αέριους ρύπους, όπως τα οξειδία του αζώτου NO_x και έντονη ηλιοφάνεια και υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να οδηγήσουν σε φωτοχημικές αντιδράσεις με επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή των VOCs κατά την αποσύνθεση απορριμμάτων είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, η σύσταση των απορριμμάτων αλλά και ο χρόνος παραμονής τους στον κάδο.

Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητο το συχνό πλύσιμο των κάδων προκειμένου να απομακρύνεται τυχόν μικροβιακό φορτίο που έχει συσσωρευθεί με το χρόνο αλλά και να αποτρέπεται η έκλυση επικίνδυνων για τη δημόσια υγεία πτητικών οργανικών ενώσεων λόγω της χρήσης απολυμαντικών μέσων.

6.4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων οσμών σε μεταθανάτια ανθρώπινη αποσύνθεση

Η ταυτοποίηση των χρωματογραφικών κορυφών έγινε με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης Wiley 138 του λογισμικού HP Productivity Chemstation. Για τις ουσίες που ταυτοποιήθηκαν με βάση το εμβαδόν των κορυφών τους σε σχέση με το εμβαδόν του εσωτερικού προτύπου, προσδιορίστηκε η μεταβολή σε σχέση με το τυφλό δείγμα σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta_i = \frac{A_i}{A_{\text{ISTD}}} - \frac{A_i^{\text{blank}}}{A_{\text{ISTD}}^{\text{blank}}} \quad [7]$$

όπου:

Δ_i η μεταβολή της ένωσης i

A_i το εμβαδόν της κορυφής της ένωσης i στο δείγμα

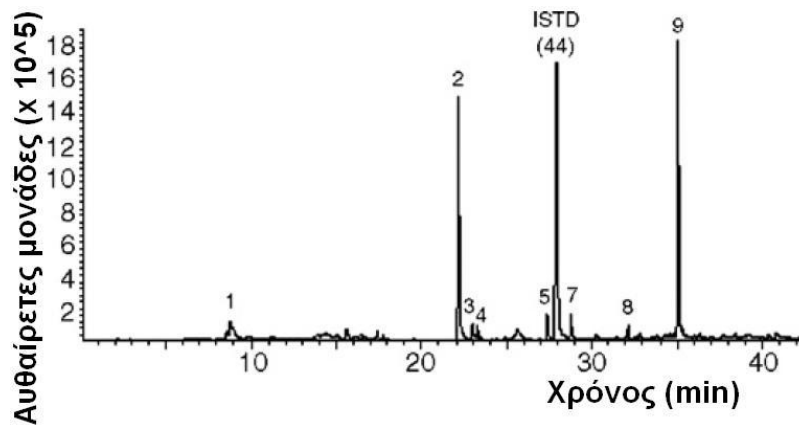
A_{ISTD} το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου στο δείγμα

A_i^{blank} το εμβαδόν της κορυφής της ένωσης i στο τυφλό δείγμα

$A_{\text{ISTD}}^{\text{blank}}$ το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου στο τυφλό δείγμα

Η μεταβολή Δ ουσιαστικά συσχετίζει μοριακή συγκέντρωση και προτείνεται από τη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό της σχετικής αφθονίας της κάθε ένωσης [72].

Πάνω από 30 πτητικές οργανικές ενώσεις ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και συγκεκριμένα αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οξυγονούχες (αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες) καθώς και θειούχες ενώσεις (σουλφίδια). Ο κοινός πυρήνας των VOCs που ταυτοποιήθηκαν και στους 4 κύκλους μετρήσεων περιλαμβάνει: αιθανόλη, 2-προπανόνη, διμέθυλο-δισουλφίδιο, μέθυλο-βενζόλιο, οκτάνιο, 2-βουτανόνη, μέθυλο-αίθυλο δισουλφίδιο, διμέθυλο-τρिसουλφίδιο καθώς και ο-, m-, p- ξυλένια. Επίσης ανιχνεύθηκαν ανόργανα αέρια όπως CO_2 , CO , NH_3 και H_2S . Αξίζει να σημειωθεί πως οι περισσότερες ουσίες ανιχνεύθηκαν στη μέτρηση των 24h, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ανθρώπινη αποσύνθεση είναι μια διεργασία και όχι ένα φαινόμενο που συμβαίνει εφάπαξ. Επίσης, φαίνεται ότι ο ρυθμός έκλυσης των VOCs κατά την αποσύνθεση διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των διαφορετικών ομάδων ενώσεων.



Σχήμα 10. Τυπικό χρωματογράφημα των VOCs που εκλύονται κατά την ανθρώπινη αποσύνθεση σε διάστημα περίπου 4 ημερών από το χρόνο θανάτου.
 (1) 2-προπανόνη, (2) διμέθυλο-δισουλφίδιο, (3) τολουόλιο, (4) εννιάνιο, (5) μέθυλο – αιθυλο δισουλφίδιο, (6) χλωροβενζόλιο-d5 (εσωτερικό πρότυπο) (7) p-ξυλένιο, (8) τετραμέθυλο-εξάνιο, (9) διμέθυλο-τρिसουλφίδιο

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τέσσερις διεργασίες είναι πολύ πιθανόν να επηρεάζουν το προφίλ των VOCs που ανιχνεύθηκαν. Αρχικά, η χημική αποσύνθεση που λαμβάνει χώρα στη σωρό, παράγει τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Κατόπιν, οι ενώσεις αυτές διαχέονται στο χώρο μέσα στο σάκο αποθήκευσης και αναμιγνύονται με τον αέρα που έχει εγκλωβιστεί εκεί. Ενδεχομένως, ένα μικρό μέρος των ουσιών να προσροφούνται από τα υλικά του σάκου και να «παγιδεύονται» στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του. Τέλος, απώλειες που μπορεί να συμβαίνουν λόγω μικρών πόρων των τοιχωμάτων του σάκου θα μπορούσαν να επηρεάζουν τη σύνθεση των VOCs που ανιχνεύονται.

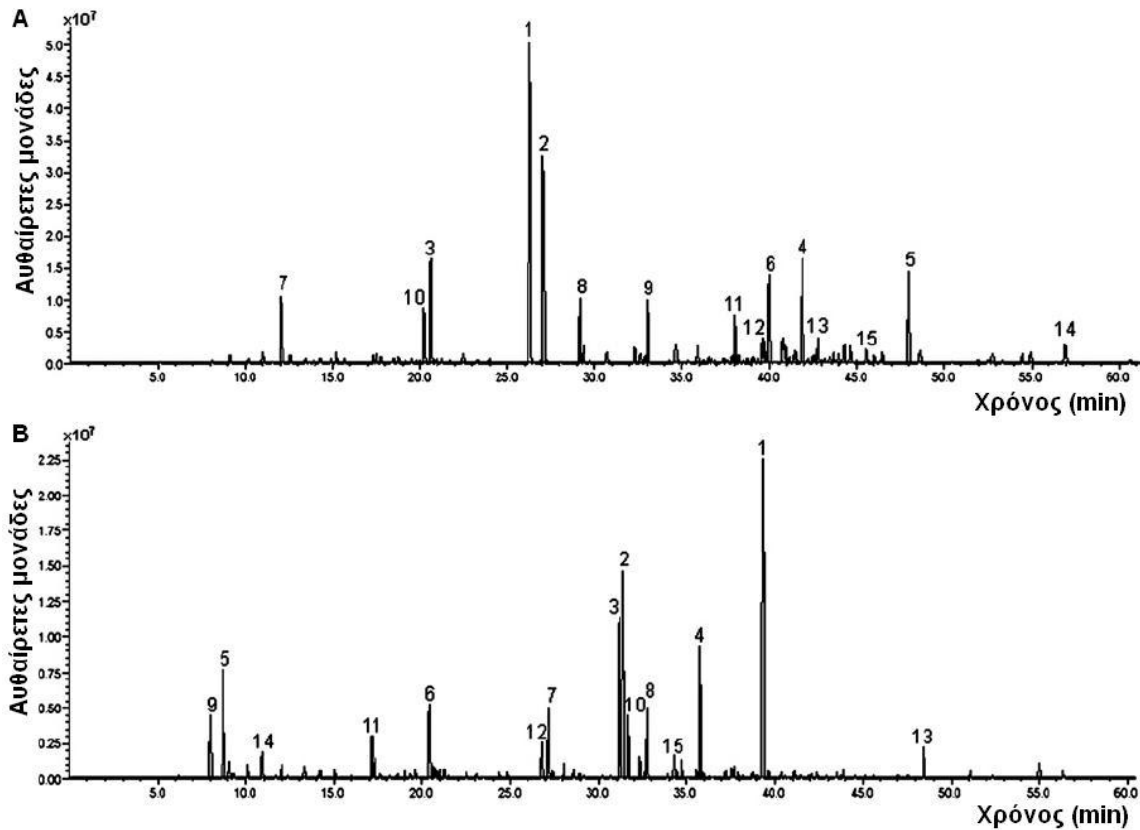
Στην αντίστοιχη δημοσιευμένη εργασία σε διεθνές περιοδικό του Παραρτήματος 6, φαίνονται οι 32 πτητικές οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στους 4 πειραματικούς κύκλους των 0, 4, 8 και 24 ωρών.

6.4.3 Αποτελέσματα μετρήσεων οσμών στα πρώτα στάδια αποσύνθεσης υποκατάστατου ανθρώπινου σώματος

Η ταυτοποίηση των χρωματογραφικών κορυφών έγινε με τη βοήθεια των βιβλιοθηκών φασμάτων Wiley 138 και NIST 21.

Πάνω από 150 VOCs ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων όπως θειούχες, αζωτούχες, οξυγονούχες ενώσεις (αλδεΐδες, κετόνες, οξέα και εστέρες), αρωματικοί και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αλλά και φθοριούχες, χλωριούχες ενώσεις. Οι πιο άφθονες πτητικές οργανικές ενώσεις στα γουρούνια που προήλθαν από το πειραματικό χειρουργείο της Ιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών ήταν: διμεθυλο-δισουλφίδιο, πυριδίνη, 2-αιθυλο 1-εξανόλη, δωδεκάνιο, εξάνιο, βενζόλιο, βενζαλδεΐδη, διμεθυλο-τρिसουλφίδιο, ακετόνη, 2-μεθυλο 1-προπανόλη, και 2,4-

διμεθυλο 3-πεντανόνη. Αντίστοιχα, τα πιο άφθονα VOCs στα ζώα που προήλθαν από την φάρμα ήταν: διμεθυλο-δισουλφίδιο, διμεθυλο-τρισουλφίδιο, διμεθυλο σουλφοξειδίο, βενζόλιο, μεθυλο-αιθυλο δισουλφίδιο, τριμεθυλο-αμίνη, m-ξυλένιο, τολουόλιο, βενζαλδεΐδη, 1,2,3-τριφθορο βενζόλιο.



Σχήμα 11. Τυπικό χρωματογράφημα TD/GC/TOF-MS των VOCs που εκλύονται κατά τα πρώτα στάδια (5^η ημέρα) αποσύνθεσης σώματος γουρουνιού

[A] Προέλευση ζώου: Πειραματικό χειρουργείο Πανεπιστημίου Αθηνών, (1) διμεθυλο-δισουλφίδιο, (2) πυριδίνη, (3) βενζόλιο, (4) 2-αιθυλο 1-εξανόλη, (5) δωδεκάνιο, (6) βενζαλδεΐδη, (7) ακετόνη, (8) 2,4-διμεθυλο 3-πεντανόνη, (9) m-ξυλένιο, (10) 2-μεθυλο 1-προπανόλη, (11) δεκάνιο, (12) διμεθυλο τρισουλφίδιο, (13) ενδεκάνιο [B] Προέλευση ζώου: Φάρμα γουρουνιών, (1) διμεθυλο τρισουλφίδιο, (2) μεθυλο-αιθυλο δισουλφίδιο, (3) διμεθυλο-φορμαμίδη, (4) διμεθυλο σουλφοξειδίο, (5) τριμεθυλο αμίνη, (6) βενζόλιο, (7) τολουόλιο, (8) m-ξυλένιο, (9) μεθανοθιόλη, (10) μεθυλο-εστέρας βουτανοθειικού οξέος, (11) 3-βουτεν-2-όνη, (12) διμεθυλο δισουλφίδιο, (13) μεθυλοθειο-μεθυλο δισουλφίδιο, (14) ισοπρένιο, (15) ο-ξυλένιο

Οι θειούχες ενώσεις που ανιχνεύθηκαν, έχουν βρεθεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις στον εκπνεόμενο αέρα ανθρώπων που έχουν ασθένεια ήπατος ή χαλίτωση [73], στον υπερκείμενο αέρα ούρων [74] ή άλλες βιολογικές διεργασίες όπως σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού ή αποχέτευσης [16, 75]. Η τριμεθυλο-αμίνη έχει ανιχνευθεί στον εκπνεόμενο αέρα ασθενών με ουραιμία [76]. Η ακετόνη και το ισοπρένιο βρίσκονται τόσο στον εκπνεόμενο αέρα όσο και στην αέρια φάση ούρων και αίματος [15], ενώ η 2-βουτανόνη είναι συνήθης κετόνη που εμφανίζεται στα ανθρώπινα ούρα [74].

Σε όλες τις μετρήσεις που έγιναν οι πτητικές θειούχες ενώσεις ήταν από τις πιο άφθονες, και συγκεκριμένα τα διμεθυλο-δισουλφίδιο και διμεθυλο-τρिसουλφίδιο. Και τα δύο σουλφίδια έχουν βρεθεί και σε μετρήσεις ανθρώπινης αποσύνθεσης κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες [17, 19]. Από τις πιο άφθονες κετόνες που ανιχνεύθηκαν ήταν η ακετόνη και η 2-βουτανόνη, οι οποίες ενδεχομένως να προέρχονται από την αποκαρβοξύλιωση του ακετοοξικού οξέος και την αποικοδόμηση λιπαρών οξέων αντίστοιχα [73].

Στην αντίστοιχη δημοσιευμένη εργασία σε διεθνές περιοδικό του Παραρτήματος 6, φαίνονται οι πιο άφθονες πτητικές οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τα πρώτα στάδια αποσύνθεσης υποκατάστατου ανθρωπίνου σώματος.

Κεφάλαιο
Σχεδιασμός &
κατασκευή
Προσομοιωτή Οσμών

7

7. Σχεδιασμός και κατασκευή προσομοιωτή οσμών

7.1 Λειτουργικές απαιτήσεις συστήματος

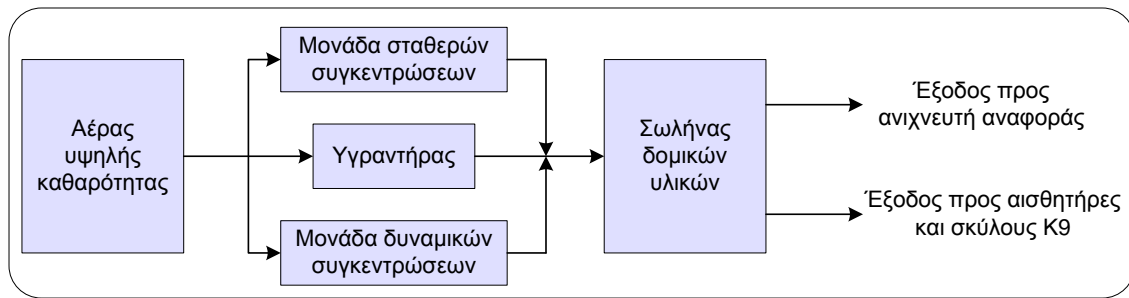
Ο σχεδιασμός του προσομοιωτή οσμών έγινε με βάση τις λειτουργικές απαιτήσεις (functional requirements) που περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα. Αυτές διακρίνονται σε απαιτήσεις τελικών χρηστών (end-users requirements) και απαιτήσεις μηχανικής συστημάτων (system engineering requirements).

Απαιτήσεις τελικών χρηστών προσομοιωτή οσμών (ΠΟ)	
1.	Ο ΠΟ θα χρησιμοποιείται στην εκπαίδευση των ανιχνευτικών σκύλων Κ9.
2.	Ο ΠΟ θα χρησιμοποιείται στην αξιολόγηση χημικών αισθητήρων.
3.	Ο ΠΟ θα προσομοιάζει τις «ανθρώπινες χημικές υπογραφές» (πχ. εκπνοή, αίμα, ούρα, ιδρώτας, κόπρανα).
4.	Ο ΠΟ θα προσομοιάζει τις «χημικές υπογραφές» από γεγονότα (events) σε ερείπια κτιρίων (πχ. εκπομπές από φωτιά, διαρροή φυσικού αερίου).
5.	Ο ΠΟ θα προσομοιάζει τις «χημικές υπογραφές» νεκρών σωμάτων (πρώτα στάδια αποσύνθεσης).
6.	Ο ΠΟ θα προσομοιάζει το χημικό υπόστρωμα σε ερείπια κτιρίων (πχ. οικιακά απορρίμματα, δομικά υλικά, χρώματα).
7.	Ο ΠΟ θα μεταφέρεται στο πεδίο.

Απαιτήσεις μηχανικής συστημάτων προσομοιωτή οσμών (ΠΟ)	
1.	Ο ΠΟ θα παράγει μίγματα αναλυτών που συναντώνται στον εκπνεόμενο αέρα, αίμα, ούρα, κόπρανα και ιδρώτα.
2.	Ο ΠΟ θα παράγει μίγματα αναλυτών που συναντώνται σε εκπομπές από φωτιά ή διαρροή φυσικού αερίου.
3.	Ο ΠΟ θα παράγει μίγματα αναλυτών που συναντώνται στα πρώτα στάδια της ανθρώπινης αποσύνθεσης.
4.	Ο ΠΟ θα παράγει μίγματα αναλυτών που συναντώνται σε οικιακά απορρίμματα, δομικά υλικά και χρώματα.
5.	Ο ΠΟ θα παράγει προφίλ σταθερών συγκεντρώσεων στην περιοχή των 500ppb.
6.	Ο ΠΟ θα χρησιμοποιεί με ακρίβεια (με βάση τη σχετική τυπική απόκλιση – RSD) διεργασίες παραγωγής ατμών, αραίωσης και ανάμιξης αερίων.
7.	Ο ΠΟ θα περιλαμβάνει μια δυναμική μονάδα (dynamic module) παραγωγής παροδικών μεταβολών συγκεντρώσεων (μέσω παλμών).
8.	Ο ΠΟ θα παράγει παροδικές μεταβολές συγκεντρώσεων στην τάξη του δευτερολέπτου για τη δυναμική μονάδα.
9.	Ο ΠΟ θα λειτουργεί με παροχές αερίων ώστε να είναι δυνατή η ανάλυση με τον ανιχνευτή αναφοράς αλλά και η δοκιμή άλλου χημικού αισθητήρα.
10.	Ο ΠΟ θα έχει τη δυνατότητα εισαγωγής επιπέδων υγρασίας στα αέρια μίγματα.
11.	Ο ΠΟ θα περιλαμβάνει μια ειδική μονάδα για την προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων του αερίου μίγματος με δομικά υλικά.
12.	Ο ΠΟ θα περιλαμβάνει ένα ανιχνευτή αναφοράς.

7.2 Σχεδιασμός προσομοιωτή οσμών

Στο Σχήμα 12 που ακολουθεί παριστάνεται με διάγραμμα ροής ο γενικός σχεδιασμός του προσομοιωτή οσμών.



Σχήμα 12. Διαγραμματική απεικόνιση του γενικού σχεδιασμού του προσομοιωτή οσμών

Ο προσομοιωτής οσμών (βλ. Σχήμα 12) μαζί με μελλοντικές επεκτάσεις του αποτελείται από:

- Τη μονάδα παραγωγής αέριων μιγμάτων σε σταθερές και εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (ultra low level)
- Τη μονάδα παραγωγής αέριων μιγμάτων σε δυναμικές συγκεντρώσεις για την προσομοίωση παροδικών μεταβολών
- Τον υγραντήρα για την προσθήκη της επιθυμητής υγρασίας στο παραγόμενο μίγμα (μπορεί να προστεθεί σε υγρή μορφή μαζί με το υγρό μίγμα)
- Το σωλήνα δομικών υλικών, ο οποίος είναι πακτωμένος με υλικά που αλληλεπιδρούν με διαφορετικό τρόπο με τα συστατικά του παραγόμενου αερίου μίγματος πριν αυτό οδηγηθεί στην έξοδο
- Τον ανιχνευτή αναφοράς για την παρακολούθηση της σύστασης του τελικού προϊόντος
- Τις παροχές (φιάλες) αέρα υψηλής καθαρότητας

7.2.1 Μονάδα παραγωγής μιγμάτων με δυναμικό προφίλ συγκεντρώσεων

Η μονάδα παραγωγής μιγμάτων με δυναμικό προφίλ συγκεντρώσεων του προσομοιωτή οσμών είναι ιδιαίτερα κρίσιμη, αφού προσεγγίζει με ρεαλιστικό τρόπο τις παροδικές μεταβολές των συγκεντρώσεων που παρατηρούνται σε ερείπια κτιρίων που έχουν καταρρεύσει εξαιτίας των περιβαλλοντικών συνθηκών (άνεμος, μορφολογία εδάφους/ερειπίων κλπ). Η συμπεριφορά του νέφους διασποράς (plume) που μεταφέρει τα παραγόμενα αέρια μίγματα μέσα από τα ερείπια, είναι εκείνη που προκαλεί και τις δυναμικές μεταβολές των συγκεντρώσεων στην επιφάνεια των ερειπίων και, ενδεχομένως, στους χώρους εγκλωβισμού.

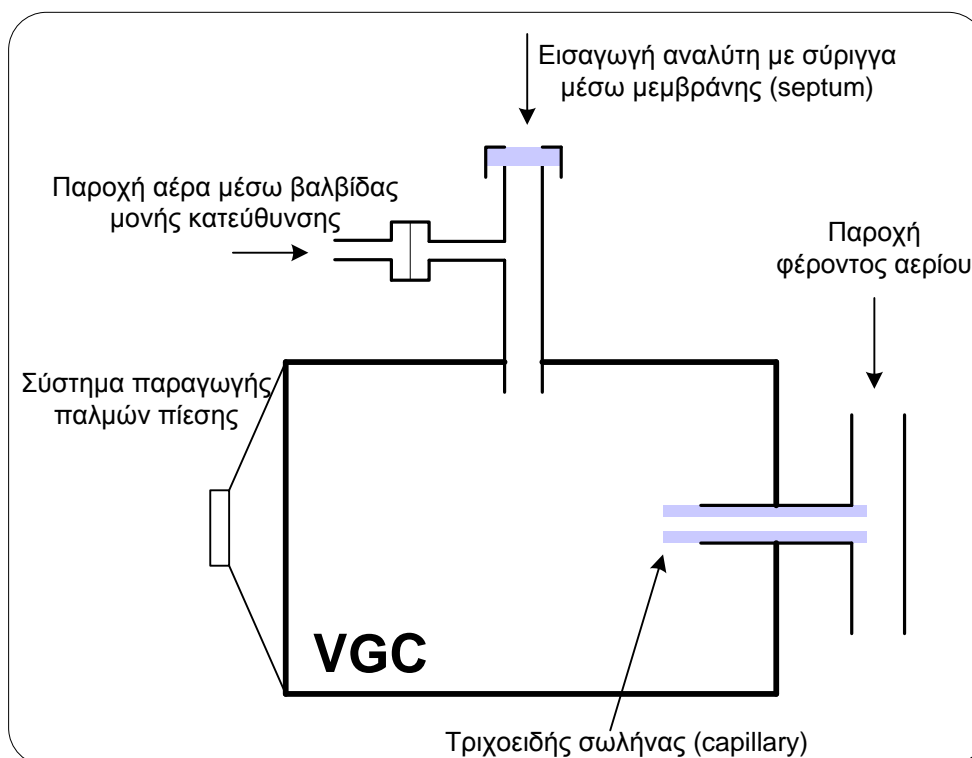
Οι βασικές αρχές του αρχικού σχεδιασμού της μονάδας παραγωγής μιγμάτων με δυναμικό προφίλ συγκεντρώσεων συνοψίζονται παρακάτω.

- Εισαγωγή υγρού αναλύτη (γνωστό μίγμα ή καθαρή ουσία) μέσα στο θάλαμο μέσω ειδικής θύρας (port)

- Κορεσμός της ατμόσφαιρας του θαλάμου με τους ατμούς του αναλύτη μέσω ελεγχόμενης θέρμανσης
- Στιγμιαία αύξηση της πίεσης εντός του θαλάμου (μέσω ενός «παλμού» πίεσης)
- Μεταφορά μικρού όγκου/ποσότητας των ατμών του αναλύτη από το θάλαμο προς τη ροή του φέροντος αερίου μέσω ενός τριχοειδούς σωλήνα (capillary) λόγω της διαφοράς πίεσης
- Εξισορρόπηση της πίεσης μέσα στο θάλαμο μετά από τον παλμό μέσω της εισαγωγής καθαρού αέρα από μια βαλβίδα μονής κατεύθυνσης (unidirectional restrictor valve)

Με βάση τον αρχικό σχεδιασμό η μονάδα δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων αποτελείται από τα παρακάτω τμήματα, όπως φαίνονται και στο σχήμα που ακολουθεί.

- Ένα θερμαινόμενο θάλαμο (Vapor Generator Chamber, VGC)
- Μια θύρα εισαγωγής του αναλύτη με μεμβράνη (septum port)
- Ένα σύστημα παραγωγής παλμών πίεσης
- Μια βαλβίδα μονής κατεύθυνσης
- Ένα τριχοειδή σωλήνα (capillary)



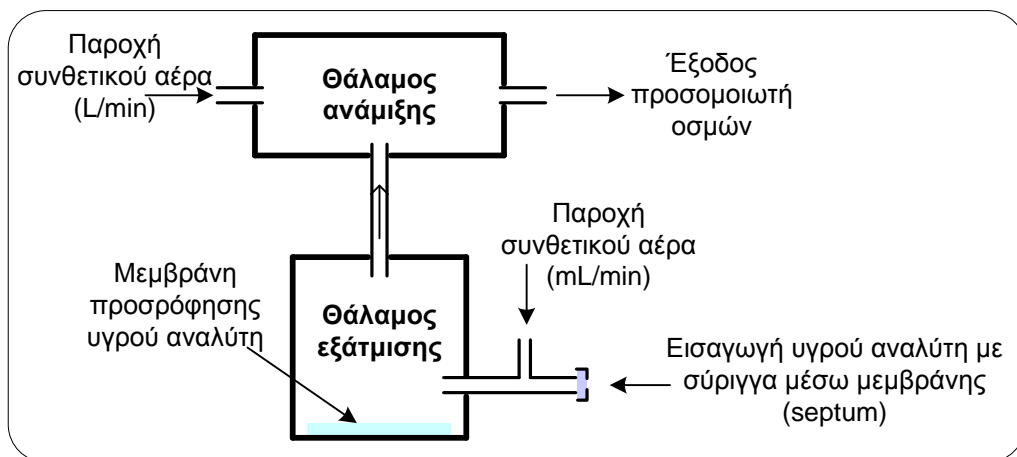
Σχήμα 13. Αρχικός σχεδιασμός μονάδας παραγωγής δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων

Μικρή ποσότητα του υγρού αναλύτη, είτε καθαρή ουσία είτε γνωστό μίγμα ουσιών, εισάγεται στο θερμαινόμενο θάλαμο (VGC) με χρήση μιας σύριγγας μέσω

μεμβράνης (septum). Η ατμόσφαιρα εντός του θαλάμου φθάνει σε κορεσμό από τους ατμούς του αναλύτη λόγω συνεχούς εξάτμισής του. Η στιγμιαία αύξηση στην πίεση εντός του θαλάμου μέσω ειδικού συστήματος παραγωγής παλμών πίεσης (αρχικά δοκιμάστηκε ένα «ηχείο») ωθεί ένα μικρό όγκο ατμών αναλύτη με υψηλή συγκέντρωση προς την παροχή του φέροντος αερίου μέσω του τριχοειδούς σωλήνα (capillary). Μετά τον παλμό η χαμηλή πίεση εντός του θαλάμου εξισορροπείται από την εισαγωγή καθαρού αέρα μέσω της βαλβίδας μονής κατεύθυνσης.

Η συγκέντρωση του αναλύτη μέσα στο θερμαινόμενο θάλαμο εξαρτάται από την τάση ατμών του αναλύτη στη συγκεκριμένη θερμοκρασία του θαλάμου. Με βάση τη θερμοκρασία αυτή καθορίζεται και το τελικό ύψος του παραγόμενου παλμού.

Στη συνέχεια για την απλούστευση του συστήματος και τη δυνατότητα μελλοντικής αναβάθμισής του σχεδιάστηκε η μονάδα που φαίνεται στο Σχήμα 14. Ο συγκεκριμένος σχεδιασμός προχώρησε σε κατασκευή με τη συνεργασία του Ινστιτούτου ISAS στο Dortmund της Γερμανίας.



Σχήμα 14. Τελικός σχεδιασμός μονάδας παραγωγής δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων του προσομοιωτή οσμών



Εικόνα 18. Θάλαμος εξάτμισης μονάδας παραγωγής δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων του προσομοιωτή οσμών

7.2.2 Ανιχνευτής αναφοράς (reference detector)

Ως ανιχνευτής αναφοράς του προσομοιωτή οσμών χρησιμοποιήθηκε το σύστημα παλμικής δειγματοληψίας/φασματομέτρο μάζας που περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.3.

7.2.3 Υπολογισμοί μακροσκοπικών εξισώσεων μεταφοράς μάζας και ορμής

Στη χρήση τριχοειδούς σωλήνα (capillary) για τη μεταφορά των ατμών που παράγονται στο θάλαμο VGC προς τη ροή του φέροντος αερίου, εξαιρετικά σημαντικός κρίνεται ο προσδιορισμός της ογκομετρικής παροχής των αερίων μέσα στο σωλήνα. Από την παροχή αυτή και με βάση το χρόνο του παλμού εξαρτάται η ποσότητα της ουσίας/ουσιών που θα περάσουν στην παροχή του φέροντος αερίου και άρα στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών. Για την εκτίμηση της ταχύτητας του αερίου ρεύματος και άρα της ογκομετρικής παροχής μέσα στον τριχοειδή σωλήνα γίνεται με χρήση εξισώσεων μελέτης φαινομένων μεταφοράς μάζας και ορμής.

Η ροή των αερίων μέσα σε ένα σωλήνα μπορεί να είναι μοριακή (molecular), ιξώδης (viscous) ή συνδυασμός και των δύο. [68 – 69]

Μοριακή ροή

Η μοριακή ροή υπερισχύει όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων (mean molecular free path) είναι μεγάλη σε σχέση με τις διαστάσεις του χώρου, και έτσι η αντίσταση στη ροή θεωρείται ότι προκαλείται από τις συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα και λιγότερο από τις συγκρούσεις μεταξύ τους [70]. Στη μοριακή ροή δεν ισχύει η συνθήκη μη ολίσθησης.

Με βάση τον κανόνα του Knudsen, για να επιτευχθεί μοριακή ροή θα πρέπει η διάμετρος της οπής (d) να είναι μικρότερη από το $\frac{1}{10}$ της μέσης ελεύθερης διαδρομής των μορίων (L) ή ισοδύναμα:

$$Kn = \frac{L}{d} \geq 10 \quad [8]$$

όπου Kn, ο αριθμός Knudsen. Η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων δίνεται από τη σχέση:

$$L = \frac{kT}{\pi d_c^2 P \sqrt{2}} \quad [9]$$

όπου: k η σταθερά Boltzmann,

T η θερμοκρασία,

d_c η διάμετρος σύγκρουσης των μορίων (collision diameter) και

P η πίεση στην είσοδο της οπής.

Ιξώδης ροή

Η ιξώδης ροή υπερισχύει όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων (L) είναι σχετικά μικρή με τις διαστάσεις του χώρου και έτσι οι διαμοριακές συγκρούσεις είναι μεγαλύτερης σπουδαιότητας από ότι οι συγκρούσεις με τα τοιχώματα. Στην ιξώδη ροή ισχύει η συνθήκη μη ολίσθησης, αφού το ρευστό θεωρείται ως συνεχές μέσο.

Για τους υπολογισμούς της ροής μέσω από τον τριχοειδή σωλήνα του προσομοιωτή οσμών, σε μια πρώτη προσέγγιση, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Hagen – Poiseuille, η οποία συσχετίζει την ταχύτητα του ρευστού και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του τριχοειδούς όπως φαίνεται στην εξίσωση [10].

$$\Delta P = \frac{8\mu L Q}{\pi R^4} \quad [10]$$

όπου: ΔP η πτώση πίεσης στην είσοδο και έξοδο του αγωγού,
 μ το δυναμικό ιξώδες,
 L το μήκος του αγωγού,
 Q η ογκομετρική παροχή και
 R η ακτίνα του κυκλικού αγωγού.

Για την κατάστρωση της εξίσωσης Hagen – Poiseuille έγιναν οι ακόλουθες παραδοχές: (α) στρωτή ροή, (β) μόνιμη ροή, (γ) ασυμπίεστη ροή, (δ) πλήρως ανεπτυγμένη ροή, (ε) ροή σε οριζόντιο αγωγό, (στ) νευτωνικό ρευστό και (ι) συμπεριφορά του ρευστού ως συνεχές μέσο [71]. Σημειώνεται ότι για το χαρακτηρισμό μιας ροής ως ασυμπίεστης ή συμπιεστής χρησιμοποιείται ο αριθμός Mach, M , ο οποίος ορίζεται από τη σχέση:

$$M = \frac{u}{a} \quad [11]$$

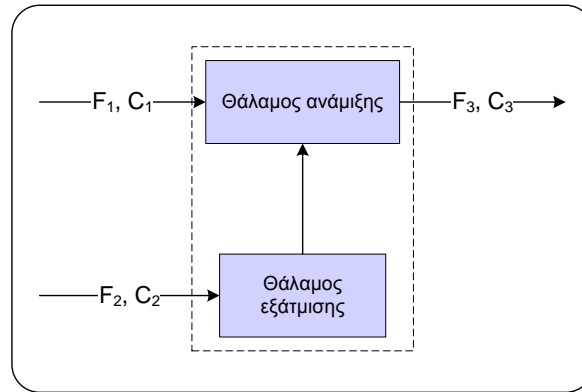
όπου: u η τοπική ταχύτητα του ρευστού,
 a η αντίστοιχη ταχύτητα του ήχου.

Στην πράξη ως ασυμπίεστη ροή χαρακτηρίζεται κάθε ροή στην οποία ο αριθμός Mach είναι μικρότερος ή ίσος με 0,3 ($M \leq 0,3$). Για τις ροές αέρα η συνθήκη ασυμπίεστης ροής ικανοποιείται για ταχύτητες μικρότερες των 100 m/s, αφού στις συνήθεις συνθήκες η ταχύτητα του ήχου στον αέρα είναι περίπου 340 m/s.

Η μέση ταχύτητα του ρευστού δίνεται από τη σχέση:

$$\bar{u} = \frac{Q}{\pi R^2} = \frac{\Delta P R^2}{L 8\mu} \quad [12]$$

7.2.4 Ισοζύγια μάζας



Σχήμα 15. Διαγραμματική απεικόνιση προσομοιωτή οσμών για εφαρμογή ισοζυγίων μάζας

Εφαρμόζοντας ισοζύγιο μάζας ως προς τη συγκέντρωση της ουσίας (πχ. βενζόλιο) στον όγκο ελέγχου που φαίνεται στο Σχήμα 15 προκύπτει:

Είσοδος + Παραγωγή = Έξοδος

$$(F_1 \cdot C_1 + F_2 \cdot C_2) + ER = F_3 \cdot C_3 \Rightarrow$$

$$ER = F_3 \cdot C_3 \Rightarrow$$

$$C_3 = \frac{ER}{F_3} \quad [13]$$

όπου F_1, F_2 , ο ρυθμός ροής μάζας του βενζολίου στο θάλαμο ανάμιξης και εξάτμισης αντίστοιχα

C_1, C_2 , η συγκέντρωση του βενζολίου στο ρεύμα 1 και 2 αντίστοιχα και

ER , ο ρυθμός εξάτμισης του βενζολίου (evaporation rate)

Επειδή στους θαλάμους εισέρχεται συνθετικός αέρας, καθαρός από βενζόλιο, ισχύει ότι $C_1 = C_2 = 0$.

Γίνεται φανερό, ότι η παραγόμενη συγκέντρωση του αερίου θα εξαρτάται κυρίως από το ρυθμό εξάτμισης του αναλύτη στο θάλαμο εξάτμισης, αλλά και από την ρυθμό ροής μάζας του αέρα μέσα στο θάλαμο ανάμιξης, δεδομένου ότι

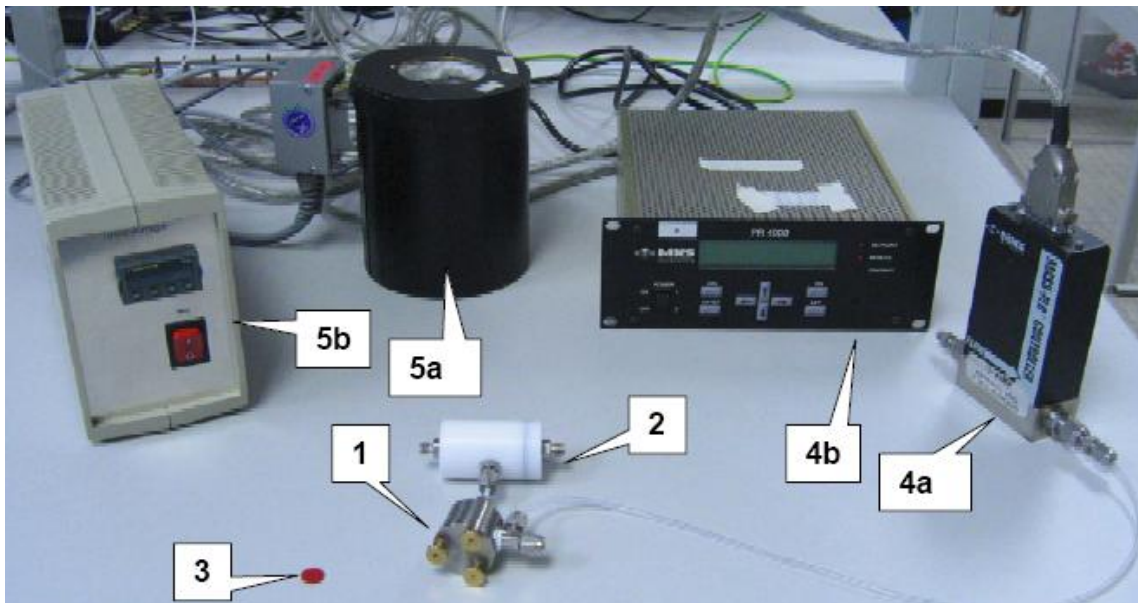
$$F_3 = F_1 + F_2 \approx F_1, \text{ λόγω } F_1 \gg F_2$$

7.3 Κατασκευή προσομοιωτή οσμών

Η κατασκευή του προσομοιωτή οσμών έγινε σε συνεργασία με το Ινστιτούτο ISAS – Insitut für Analytische Wissenschaften, που βρίσκεται στην πόλη Dortmund της Γερμανίας.

Στην Εικόνα 19 φαίνονται τα βασικά τμήματα που αποτελούν το προσομοιωτή οσμών, δηλαδή:

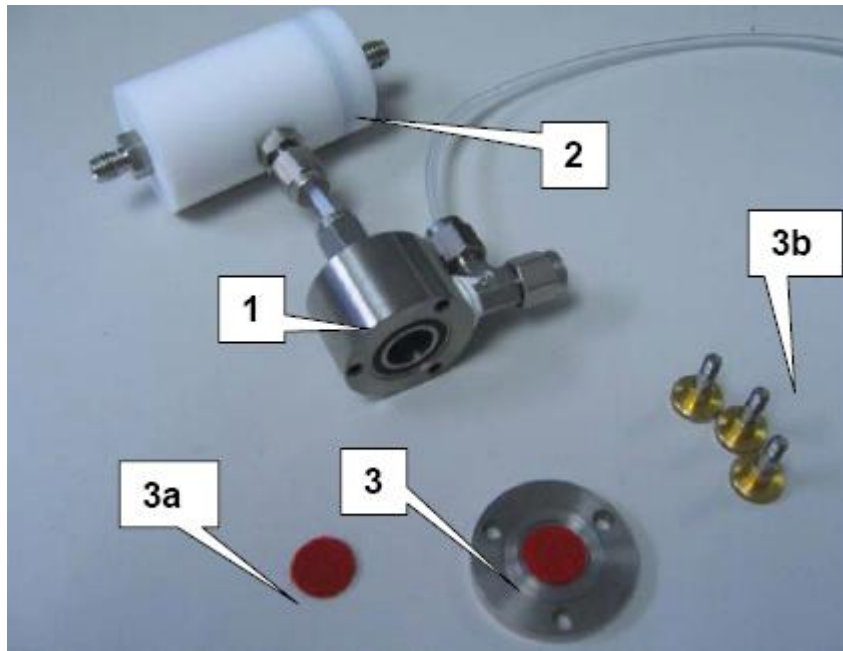
1. Ο θάλαμος εξάτμισης του υγρού αναλύτη
2. Ο θάλαμος ανάμιξης του αερίου αναλύτη με συνθετικό αέρα
3. Η μεμβράνη (ύφασμα) προσρόφησης του υγρού αναλύτη μέσα στο θάλαμο εξάτμισης
- 4a. Mass flow controller για τον έλεγχο της παροχής συνθετικού αέρα μέσα από το θάλαμο εξάτμισης
- 4b. Mass flow controller interface για τον χειρισμό
- 5a. Θερμαινόμενος κύλινδρος για την τοποθέτηση του θαλάμου εξάτμισης
- 5b. Interface για τον έλεγχο του θερμαινόμενου κυλίνδρου και τον καθορισμό της επιθυμητής θερμοκρασίας.



Εικόνα 19. Βασικά τμήματα προσομοιωτή οσμών

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 20, τα τμήματα από τα οποία αποτελείται ο θάλαμος εξάτμισης είναι:

1. Θάλαμος εξάτμισης υγρού αναλύτη
2. Θάλαμος ανάμιξης αερίου αναλύτη με συνθετικό αέρα
3. Βάση θαλάμου εξάτμισης
- 3a. Προσροφητική μεμβράνη (ύφασμα)
- 3b. Βίδες σύνδεσης της βάσης με το κυρίως σώμα του θαλάμου εξάτμισης

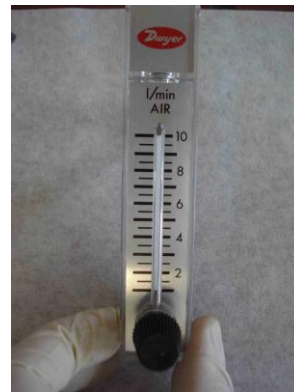


Εικόνα 20. Επιμέρους τμήματα θαλάμου εξάτμισης

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται διαφορετικά σημεία της πειραματικής διάταξης του προσομοιωτή οσμών.



Εικόνα 21. Θάλαμοι προσομοιωτή οσμών



Εικόνα 22. Ροόμετρο και ρυθμιστής παροχής συνθετικού αέρα στην είσοδο του θαλάμου ανάμιξης



Εικόνα 23. Mass flow controller interface



Εικόνα 24. Θάλαμος εξάτμισης εντός του θερμαινόμενου κυλίνδρου

Κεφάλαιο
2^η Σειρά Μετρήσεων:
Προκαταρκτικές
μετρήσεις &
Βαθμονόμηση
ανιχνευτή αναφοράς

8

8. 2^η Σειρά Μετρήσεων: Προκαταρκτικές μετρήσεις και βαθμονόμηση ανιχνευτή αναφοράς

8.1 Σκοπός

Σκοπός των προκαταρκτικών μετρήσεων με τον προσομοιωτή οσμών ήταν η εύρεση του ελάχιστου χρόνου λειτουργίας του, δηλαδή του χρόνου για τον οποίο παράγεται σταθερή συγκέντρωση αναλύτη (εκφρασμένη ως ύψος παλμού/σήματος στον ανιχνευτή αναφοράς) για διαφορετικούς συνδυασμούς συνθηκών, όπως η θερμοκρασία του θαλάμου εξάτμισης και η ποσότητα του υγρού αναλύτη.

Επιπλέον, σκοπός των μετρήσεων ήταν η βαθμονόμηση του ανιχνευτή αναφοράς (σύστημα παλμικής δειγματοληψίας – φασματόμετρο μάζας) για τη συσχέτιση του σήματος στην έξοδο του ανιχνευτή με τις παραγόμενες συγκεντρώσεις ουσιών με την τεχνική του Στατικού Δοχείου Αραίωσης.

8.2 Υλικά - Όργανα

Για την εκτέλεση των προκαταρκτικών μετρήσεων και την προετοιμασία των προτύπων αερίων σε στατικά δοχεία αραίωσης χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά:

- Γυάλινες φιάλες όγκου 2,82L
- Μικρο-σύριγγα για τη μετάγγιση πολύ μικρού όγκου (μερικά μL) υγρών ουσιών και την εισαγωγή τους στο θάλαμο εξάτμισης
- Γυάλινη ογκομετρική φιάλη 5mL
- Βενζόλιο C_6H_6 , Special for Chromatography, BDH laboratory reagents, BDH Chemicals Ltd, Poole England
- Μεθανόλη CH_3OH
- Φιάλη He 99,999% για τον ανιχνευτή αναφοράς, Air Liquide
- Προσομοιωτής οσμών
- Συνθετικός αέρας (zero air), Air Liquide
- Ανιχνευτής αναφοράς (σύστημα παλμικής δειγματοληψίας – φασματόμετρο μάζας PSS-MS)

8.3 Περιγραφή

8.3.1 Προκαταρκτικές μετρήσεις με τον προσομοιωτή οσμών

Για τον προσδιορισμό του ελάχιστου χρόνου λειτουργίας του προσομοιωτή οσμών με δεδομένη αρχική ποσότητα υγρού αναλύτη, έγιναν μετρήσεις με διαφορετικούς συνδυασμούς των παραμέτρων:

- Υγρή ποσότητα αναλύτη
- Θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης
- Παροχή συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
- Παροχή συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης

Για τις δοκιμές αυτές επιλέχθηκε το βενζόλιο, μιας και αποτελεί μέτριας πτητικότητας ουσία από το σύνολο των ουσιών που μελετήθηκαν στον προσομοιωτή οσμών και απαντάται στις περισσότερες πηγές πτητικών οργανικών ενώσεων που εστιάστηκε η παρούσα διατριβή.

8.3.2 Βαθμονόμηση ανιχνευτή αναφοράς

Αρχικά παρασκευάστηκε πυκνό διάλυμα βενζολίου σε διαλύτη μεθανόλη τελικής συγκέντρωσης 1.000ppm σύμφωνα με τους παρακάτω υπολογισμούς:

$$\begin{aligned} \text{ανάμιξη } 10^3 \text{ mg βενζολίου σε } 10^6 \text{ mg μεθανόλης} &\Rightarrow \\ 1.140\mu\text{L βενζολίου (d}_{\text{C}_6\text{H}_6} &= 0,877\text{mg}/\mu\text{L}) \\ \text{σε } 1.265.823\mu\text{L μεθανόλης (d}_{\text{CH}_3\text{OH}} &= 0,79 \text{ mg}/\mu\text{L}) \Rightarrow \\ \underline{4,5 \mu\text{L βενζολίου προστίθενται σε } 5\text{mL μεθανόλη} \end{aligned}$$

Στο δοχείο αραιώσης όγκου 2,82L διοχετεύθηκε συνθετικός αέρας σταθερής παροχής ίση με 2L/min με παράλληλη θέρμανση στους 60°C για τουλάχιστον 30min όπως φαίνεται και στην Εικόνα 25 με στόχο τον καθαρισμό του δοχείου και την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων ουσιών από προηγούμενη χρήση. Χρησιμοποιήθηκε συνθετικός αέρας ως φέρον αέριο αφού τέτοιο χρησιμοποιείται και στις μετρήσεις του προσομοιωτή οσμών για την παρασκευή αερίων μιγμάτων. Μετά το πέρας των 2h σφραγίστηκε η είσοδος και η έξοδος του δοχείου αραιώσης προκειμένου να εισαχθεί στη συνέχεια ο απαραίτητος υγρός όγκος του αναλύτη. [77]



Εικόνα 25. Στατικό δοχείο αραιώσης (dilution bottle) για την παρασκευή πρότυπου αερίου

Για τον υπολογισμό του όγκου του πυκνού μεθανολικού διαλύματος βενζολίου που πρέπει να εισαχθεί στο δοχείο αραιώσης, προκειμένου να παρασκευαστεί πρότυπο αέριο συγκέντρωσης 1ppm, ακολουθήθηκε ο παρακάτω συλλογισμός:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad [14]$$

$$1 \text{ ppm πρότυπου αερίου βενζολίου} = 3,19 \text{ mg/m}^3 \Rightarrow$$

$$8,99 \text{ } \mu\text{g βενζολίου σε } 2,82\text{L αέρα (ίσο με τον όγκο του δοχείου αραιώσης)} \Rightarrow$$

$$\underline{11,4\text{mL πυκνού διαλύματος βενζολίου } 1.000\text{ppm}}$$

Επομένως, θα πρέπει να εισαχθούν 11,4mL πυκνού διαλύματος βενζολίου 1.000ppm στο στατικό δοχείο αραιώσης για να παραχθεί πρότυπο αέριο βενζόλιο συγκέντρωσης 1ppm. Ομοίως, για την παρασκευή προτύπων αερίων βενζολίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- 5,7μL διαλύματος βενζολίου 1.000ppm για τελική συγκέντρωση αερίου 500ppb
- 57μL διαλύματος βενζολίου 1.000ppm για τελική συγκέντρωση αερίου 5ppm
- 114μL διαλύματος βενζολίου 1.000ppm για τελική συγκέντρωση αερίου 10ppm

Με τη βοήθεια μικροσύριγγας μεταφέρθηκαν οι υπολογιζόμενες ποσότητες πυκνού διαλύματος βενζολίου στα δοχεία αραιώσης, σφραγίστηκαν και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε χώρο θέρμανσης στους 60 °C όπου και παρέμειναν για 24h ώστε να εξατμιστεί όλη η ποσότητα του υγρού. Μαζί με τα τρία επίπεδα συγκεντρώσεων που παρασκευάστηκαν, ακολουθήθηκε η ίδια πορεία για ένα τέταρτο «τυφλό» δοχείο αραιώσης στο οποίο δεν τοποθετήθηκε βενζόλιο.

Μετά από διάστημα 24h, τοποθετήθηκαν στο χώρο του εργαστηρίου ώστε να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια προσαρμόστηκαν με χρήση σωλήνα Teflon (μήκους 30cm, εξωτερικής διαμέτρου 0,8cm) στην είσοδο του ανιχνευτή αναφοράς (παλμικό σύστημα δειγματοληψίας/φασματομέτρο μάζας) και αφέθηκαν για περίπου 5min το καθένα κατά σειρά:

1^η σειρά: τυφλό – 1ppm – 5ppm – 10ppm

2^η σειρά: τυφλό (x2) – 500ppb (x2) – 1ppm (x2)

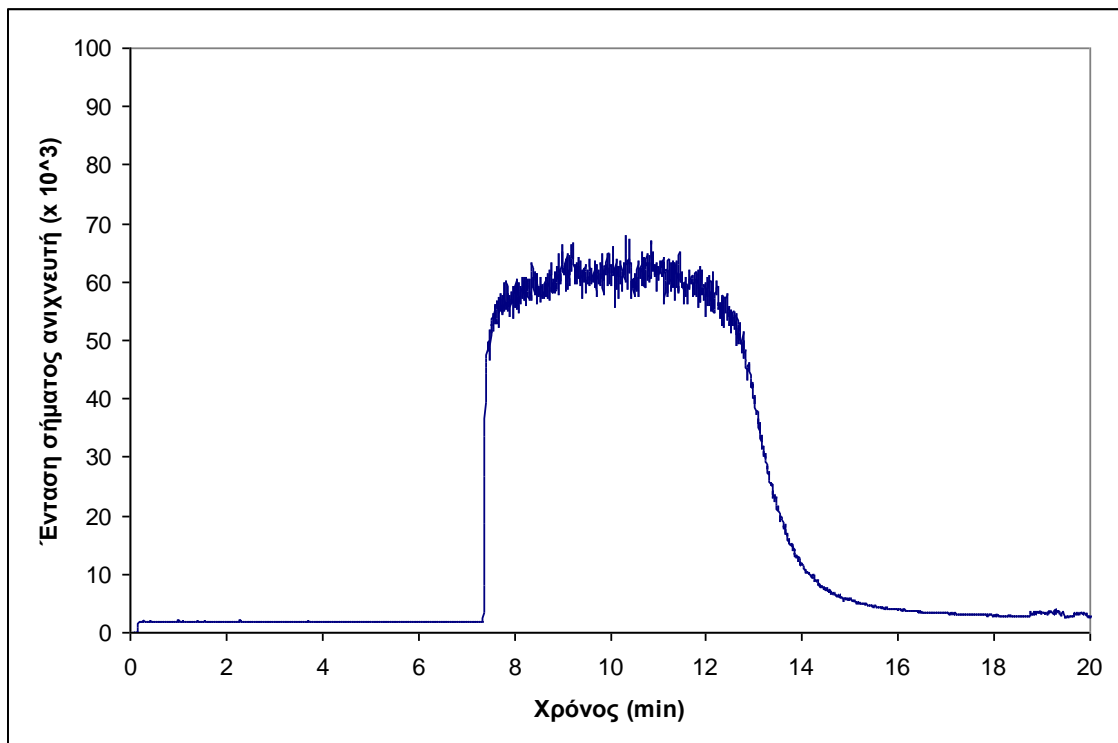
Η πρώτη σειρά επαναλήφθηκε διαφορετικές ημέρες κατά την περίοδο εκτέλεσης των πειραμάτων για τον έλεγχο καλής λειτουργίας του συστήματος.

8.4 Αποτελέσματα

8.4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων με τον προσομοιωτή οσμών

Από τα προκαταρκτικά πειράματα προσδιορίστηκε ο μέγιστος χρόνος παραγωγής σταθερής συγκέντρωσης αερίου, για δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και παροχών και ελάχιστη δυνατή ποσότητα υγρού αναλύτη, προτού εξατμιστεί πλήρως.

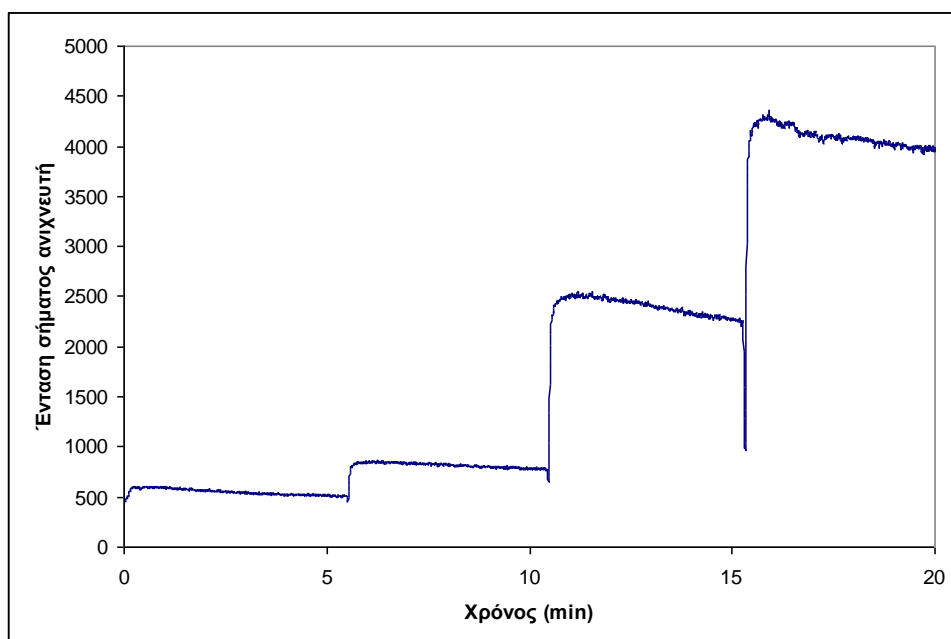
Στο Σχήμα 16 φαίνεται ενδεικτικά ένα γράφημα από τη δοκιμή 40μL υγρού βενζολίου σε θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C, με παροχή αέρα θαλάμου εξάτμισης σταθερή και ίση με 5 mL/min και παροχή αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min. Από το σχήμα προκύπτει ότι για περίπου 5min παράγεται πρακτικά σταθερή συγκέντρωση.



Σχήμα 16. Μέτρηση βενζολίου για τον προσδιορισμό μέγιστου χρόνου παραγωγής σταθερής συγκέντρωσης με την ελάχιστη δυνατή ποσότητα υγρού αναλύτη

8.4.2 Αποτελέσματα βαθμονόμησης ανιχνευτή αναφοράς

Ενδεικτικό χρωματογράφημα που προέκυψε από τη βαθμονόμηση του ανιχνευτή αναφοράς φαίνεται στο Σχήμα 17.



Σχήμα 17. Μέτρηση βαθμονόμησης (m/z 78) με 4 δοχεία αραιώσης βενζολίου:
 τυφλό – 1ppm – 5ppm – 10ppm

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων, υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι ανά επίπεδο συγκέντρωσης και προέκυψε η παρακάτω εξίσωση βαθμονόμησης:

$$y = 357,25x + 535,36, R^2 = 0,9984$$

όπου y : η ένταση σήματος του ανιχνευτή
 x : η συγκέντρωση βενζολίου σε ppm

Γίνεται φανερό από τον συντελεστή γραμμικής προσαρμογής R^2 ότι ο ανιχνευτής αναφοράς παρουσιάζει πολύ καλή γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων που εξετάστηκε.

Το όριο ανίχνευσης του ανιχνευτή αναφοράς προσδιορίστηκε με βάση τη σχέση:

$$LoD = \frac{3 \cdot SD_{blank}}{a} \quad [15]$$

όπου LoD : το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection)

SD_{blank} : η τυπική απόκλιση του «τυφλού» σήματος

a : η κλίση της καμπύλης αναφοράς [78]

Από την παραπάνω σχέση υπολογίστηκε ότι το όριο ανίχνευσης του ανιχνευτή αναφοράς ήταν 250ppb.

Κεφάλαιο
3^η Σειρά Μετρήσεων: **9**
Ακετόνη στον
προσομοιωτή οσμών

9. 3^η Σειρά Μετρήσεων: Ακετόνη στον προσομοιωτή οσμών

9.1 Σκοπός

Σκοπός της 3^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν ο προσδιορισμός του προφίλ της παραγόμενης αέριας ακετόνης από τον προσομοιωτή οσμών για διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης, παροχής συνθετικού αέρα από το θάλαμο εξάτμισης και τον θάλαμο ανάμιξης.

9.2 Υλικά - Όργανα

Για την εκτέλεση της 3^{ης} σειράς μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν:

- Υγρή ακετόνη C₃H₆O, Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Germany
- Μικρο-σύριγγα για την εισαγωγή 40μL ακετόνης στο θάλαμο εξάτμισης
- Συνθετικός αέρας υψηλής καθαρότητας (zero air), Air Liquide
- Φιάλη He 99,999% για τον ανιχνευτή αναφοράς, Air Liquide
- Ανιχνευτής αναφοράς (σύστημα παλμικής δειγματοληψίας – φασματόμετρο μάζας PSS-MS)
- Προσομοιωτής οσμών

9.3 Περιγραφή

Με βάση τον παραγοντικό σχεδιασμό του Κεφαλαίου 5, εξετάστηκε η ακετόνη σε διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης, παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης και στο θάλαμο εξάτμισης όπως φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 16). Ο κάθε συνδυασμός επαναλήφθηκε 3 φορές για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 16. Πειραματικός σχεδιασμός ακετόνης στον προσομοιωτή οσμών

A/A	Ουσία	Θερμοκρασία (°C)	Παροχή αέρα ανάμιξης (L/min)	Παροχή αέρα εξάτμισης (mL/min)
1	Ακετόνη	40	4	1, 2, 3, 4, 5
2	Ακετόνη	40	6	1, 2, 3, 4, 5
3	Ακετόνη	60	4	1, 2, 3, 4, 5
4	Ακετόνη	60	6	1, 2, 3, 4, 5

Για την 3^η σειρά μετρήσεων ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πειραματικό πρωτόκολλο το οποίο περιελάμβανε την προετοιμασία και τον έλεγχο του συστήματος, την εκτέλεση της μέτρησης και αυτόματη καταγραφή των αποτελεσμάτων και, τέλος, τον τελικό καθαρισμό της συσκευής, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 17).

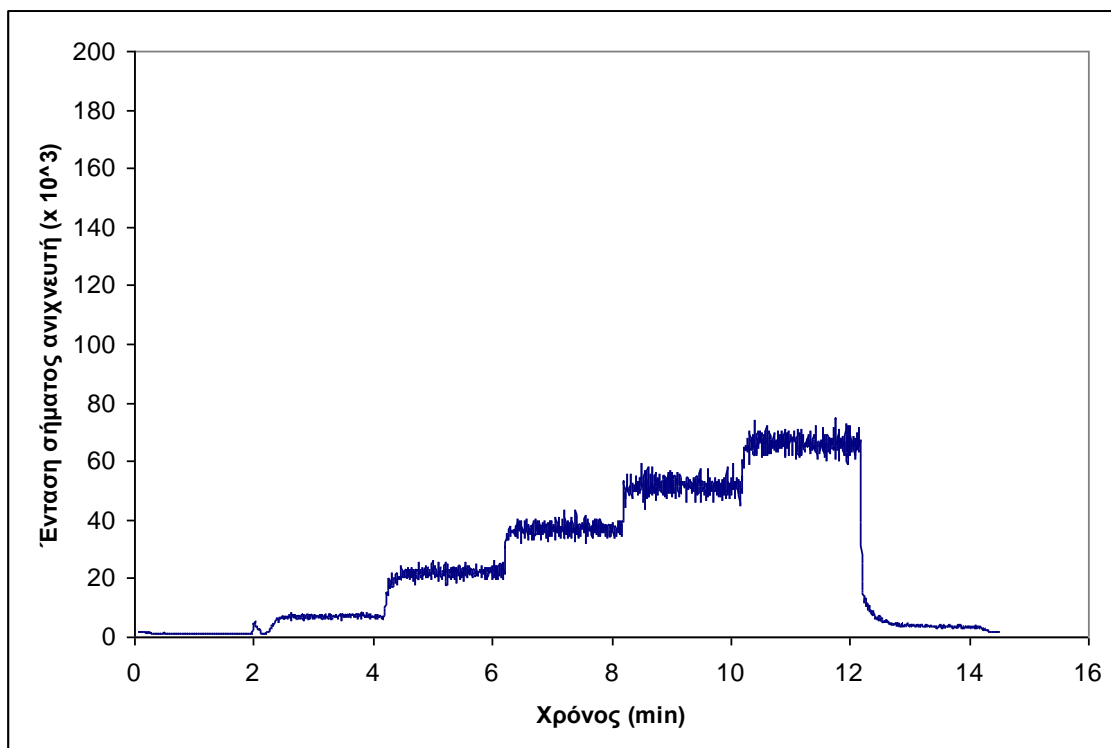
Πίνακας 17. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης ακετόνης με τον προσομοιωτή οσμών

Βήμα	Περιγραφή
1	Προετοιμασία του προσομοιωτή οσμών
1.1	Έλεγχος συνδέσεων του προσομοιωτή οσμών με το διασύνδεσμο του ανιχνευτή αναφοράς
1.2	Ρύθμιση θερμοκρασίας του θαλάμου εξάτμισης
1.3	Έλεγχος πίεσης της παροχής συνθετικού αέρα στον προσομοιωτή οσμών
1.4	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης
1.5	Ρύθμιση μηδενικής παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
2	Προετοιμασία του ανιχνευτή αναφοράς
2.1	Ρύθμιση θερμοκρασίας διασύνδεσμου (200°C)
2.2	Ρύθμιση θερμοκρασίας γραμμής μεταφοράς (210°C)
2.3	Ρύθμιση των παροχών He στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας (PSS)
2.4	Ρύθμιση της μεθόδου του φασματομέτρου μάζας (MS) για την καταγραφή του χαρακτηριστικού ιόντος
3	Εκκίνηση καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
4	Καταγραφή «τυφλού» δείγματος για 2min.
5	Εισαγωγή υγρού αναλύτη στον προσομοιωτή οσμών
5.1	Εισαγωγή 40μL αναλύτη στο θάλαμο εξάτμισης με χρήση ειδικής μικρο-σύριγγας
6	Παραγωγή προφίλ συγκεντρώσεων αυξανόμενης βηματικής μεταβολής
6.1	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 1mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.2	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 2mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.3	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 3mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.4	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 4mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.5	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 5mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.6	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
7	Διακοπή καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
8	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 10mL/min για 2-3min για τον καθαρισμό τυχόν υπολειμμάτων στο σύστημα

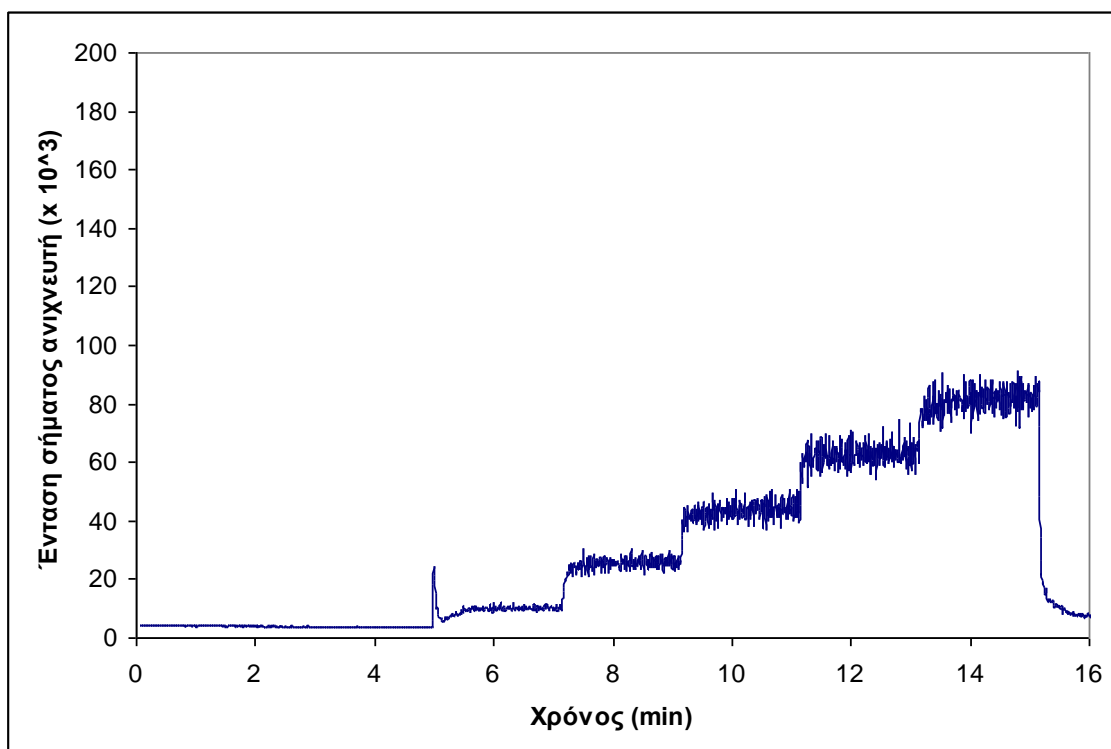
9.4 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με ακετόνη στον προσομοιωτή οσμών για τους 4 συνδυασμούς παραγόντων φαίνονται στα παρακάτω γραφήματα (Σχήμα 18 έως Σχήμα 21).

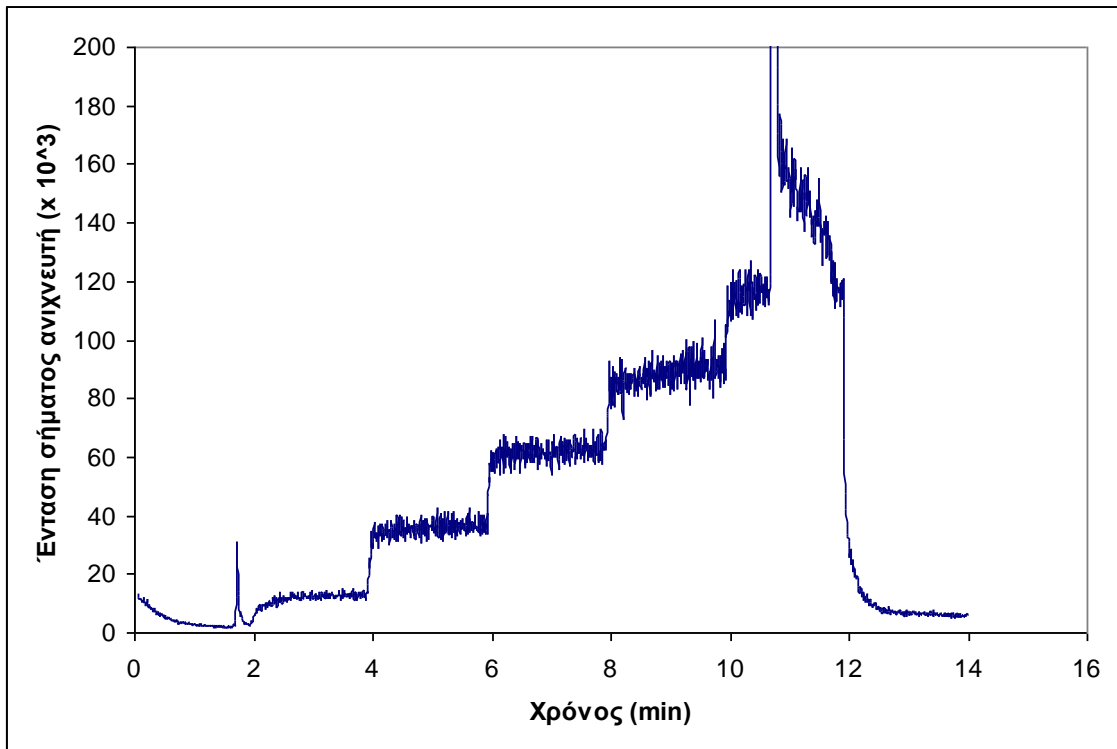
Φαίνεται γραφικά ότι στη θερμοκρασία των 40°C η μεταβολή της παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης από 4 σε 6 L/min δεν έχει σημαντική επίδραση στην παραγόμενη συγκέντρωση του προσομοιωτή (ύψος παλμού/σήματος). Αντίθετα, στους 60°C, η επίδραση είναι σημαντική αφού η συγκέντρωση σχεδόν υποτριπλασιάζεται για την μεγάλη τιμή της παροχής.



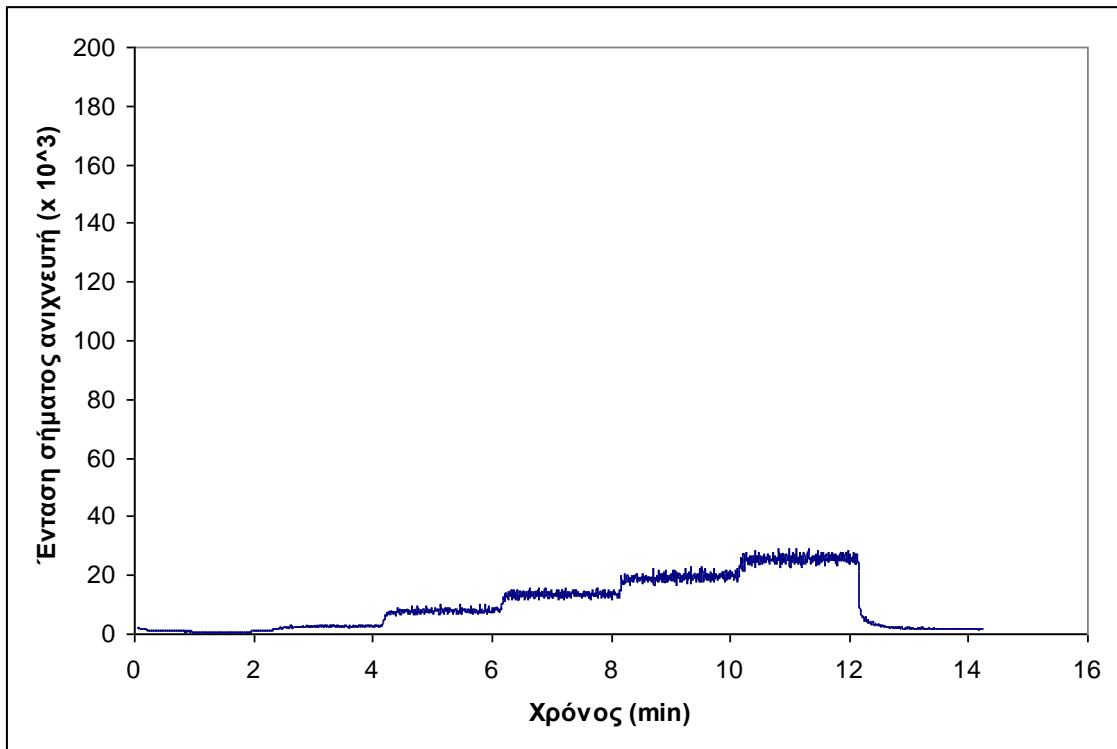
Σχήμα 18. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 58, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 19. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 58, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min



Σχήμα 20. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 58, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 21. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 58, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min

Να σημειωθεί ότι στο Σχήμα 20, που αφορά το συνδυασμό 60°C και 4L/min, φαίνεται μια ασυνήθιστη συμπεριφορά για το σύστημα στην περιοχή των 5mL/min παροχής συνθετικού αέρα από το θάλαμο εξάτμισης (εμφάνιση υψηλής κορυφή, χωρίς καμία αλλαγή στην παροχή).

Η συμπεριφορά αυτή οφειλόταν στη έντονη φθορά του septum που χρησιμοποιήθηκε για το συγκεκριμένο πείραμα και προκάλεσε διαταραχή στην παροχή αέρα μέσα από το θάλαμο εξάτμισης. Για τον προσδιορισμό του ύψους του παλμού στην συγκεκριμένη παροχή, λήφθηκε μέσος όρος από τα πρώτα 30s του παλμού όπου δεν είχε παρουσιαστεί η συμπεριφορά αυτή. Κατόπιν, το septum αντικαταστάθηκε με καινούριο και συνεχίστηκε η πειραματική διαδικασία.

Κεφάλαιο
4^η Σειρά Μετρήσεων: **10**
Εξάνιο στον
προσομοιωτή οσμών

10. 4^η Σειρά Μετρήσεων: Εξάνιο στον προσομοιωτή οσμών

10.1 Σκοπός

Σκοπός της 4^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν ο προσδιορισμός του προφίλ του παραγόμενου αέριου εξανίου από τον προσομοιωτή οσμών για διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης, παροχής συνθετικού αέρα από το θάλαμο εξάτμισης και τον θάλαμο ανάμιξης.

10.2 Υλικά - Όργανα

Για την εκτέλεση της 4^{ης} σειράς μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν:

- Υγρό εξάνιο C₆H₁₄, pro analysis, Riedel – de Haen, Germany
- Μικρο-σύριγγα για την εισαγωγή 40μL εξανίου στο θάλαμο εξάτμισης
- Συνθετικός αέρας υψηλής καθαρότητας (zero air), Air Liquide
- Φιάλη He 99,999% για τον ανιχνευτή αναφοράς, Air Liquide
- Ανιχνευτής αναφοράς (σύστημα παλμικής δειγματοληψίας – φασματόμετρο μάζας PSS-MS)
- Προσομοιωτής οσμών

10.3 Περιγραφή

Με βάση τον παραγοντικό σχεδιασμό του Κεφαλαίου 5, εξετάστηκε το εξάνιο σε διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης, παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης και στο θάλαμο εξάτμισης όπως φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 18). Ο κάθε συνδυασμός επαναλήφθηκε 3 φορές για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 18. Πειραματικός σχεδιασμός εξανίου στον προσομοιωτή οσμών

A/A	Ουσία	Θερμοκρασία (°C)	Παροχή αέρα ανάμιξης (L/min)	Παροχή αέρα εξάτμισης (mL/min)
1	Εξάνιο	40	4	1, 2, 3, 4, 5
2	Εξάνιο	40	6	1, 2, 3, 4, 5
3	Εξάνιο	60	4	1, 2, 3, 4, 5
4	Εξάνιο	60	6	1, 2, 3, 4, 5

Για την 4^η σειρά μετρήσεων ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πειραματικό πρωτόκολλο, παρόμοιο με αυτό της 3^{ης} σειράς, το οποίο περιελάμβανε την προετοιμασία και τον έλεγχο του συστήματος, την εκτέλεση της μέτρησης και αυτόματη καταγραφή των αποτελεσμάτων και, τέλος, τον τελικό καθαρισμό της συσκευής, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 19).

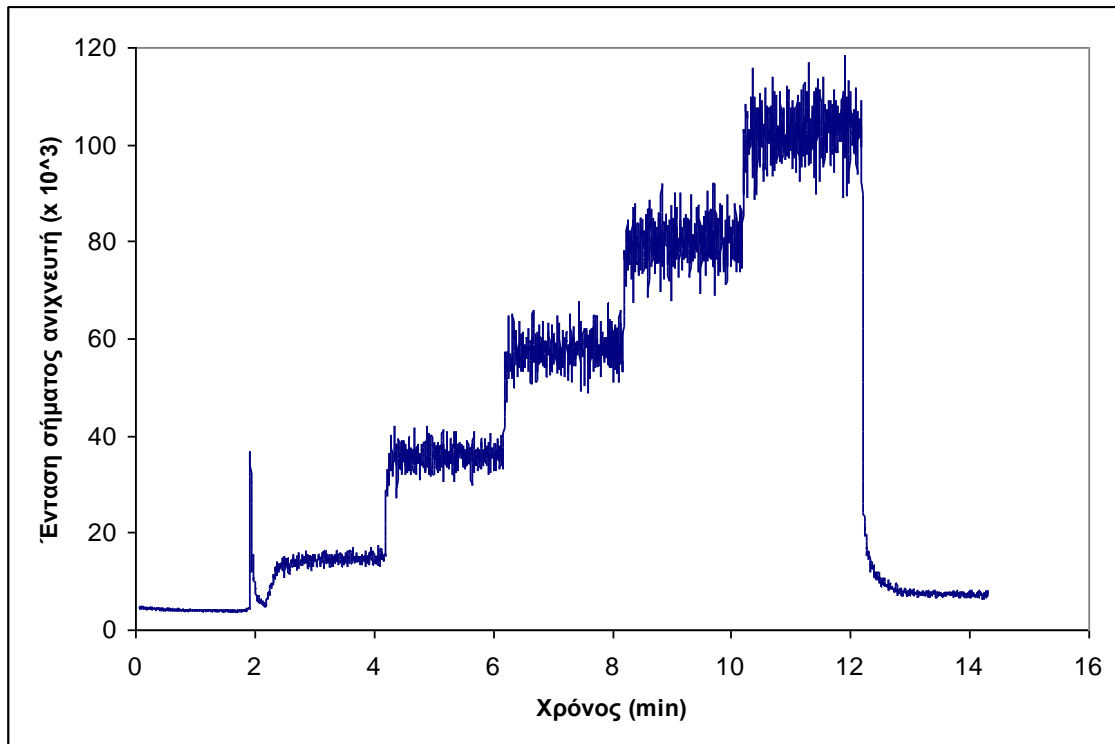
Πίνακας 19. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης εξανίου με τον προσομοιωτή οσμών

Βήμα	Περιγραφή
1	Προετοιμασία του προσομοιωτή οσμών 1.1 Έλεγχος συνδέσεων του προσομοιωτή οσμών με το διασύνδεσμο του ανιχνευτή αναφοράς 1.2 Ρύθμιση θερμοκρασίας του θαλάμου εξάτμισης 1.3 Έλεγχος πίεσης της παροχής συνθετικού αέρα στον προσομοιωτή οσμών 1.4 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης 1.5 Ρύθμιση μηδενικής παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
2	Προετοιμασία του ανιχνευτή αναφοράς 2.1 Ρύθμιση θερμοκρασίας διασύνδεσμου (200°C) 2.2 Ρύθμιση θερμοκρασίας γραμμής μεταφοράς (210°C) 2.3 Ρύθμιση των παροχών He στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας (PSS) 2.4 Ρύθμιση της μεθόδου του φασματομέτρου μάζας (MS) για την καταγραφή του χαρακτηριστικού ιόντος
3	Εκκίνηση καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
4	Καταγραφή «τυφλού» δείγματος για 2min.
5	Εισαγωγή υγρού αναλύτη στον προσομοιωτή οσμών 5.1 Εισαγωγή 40μL αναλύτη στο θάλαμο εξάτμισης με χρήση ειδικής μικρο-σύριγγας
6	Παραγωγή προφίλ συγκεντρώσεων αυξανόμενης βηματικής μεταβολής 6.1 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 1mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.2 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 2mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.3 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 3mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.4 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 4mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.5 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 5mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.6 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
7	Διακοπή καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
8	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 10mL/min για 2-3min για τον καθαρισμό τυχόν υπολειμμάτων στο σύστημα

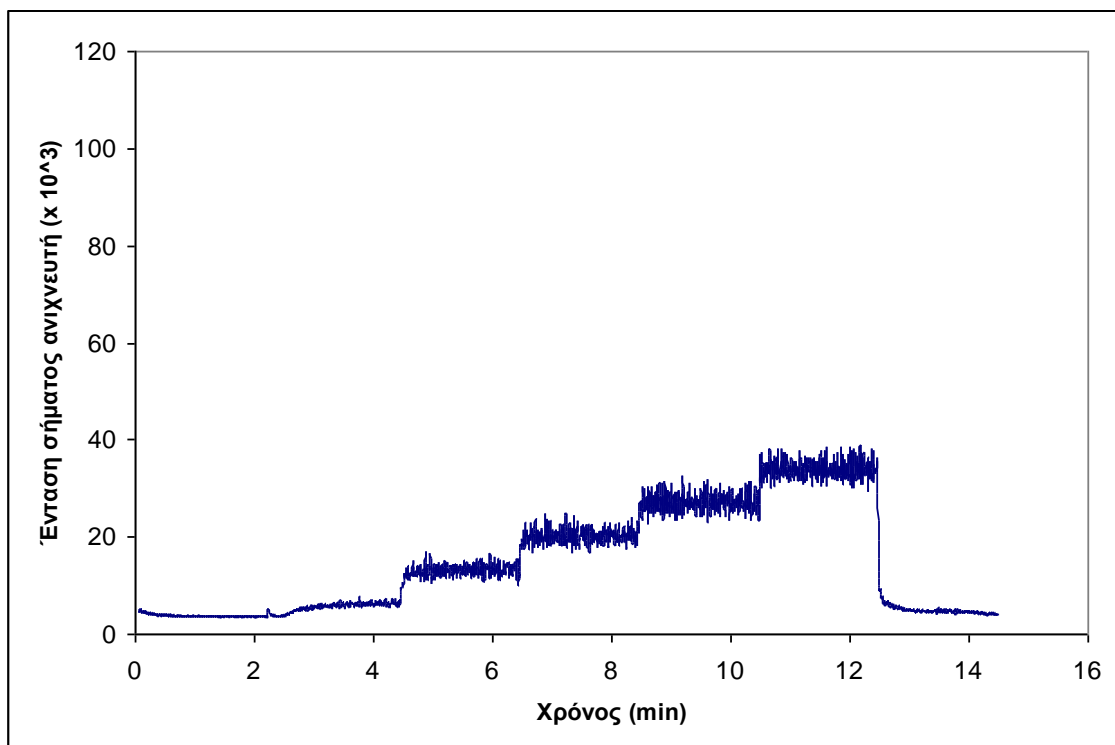
10.4 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με εξάνιο στον προσομοιωτή οσμών για τους 4 συνδυασμούς παραγόντων φαίνονται στα παρακάτω γραφήματα (Σχήμα 22 έως Σχήμα 25).

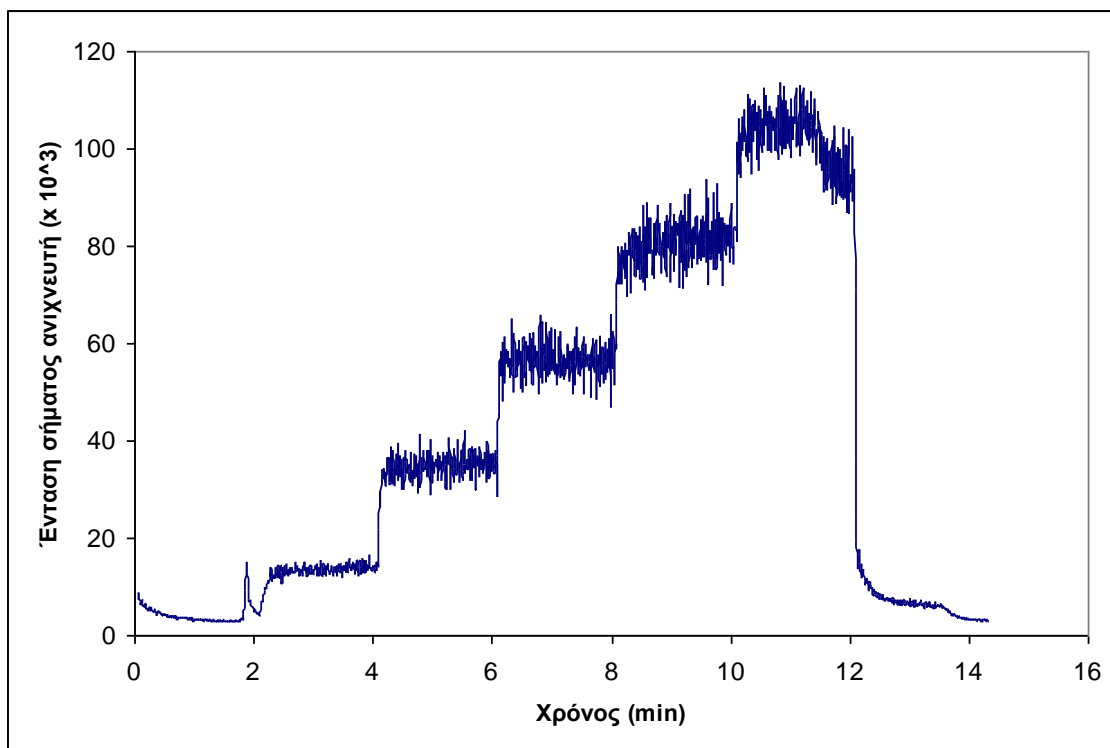
Ερμηνεύοντας γραφικά τα αποτελέσματα προκύπτει ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην παραγόμενη συγκέντρωση εξανίου, εκφρασμένη σε αυθαίρετες μονάδες ύψους παλμού, από την επίδραση της μεταβολής στην παροχή αέρα θαλάμου ανάμιξης για δεδομένη θερμοκρασία και στα δύο επίπεδα θερμοκρασίας.



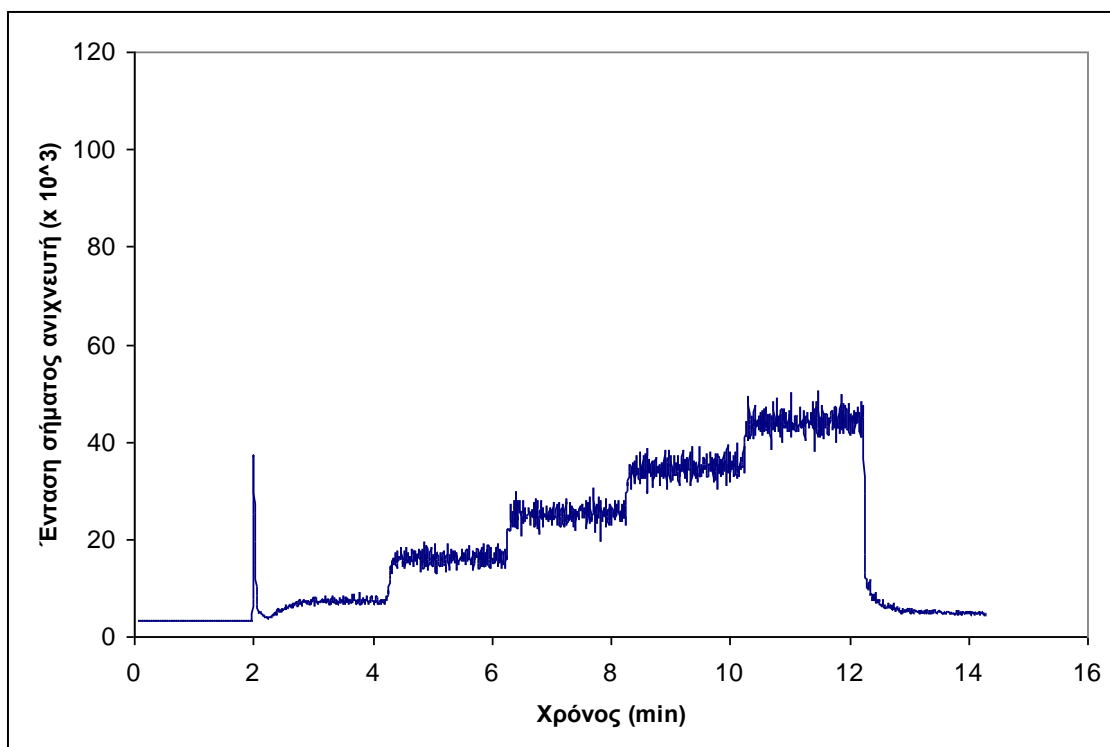
Σχήμα 22. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 86, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 23. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 86, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min



Σχήμα 24. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 86, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 25. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 86, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min

Η κορυφή που παρατηρείται σχεδόν σε όλα τα γραφήματα για χρόνο περίπου ίσο με 2min αντιστοιχεί στην εισαγωγή της υγρής ποσότητας του αναλύτη στον θάλαμο εξάτμισης του προσομοιωτή οσμών. Η εισαγωγή αυτή διαταράσσει την πίεση και ακαριαία μεταφέρει αναλύτη στον ανιχνευτή αναφοράς όπου και λαμβάνεται η σχετική απόκριση.

Κεφάλαιο
5^η Σειρά Μετρήσεων: **11**
Βενζόλιο στον
προσομοιωτή οσμών

11. 5^η Σειρά Μετρήσεων: Βενζόλιο στον προσομοιωτή οσμών

11.1 Σκοπός

Σκοπός της 5^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν ο προσδιορισμός του προφίλ του παραγόμενου αέριου βενζολίου από τον προσομοιωτή οσμών για διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης, παροχής συνθετικού αέρα από το θάλαμο εξάτμισης και τον θάλαμο ανάμιξης.

11.2 Υλικά - Όργανα

Για την εκτέλεση της 5^{ης} σειράς μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν:

- Βενζόλιο C₆H₆ , Special for Chromatography, BDH laboratory reagents, BDH Chemicals Ltd, Poole England
- Μικρο-σύριγγα για την εισαγωγή βενζολίου στο θάλαμο εξάτμισης
- Συνθετικός αέρας υψηλής καθαρότητας (zero air), Air Liquide
- Φιάλη He 99,999% για τον ανιχνευτή αναφοράς, Air Liquide
- Ανιχνευτής αναφοράς (σύστημα παλμικής δειγματοληψίας – φασματομέτρο μάζας PSS-MS)
- Προσομοιωτής οσμών

11.3 Περιγραφή

Με βάση τον α' παραγοντικό σχεδιασμό του κεφαλαίου 5, εξετάστηκε το βενζόλιο σε διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης, παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης και στο θάλαμο εξάτμισης όπως φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 20). Ο κάθε συνδυασμός επαναλήφθηκε 3 φορές για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 20. Πειραματικός σχεδιασμός βενζολίου στον προσομοιωτή οσμών

A/A	Ουσία	Θερμοκρασία (°C)	Παροχή αέρα ανάμιξης (L/min)	Παροχή αέρα εξάτμισης (mL/min)
1	Βενζόλιο	40	4	1, 2, 3, 4, 5
2	Βενζόλιο	40	6	1, 2, 3, 4, 5
3	Βενζόλιο	60	4	1, 2, 3, 4, 5
4	Βενζόλιο	60	6	1, 2, 3, 4, 5

Για την 5^η σειρά μετρήσεων ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πειραματικό πρωτόκολλο, παρόμοιο με αυτό των προηγούμενων σειρών, το οποίο περιελάμβανε την προετοιμασία και τον έλεγχο του συστήματος, την εκτέλεση της μέτρησης και

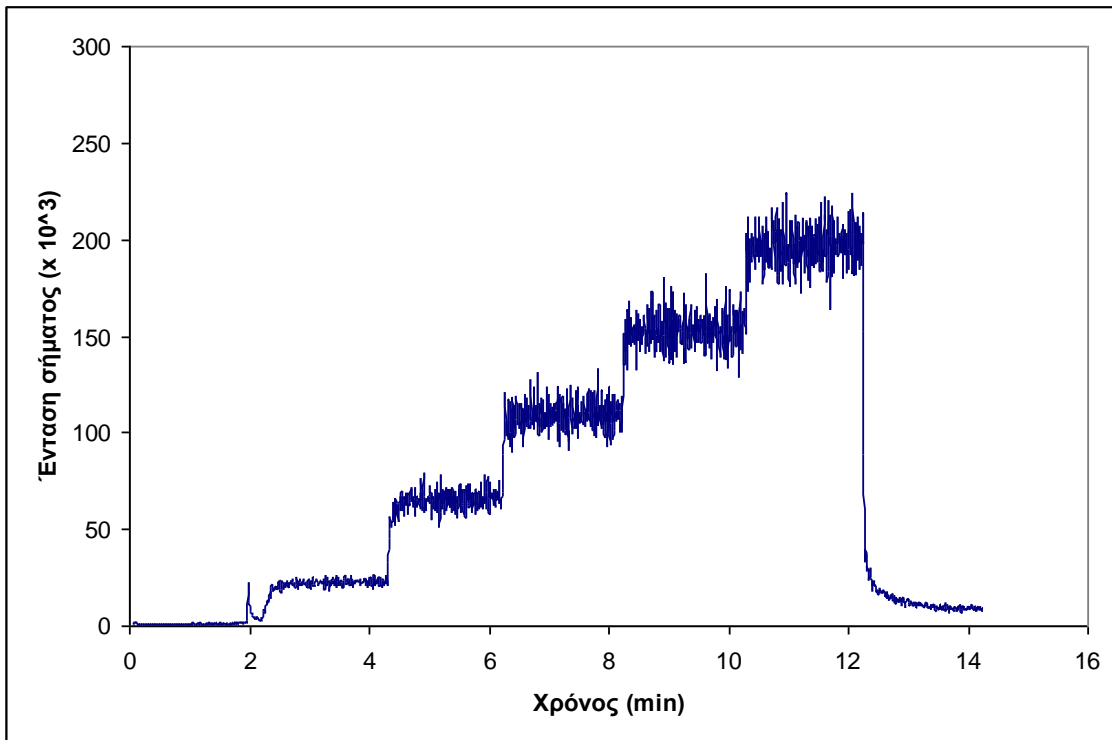
αυτόματη καταγραφή των αποτελεσμάτων και, τέλος, τον τελικό καθαρισμό της συσκευής, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 21).

Πίνακας 21. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης βενζολίου με τον προσομοιωτή οσμών (α' παραγοντικός σχεδιασμός)

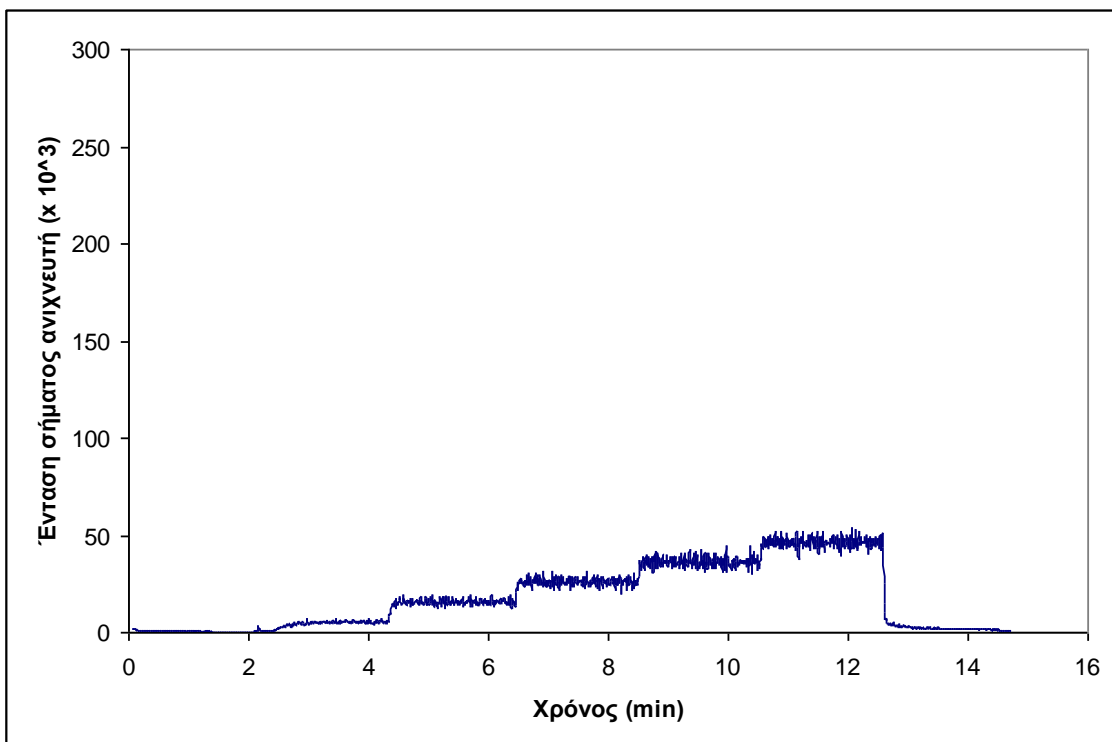
Βήμα	Περιγραφή
1	Προετοιμασία του προσομοιωτή οσμών
1.1	Έλεγχος συνδέσεων του προσομοιωτή οσμών με το διασύνδεσμο του ανιχνευτή αναφοράς
1.2	Ρύθμιση θερμοκρασίας του θαλάμου εξάτμισης
1.3	Έλεγχος πίεσης της παροχής συνθετικού αέρα στον προσομοιωτή οσμών
1.4	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης
1.5	Ρύθμιση μηδενικής παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
2	Προετοιμασία του ανιχνευτή αναφοράς
2.1	Ρύθμιση θερμοκρασίας διασύνδεσμου (200°C)
2.2	Ρύθμιση θερμοκρασίας γραμμής μεταφοράς (210°C)
2.3	Ρύθμιση των παροχών He στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας (PSS)
2.4	Ρύθμιση της μεθόδου του φασματομέτρου μάζας (MS) για την καταγραφή του χαρακτηριστικού ιόντος
3	Εκκίνηση καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
4	Καταγραφή «τυφλού» δείγματος για 2min.
5	Εισαγωγή υγρού αναλύτη στον προσομοιωτή οσμών
5.1	Εισαγωγή 40μL αναλύτη στο θάλαμο εξάτμισης με χρήση ειδικής μικρο-σύριγγας
6	Παραγωγή προφίλ συγκεντρώσεων αυξανόμενης βηματικής μεταβολής
6.1	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 1mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.2	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 2mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.3	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 3mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.4	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 4mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.5	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 5mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.6	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
7	Διακοπή καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
8	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 10mL/min για 2-3min για τον καθαρισμό τυχόν υπολειμμάτων στο σύστημα

11.4 Αποτελέσματα

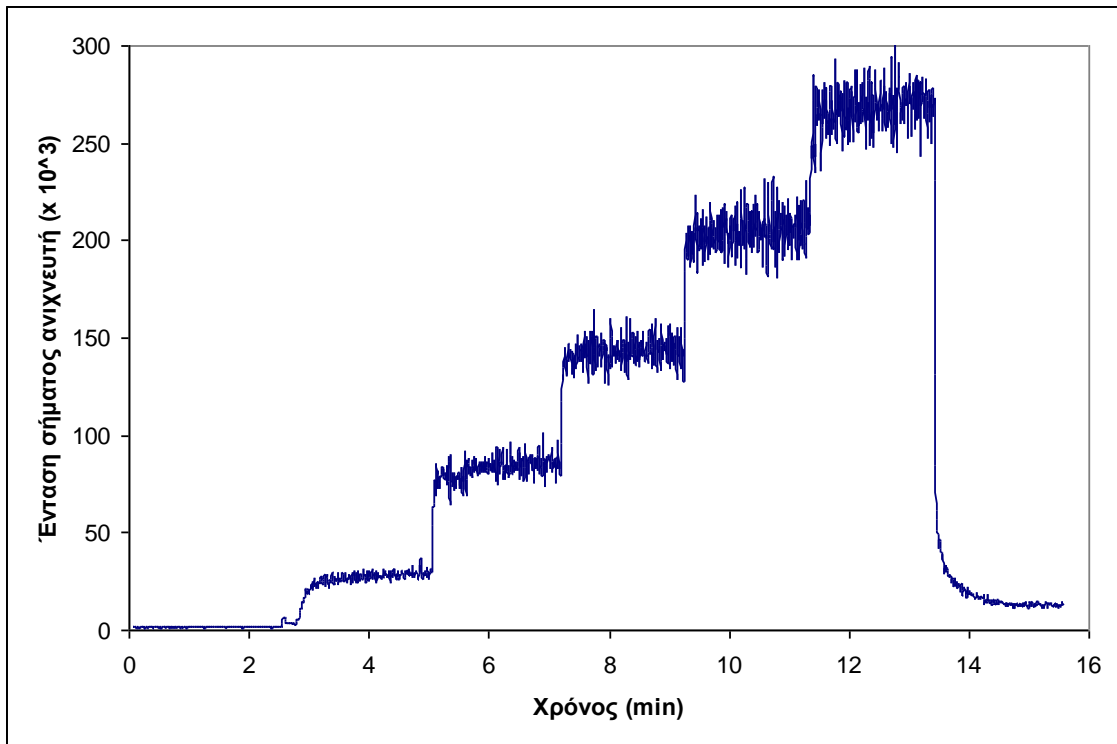
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με βενζόλιο στον προσομοιωτή οσμών για τους 4 συνδυασμούς παραγόντων φαίνονται στα παρακάτω γραφήματα (Σχήμα 26 έως Σχήμα 29).



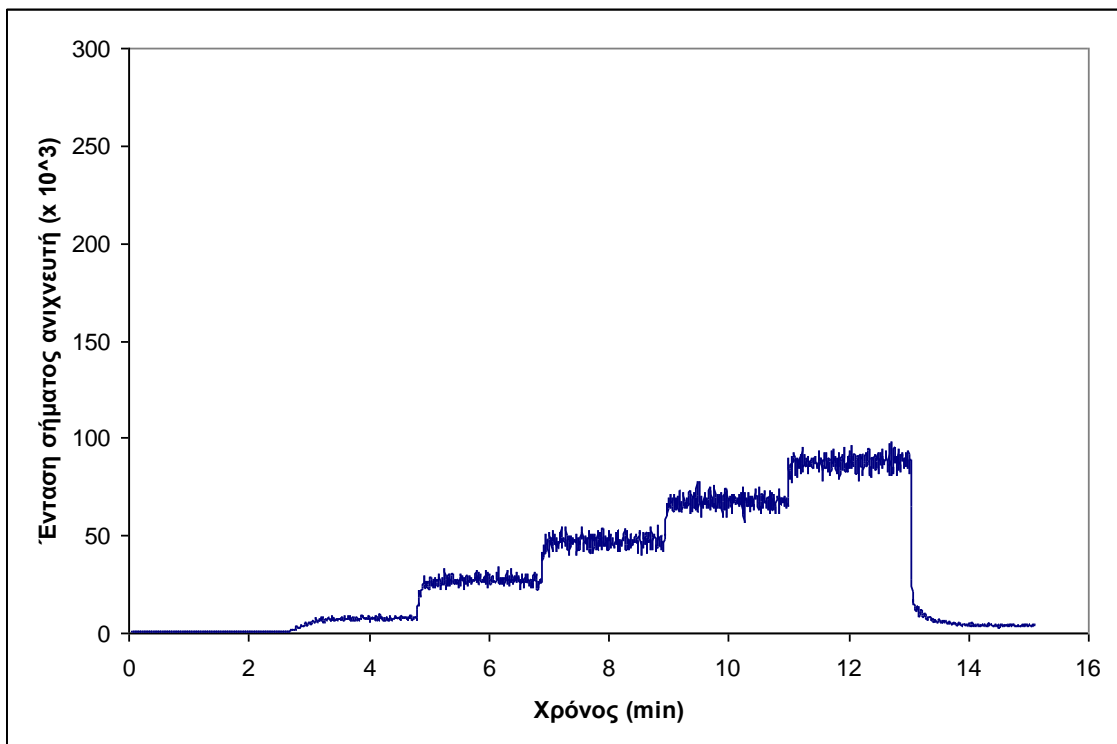
Σχήμα 26. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 27. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min



Σχήμα 28. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 29. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα, η συγκέντρωση του βενζολίου στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών επηρεάζεται σημαντικά από την παροχή αέρα στο θάλαμο εξάτμισης και στα δύο επίπεδα θερμοκρασιών σχεδόν στον ίδιο βαθμό.

Κεφάλαιο
6^η Σειρά Μετρήσεων: **12**
2-βουτανόνη στον
προσομοιωτή οσμών

12. 6^η Σειρά Μετρήσεων: 2-βουτανόνη στον προσομοιωτή οσμών

12.1 Σκοπός

Σκοπός της 6^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν ο προσδιορισμός του προφίλ της παραγόμενης αέριας 2-βουτανόνης από τον προσομοιωτή οσμών για διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης και παροχής συνθετικού αέρα από το θάλαμο εξάτμισης και τον θάλαμο ανάμιξης.

12.2 Υλικά - Όργανα

Για την εκτέλεση της 6^{ης} σειράς μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν:

- Υγρή 2-βουτανόνη C₄H₈O , 99,7 %, Sigma-Aldrich, Germany
- Μικρο-σύριγγα για την εισαγωγή 40μL εξανίου στο θάλαμο εξάτμισης
- Συνθετικός αέρας υψηλής καθαρότητας (zero air), Air Liquide
- Φιάλη He 99,999% για τον ανιχνευτή αναφοράς, Air Liquide
- Ανιχνευτής αναφοράς (σύστημα παλμικής δειγματοληψίας – φασματόμετρο μάζας PSS-MS)
- Προσομοιωτής οσμών

12.3 Περιγραφή

Με βάση τον παραγοντικό σχεδιασμό του Κεφαλαίου 5, εξετάστηκε η 2-βουτανόνη σε διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης, παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης και στο θάλαμο εξάτμισης όπως φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 22). Ο κάθε συνδυασμός επαναλήφθηκε 3 φορές για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 22. Πειραματικός σχεδιασμός 2-βουτανόνης στον προσομοιωτή οσμών

A/A	Ουσία	Θερμοκρασία (°C)	Παροχή αέρα ανάμιξης (L/min)	Παροχή αέρα εξάτμισης (mL/min)
1	2-βουτανόνη	40	4	1, 2, 3, 4, 5
2	2-βουτανόνη	40	6	1, 2, 3, 4, 5
3	2-βουτανόνη	60	4	1, 2, 3, 4, 5
4	2-βουτανόνη	60	6	1, 2, 3, 4, 5

Για την 6^η σειρά μετρήσεων ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πειραματικό πρωτόκολλο, παρόμοιο με αυτό των προηγούμενων σειρών, το οποίο περιελάμβανε την προετοιμασία και τον έλεγχο του συστήματος, την εκτέλεση της μέτρησης και

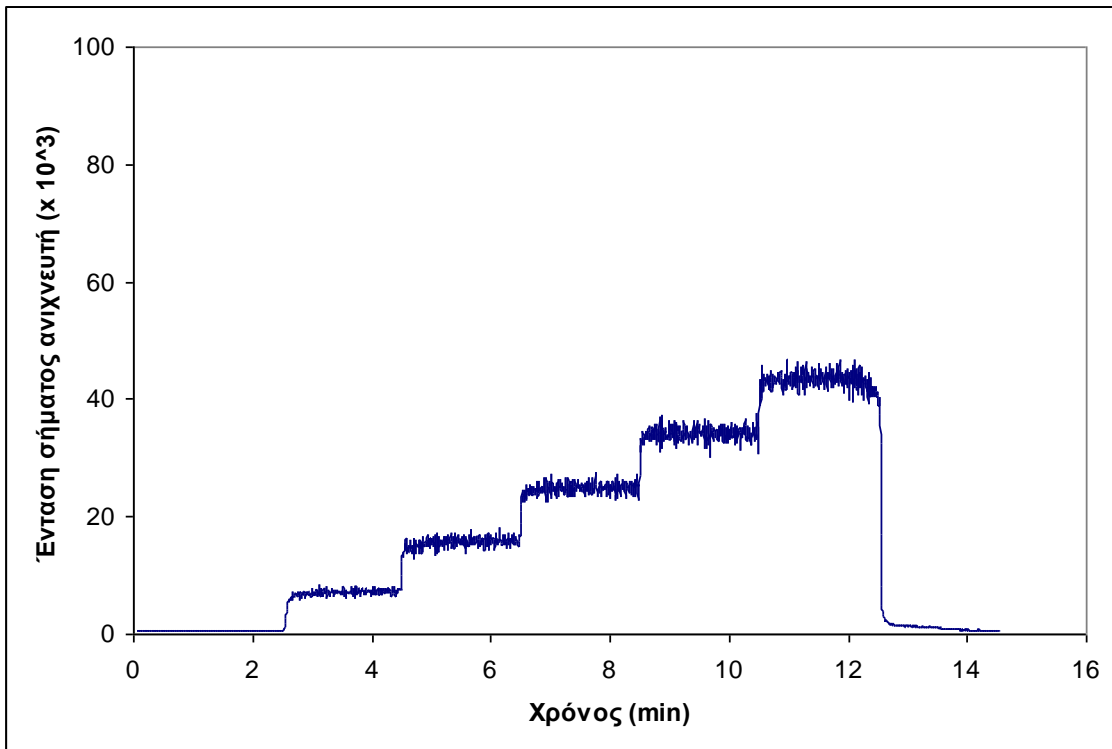
αυτόματη καταγραφή των αποτελεσμάτων και, τέλος, τον τελικό καθαρισμό της συσκευής, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 23).

Πίνακας 23. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης 2-βουτανόνης με τον προσομοιωτή οσμών

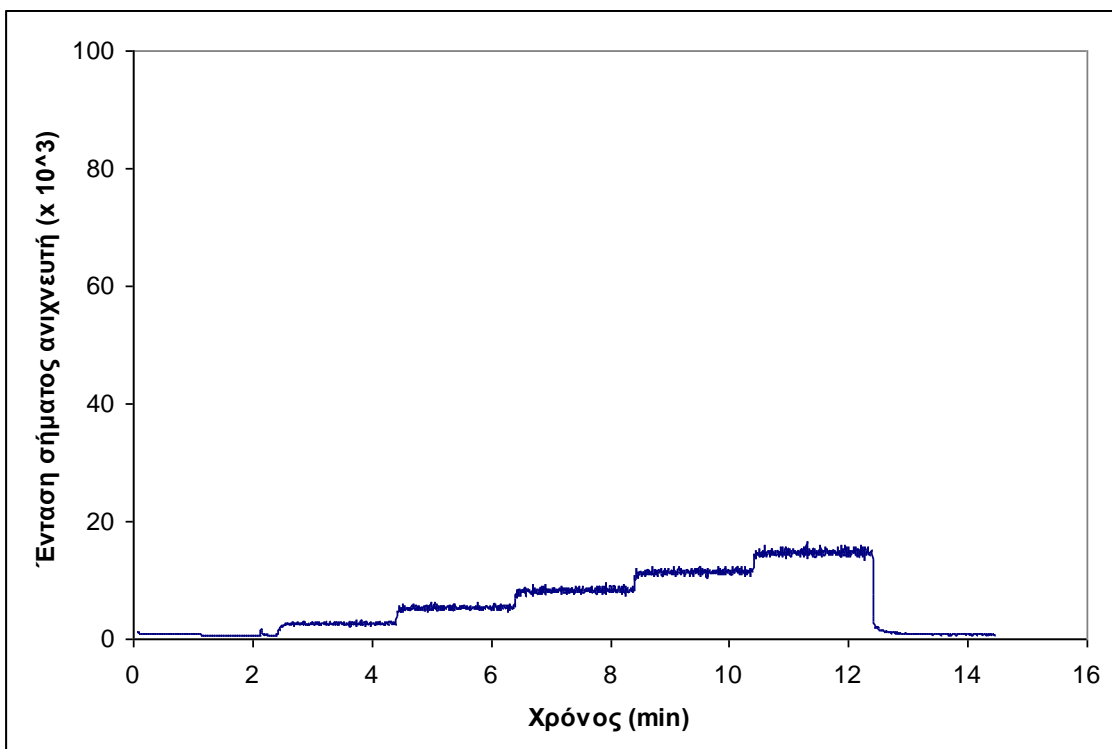
Βήμα	Περιγραφή
1	Προετοιμασία του προσομοιωτή οσμών
1.1	Έλεγχος συνδέσεων του προσομοιωτή οσμών με το διασύνδεσμο του ανιχνευτή αναφοράς
1.2	Ρύθμιση θερμοκρασίας του θαλάμου εξάτμισης
1.3	Έλεγχος πίεσης της παροχής συνθετικού αέρα στον προσομοιωτή οσμών
1.4	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης
1.5	Ρύθμιση μηδενικής παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
2	Προετοιμασία του ανιχνευτή αναφοράς
2.1	Ρύθμιση θερμοκρασίας διασύνδεσμου (200°C)
2.2	Ρύθμιση θερμοκρασίας γραμμής μεταφοράς (210°C)
2.3	Ρύθμιση των παροχών He στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας (PSS)
2.4	Ρύθμιση της μεθόδου του φασματομέτρου μάζας (MS) για την καταγραφή του χαρακτηριστικού ιόντος
3	Εκκίνηση καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
4	Καταγραφή «τυφλού» δείγματος για 2min.
5	Εισαγωγή υγρού αναλύτη στον προσομοιωτή οσμών
5.1	Εισαγωγή 40μL αναλύτη στο θάλαμο εξάτμισης με χρήση ειδικής μικρο-σύριγγας
6	Παραγωγή προφίλ συγκεντρώσεων αυξανόμενης βηματικής μεταβολής
6.1	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 1mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.2	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 2mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.3	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 3mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.4	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 4mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.5	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 5mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.6	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
7	Διακοπή καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
8	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 10mL/min για 2-3min για τον καθαρισμό τυχόν υπολειμμάτων στο σύστημα

12.4 Αποτελέσματα

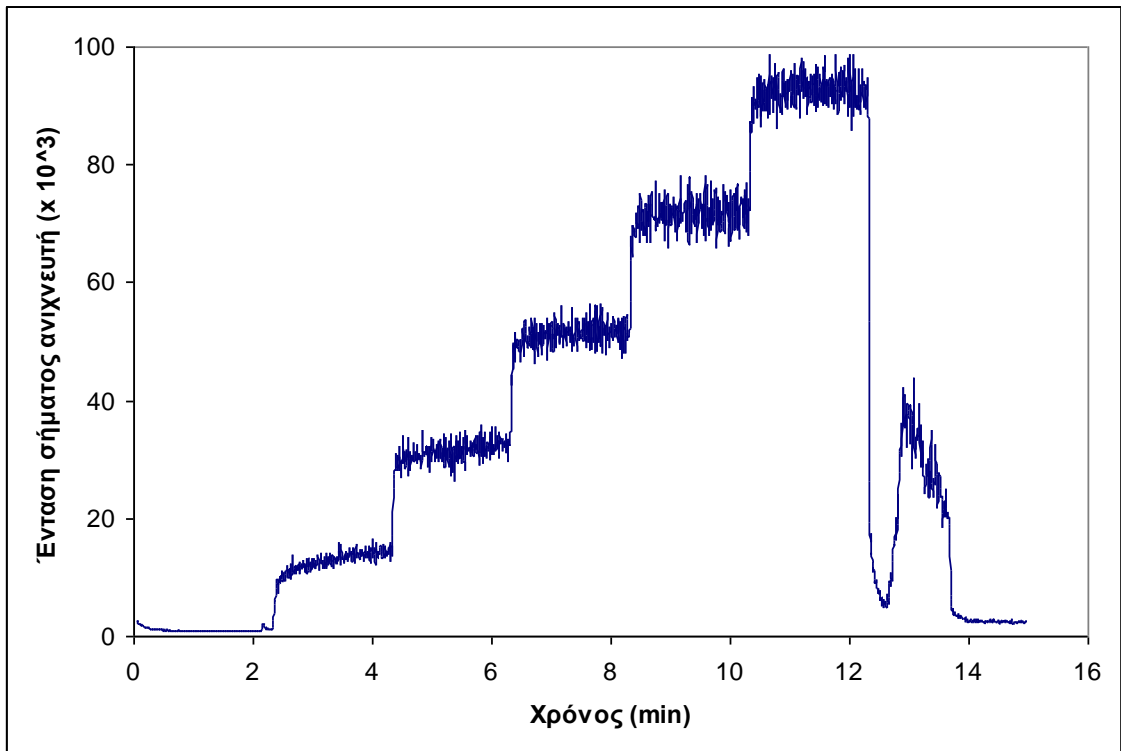
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με 2-βουτανόνη στον προσομοιωτή οσμών για τους 4 συνδυασμούς παραγόντων φαίνονται στα παρακάτω γραφήματα (Σχήμα 30 έως Σχήμα 33).



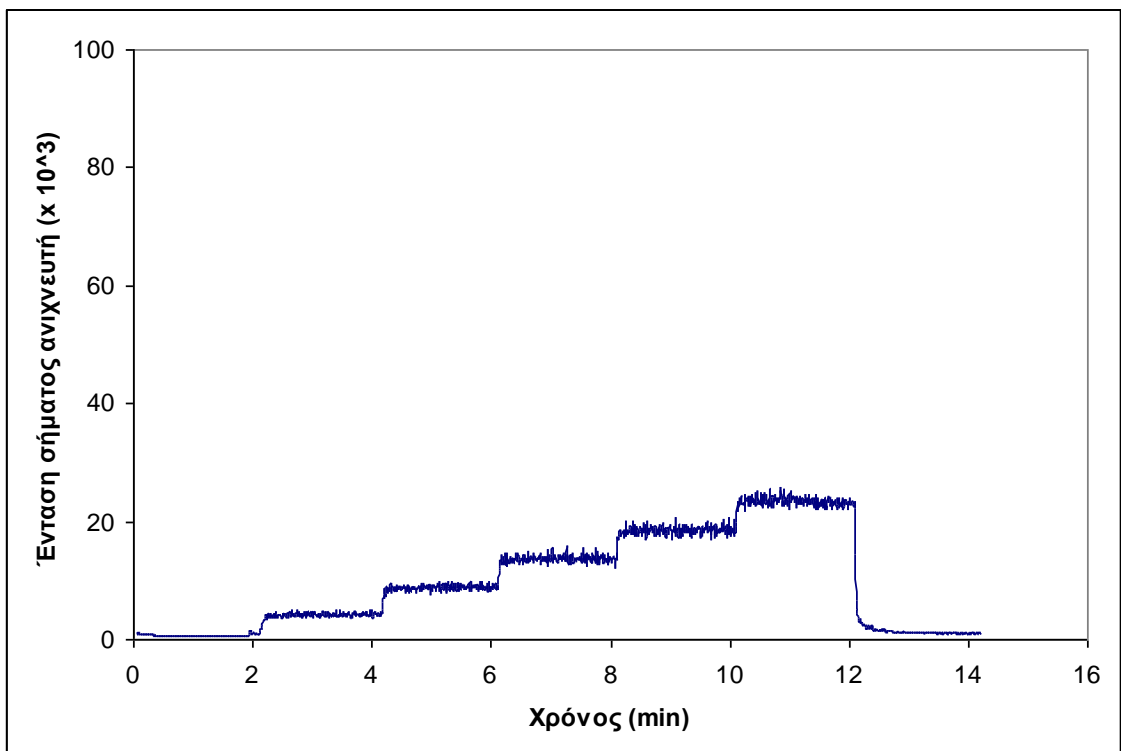
Σχήμα 30. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 72, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 31. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 72, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min



Σχήμα 32. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 72, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 33. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 72, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min

Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι η μεταβολή στη συγκέντρωση της 2-βουτανόνης στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών (ύψος παραγόμενου παλμού σήματος στον ανιχνευτή αναφοράς) είναι μεγαλύτερη όταν μεταβάλλεται η παροχή στο θάλαμο ανάμιξης σε υψηλή θερμοκρασία σε σχέση με το χαμηλότερο εξεταζόμενο επίπεδο θερμοκρασίας. Επίσης, φαίνεται ότι στο επίπεδο των 4L/min παροχής αέρα στο θάλαμο ανάμιξης, η μεταβολή της θερμοκρασίας επιδρά σημαντικά στην μεταβολή της συγκέντρωσης της 2-βουτανόνης, κάτι που δεν επαναλαμβάνεται στον ίδιο βαθμό για παροχή ίση με 6L/min.

Κεφάλαιο

7^η Σειρά Μετρήσεων:

Διμεθυλο-

δισουλφίδιο στον

προσομοιωτή οσμών

13

13. 7^η Σειρά Μετρήσεων: Διμεθυλο-δισουλφίδιο στον προσομοιωτή οσμών

13.1 Σκοπός

Σκοπός της 7^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν ο προσδιορισμός του προφίλ του παραγόμενου αέριου διμεθυλο-δισουλφιδίου από τον προσομοιωτή οσμών για διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης και παροχής συνθετικού αέρα από το θάλαμο εξάτμισης και τον θάλαμο ανάμιξης.

13.2 Υλικά - Όργανα

Για την εκτέλεση της 7^{ης} σειράς μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν:

- Διμεθυλο-δισουλφίδιο (CH₃)₂S₂, Sigma-Aldrich, Germany
- Μικρο-σύριγγα για την εισαγωγή 40μL εξανίου στο θάλαμο εξάτμισης
- Συνθετικός αέρας υψηλής καθαρότητας (zero air), Air Liquide
- Φιάλη He 99,999% για τον ανιχνευτή αναφοράς, Air Liquide
- Ανιχνευτής αναφοράς (σύστημα παλμικής δειγματοληψίας – φασματομέτρο μάζας PSS-MS)
- Προσομοιωτής οσμών

13.3 Περιγραφή

Με βάση τον παραγοντικό σχεδιασμό του Κεφαλαίου 5, εξετάστηκε το διμεθυλο-δισουλφίδιο σε διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης, παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης και στο θάλαμο εξάτμισης όπως φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 24). Ο κάθε συνδυασμός επαναλήφθηκε 3 φορές για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 24. Πειραματικός σχεδιασμός διμεθυλο-δισουλφιδίου στον προσομοιωτή οσμών

A/A	Ουσία	Θερμοκρασία (°C)	Παροχή αέρα ανάμιξης (L/min)	Παροχή αέρα εξάτμισης (mL/min)
1	Διμεθυλο-δισουλφίδιο	40	4	1, 2, 3, 4, 5
2	Διμεθυλο-δισουλφίδιο	40	6	1, 2, 3, 4, 5
3	Διμεθυλο-δισουλφίδιο	60	4	1, 2, 3, 4, 5
4	Διμεθυλο-δισουλφίδιο	60	6	1, 2, 3, 4, 5

Για την 7^η σειρά μετρήσεων ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πειραματικό πρωτόκολλο, παρόμοιο με αυτό των προηγούμενων σειρών, το οποίο περιελάμβανε την προετοιμασία και τον έλεγχο του συστήματος, την εκτέλεση της μέτρησης και

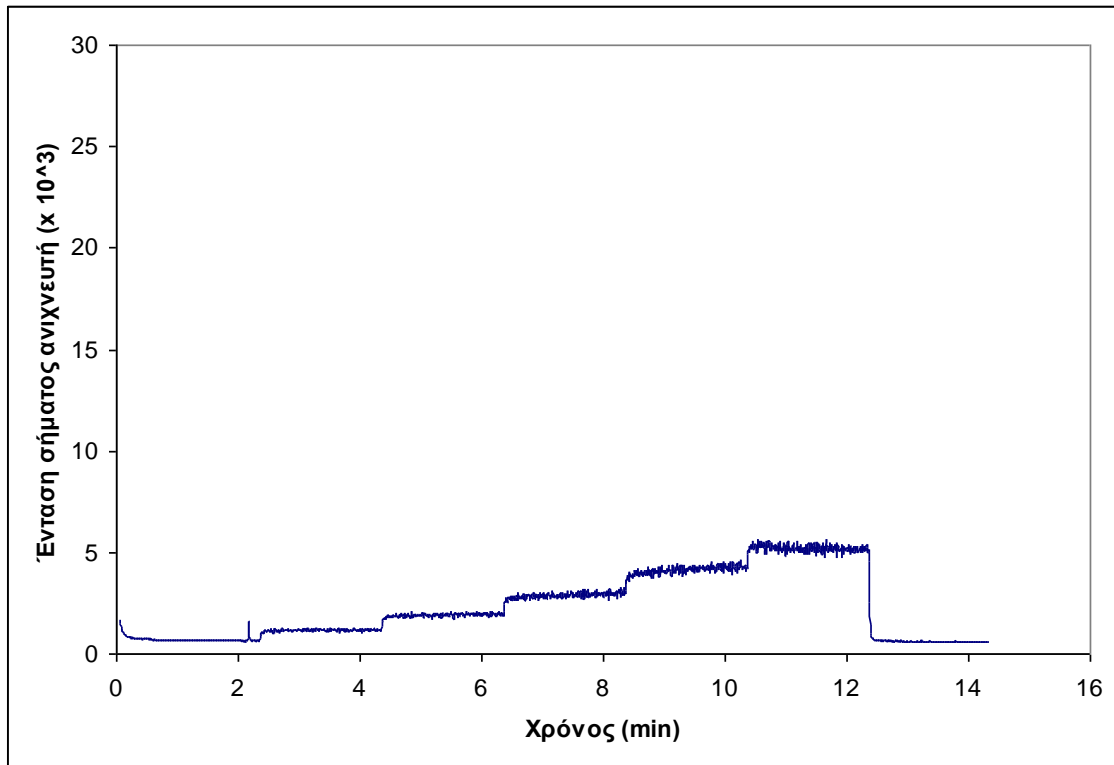
αυτόματη καταγραφή των αποτελεσμάτων και, τέλος, τον τελικό καθαρισμό της συσκευής, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 25).

Πίνακας 25. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης διμεθυλο-δισουλφιδίου με τον προσομοιωτή οσμών

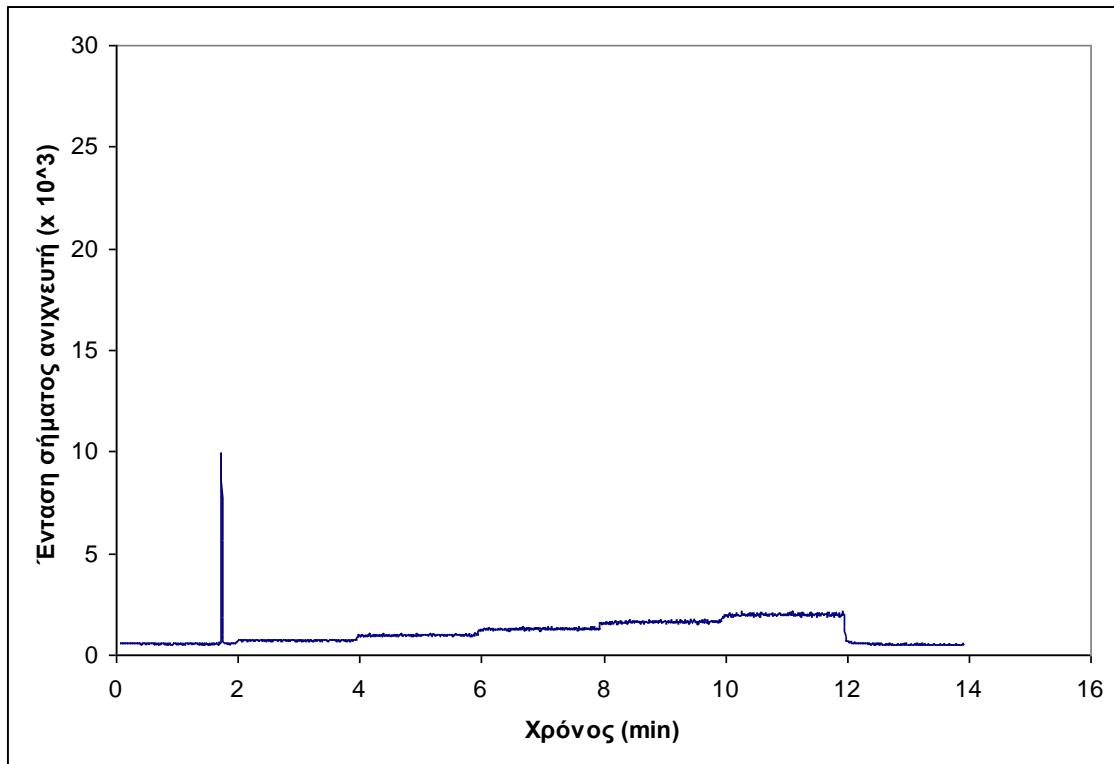
Βήμα	Περιγραφή
1	Προετοιμασία του προσομοιωτή οσμών
1.1	Έλεγχος συνδέσεων του προσομοιωτή οσμών με το διασύνδεσμο του ανιχνευτή αναφοράς
1.2	Ρύθμιση θερμοκρασίας του θαλάμου εξάτμισης
1.3	Έλεγχος πίεσης της παροχής συνθετικού αέρα στον προσομοιωτή οσμών
1.4	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης
1.5	Ρύθμιση μηδενικής παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
2	Προετοιμασία του ανιχνευτή αναφοράς
2.1	Ρύθμιση θερμοκρασίας διασύνδεσμου (200°C)
2.2	Ρύθμιση θερμοκρασίας γραμμής μεταφοράς (210°C)
2.3	Ρύθμιση των παροχών He στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας (PSS)
2.4	Ρύθμιση της μεθόδου του φασματομέτρου μάζας (MS) για την καταγραφή του χαρακτηριστικού ιόντος
3	Εκκίνηση καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
4	Καταγραφή «τυφλού» δείγματος για 2min.
5	Εισαγωγή υγρού αναλύτη στον προσομοιωτή οσμών
5.1	Εισαγωγή 40μL αναλύτη στο θάλαμο εξάτμισης με χρήση ειδικής μικρο-σύριγγας
6	Παραγωγή προφίλ συγκεντρώσεων αυξανόμενης βηματικής μεταβολής
6.1	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 1mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.2	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 2mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.3	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 3mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.4	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 4mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.5	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 5mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
6.6	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
7	Διακοπή καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
8	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 10mL/min για 2-3min για τον καθαρισμό τυχόν υπολειμμάτων στο σύστημα

13.4 Αποτελέσματα

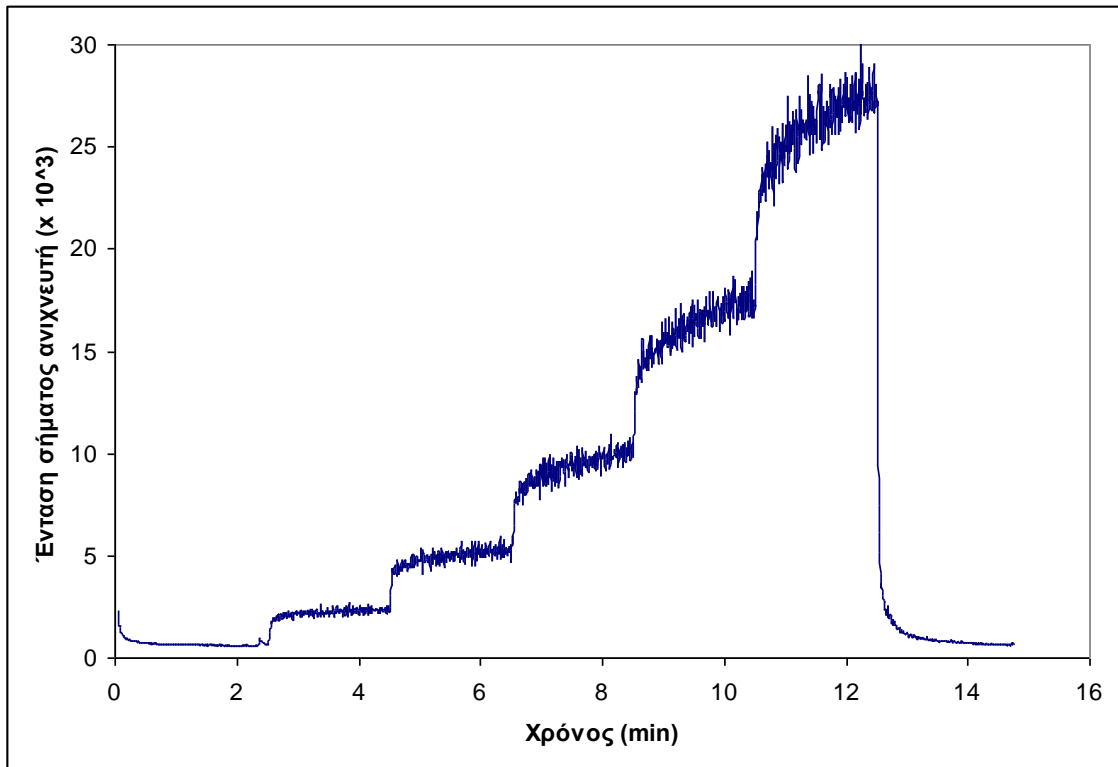
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με διμεθυλο-δισουλφίδιο στον προσομοιωτή οσμών για τους 4 συνδυασμούς παραγόντων φαίνονται στα παρακάτω γραφήματα (Σχήμα 34 έως Σχήμα 37).



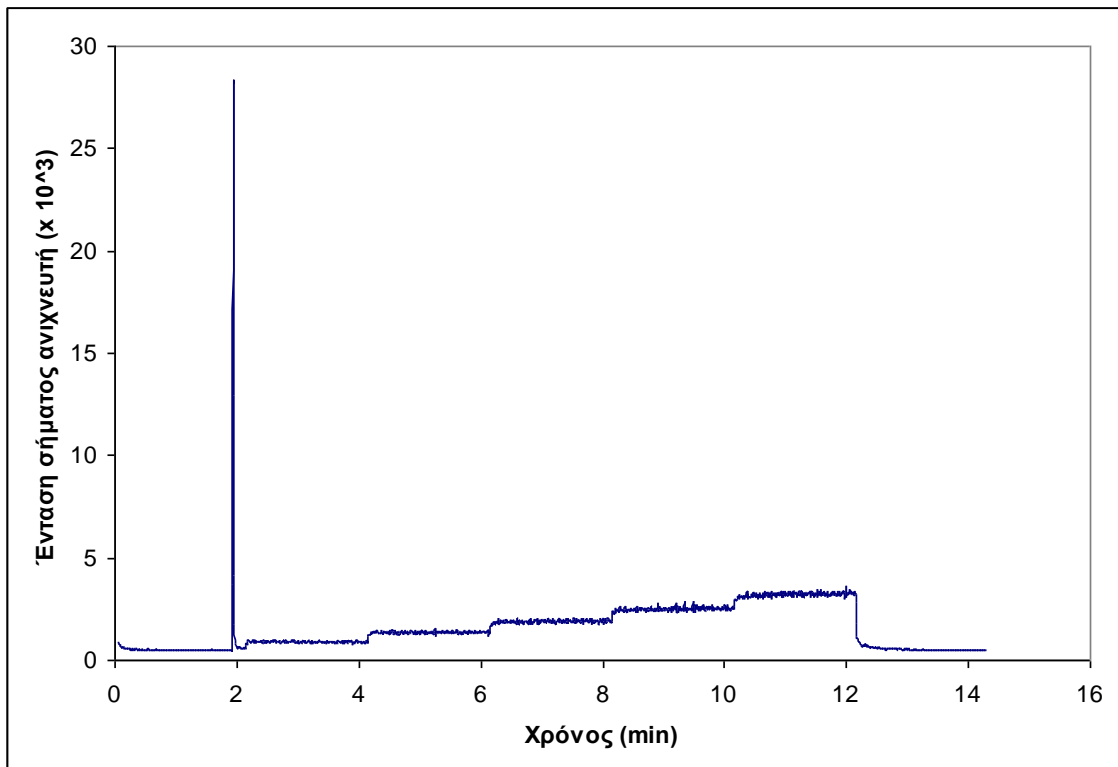
Σχήμα 34. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 94, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 35. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 94, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min



Σχήμα 36. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 94, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 37. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 94, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min

Φαίνεται από τα διαγράμματα ότι η συγκέντρωση του διμεθυλο-δισουλφιδίου στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών (ύψος παραγόμενου παλμού σήματος στον ανιχνευτή αναφοράς) μεταβάλλεται περισσότερο σε υψηλή θερμοκρασία (60°C) όταν μεταβάλλεται η παροχή αέρα στο θάλαμο ανάμιξης. Ακόμη, για παροχή αέρα 4L/min στο θάλαμο ανάμιξης, παρατηρείται μεγαλύτερη μεταβολή στη συγκέντρωση όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία σε σχέση με το υψηλό επίπεδο παροχής. Γίνεται φανερή η επίδραση της πτητικότητας της ουσίας στην παραγόμενη συγκέντρωση του προσομοιωτή οσμών.

Κεφάλαιο
8^η Σειρά Μετρήσεων:
Πειράματα β'
παραγοντικού
σχεδιασμού

14

14. 8^η Σειρά Μετρήσεων: Πειράματα β' παραγοντικού σχεδιασμού

14.1 Σκοπός

Στόχος της 8^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν η μελέτη της επαναληψιμότητας της παραγόμενης συγκέντρωσης βενζολίου από τον προσομοιωτή οσμών με βάση τον β' παραγοντικό σχεδιασμό που περιγράφεται στο κεφάλαιο 5.

14.2 Υλικά - Όργανα

Για την εκτέλεση της 8^{ης} σειράς μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν:

- Βενζόλιο C₆H₆ , Special for Chromatography, BDH laboratory reagents, BDH Chemicals Ltd, Poole England
- Μικρο-σύριγγα για την εισαγωγή βενζολίου στο θάλαμο εξάτμισης
- Συνθετικός αέρας υψηλής καθαρότητας (zero air), Air Liquide
- Φιάλη He 99,999% για τον ανιχνευτή αναφοράς, Air Liquide
- Ανιχνευτής αναφοράς (σύστημα παλμικής δειγματοληψίας – φασματομέτρο μάζας PSS-MS)
- Προσομοιωτής οσμών

14.3 Περιγραφή

Με βάση τον β' παραγοντικό σχεδιασμό του κεφαλαίου 5, εξετάστηκε το βενζόλιο σε διαφορετικούς συνδυασμούς 4 παραγόντων, ήτοι της θερμοκρασίας θαλάμου εξάτμισης, παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης και στο θάλαμο εξάτμισης καθώς επίσης και όγκου υγρής ποσότητας αναλύτη που εισάγεται στο θάλαμο εξάτμισης. Ο κάθε συνδυασμός επαναλήφθηκε 3 φορές για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δύο επίπεδα της παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης εξετάστηκαν στο ίδιο πείραμα για όλους του συνδυασμούς των τριών άλλων παραγόντων προκειμένου να ελεγχθεί επιπλέον η απόκριση του προσομοιωτή οσμών σε εναλλασσόμενες μεταβολές στις συγκεντρώσεις εξόδου.

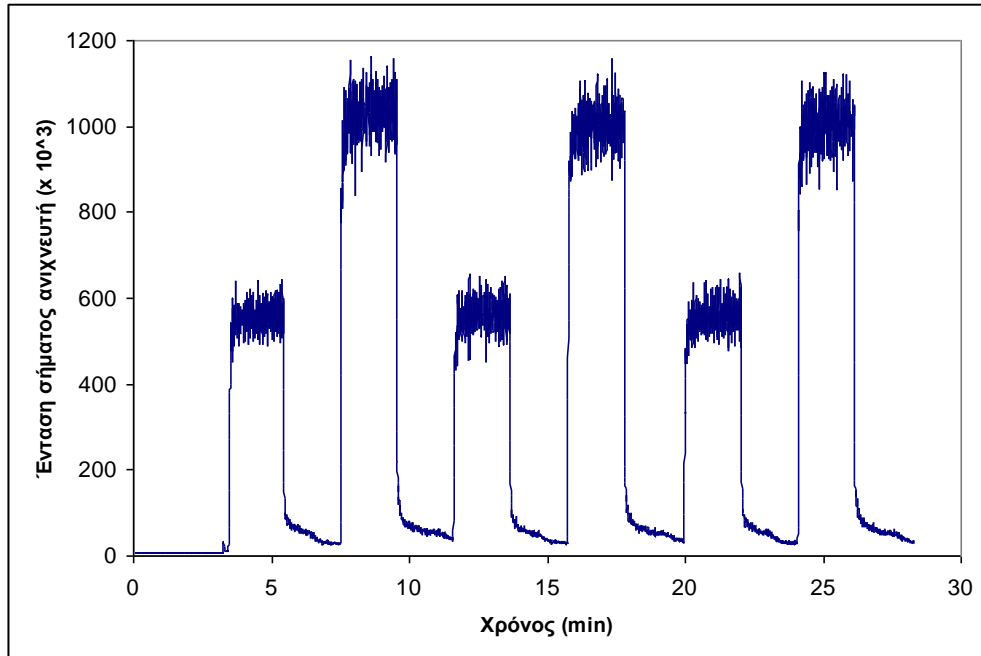
Το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε, διαφοροποιείται από εκείνο του α' παραγοντικού σχεδιασμού κυρίως στο 6^ο βήμα και περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 26).

Πίνακας 26. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης βενζολίου με τον προσομοιωτή οσμών (β' παραγοντικός σχεδιασμός)

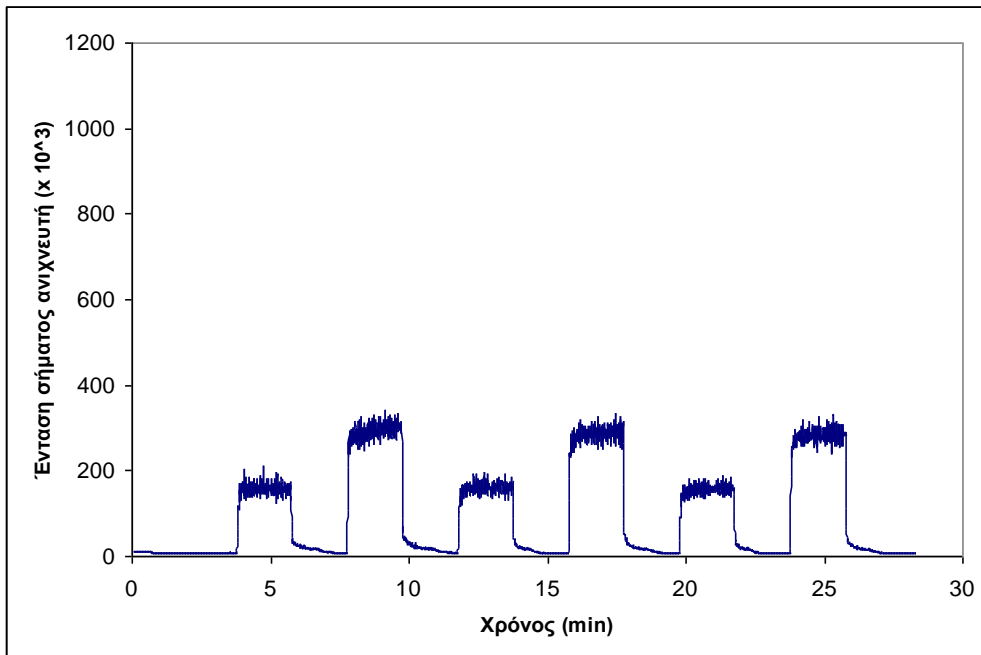
Βήμα	Περιγραφή
1	Προετοιμασία του προσομοιωτή οσμών 1.1 Έλεγχος συνδέσεων του προσομοιωτή οσμών με το διασύνδεσμο του ανιχνευτή αναφοράς 1.2 Ρύθμιση θερμοκρασίας του θαλάμου εξάτμισης 1.3 Έλεγχος πίεσης της παροχής συνθετικού αέρα στον προσομοιωτή οσμών 1.4 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο ανάμιξης 1.5 Ρύθμιση μηδενικής παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
2	Προετοιμασία του ανιχνευτή αναφοράς 2.1 Ρύθμιση θερμοκρασίας διασύνδεσμου (200°C) 2.2 Ρύθμιση θερμοκρασίας γραμμής μεταφοράς (210°C) 2.3 Ρύθμιση των παροχών He στο σύστημα παλμικής δειγματοληψίας (PSS) 2.4 Ρύθμιση της μεθόδου του φασματομέτρου μάζας (MS) για την καταγραφή του χαρακτηριστικού ιόντος
3	Εκκίνηση καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
4	Καταγραφή «τυφλού» δείγματος για 2min.
5	Εισαγωγή υγρού αναλύτη στον προσομοιωτή οσμών 5.1 Εισαγωγή κατάλληλης ποσότητας βενζολίου στο θάλαμο εξάτμισης με χρήση ειδικής μικρο-σύριγγας
6	Παραγωγή προφίλ συγκεντρώσεων αυξανόμενης βηματικής μεταβολής 6.1 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 3mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.2 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.3 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 5mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.4 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.5 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 3mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.6 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.7 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 5mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.8 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.9 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 3mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.10 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.11 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 5mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min. 6.12 Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 0mL/min. Παραμονή στην τιμή αυτή για 2min.
7	Διακοπή καταγραφής ανιχνευτή αναφοράς
8	Ρύθμιση παροχής συνθετικού αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε 10mL/min για 2-3min για τον καθαρισμό τυχόν υπολειμμάτων στο σύστημα

14.4 Αποτελέσματα

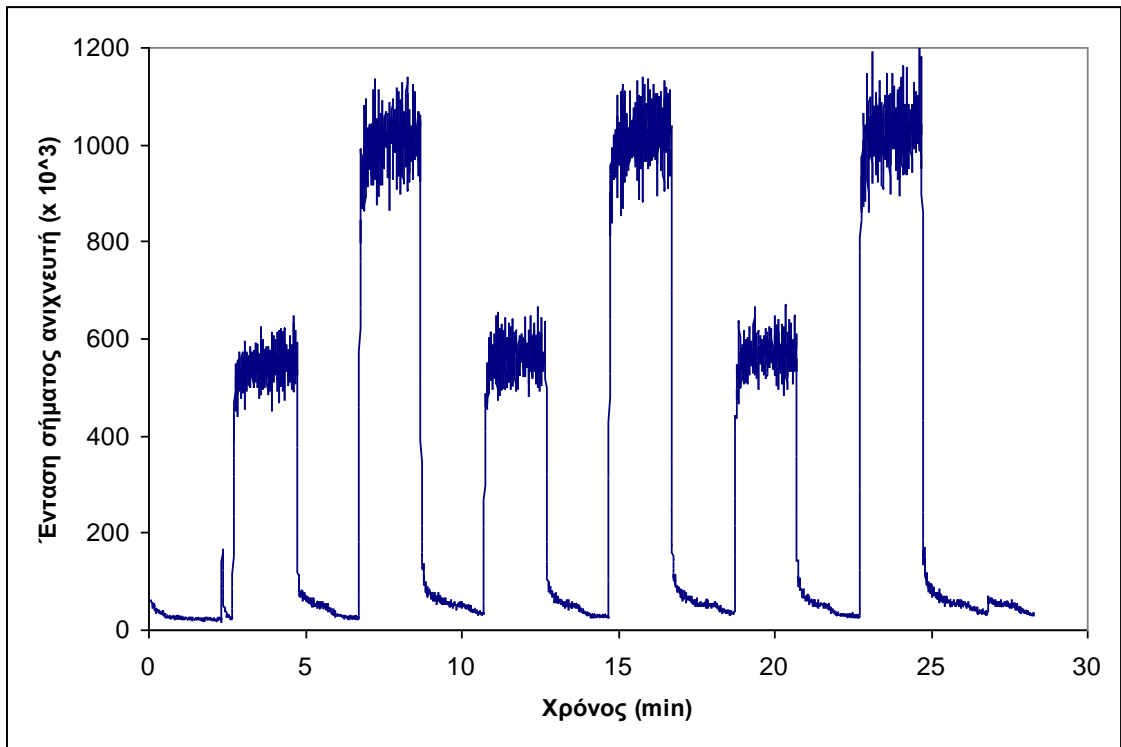
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του β' παραγοντικού σχεδιασμού στον προσομοιωτή οσμών για τους 8 συνδυασμούς των 3 παραγόντων φαίνονται στα παρακάτω γραφήματα (Σχήμα 38 έως Σχήμα 45).



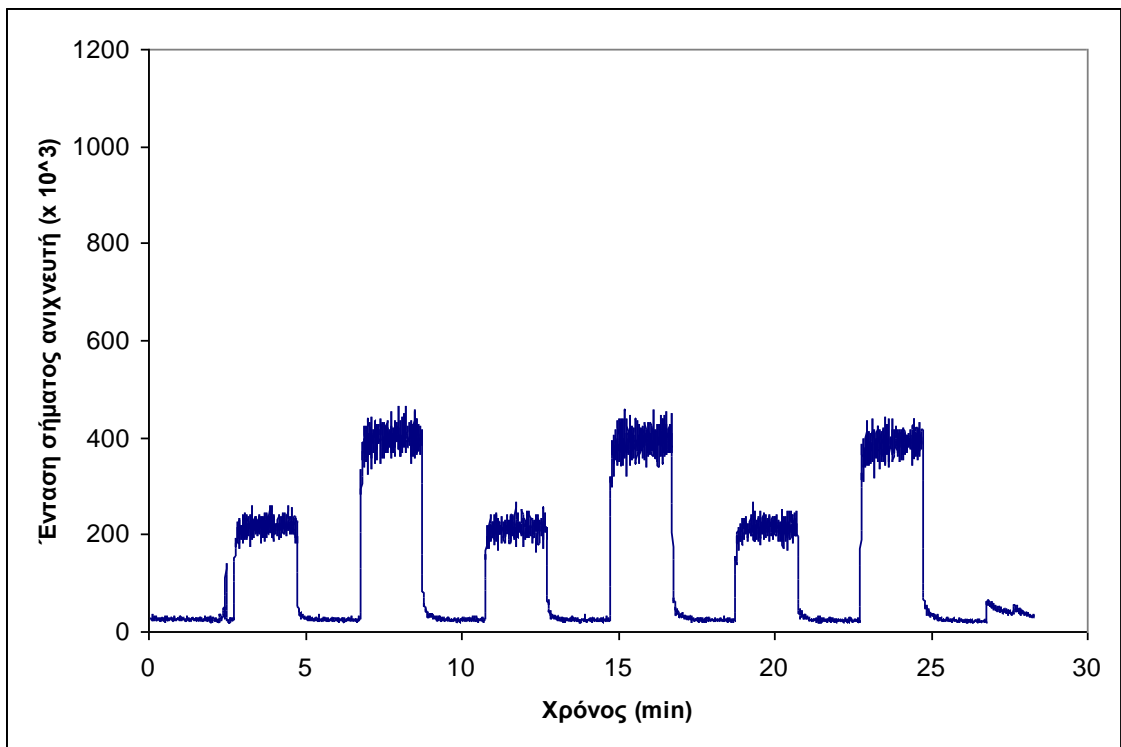
Σχήμα 38. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C , όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη $40\mu\text{L}$ και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με $4\text{L}/\text{min}$



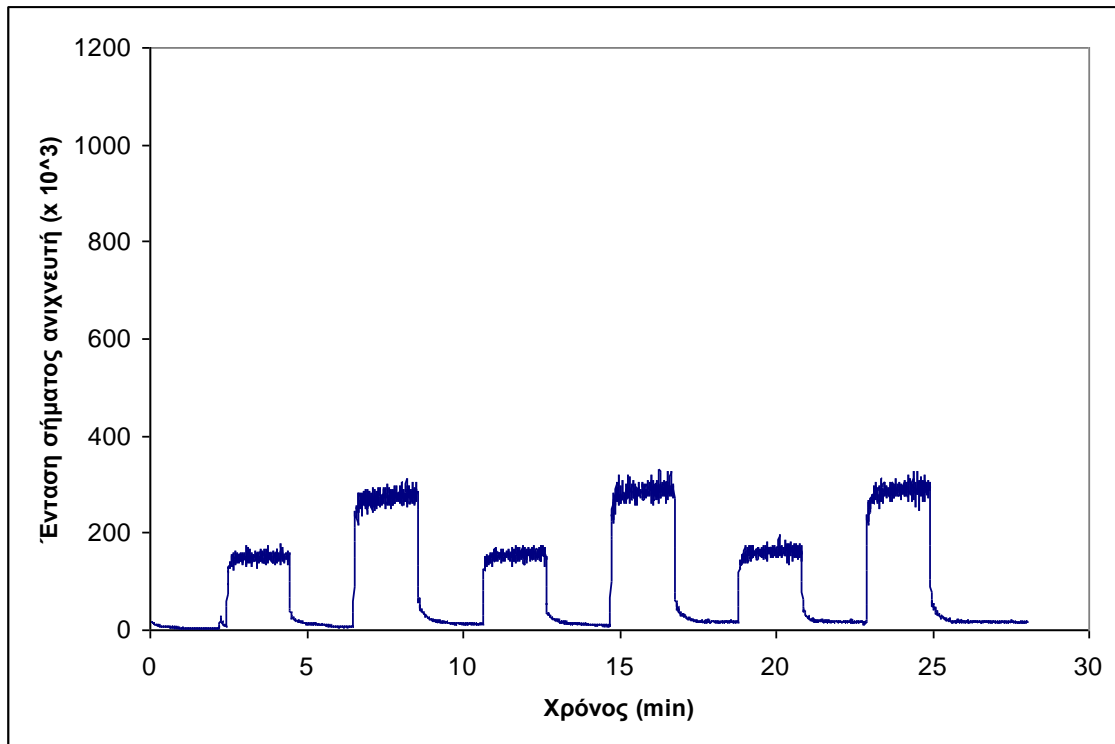
Σχήμα 39. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C , όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη $40\mu\text{L}$ και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με $6\text{L}/\text{min}$



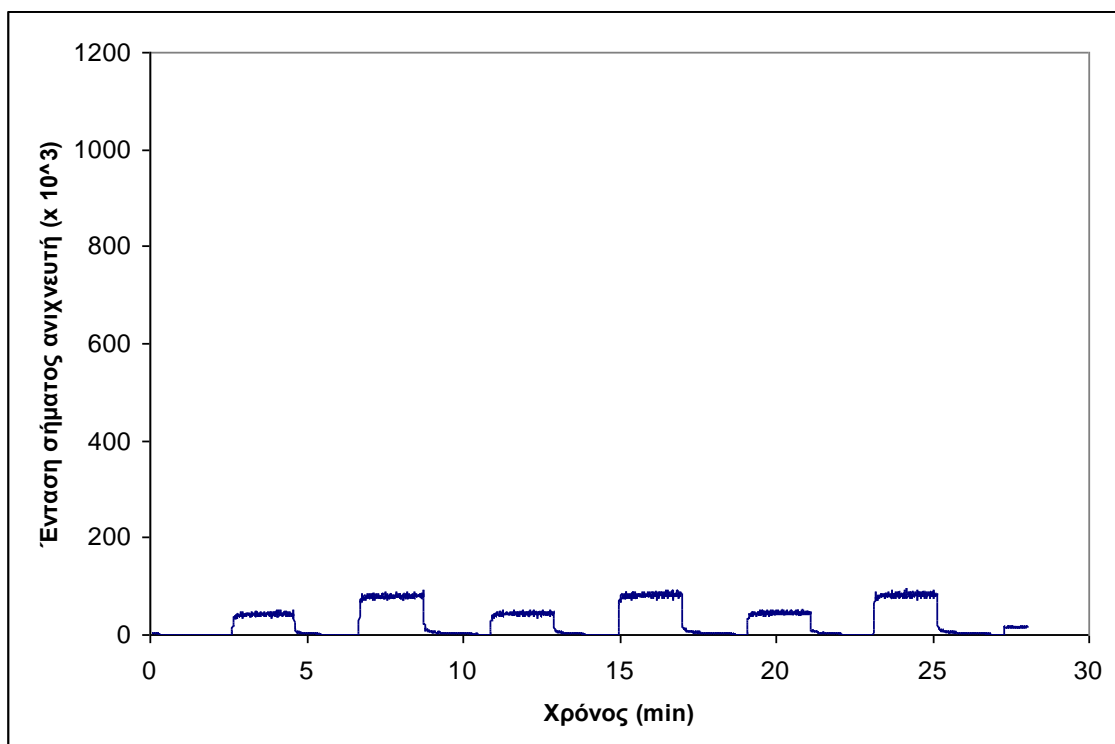
Σχήμα 40. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 20μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



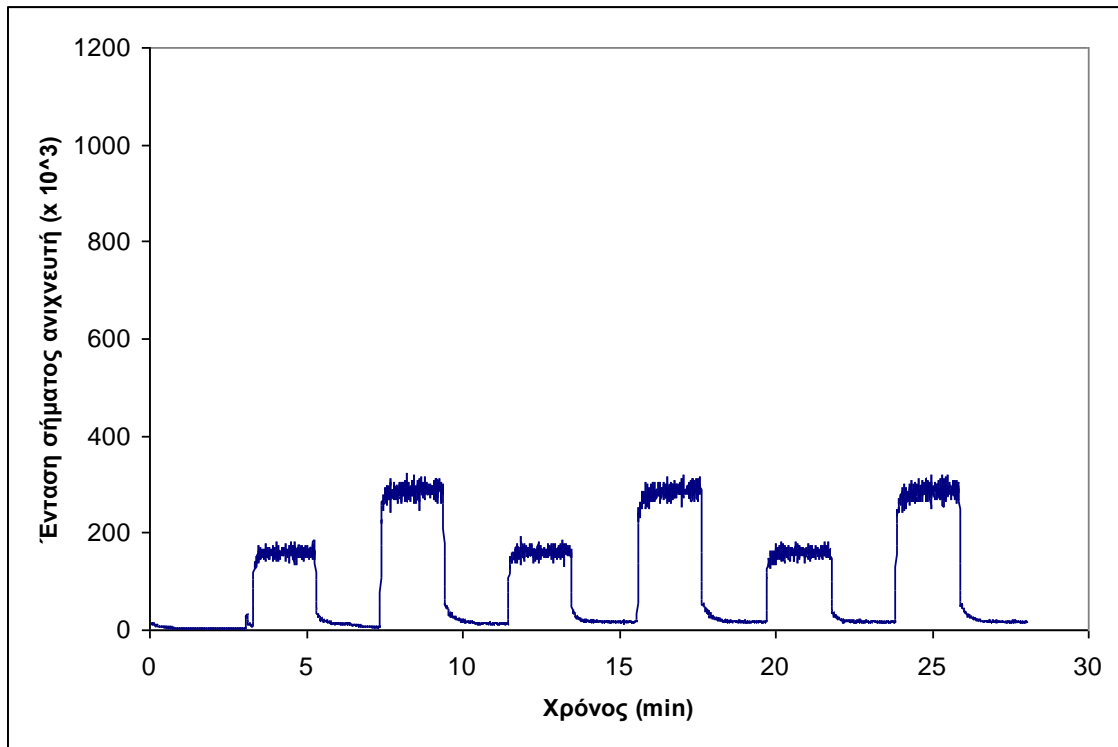
Σχήμα 41. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 20μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min



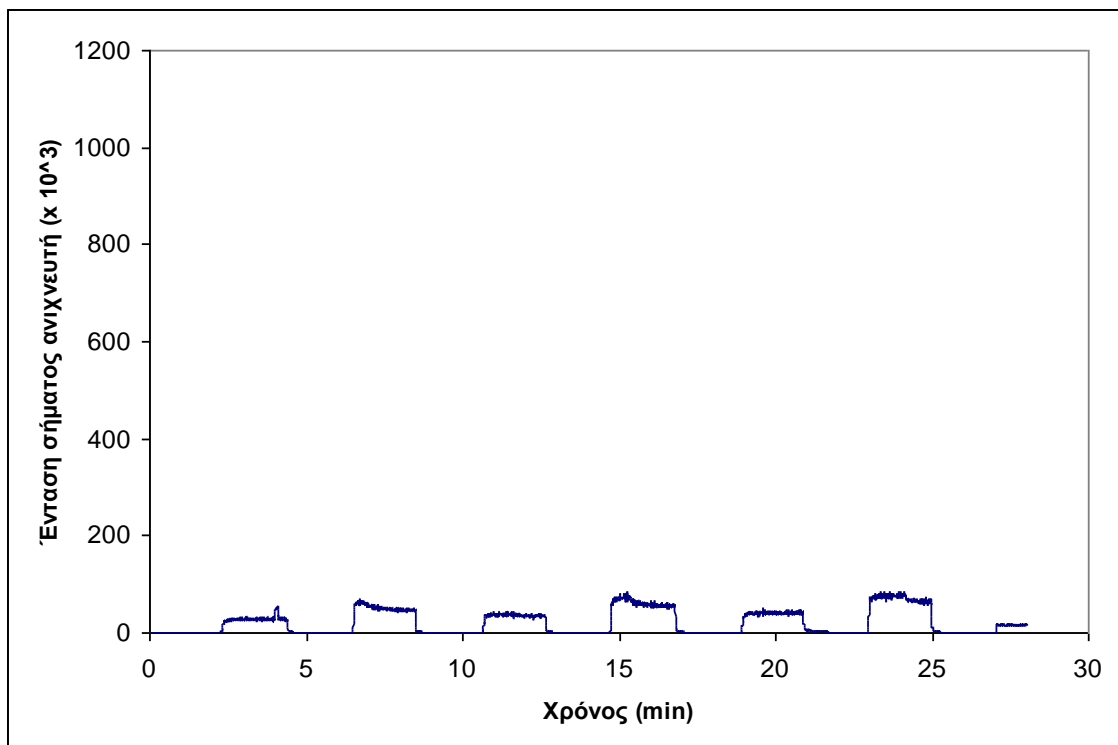
Σχήμα 42. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 40μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 43. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 40μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min



Σχήμα 44. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 20μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min



Σχήμα 45. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 20μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min

Κεφάλαιο

9^η Σειρά Μετρήσεων:

Μίγματα ουσιών

στον προσομοιωτή
οσμών

15

15. 9^η Σειρά Μετρήσεων: Μίγματα ουσιών στον προσομοιωτή οσμών

15.1 Σκοπός

Σκοπός της 9^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν η μελέτη του προφίλ της παραγόμενης οσμής από τον προσομοιωτή οσμών με χρήση μιγμάτων υγρών μιγμάτων που εισάγονται στον θάλαμο εξάτμισης. Επιπλέον, η 9^η σειρά μετρήσεων εστιάστηκε στην μελέτη της επίδρασης των δομικών υλικών και της υγρασίας στην παραγόμενο αέριο μίγμα ουσιών.

15.2 Υλικά - Όργανα

Για την εκτέλεση των μετρήσεων στον προσομοιωτή οσμών χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά:

- Μικρο-σύριγγα για τη εισαγωγή πολύ μικρού όγκου (μL) υγρών ουσιών στον προσομοιωτή οσμών
- Διάλυμα NH₃, 25% v/v, Sigma Aldrich
- Διμεθυλο τρισουλφίδιο C₂H₆S₃, >98%, SAFC Supply Solutions
- Τολουόλιο C₆H₅CH₃, p.a. FERAK,
- Ξυλόλιο C₆H₄(CH₃)₂, Mallinckrodt
- Κόσκινα Test-Sieve, ASTM E11-61, 1680 – 1000micron
- Υάλινη φύσιγγα, ID 4mm, μήκους 115mm, SUPELCO
- Αυτόματες πιπέττες για την μετάγγιση μικρών όγκων υγρών
- Προσομοιωτής οσμών

15.3 Περιγραφή

15.3.1 Μετρήσεις συνθετικών μιγμάτων για την προσομοίωση της οσμής

- Ισομοριακό μίγμα οσμής αποσύνθεσης

Παρασκευάστηκε ισομοριακό μίγμα 6 χαρακτηριστικών ουσιών (ακετόνη, 2-βουτανόνη, τολουόλιο, ξυλόλιο, διμεθυλο δισουλφίδιο και τριμεθυλο δισουλφίδιο) που προσομοιάζουν την οσμή της ανθρώπινης αποσύνθεσης με τις ποσότητες που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5 (Πίνακας 14).

Από το ισομοριακό μίγμα λήφθηκαν 40μL και εισήχθησαν στον προσομοιωτή οσμών για την παραγωγή συνθετικής οσμής αποσύνθεσης σε θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης ίση με 60°C και παροχή αέρα θαλάμου ανάμιξης 4L/min. Κατά την εκτέλεση του πειράματος καταγράφηκαν τα ιόντα (m/z) 94, 126, 92, 106, 58 και 72 (μαζί με το

ιόν 40) στον ανιχνευτή αναφοράς. Ακολουθήθηκε το προφίλ παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης που εφαρμόστηκε και στον α' πρώτο παραγοντικό σχεδιασμό (Σχήμα 7).

- Συνθετικό μίγμα οσμής ούρων

Παρασκευάστηκε συνθετικό μίγμα με 5 χαρακτηριστικά συστατικά (ακετόνη, 2-βουτανόνη, τολουόλιο, βενζόλιο και ξυλόλιο) για την προσομοίωση των ανθρώπινων ούρων. Οι όγκοι των ουσιών φαίνονται στο Κεφάλαιο 5 (Πίνακας 15).

Έγινε εισαγωγή 40μL από το συνθετικό μίγμα στον προσομοιωτή οσμών σε συνθήκες 40°C θερμοκρασία εξάτμισης και 4L/min παροχή αέρα ανάμιξης, ενώ ακολουθήθηκε το προφίλ παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης που περιγράφεται στον α' παραγοντικό σχεδιασμό (Σχήμα 7). Τα ιόντα (m/z) 58, 72, 92, 78 και 106 (μαζί με το ιόν 40) καταγράφηκαν από τον ανιχνευτή αναφοράς.

15.3.2 Μετρήσεις συνθετικών μιγμάτων με επίδραση δομικών υλικών και υγρασίας

- Συνθετικό μίγμα οσμής ούρων με αλληλεπίδραση δομικών υλικών

Προστέθηκε στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών ειδική φύσιγγα με πακτωμένα δομικά υλικά για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των παραγόμενων αέριων ουσιών με αυτά.

Τοποθετήθηκαν 900 mg τσιμέντο φαινόμενης πυκνότητας 1,1 g/cm³ σε φύσιγγα εσωτερικής διαμέτρου 4mm και συνολικού μήκους 115mm, η οποία προσαρμόστηκε στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών και πριν την είσοδο του ανιχνευτή αναφοράς. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 15, τα υλικά στηρίχθηκαν εντός της φύσιγγας με τη βοήθεια υαλοβάμβακα στα δύο άκρα. Τα δομικά υλικά είχαν υποστεί ειδική προκατεργασία με άλεση και χρήση κόσκινων για να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία διαμέτρου 1 – 1,68mm.

Στη συνέχεια, 40μL από το συνθετικό μίγμα ούρων που παρασκευάστηκε σε προηγούμενη μέτρηση εισήχθησαν στον προσομοιωτή οσμών σε συνθήκες 40°C θερμοκρασία εξάτμισης και 4L/min παροχή αέρα ανάμιξης. Ακολουθήθηκε το προφίλ παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης που περιγράφεται στον α' παραγοντικό σχεδιασμό (Σχήμα 7). Τα ιόντα (m/z) 58, 72, 92, 78 και 106 (μαζί με το ιόν 40) καταγράφηκαν από τον ανιχνευτή αναφοράς.

- Συνθετικό μίγμα οσμής ούρων με προσθήκη υγρασίας

Στο συνθετικό μίγμα οσμής ούρων που παρασκευάστηκε προηγουμένως προστέθηκε υδατικό διάλυμα NH₃ 25% v/v στο μίγμα των ούρων για τη μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στην παραγωγή της οσμής.

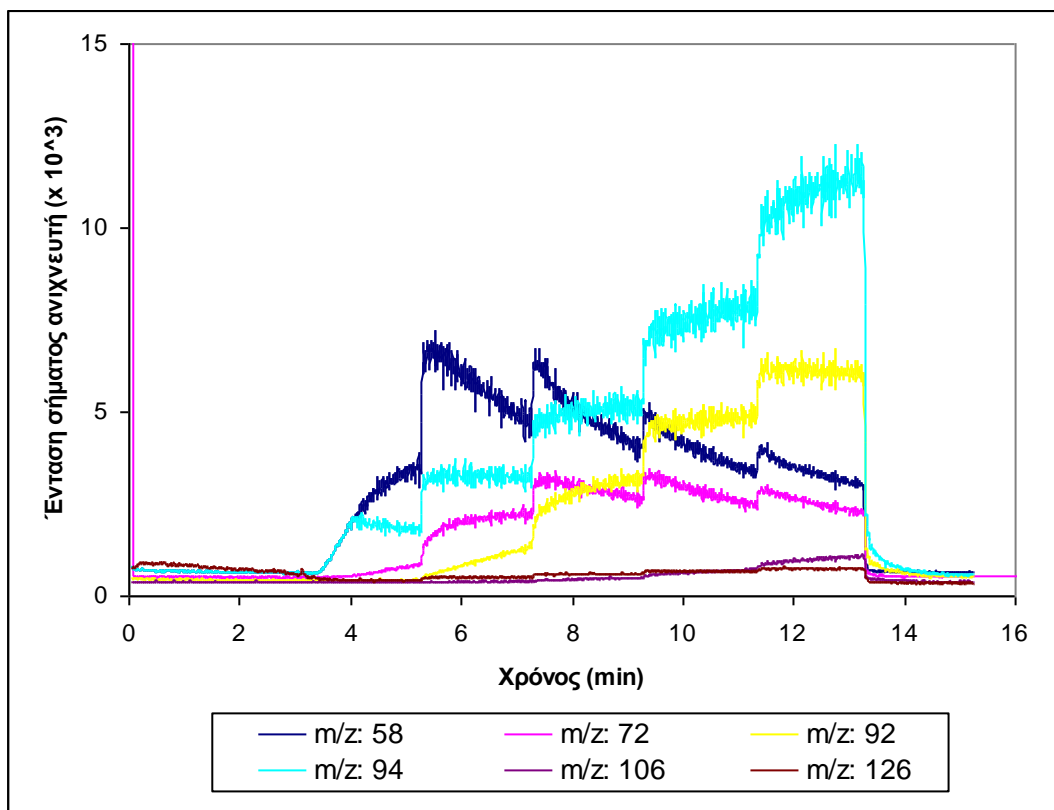
40μL από το συνθετικό μίγμα ούρων που παρασκευάστηκε σε προηγούμενη μέτρηση εισήχθησαν στον προσομοιωτή οσμών στους 40°C θερμοκρασία εξάτμισης και 4L/min παροχή αέρα ανάμιξης. Ακολουθήθηκε το προφίλ παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης που περιγράφεται στον α' παραγοντικό σχεδιασμό (Σχήμα 7). Τα ιόντα (m/z) 58, 72, 92, 78 και 106 (μαζί με το ιόν 40) καταγράφηκαν από τον ανιχνευτή αναφοράς.

15.4 Αποτελέσματα

15.4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων συνθετικών μιγμάτων για την προσομοίωση της οσμής

- Ισομοριακό μίγμα οσμής αποσύνθεσης

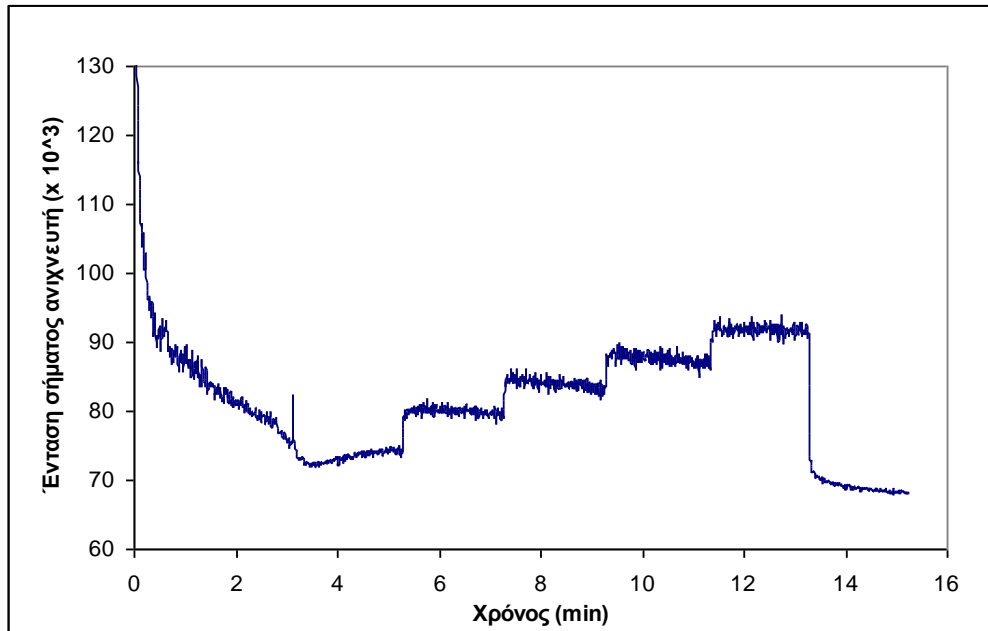
Στο Σχήμα 46 φαίνονται τα προφίλ των χαρακτηριστικών ιόντων των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή του συνθετικού μίγματος. Είναι φανερό ότι τόσο η πτητικότητα όσο και η ποσότητα της κάθε ουσίας επηρεάζουν το παραγόμενο προφίλ του αερίου μίγματος.



Σχήμα 46. Προφίλ των ιόντων (m/z) 58, 94, 72, 106, 92, 126 για τις ουσίες ακετόνη, διμεθυλο-δισουλφίδιο, 2-βουτανόνη, ξυλόλιο, τολουόλιο, διμεθυλο-τρισουλφίδιο σε ισομοριακό μίγμα οσμής αποσύνθεσης

Στο Σχήμα 47 φαίνεται το ολικό ρεύμα των ιόντων (Total Ion Current) στον ανιχνευτή αναφοράς, που αντιπροσωπεύει το άθροισμα των προαναφερθέντων

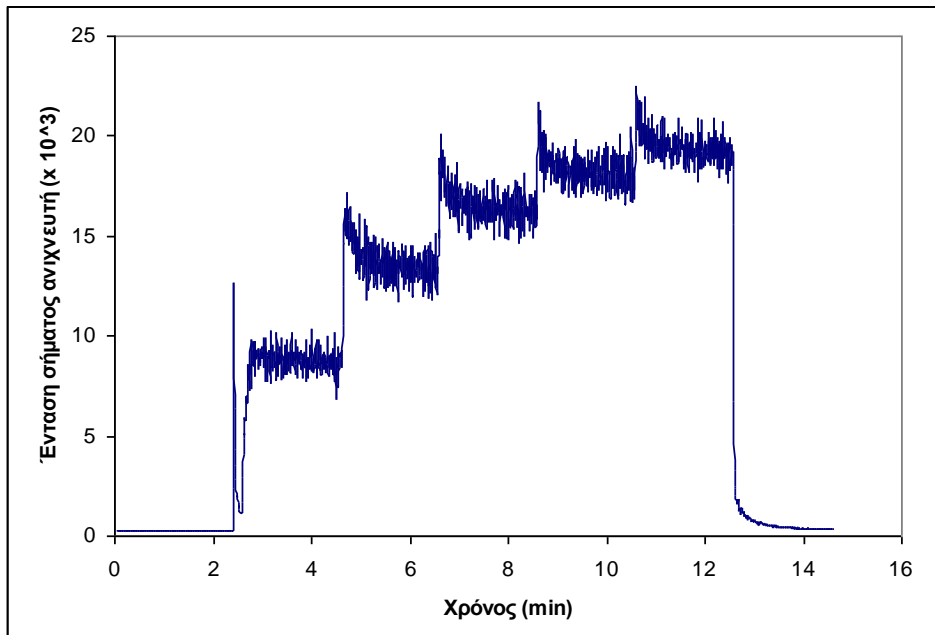
χαρακτηριστικών ιόντων κάθε συστατικού του ισομοριακού μίγματος αποσύνθεσης. Η γενική εικόνα υποδηλώνει μια σταθερότητα του προσομοιωτή οσμών στην παραγωγή συγκεκριμένου προφίλ συγκεντρώσεων (βηματικά αυξητικό προφίλ).



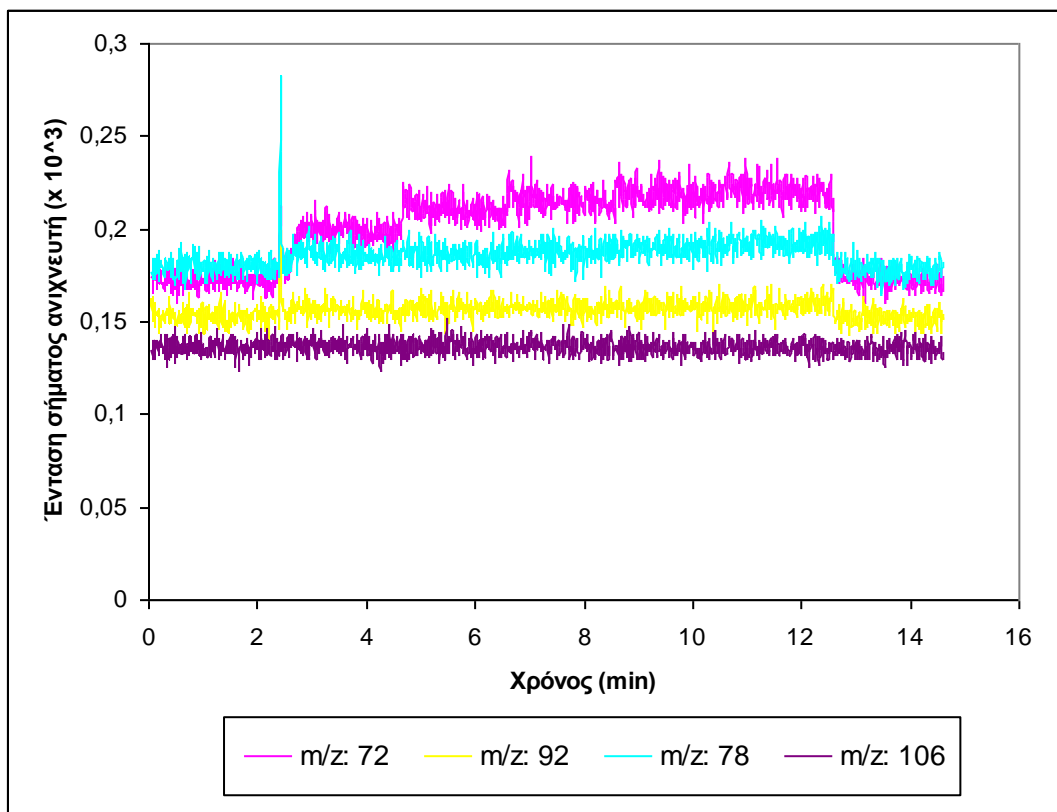
Σχήμα 47. Προφίλ ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) σε ισομοριακό μίγμα οσμής αποσύνθεσης

- Συνθετικό μίγμα οσμής ούρων

Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται τα προφίλ των χαρακτηριστικών ιόντων των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στο συνθετικό μίγμα οσμής ούρων. Για λόγους γραφικής απεικόνισης εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στην ένταση του σήματος του ανιχνευτή αναφοράς μεταξύ του χαρακτηριστικού ιόντος της ακετόνης, m/z 58, (Σχήμα 48) και των υπολοίπων συστατικών του μίγματος (Σχήμα 49), τα προφίλ τους παρουσιάζονται ξεχωριστά.



Σχήμα 48. Προφίλ του ιόντος (m/z) 58 για την ακετόνη σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων

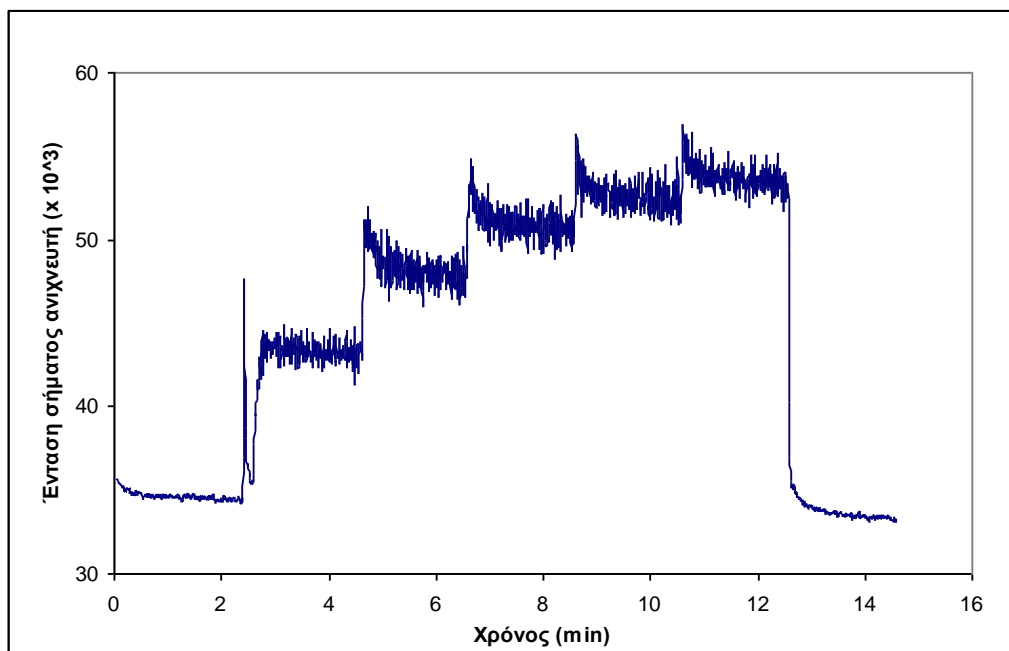


Σχήμα 49. Προφίλ των ιόντων (m/z) 72, 92, 78, 106 για τις ουσίες 2-βουτανόνη, τολουόλιο, βενζόλιο, ξυλόλιο σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων.

Οι χαμηλές ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για συγκεκριμένες ουσίες σε συνδυασμό με τις συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος έδωσαν πολύ χαμηλά σήματα στον ανιχνευτή αναφοράς, που άγγιζαν το όριο ανίχνευσής του. Όπως φαίνεται και στο

Σχήμα 49, τα χαρακτηριστικά ιόντα m/z 92 και 106 που αντιστοιχούν στις ουσίες τολουόλιο και ξυλόλιο αντίστοιχα, δεν φαίνεται να ακολουθούν τη μεταβολή στις συνθήκες παραγωγής του μίγματος στον προσομοιωτή οσμών και παραμένουν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος. Αντίθετα, τα ιόντα m/z 72 και 78 (2-βουτανόνη και βενζόλιο αντίστοιχα) δείχνουν να ακολουθούν, αν και σε περιορισμένη έκταση, το βηματικά αυξητικό προφίλ.

Στο Σχήμα 50 φαίνεται το ολικό ρεύμα ιόντων (TIC) στο συνθετικό μίγμα οσμής ούρων. Η γενική εικόνα του προφίλ του μίγματος είναι παρόμοια με εκείνη των μεμονωμένων ουσιών που περιγράφονται σε προηγούμενα κεφάλαια, ενώ η ακετόνη, λόγω και της μεγαλύτερης της αφθονίας στο μίγμα, επικρατεί των άλλων ουσιών και συνεισφέρει σημαντικά στην απεικόνιση του ολικού ρεύματος ιόντων.

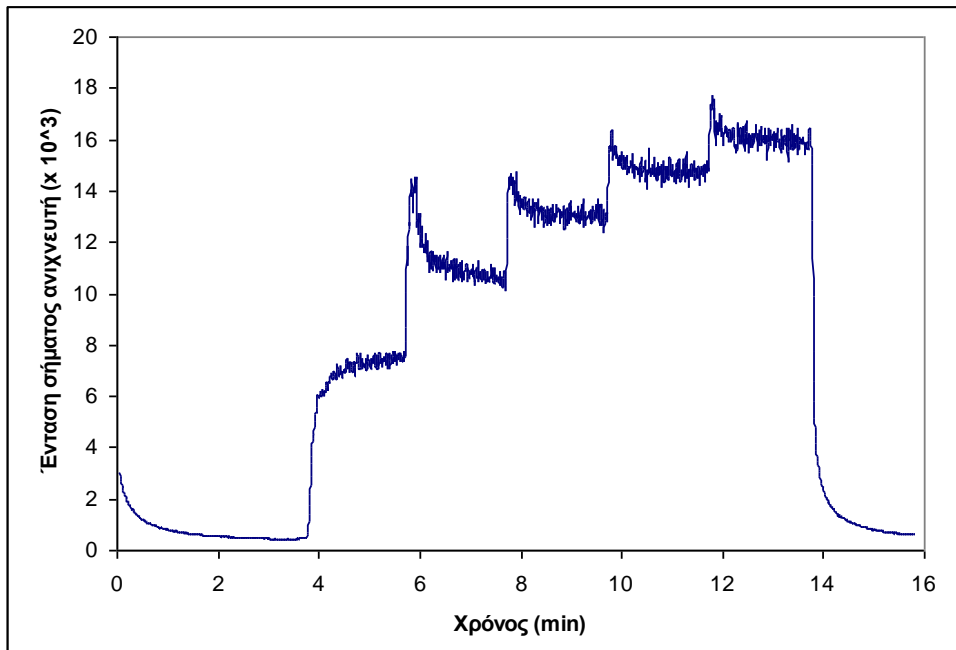


Σχήμα 50. Προφίλ ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων

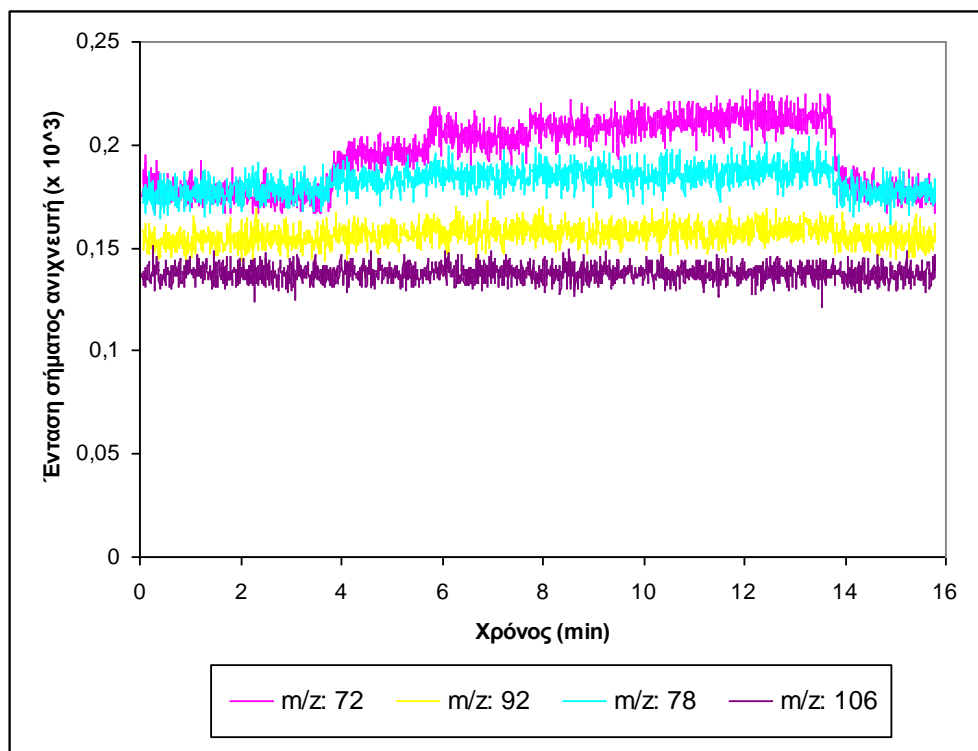
15.4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων συνθετικών μιγμάτων με επίδραση δομικών υλικών και υγρασίας

- Συνθετικό μίγμα οσμής ούρων με αλληλεπίδραση δομικών υλικών

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 51 - Σχήμα 52) παρουσιάζονται ξεχωριστά τα προφίλ των χαρακτηριστικών ιόντων των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στο συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από αλληλεπίδρασή τους με δομικά υλικά.



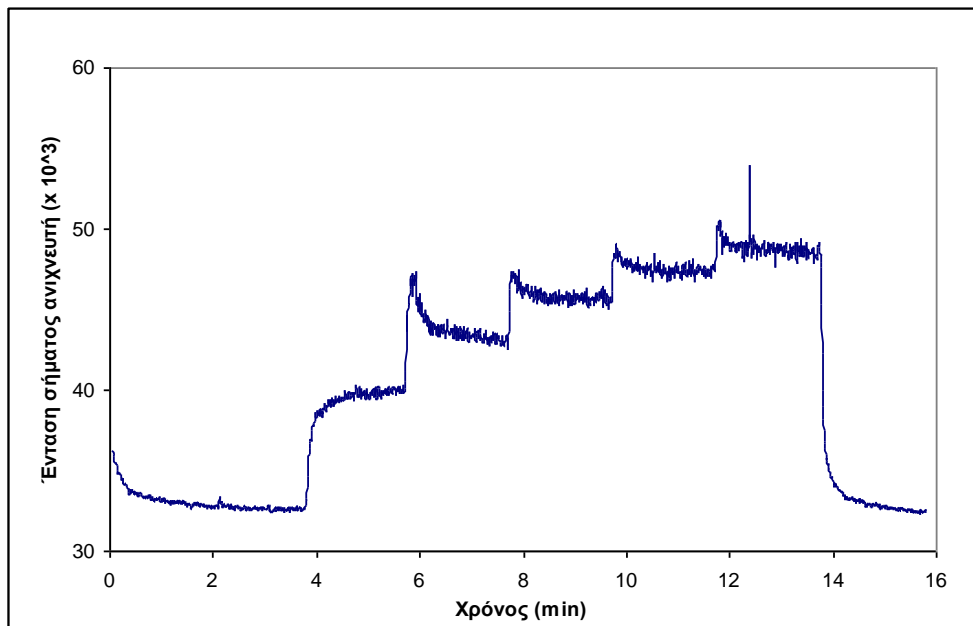
Σχήμα 51. Προφίλ του ιόντος (m/z) 58 για την ακετόνη σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από αλληλεπίδραση με δομικά υλικά



Σχήμα 52. Προφίλ των ιόντων (m/z) 72, 92, 78, 106 για τις ουσίες 2-βουτανόνη, τολουόλιο, βενζόλιο, ξυλόλιο σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από αλληλεπίδραση με δομικά υλικά

Στο Σχήμα 53 φαίνεται το ολικό ρεύμα ιόντων (TIC) στο συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από αλληλεπίδραση με δομικά υλικά. Η γενική εικόνα του προφίλ του

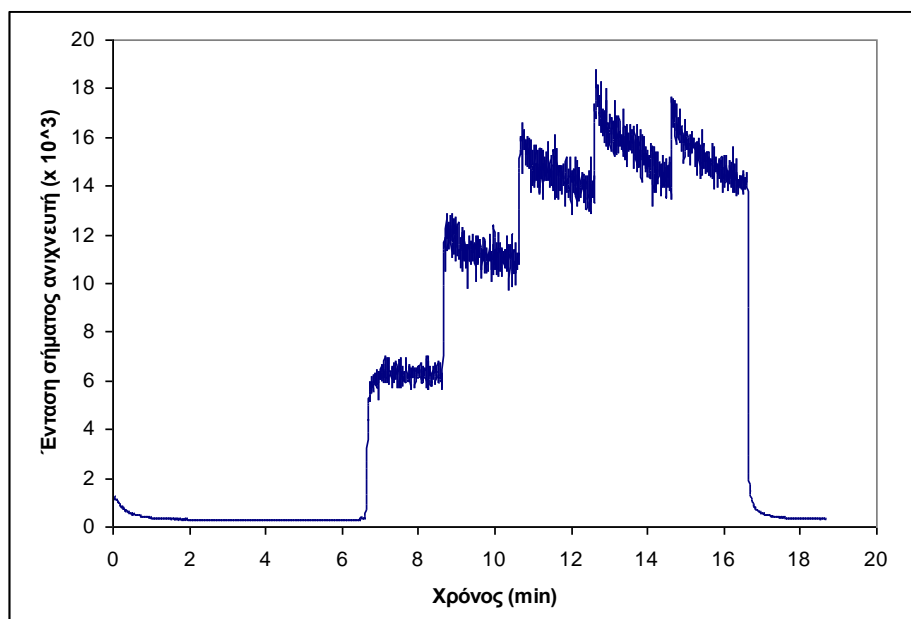
μίγματος είναι παρόμοια με εκείνη των μεμονωμένων ουσιών που περιγράφονται σε προηγούμενα κεφάλαια.



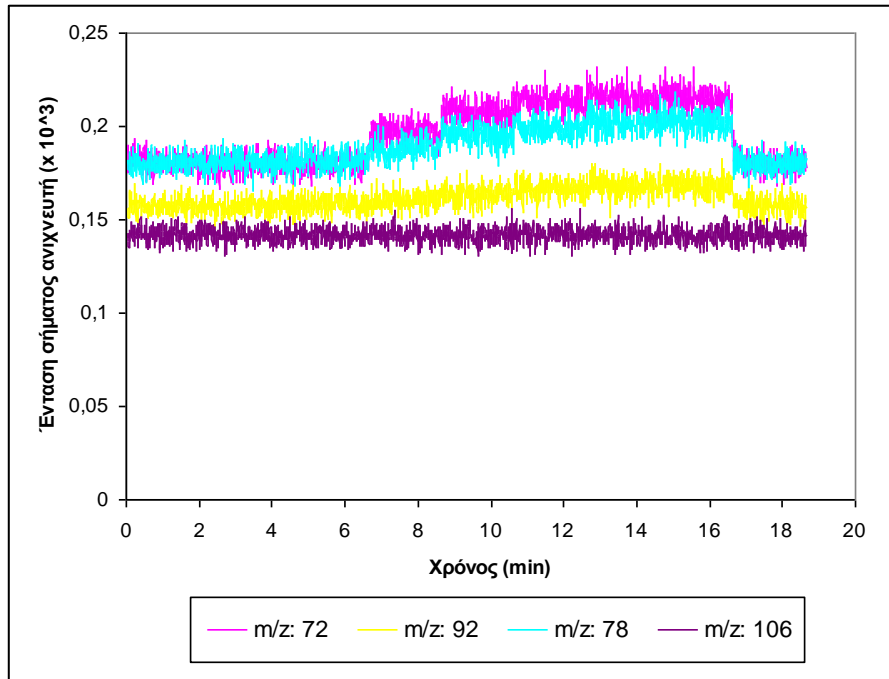
Σχήμα 53. Προφίλ ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) σε συνθετικό μίγμα ουρής ούρων μετά από αλληλεπίδραση με δομικά υλικά

- Συνθετικό μίγμα ουρής ούρων με προσθήκη υγρασίας

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 54 - Σχήμα 55) παρουσιάζονται ξεχωριστά τα προφίλ των χαρακτηριστικών ιόντων των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στο συνθετικό μίγμα ουρής ούρων μετά από προσθήκη υγρασίας μέσω υδατικού διαλύματος αμμωνίας.

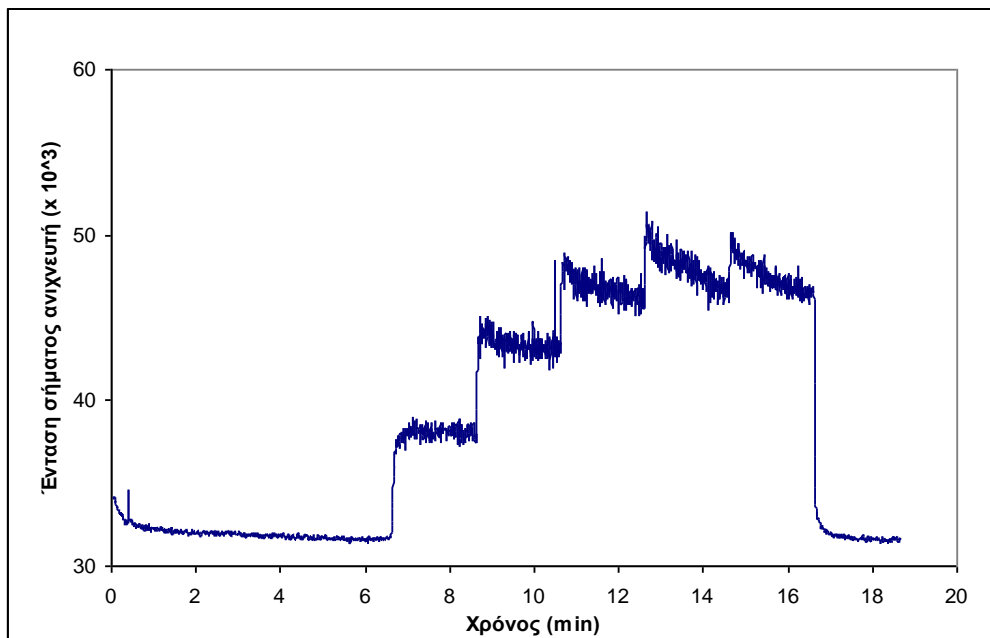


Σχήμα 54. Προφίλ του ιόντος (m/z) 58 για την ακετόνη σε συνθετικό μίγμα ουρής ούρων μετά από προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας



Σχήμα 55. Προφίλ των ιόντων (m/z 72, 92, 78, 106 για τις ουσίες 2-βουτανόνη, τολουόλιο, βενζόλιο, ξυλόλιο σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας

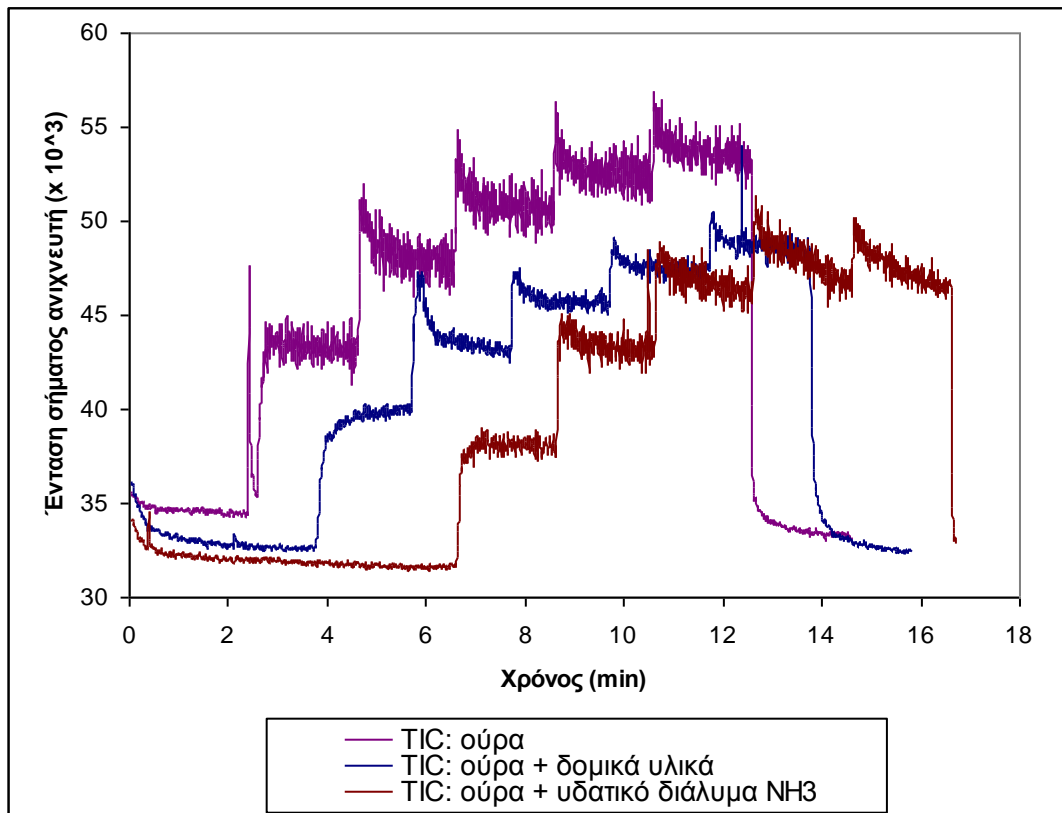
Στο Σχήμα 56 φαίνεται το προφίλ του ολικού ρεύματος των ιόντων.



Σχήμα 56. Προφίλ ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας

Για την καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 57 αλληλεπικαλυπτόμενα τα προφίλ των εντάσεων του σήματος του ανιχνευτή για τα ολικά ρεύματα ιόντων (TIC) που αφορούν (α) το συνθετικό μίγμα των ούρων, (β) το

ίδιο μίγμα ούρων αφού έχει αλληλεπιδράσει με δομικά υλικά και (γ) το μίγμα των ούρων στο οποίο έχει προστεθεί μικρή ποσότητα υδατικού διαλύματος αμμωνίας.



Σχήμα 57. Αλληλεπικαλυπτόμενα προφίλ του ολικού ρεύματος ιόντων για το συνθετικό μίγμα ούρων, το ίδιο μίγμα μετά από αλληλεπίδραση με δομικά υλικά, και μετά από προσθήκη ποσότητας υδατικού διαλύματος NH_3

Όπως αναμενόταν, ένα μέρος των ουσιών που παράγονται από τον προσομοιωτή οσμών, είτε κατακρατείται από τα δομικά υλικά, είτε αλληλεπιδρά με την υγρασία μέσω φυσικοχημικών δράσεων. Τα αντίστοιχα σήματα του ολικού ρεύματος ιόντων είναι ελαφρώς χαμηλότερα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 57 σε σχέση με εκείνο του συνθετικού μίγματος οσμής ούρων.

Κεφάλαιο
Στατιστική
επεξεργασία των
πειραματικών
μετρήσεων

16

16. Στατιστική επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων

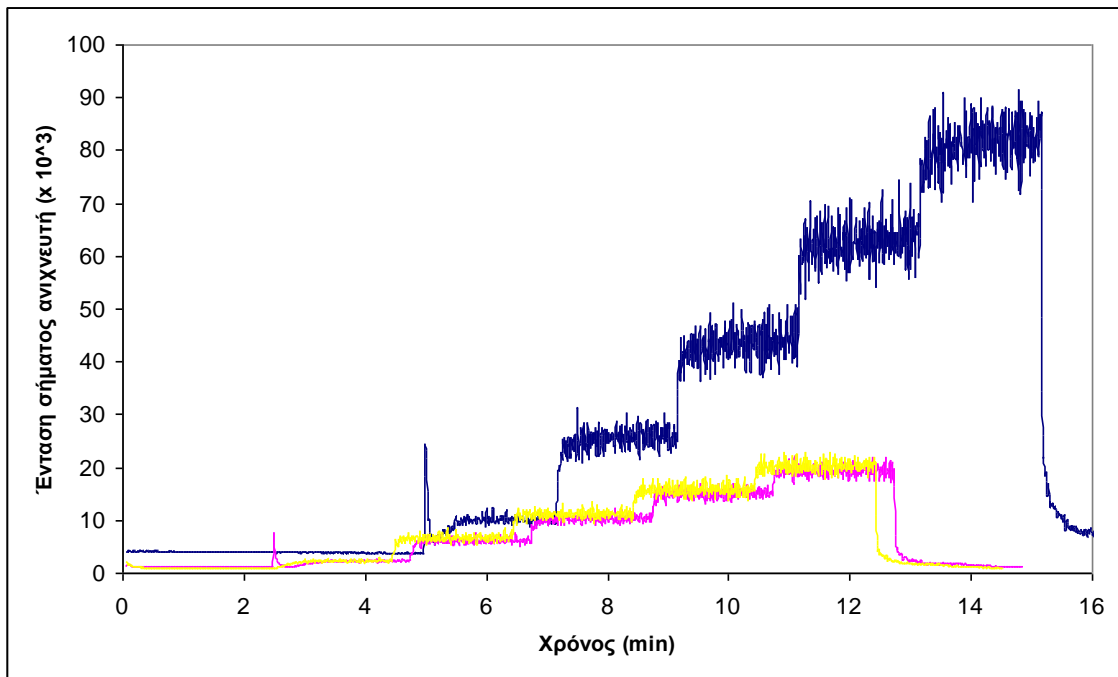
16.1 Λήψη και προ-επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων

Σε κάθε έναν από τους συνδυασμούς που αφορούν τους 2 παραγοντικούς σχεδιασμούς (σειρές μετρήσεων 3 μέχρι και 8) έγιναν 3 επαναλήψεις για την ελαχιστοποίηση των πειραματικών σφαλμάτων και, άρα, βελτίωση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων λήφθησαν σε ψηφιακή μορφή μέσω του ειδικού λογισμικού της εταιρίας Agilent, MSD Chemstation E2.11.1177 με το οποίο έγινε και η βασική επεξεργασία. Σε κάθε γράφημα που καταγράφηκε απομονώθηκε το σήμα της μάζας του χαρακτηριστικού ιόντος (m/z) της ουσίας που ενδιέφερε και αυτό αποθηκεύθηκε σε αριθμητική μορφή μαζί με τον χρόνο καταγραφής του. Ο ρυθμός καταγραφής ορίστηκε στα 2 σημεία/δευτερόλεπτο.

Στο νέο αρχείο, με τη βοήθεια του λογισμικού πακέτου Microsoft Office Excel 2003, υπολογίστηκαν για κάθε επίπεδο παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης, ένας μέσος όρος έντασης καθώς και η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) του σήματος αυτού για μια περιοχή 100 – 150 πειραματικών σημείων σε κάθε επίπεδο. Ο ίδιος αλγόριθμος ακολουθήθηκε για τα πρώτα 100 – 150 πειραματικά σημεία πριν το επίπεδο παροχής 1 mL/min για τη λήψη «τυφλού» σήματος (blank). Στη συνέχεια αφαιρέθηκε από κάθε τιμή έντασης των επιπέδων 1-5 mL/min το σήμα του τυφλού και στη συνέχεια η διαφορά διαιρέθηκε με τη μέση τιμή του σήματος της μάζας 40 (αντιστοιχεί στο αέριο Αργό που υπάρχει στην ατμόσφαιρα). Με τον τρόπο αυτό προέκυψαν οι αντίστοιχες «διορθωμένες» σχετικές τιμές έντασης για κάθε ένα από τα 5 επίπεδα που ενδιαφέρουν σε όλα τα γραφήματα. Κατόπιν, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των 3 επαναλήψεων σε κάθε συνδυασμό παραγόντων, και έτσι προέκυψαν οι σχετικές τιμές έντασης καθώς και αντίστοιχες τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD) αντίστοιχα, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για Ανάλυση της Διακύμανσης (n-way ANOVA).

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 58 φαίνονται οι τρεις επαναλήψεις των εντάσεων του ανιχνευτή για την ακετόνη ($m/z = 58$) σε θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης ίση με 40°C και παροχή ανάμιξης/αραιώσης μέσα από τον θάλαμο ανάμιξης ίση με 6 L/min. Λόγω τεχνικών δυσκολιών υπήρξε καθυστέρηση στην έναρξη ενός εκ των πειραμάτων που όμως δεν επηρέασε το τελικό αποτέλεσμα.

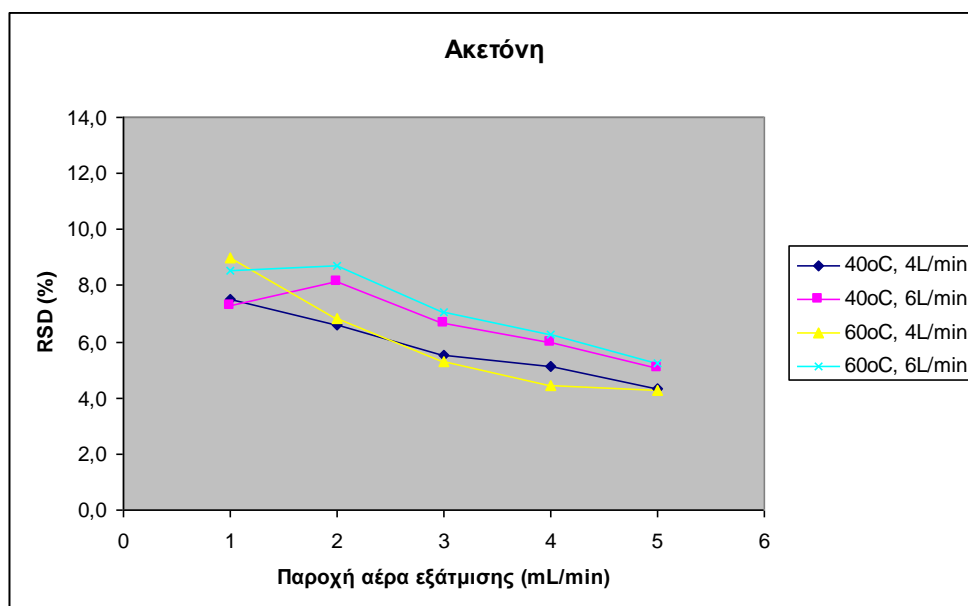


Σχήμα 58. Αλληλεπικάλυψη σημάτων ανιχνευτή αναφορά για τρεις επαναλήψεις μέτρησης ακετόνης

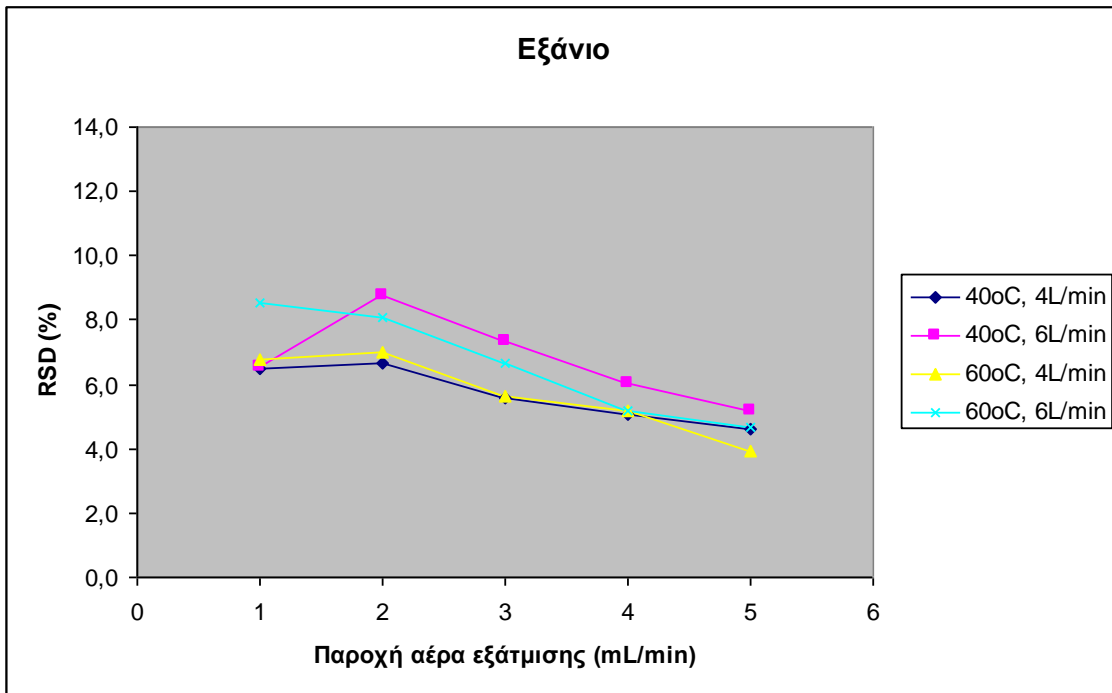
16.2 Επεξεργασία αποτελεσμάτων α' παραγοντικού σχεδιασμού

Τα αποτελέσματα της μαθηματικής επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων που αφορούν τον α' παραγοντικό σχεδιασμό παρουσιάζονται στο Παράρτημα Π4.2.

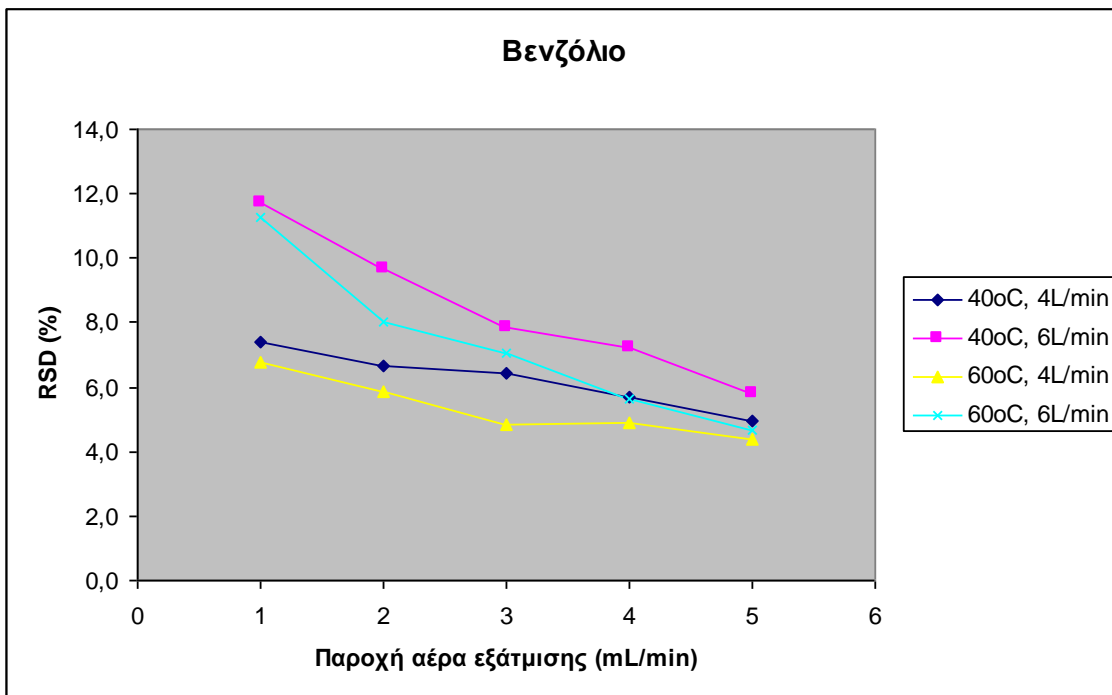
Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 59 - Σχήμα 63) φαίνεται η μεταβολή ανά ουσία της σχετικής τυπικής απόκλισης (και άρα της διακύμανσης του σήματος) σε κάθε επίπεδο θερμοκρασίας, παροχής αέρα ανάμιξης και εξάτμισης.



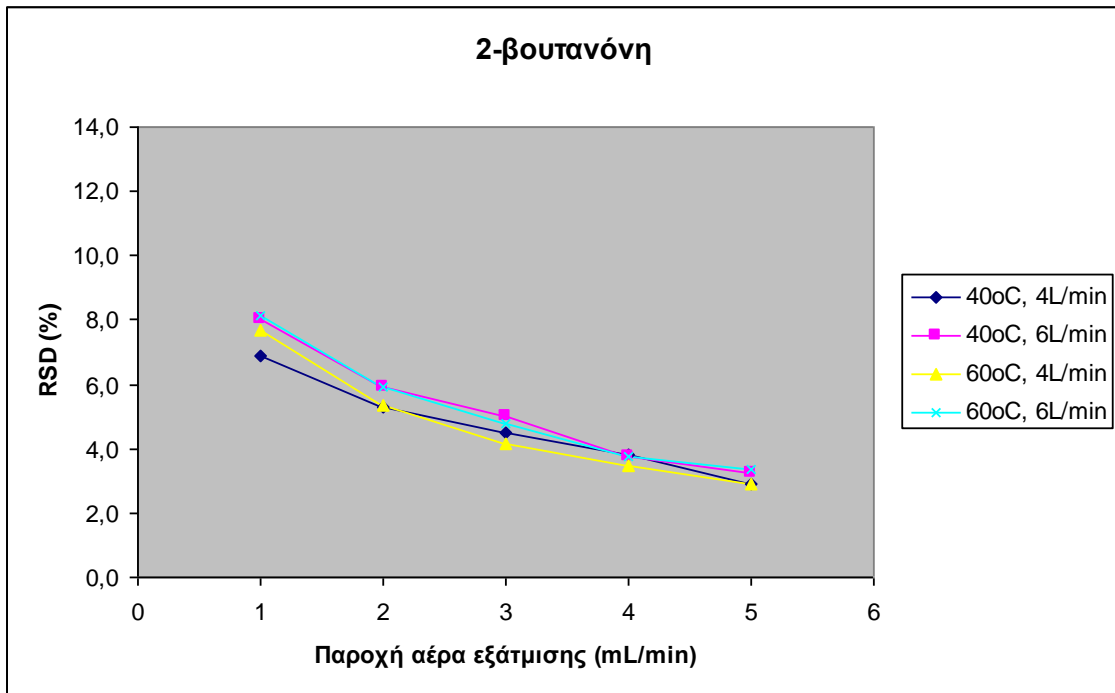
Σχήμα 59. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς της ακετόνης



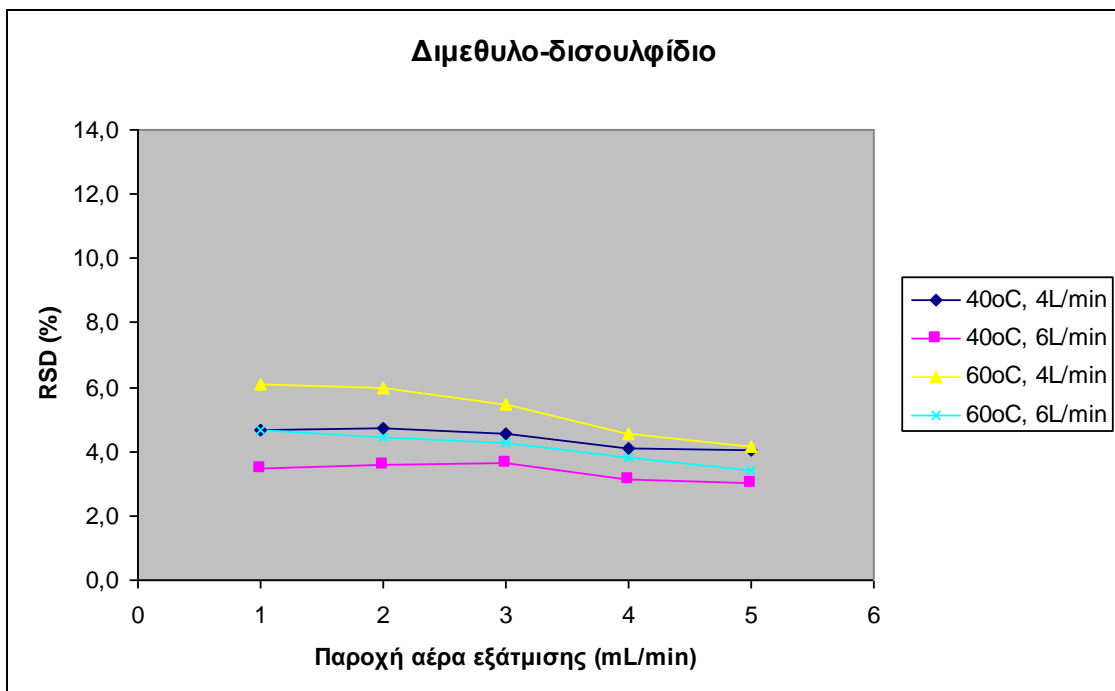
Σχήμα 60. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του εξάνιου



Σχήμα 61. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του βενζολίου



Σχήμα 62. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς της 2-βουτανόνης



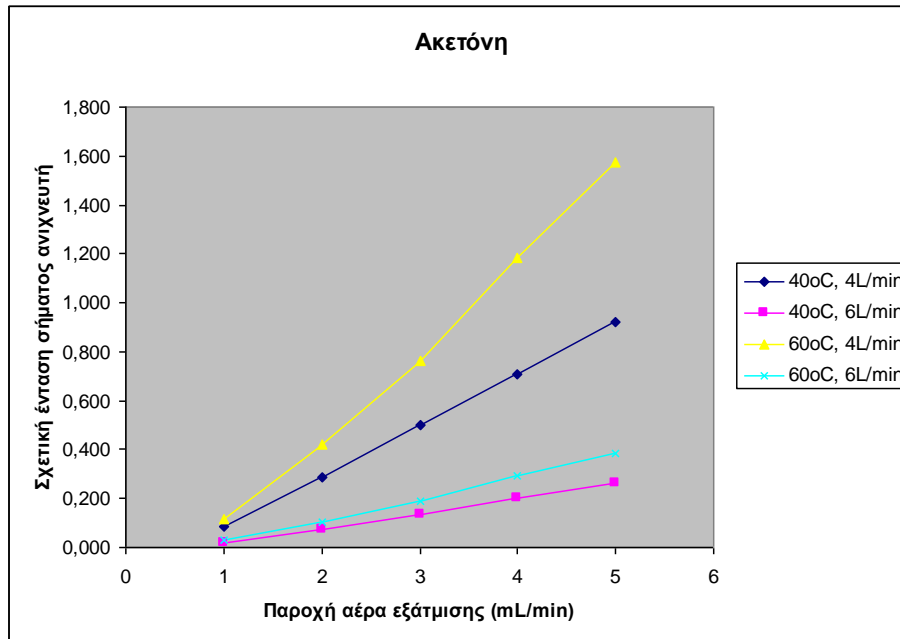
Σχήμα 63. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του διμεθυλο-δισουλφιδίου

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα για όλους τους συνδυασμούς των τριών παραγόντων (θερμοκρασία, παροχή αέρα ανάμιξης, ουσία), σε χαμηλές παροχές αέρα στο θάλαμο εξάτμισης και άρα χαμηλές παραγόμενες συγκεντρώσεις, αυξάνεται η διακύμανση του σήματος του ανιχνευτή αναφοράς. Η επίδραση αυτή είναι αναμενόμενη αφού μπορεί να οφείλεται:

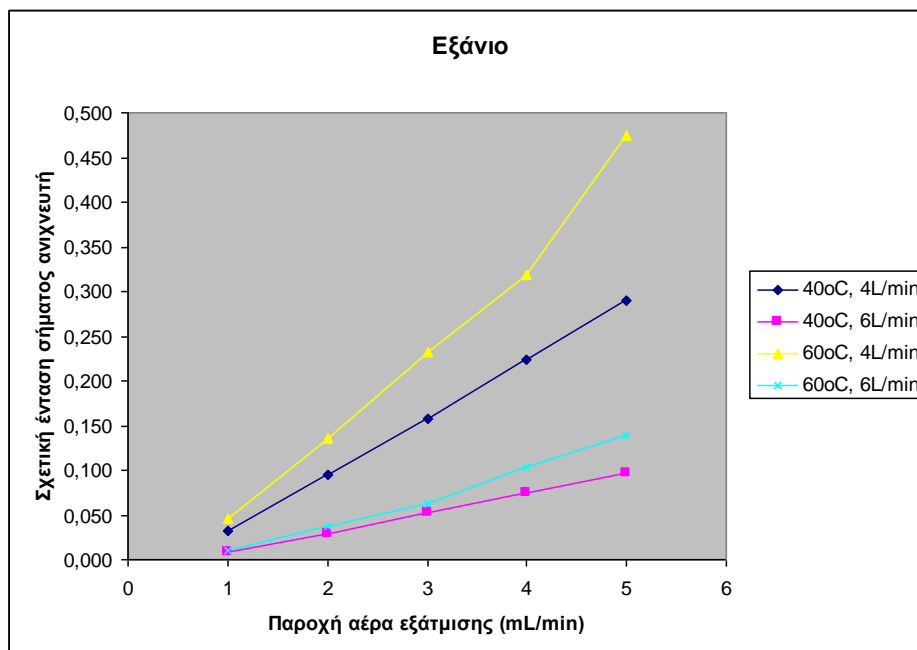
1. στον ανιχνευτή λόγω των περιοχών απόκρισης κοντά στην περιοχή του θορύβου,

2. σε αδυναμία παροχής σταθερής συγκέντρωσης στην έξοδο του προσομοιωτή εξαιτίας της δυσκολίας ρύθμισης σε χαμηλές τιμές της παροχής αέρα στο θάλαμο εξάτμισης με μεγάλη ακρίβεια.

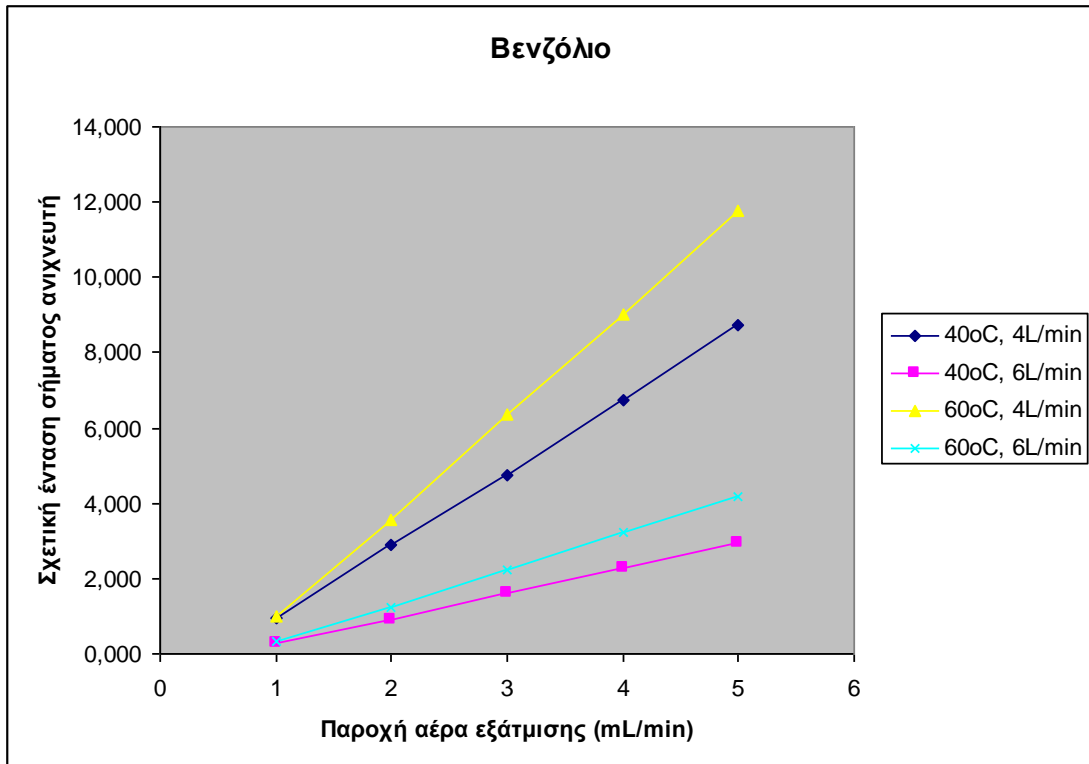
Η σχετική ένταση του σήματος του ανιχνευτή αναφοράς για όλους τους συνδυασμούς που μελετήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 64 - Σχήμα 68).



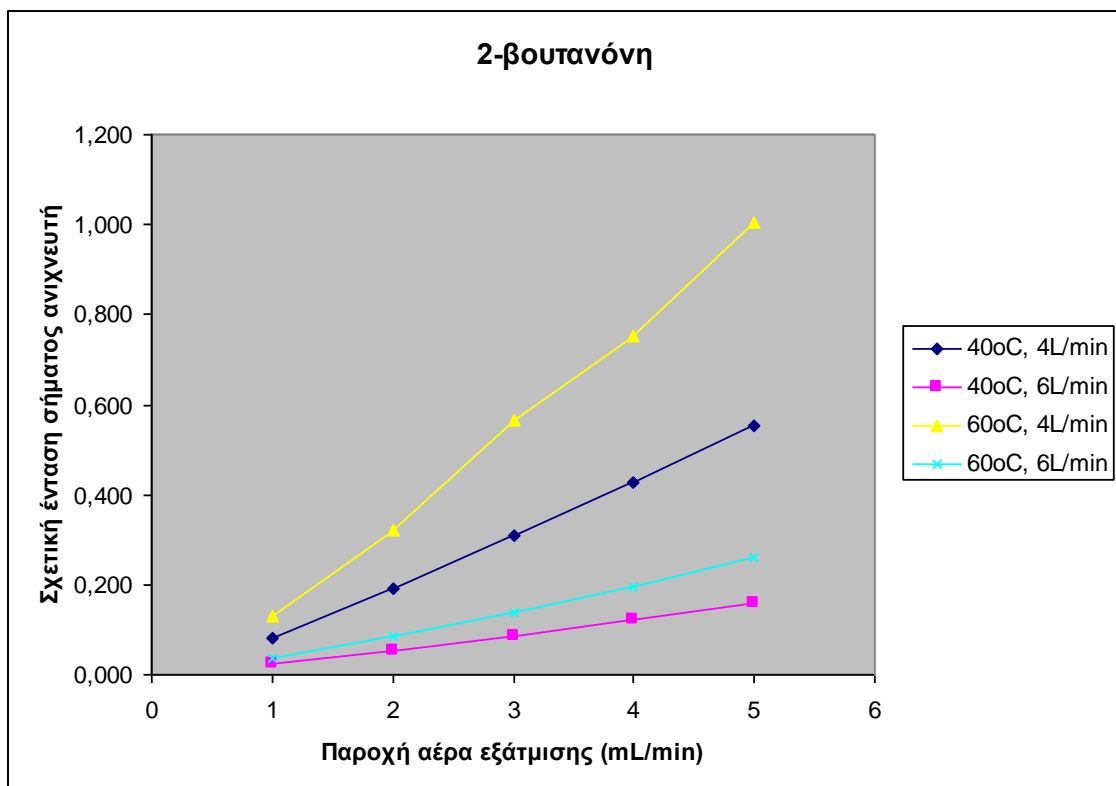
Σχήμα 64. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς της ακετόνης



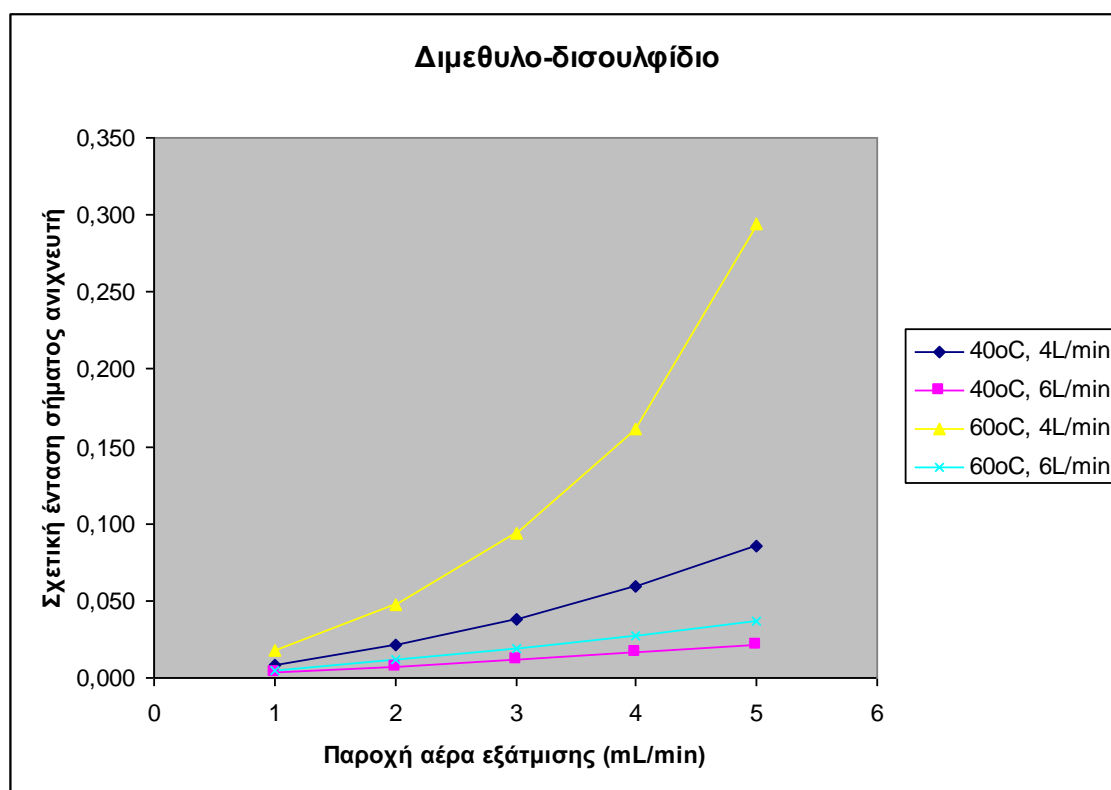
Σχήμα 65. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του εξανίου



Σχήμα 66. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του βενζολίου



Σχήμα 67. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς της 2-βουτανόνης



Σχήμα 68. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του διμεθυλο-δισουλφιδίου

Στη συνέχεια, με χρήση του ειδικού μαθηματικού λογισμικού MATLAB 7.5.0 (R2007b) έγινε επεξεργασία των δεδομένων για εφαρμογή Ανάλυσης Διακύμανσης (n-way ANOVA) τεσσάρων παραγόντων. Οι τέσσερις παράγοντες που μελετήθηκαν συμβολίζονται ως εξής:

- X1: θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης
- X2: παροχή αέρα στο θάλαμο ανάμιξης
- X3: παροχή αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
- X4: ουσία (πηκτικότητα)

Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας της σχετικής έντασης σήματος του ανιχνευτή παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 27).

Πίνακας 27. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης α' παραγοντικού σχεδιασμού για τη σχετική ένταση του ανιχνευτή

Ανάλυση Διακύμανσης Πηγή	P
X1	0.0112
X2	0
X3	0
X4	0
X1*X2	0.21
X1*X3	0.5222
X1*X4	0.0286
X2*X3	0.0008
X2*X4	0
X3*X4	0

Με βάση τα αποτελέσματα της Ανάλυσης Διακύμανσης προκύπτει ότι τα διαφορετικά επίπεδα των παραγόντων X1, X2, X3 και X4, δηλαδή η θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης, η παροχή αέρα στο θάλαμο ανάμιξης, στο θάλαμο εξάτμισης και η ουσία δίνουν σημαντικές διαφορές στην εξαρτημένη μεταβλητή (σχετική ένταση σήματος ανιχνευτή) για διάστημα εμπιστοσύνης 95% ($p = 0,05$). Οι αντίστοιχες τιμές $p < 0,05$ και επομένως απορρίπτεται η στατιστική υπόθεση $H_{0,i}$, σύμφωνα με την οποία δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην εξαρτημένη μεταβλητή εξαιτίας του παράγοντα i .

Επιπλέον, από τους συνδυασμούς των παραγόντων προκύπτει ότι μόνο οι αλληλεπιδράσεις των $X1 * X2$ και $X1 * X3$ δεν φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά την εξαρτημένη μεταβλητή ($p > 0,05$).

Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD) του σήματος του ανιχνευτή παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 28).

Πίνακας 28. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης α' παραγοντικού σχεδιασμού για τη σχετική τυπική απόκλιση του σήματος του ανιχνευτή

Ανάλυση Διακύμανσης Πηγή	P
X1	0.8038
X2	0
X3	0
X4	0
X1*X2	0.8659
X1*X3	0.0171
X1*X4	0
X2*X3	0.1434
X2*X4	0
X3*X4	0

Ομοίως με προηγουμένως, προκύπτει ότι απορρίπτονται οι υποθέσεις H_0 για τους παράγοντες X_2 , X_3 , X_4 αλλά και τους συνδυασμούς $X_1 * X_3$, $X_1 * X_4$, $X_2 * X_4$ και $X_3 * X_4$, λόγω τιμών $p < 0,05$. Οι παράγοντες στα επίπεδα που μελετήθηκαν και οι συνδυασμοί αυτοί επηρεάζουν σημαντικά τη σχετική τυπική απόκλιση (RSD) του σήματος του ανιχνευτή.

Συνοψίζοντας, ο Πίνακας 29 περιλαμβάνει τους παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση του αερίου στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών (σχετική ένταση σήματος του ανιχνευτή) και τη διακύμανση της συγκέντρωσης (ή ισοδύναμα του σήματος του ανιχνευτή).

Πίνακας 29. Επίδραση 4 παραγόντων (θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης, παροχή αέρα εξάτμισης και ανάμιξης, ουσία) και των συνδυασμών τους στην παραγόμενη συγκέντρωση αερίου και στη διακύμανσή της

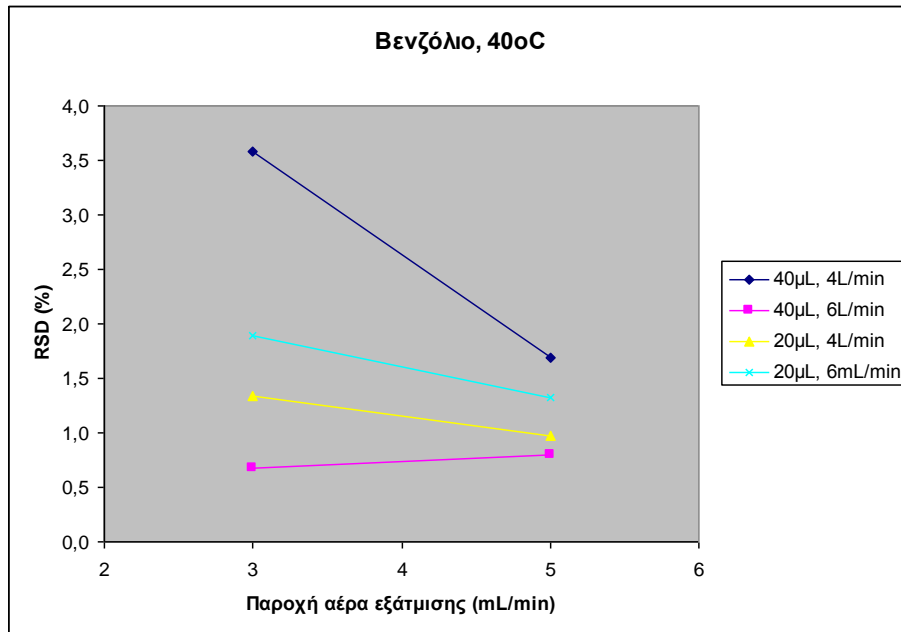
Παράγοντας	Σημαντική επίδραση στη παραγόμενη συγκέντρωση αερίου	Σημαντική επίδραση στη διακύμανση της παραγόμενης συγκέντρωσης
1 Θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης	✓	✗
2 Παροχή αέρα θαλάμου εξάτμισης	✓	✓
3 Παροχή αέρα θαλάμου ανάμιξης	✓	✓
4 Ουσία (πηητικότητα)	✓	✓
Συνδυασμός 1 & 2	✗	✗
Συνδυασμός 1 & 3	✗	✓
Συνδυασμός 1 & 4	✓	✓
Συνδυασμός 2 & 3	✓	✗
Συνδυασμός 2 & 4	✓	✓
Συνδυασμός 3 & 4	✓	✓

16.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων β' παραγοντικού σχεδιασμού

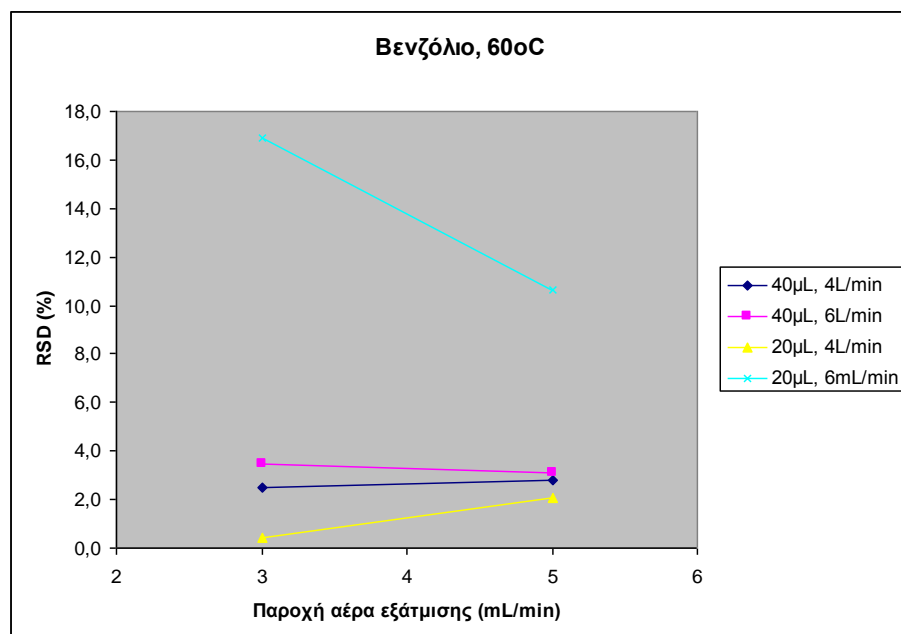
Σε κάθε συνδυασμό παραγόντων έγιναν 3 επαναλήψεις για ελαχιστοποίηση των πειραματικών σφαλμάτων. Τα πειραματικά δεδομένα διορθώθηκαν μαθηματικά, αρχικά με αφαίρεση του «τυφλού» σήματος (σήμα του ανιχνευτή με παροχή αέρα στο θάλαμο εξάτμισης ίση με 0) και στη συνέχεια με διαίρεση με τη μέση τιμή της έντασης του ιόντος m/z 40 (Ar) του κάθε πειράματος. Με τον τρόπο αυτό προέκυψαν 6 (2×3) σχετικές εντάσεις του σήματος του ανιχνευτή για τα δύο επίπεδα τροχών αέρα εξάτμισης για κάθε πείραμα. Κατόπιν, υπολογίστηκαν ο μέσος όρος και η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) της «διορθωμένης» σχετικής έντασης του σήματος του ανιχνευτή για τα δύο επίπεδα παροχών αέρα στο θάλαμο εξάτμισης σε κάθε πείραμα.

Τέλος, λήφθηκε ο μέσος όρος της σχετικής τυπικής απόκλισης για τις τρεις επαναλήψεις κάθε συνδυασμού και η τιμή αυτή χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω ανάλυση και επεξεργασία.

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 69 - Σχήμα 70) φαίνεται η μεταβολή ανά θερμοκρασία της σχετικής τυπικής απόκλισης (διακύμανσης) του σήματος σε κάθε επίπεδο παροχής αέρα ανάμιξης, παροχής αέρα εξάτμισης και εισαγόμενου όγκου της ουσίας (βενζόλιο).



Σχήμα 69. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για διαφορετικούς συνδυασμούς του βενζολίου σε θερμοκρασία 40°C



Σχήμα 70. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για διαφορετικούς συνδυασμούς του βενζολίου σε θερμοκρασία 60°C

Με χρήση του μαθηματικού λογισμικού MATLAB 7.5.0 (R2007b) έγινε επεξεργασία των δεδομένων για εφαρμογή Ανάλυσης Διακύμανσης (n-way ANOVA) τεσσάρων παραγόντων. Οι τέσσερις παράγοντες που μελετήθηκαν σε αυτόν τον παραγοντικό σχεδιασμό συμβολίζονται ως εξής:

- X1: θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης
- X2: παροχή αέρα στο θάλαμο ανάμιξης
- X3: παροχή αέρα στο θάλαμο εξάτμισης
- X4: όγκος υγρού αναλύτη που εισάγεται στον προσομοιωτή οσμών

Ως εξαρτημένη μεταβλητή χρησιμοποιήθηκε η διακύμανση (σχετική τυπική απόκλιση) του σήματος του ανιχνευτή για τις τρεις επαναλήψεις της παροχής αέρα εξάτμισης σε κάθε συνδυασμό συνθηκών.

Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD) του σήματος του ανιχνευτή παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 30).

Πίνακας 30. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης β' παραγοντικού σχεδιασμού για τη σχετική τυπική απόκλιση του σήματος του ανιχνευτή κατά τη διάρκεια ενός πειράματος

Ανάλυση Διακύμανσης Πηγή	P
X1	0.0435
X2	0.087
X3	0.5351
X4	0.1845
X1*X2	0.0455
X1*X3	0.8638
X1*X4	0.1387
X2*X3	0.5653
X2*X4	0.0504
X3*X4	0.7493

Για τους παράγοντες των οποίων οι αντίστοιχες τιμές $p < 0,05$ απορρίπτεται η στατιστική υπόθεση H_{0_i} , σύμφωνα με την οποία δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην εξαρτημένη μεταβλητή εξαιτίας του παράγοντα i . Ακολουθώντας τον αλγόριθμο αυτό προκύπτει ότι απορρίπτονται οι υποθέσεις H_0 για τον παράγοντα X1 και τους συνδυασμό X1 * X2 λόγω τιμών $p < 0,05$. Επομένως η μεταβολή της θερμοκρασίας του θαλάμου εξάτμισης και ο συνδυασμός της με την παροχή αέρα στο θάλαμο ανάμιξης επηρεάζουν σημαντικά τη σχετική τυπική απόκλιση (RSD) του σήματος του ανιχνευτή.

Ο Πίνακας 31 περιλαμβάνει τους παράγοντες που επηρεάζουν τη διακύμανση της συγκέντρωσης του αερίου στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών (σχετική ένταση σήματος του ανιχνευτή) κατά τη διάρκεια ενός πειράματος.

Πίνακας 31. Επίδραση 4 παραγόντων (θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης, παροχή αέρα εξάτμισης και ανάμιξης, όγκος υγρού αναλύτη) και των συνδυασμών τους στη διακύμανση της παραγόμενης συγκέντρωση αερίου κατά τη διάρκεια ενός πειράματος

Παράγοντας	Σημαντική επίδραση στη διακύμανση της παραγόμενης συγκέντρωσης
1 Θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης	✓
2 Παροχή αέρα θαλάμου εξάτμισης	✗
3 Παροχή αέρα θαλάμου ανάμιξης	✗
4 Όγκος υγρού αναλύτη	✗
Συνδυασμός 1 & 2	✓
Συνδυασμός 1 & 3	✗
Συνδυασμός 1 & 4	✗
Συνδυασμός 2 & 3	✗
Συνδυασμός 2 & 4	✗
Συνδυασμός 3 & 4	✗

Τα αποτελέσματα της μαθηματικής επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων που αφορούν τον β' παραγοντικό σχεδιασμό παρουσιάζονται στο Παράρτημα Π4.2.

Κεφάλαιο
Γενικά
Συμπεράσματα και
Προοπτικές

17

17. Γενικά συμπεράσματα και προοπτικές

17.1 Γενικά συμπεράσματα

Τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής συνοψίζονται παρακάτω.

- Ο προσομοιωτής οσμών αποτελεί μια πρωτότυπη συσκευή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αερίων μιγμάτων στο πεδίο για τη βαθμονόμηση αναλυτικών οργάνων (φορητοί αισθητήρες, φασματοόμετρα μάζας κλπ) και την εκπαίδευση ανιχνευτικών σκύλων έρευνας και διάσωσης.
- Ο προσομοιωτής οσμών προσομοιάζει με ελεγχόμενο και αναπαραγωγίσιμο τρόπο τις οσμές της ανθρώπινης αποσύνθεσης και ανθρώπινων ούρων όπως αυτές αποδεδειγμένα από κτίρια που έχουν καταρρεύσει.
- Ο προσομοιωτής οσμών μπορεί να παράγει σταθερό ή μεταβαλλόμενο προφίλ συγκεντρώσεων (transients) καθαρών ουσιών και μιγμάτων.
- Ο προσομοιωτής οσμών παρουσιάζει πολύ καλή συμπεριφορά σε ό,τι αφορά την απόκρισή του κάτω από διαφορετικούς συνδυασμούς πειραματικών συνθηκών. Αυτό γίνεται φανερό τόσο στην παραγωγή μεμονωμένων αερίων ουσιών όσο και σε αέρια μίγματα.
- Η σχετική τυπική απόκλιση στο σήμα της οσμής στον ανιχνευτή αναφοράς έδειξε σταθερότητα της τάξης του 11%.
- Αναπτύχθηκε μέθοδος για την παραγωγή συνθετικών οσμών ανθρώπινης αποσύνθεσης και ούρων.
- Ο προσομοιωτής οσμών έχει τη δυνατότητα δυναμικής παραγωγής συγκεντρώσεων με διαφορετικά επίπεδα υγρασίας. Από τα πειράματα που έγιναν παρατηρήθηκε μικρή επίδραση της υγρής φάσης στην παραγόμενη οσμή.
- Ο προσομοιωτής οσμών έχει τη δυνατότητα παραγωγής οσμών αφού αυτές έχουν πρώτα αλληλεπιδράσει με δομικά υλικά. Πειραματικά παρατηρήθηκε μια μικρή επίδραση των δομικών υλικών στις παραγόμενες οσμές από τον προσομοιωτή πιθανότατα λόγω φυσικοχημικών δράσεων.
- Η ανάλυση διακύμανσης στις ανεξάρτητες μεταβλητές και στα επίπεδα που αυτές εξετάστηκαν έδωσαν συγκεκριμένους παράγοντες (είτε τις ίδιες τις ανεξάρτητες μεταβλητές είτε συνδυασμούς αυτών) που επηρεάζουν σημαντικά την ένταση του σήματος του ανιχνευτή (και άρα την παραγόμενη συγκέντρωση) ή την τυπική του απόκλιση (και άρα τη σταθερότητα της συγκέντρωσης). Η εστίαση στους παράγοντες αυτούς δείχνει την κατεύθυνση

προς την οποία χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για την βελτιστοποίηση του προσομοιωτή οσμών.

17.2 Προοπτικές

Αναμφίβολα, οι σειρές μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί πειραματικά η παραγωγή συνθετικής οσμής από τον προσομοιωτή οσμών δεν καλύπτουν όλο το εύρος των οσμών που συναντώνται σε χώρους εγκλωβισμού. Αποτελούν όμως το ερέθισμα για περαιτέρω έρευνα, βελτιστοποίηση του συστήματος ακόμα και εμπορική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, ενδιαφέρουσες προοπτικές του προσομοιωτή οσμών αποτελούν:

A. Σε ό,τι αφορά το υλικό:

- Κατασκευή και προσαρμογή παράλληλα στην υπάρχουσα συσκευή ενός δεύτερου θαλάμου εξάτμισης (evaporation chamber) για την προσομοίωση οσμικού υποβάθρου (πχ. εγκλωβισμένος άνθρωπος σε περιβάλλον με οικιακά απορρίμματα) ή την ελεγχόμενη προσθήκη υγρασίας στην παραγόμενη οσμή (ήτοι για την πλήρως ελεγχόμενη παραγωγή μίγματος 5 συστατικών χρειάζεται 5 θαλάμους εξάτμισης).
- Σύνδεση της μονάδας παραγωγής δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων με τη μονάδα παραγωγής σταθερού προφίλ συγκεντρώσεων και χρήση τους ως μια ενιαία συσκευή στο πεδίο
- Προσαρμογή φύσιγγας δομικών υλικών με διαφορετικά χαρακτηριστικά (είδος, κοκκομετρία, φαινόμενη πυκνότητα κλπ) στην έξοδο του προσομοιωτή οσμών για μελέτη της επίδρασής τους στις παραγόμενες οσμές
- Βελτιστοποίηση χρόνου λειτουργίας μέσω αυτοματοποιημένης εισαγωγής της υγρής ποσότητας του αναλύτη στο θάλαμο εξάτμισης

B. Σε ό,τι αφορά το λογισμικό:

- Βαθμονόμηση του προσομοιωτή οσμών με ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου που να συσχετίζει τη συγκέντρωση εξόδου με συγκεκριμένες συνθήκες παροχών αέρα και θερμοκρασίας για διαφορετικές ουσίες.
- Ανάπτυξη λογισμικού για τον έλεγχο και τη ρύθμιση των παραμέτρων του προσομοιωτή οσμών στο πεδίο, είτε τοπικά (local) είτε απομακρυσμένα (remotely)

Γ. Σε ό,τι αφορά την εφαρμογή:

- Χρήση του προσομοιωτή οσμών για την εκπαίδευση ανιχνευτικών σκύλων διάσωσης, όπως σχεδιάζεται να πραγματοποιηθεί στα πλαίσια του ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος "Second Generation Locator for Urban Search and Rescue operations"
- Χρήση για τη βαθμονόμηση αναλυτικών οργάνων στο πεδίο

*B*ΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βιβλιογραφία

1. Hepper P.G., Wells D.L., *Chem. Senses*, 30 (2005) 291
2. Settle R.H., Sommerville B.A., McCormick J., Broom D.M., *Anim. Behav.*, 48 (1994) 1443
3. Fenton V., *J Wild. Med.*, 3 (1992) 292
4. Schoon G.A.A., De Bruin J.C., *Forensic Sci Int.*, 69 (1994) 111
5. Schoon G.A.A., *Appl. Anim. Behav. Sci.*, 49 (1996) 257
6. Mesloh C., Wolf R., Henych M., *J Forensic Ident.*, 52 (2002) 169
7. Lit L., Crawford C.A., *Appl. Anim. Behav. Sci.*, 98 (2006) 277
8. Θεόφραστος, ΆΠΑΝΤΑ 8, Εκδόσεις ΚΑΚΤΟΣ
9. Jacoby M., *C&EN*, 82 (2004) 29
10. NASA case studies, *Searching for Life on Mars: the development of the Viking Gas Chromatograph Mass Spectrometer (GCMS)*
11. Meuzelaar H.L.C., Dworzanski J.P., Arnold N.S., McClennen W.H., Wager D.J., *Field Analytical Chemistry and Technology*, 4 (2000), 3
12. Cain W.S., Lee N.-S., Wise P.M., Schmidt R., Ahn B.-H., Cometto-Muniz J.E., Abraham M.H., *Physiol Behav*, 88 (2006) 317
13. Ruth J.H., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 47 (1986) 142
14. McClenny W.A., Holdren M.W., Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, 2nd edition, *Compendium Method TO-15* "Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", EPA, 1999
15. Statheropoulos M., Sianos E., Agapiou A., Georgiadou A., Pappa A., Tzamtzis N., Giotaki H., Papageorgiou C., Kolostoumbis D., *J Chromatogr B*, 822 (2005) 112
16. Statheropoulos M., Agapiou A., Pallis G., *Atmos Environ*, 26 (2005) 4639
17. Statheropoulos M., Spiliopoulou C., Agapiou A., *Forensic Sci Int*, 153 (2005) 147
18. Statheropoulos M., Agapiou A., Georgiadou A., *J. Chromatogr B.*, 832 (2006) 274
19. Statheropoulos M., Agapiou A., Spiliopoulou C., Pallis G.C., Sianos E., 385 (2007) 221
20. Ιστοσελίδα Federal Emergency Management Agency, U.S. Department of Homeland Security www.fema.gov

21. Ιστοσελίδα National Association For Search and Rescue, www.nasar.org
22. Koziel J.A., Martos P.A., Pawliszyn J., *J. Chromatogr. A*, 1025 (2004) 3
23. Guillemot M., Dayber F., Montmeat P., Barthet C., Prene P., *Procedia Chemistry*, 1 (2009) 967
24. Gonzalez-Flesca N., Frezier A., *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 4049
25. Morris C., Berkley R., Bumgarner J., *Anal Lett.*, 16 (1983) 1585
26. Fowles I.A., Scott R.P.W., *J. Chromatogr.*, 2 (1963) 1
27. Monse C., Broding H.C., Hoffmeyer F., Jettkant B., Berresheim H., Bruning T., Bunger J., Sucker K., *Chem. Senses*, 35 (2010) 523
28. Feltl L., *Encyclopedia of Analytical Science*, 2005 p. 226
29. Rhoderick G.C., Zielinski W.L., *Anal. Chem.*, 60 (1988) 2454
30. Rosenberg E., Hallama R.A., Grasserbauer M., *Fresenius J Anal Chem*, 371 (2001) 798
31. Pratzler S., Knopf D., Ulbig P., Scholl S., *J. Breath Res.*, 4 (2010) 1
32. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J., *TrAC*, 29 (2010) 419
33. Pitombo L.R.M., Cardoso A.A., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 39 (1990) 349
34. Yao C., Krueger D.C., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 54 (1983) 313
35. Thompson J.M., Perry D.B., *J Environ Monitor*, 11 (2009) 1543
36. Konieczka P., Switaj-Zawadka A., Namiensik J., *TrAC*, 23 (2004) 450
37. Huang R.-J., Hoffmann T., *J. Chromatogr. A*, 1217 (2010) 2065
38. Brookes B.I., *Analyst*, 106 (1981) 403
39. Quass U., Schilling M., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350 (1994) 461
40. Ballesta P.P., Baldan A., Cancelinha J., *Anal. Chem.*, 71 (1999) 2241
41. Barko G., Hlavay J., *Fresenius J Anal Chem.*, 360 (1998) 119
42. Vautz W., Schmah M., *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, 12 (2009) 139
43. Nakamoto T., Nakahira Y., Hiramatsu H., Moriizumi T., *Sens. Actuators B*, 76 (2001) 465
44. Somboon P., Wyszynski B., Nakamoto T., *Sens. Actuators B*, 127 (2007) 392
45. Wyszynski B., Ymanaka T., Nakamoto T., *Sens. Actuators B*, 106 (2005) 388
46. Nakamoto T., Hiramatsu H., *Sens. Actuators B*, 85 (2002) 263
47. Yamanaka T., Yoshikawa K., Nakamoto T., *Sens. Actuators B*, 99 (2004) 367
48. Yamanaka T., Matsumoto R., Nakamoto T., *Sens. Actuators B*, 89 (2003) 112
49. Yamanaka T., Matsumoto R., Nakamoto T., *Sens. Actuators B*, 87 (2002) 457
50. Namiesnik J., *J. Chromatogr.*, 300 (1984) 79
51. Naganowska-Nowak A., Konieczka P., Przyjazny A., Namiesnik J., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31 (2005) 31

52. Barratt R.S., *The Analyst*, 106 (1981) 817
53. Hedrich M., Heine H.J., *Spec. Publ. – R. Soc. Chem.*, 238 (1999) 115
54. Degn H., Lundsgaard J.S., *J. Biochem. Bioph. Methods*, 3 (1980) 233
55. Hessel V., Lowe H., Schonfeld F., *Chem Eng Sci*, 60 (2005) 2479
56. Beatty P.C.W., *J. Biomed. Eng.*, 12 (1990) 345
57. Greenhouse S., Andrawes F. *Anal. Chim. Acta*, 236 (1990) 221
58. Ritter J.J., Adams N.K., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 612
59. Rock F., Barsan N., Weimar U., *Chem. Rev.*, 108 (2008) 705
60. Kohl D., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34 (2001) 125
61. Moore D.S., *Rev. Sci. Instr.*, 75 (2004) 2499
62. Gutierrez-Osuna R., *IEEE Sensors J*, 2 (2002) 189
63. Carmel L., Harel D., *Sensor Actuator B-Chem*, 125 (2007) 635
64. Nakamoto T., Ishida H., *Chem. Rev.*, 108 (2008) 680
65. Eiceman G.A., *Anal. Chem.*, 76 (2004) 390
66. Eiceman G.A., Karpas Z., *Ion Mobility Spectrometry*, 2nd Edition, Taylor & Francis
67. Statheropoulos M., Kyriakou S., Tzamtzis N., *Thermochim. Acta*, 322 (1998) 167
68. Παπαϊωάννου Α.Θ., *Μηχανική των ρευστών*, Τόμοι I, II, Αθήνα 1996
69. Κουμούτσος Ν., Λυγερού Β., *Μεταφορά μάζας*, Αθήνα 1991
70. Dollimore D., Gamlen G.A., Taylor T.J., *Thermochim. Acta*, 75 (1984) 59
71. Κυριάκου Σ.Α., *Διδακτορική Διατριβή με θέμα «Σύνδεση Θερμοζυγού – Αέριου Χρωματογράφου – Φασματομέτρου Μάζας για την ανάλυση αερίων εκλυόμενων κατά τη θερμική κατεργασία ενώσεων και υλικών»*, Αθήνα 2000
72. Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R.N., *J Chromatogr B*, 729 (1999) 75
73. Van den Velde S., Nevens F., Van hee P., van Steenberghe D., Quirynen M., *J Chromatogr B*, 875 (2008) 344
74. Wahl H.G., Hoffmann A., Luft D., Leibich H.M., *J Chromatogr A*, 847 (1999) 117
75. Rosa M., Borrull F., Marcé R.M., *Talanta*, 74 (2008) 562
76. Wzorek B., Mochalski P., Sliwka I., Amann A., *J Breath Res*, 4 (2010) 026
77. McClennen W.H., Vaughn C.L., Cole P.A., Sheya S.N., Wager D.J., Mott T.J., Dworzanski J.P., Arnold N.S., Meuzelaar H.L.C., *Field Analytical Chemistry and Technology*, 1 (1996) 109
78. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Brooks Cole, 1998

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα
Κατάλογος Πινάκων **1**

Παράρτημα 1. Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στον εκπνεόμενο αέρα φυσιολογικού ανθρώπου	16
Πίνακας 2. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στον εκπνεόμενο αέρα ανθρώπου σε νηστεία	16
Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στα αρχικά στάδια της αποσύνθεσης ανθρώπινου σώματος	17
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στο ανθρώπινο αίμα	17
Πίνακας 5. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στα ανθρώπινα ούρα	17
Πίνακας 6. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στον ανθρώπινο ιδρώτα	18
Πίνακας 7. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στα ανθρώπινα κόπρανα	18
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών VOCs που ανιχνεύονται στα οικιακά απορρίμματα	18
Πίνακας 9. Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα των βασικών κατηγοριών τεχνικών παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων.....	27
Πίνακας 10. Συγκριτική αξιολόγηση (benchmarking) εμπορικά διαθέσιμων συστημάτων	32
Πίνακας 11. Πιστοποιητικό ανάλυσης εμπορικού συνθετικού αέρα	45
Πίνακας 12. Επίπεδα α' παραγοντικού σχεδιασμού για τους 4 παράγοντες που μελετήθηκαν	48
Πίνακας 13. Επίπεδα β' παραγοντικού σχεδιασμού για τους 4 παράγοντες που μελετήθηκαν	50
Πίνακας 14. Όγκοι ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ισομοριακού μίγματος συνθετικής οσμής αποσύνθεσης.....	50
Πίνακας 15. Όγκοι ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή συνθετικού μίγματος οσμής ούρων	51
Πίνακας 16. Πειραματικός σχεδιασμός ακετόνης στον προσομοιωτή οσμών	82
Πίνακας 17. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης ακετόνης με τον προσομοιωτή οσμών.....	83
Πίνακας 18. Πειραματικός σχεδιασμός εξανίου στον προσομοιωτή οσμών	88
Πίνακας 19. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης εξανίου με τον προσομοιωτή οσμών	89
Πίνακας 20. Πειραματικός σχεδιασμός βενζολίου στον προσομοιωτή οσμών	94
Πίνακας 21. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης βενζολίου με τον προσομοιωτή οσμών	95
Πίνακας 22. Πειραματικός σχεδιασμός 2-βουτανόνης στον προσομοιωτή οσμών	100
Πίνακας 23. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης 2-βουτανόνης με τον προσομοιωτή οσμών	101
Πίνακας 24. Πειραματικός σχεδιασμός διμεθυλο-δισουλφιδίου στον προσομοιωτή οσμών	106
Πίνακας 25. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης διμεθυλο-δισουλφιδίου με τον προσομοιωτή οσμών ..	107
Πίνακας 26. Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης βενζολίου με τον προσομοιωτή οσμών (β' παραγοντικός σχεδιασμός)	113
Πίνακας 27. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης α' παραγοντικού σχεδιασμού για τη σχετική ένταση του ανιχνευτή.....	139
Πίνακας 28. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης α' παραγοντικού σχεδιασμού για τη σχετική τυπική απόκλιση του σήματος του ανιχνευτή	139

Πίνακας 29. Επίδραση 4 παραγόντων (θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης, παροχή αέρα εξάτμισης και ανάμιξης, ουσία) και των συνδυασμών τους στην παραγόμενη συγκέντρωση αερίου και στη διακύμανσή της.....	140
Πίνακας 30. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης β' παραγοντικού σχεδιασμού για τη σχετική τυπική απόκλιση του σήματος του ανιχνευτή κατά τη διάρκεια ενός πειράματος.....	142
Πίνακας 31. Επίδραση 4 παραγόντων (θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης, παροχή αέρα εξάτμισης και ανάμιξης, όγκος υγρού αναλύτη) και των συνδυασμών τους στη διακύμανση της παραγόμενης συγκέντρωση αερίου κατά τη διάρκεια ενός πειράματος	143

Παράρτημα
Κατάλογος Σχημάτων **2**

Παράρτημα 2. Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. Δενδρίτης πηγών εκπομπών VOCs σε κτίρια που έχουν καταρρεύσει	15
Σχήμα 2. Ενδεικτικό προφίλ συγκέντρωσης πτητικών οργανικών ουσιών που παράγονται σε ερείπια κτιρίου που έχει καταρρεύσει	21
Σχήμα 3. Ενδεικτικό δυναμικό προφίλ συγκέντρωσης με τρία χαρακτηριστικά που ελέγχονται από τη συσκευή	22
Σχήμα 4. Ταξινόμηση τεχνικών παραγωγής προτύπων αερίων μιγμάτων	26
Σχήμα 5. Διάγραμμα ροής ανιχνευτή αναφοράς	39
Σχήμα 6. Βασικός σχεδιασμός συστήματος παλμικής δειγματοληψίας του ανιχνευτή αναφοράς	39
Σχήμα 7. Προφίλ παροχών αέρα εξάτμισης που εφαρμόστηκε στον α' παραγοντικό σχεδιασμό.....	47
Σχήμα 8. Προφίλ παροχών αέρα εξάτμισης που εφαρμόστηκε στον β' παραγοντικό σχεδιασμό.....	49
Σχήμα 9. Τυπικό χρωματογράφημα των VOCs που εκλύονται κατά την αποσύνθεση οικιακών απορριμμάτων μετά από 7 ημέρες παραμονή σε κάδο.....	60
Σχήμα 10. Τυπικό χρωματογράφημα των VOCs που εκλύονται κατά την ανθρώπινη αποσύνθεση σε διάστημα περίπου 4 ημερών από το χρόνο θανάτου.	62
Σχήμα 11. Τυπικό χρωματογράφημα TD/GC/TOF-MS των VOCs που εκλύονται κατά τα πρώτα στάδια (5 ^η ημέρα) αποσύνθεσης σώματος γουρουιού	63
Σχήμα 12. Διαγραμματική απεικόνιση του γενικού σχεδιασμού του προσομοιωτή οσμών	67
Σχήμα 13. Αρχικός σχεδιασμός μονάδας παραγωγής δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων	68
Σχήμα 14. Τελικός σχεδιασμός μονάδας παραγωγής δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων του προσομοιωτή οσμών	69
Σχήμα 15. Διαγραμματική απεικόνιση προσομοιωτή οσμών για εφαρμογή ισοζυγίων μάζας.....	72
Σχήμα 16. Μέτρηση βενζολίου για τον προσδιορισμό μέγιστου χρόνου παραγωγής.....	79
Σχήμα 17. Μέτρηση βαθμονόμησης (m/z 78) με 4 δοχεία αραίωσης βενζολίου: τυφλό – 1ppm – 5ppm – 10ppm.....	80
Σχήμα 18. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 58, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min	84
Σχήμα 19. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 58, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min	84
Σχήμα 20. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 58, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min	85
Σχήμα 21. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 58, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min	85
Σχήμα 22. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 86, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min	90
Σχήμα 23. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 86, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min	90
Σχήμα 24. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 86, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min	91
Σχήμα 25. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 86, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min	91
Σχήμα 26. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min	96

Σχήμα 27. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min.....	96
Σχήμα 28. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min.....	97
Σχήμα 29. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min.....	97
Σχήμα 30. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 72, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min.....	102
Σχήμα 31. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 72, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min.....	102
Σχήμα 32. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 72, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min.....	103
Σχήμα 33. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 72, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min.....	103
Σχήμα 34. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 94, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min.....	108
Σχήμα 35. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 94, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min.....	108
Σχήμα 36. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 94, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min.....	109
Σχήμα 37. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 94, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min.....	109
Σχήμα 38. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 40μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min	114
Σχήμα 39. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 40μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min	114
Σχήμα 40. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 20μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min	115
Σχήμα 41. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 40°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 20μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min	115
Σχήμα 42. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 40μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min	116
Σχήμα 43. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 40μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min	116
Σχήμα 44. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 20μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 4L/min	117
Σχήμα 45. Γράφημα ανιχνευτή αναφοράς για m/z 78, θερμοκρασία θαλάμου εξάτμισης 60°C, όγκος υγρής ποσότητας αναλύτη 20μL και παροχή συνθετικού αέρα θαλάμου ανάμιξης ίση με 6L/min	117
Σχήμα 46. Προφίλ των ιόντων (m/z) 58, 94, 72, 106, 92, 126 για τις ουσίες ακετόνη, διμεθυλο-δισουλφίδιο, 2-βουτανόνη, ξυλόλιο, τολουόλιο, διμεθυλο-τρισουλφίδιο σε ισομοριακό μίγμα οσμής αποσύνθεσης	122
Σχήμα 47. Προφίλ ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) σε ισομοριακό μίγμα οσμής αποσύνθεσης.....	123
Σχήμα 48. Προφίλ του ιόντος (m/z) 58 για την ακετόνη σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων.....	124

Σχήμα 49. Προφίλ των ιόντων (m/z) 72, 92, 78, 106 για τις ουσίες 2-βουτανόνη, τολουόλιο, βενζόλιο, ξυλόλιο σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων.	124
Σχήμα 50. Προφίλ ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων	125
Σχήμα 51. Προφίλ του ιόντος (m/z) 58 για την ακετόνη σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από αλληλεπίδραση με δομικά υλικά.....	126
Σχήμα 52. Προφίλ των ιόντων (m/z) 72, 92, 78, 106 για τις ουσίες 2-βουτανόνη, τολουόλιο, βενζόλιο, ξυλόλιο σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από αλληλεπίδραση με δομικά υλικά	126
Σχήμα 53. Προφίλ ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από αλληλεπίδραση με δομικά υλικά.....	127
Σχήμα 54. Προφίλ του ιόντος (m/z) 58 για την ακετόνη σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας.....	127
Σχήμα 55. Προφίλ των ιόντων (m/z) 72, 92, 78, 106 για τις ουσίες 2-βουτανόνη, τολουόλιο, βενζόλιο, ξυλόλιο σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας	128
Σχήμα 56. Προφίλ ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) σε συνθετικό μίγμα οσμής ούρων μετά από προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας	128
Σχήμα 57. Αλληλεπικαλυπτόμενα προφίλ του ολικού ρεύματος ιόντων για το συνθετικό μίγμα ούρων, το ίδιο μίγμα μετά από αλληλεπίδραση με δομικά υλικά, και μετά από προσθήκη ποσότητας υδατικού διαλύματος NH ₃	129
Σχήμα 58. Αλληλεπικάλυψη σημάτων ανιχνευτή αναφορά	133
Σχήμα 59. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς της ακετόνης .	133
Σχήμα 60. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του εξανίου ...	134
Σχήμα 61. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του βενζολίου	134
Σχήμα 62. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς της 2-βουτανόνης	135
Σχήμα 63. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του διμεθυλο-δισουλφιδίου	135
Σχήμα 64. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς της ακετόνης.....	136
Σχήμα 65. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του εξανίου	136
Σχήμα 66. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του βενζολίου	137
Σχήμα 67. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς της 2-βουτανόνης.....	137
Σχήμα 68. Μεταβολή σχετικής έντασης σήματος ανιχνευτή για τους διαφορετικούς συνδυασμούς του διμεθυλο-δισουλφιδίου	138
Σχήμα 69. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για διαφορετικούς συνδυασμούς του βενζολίου σε θερμοκρασία 40°C.....	141
Σχήμα 70. Μεταβολή σχετικής τυπικής απόκλισης για διαφορετικούς συνδυασμούς του βενζολίου σε θερμοκρασία 60°C.....	141

Παράρτημα
Κατάλογος Εικόνων

3

Παράρτημα 3. Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Ειδικά εκπαιδευμένοι ανιχνευτικοί σκύλοι.....	19
Εικόνα 2. Σύστημα παραγωγής προτύπων αερίων OVG4, Owlstone	32
Εικόνα 3. Σύστημα παραγωγής προτύπων αερίων AUTOBLEND, KIN-TEK.....	32
Εικόνα 4. Σύστημα παραγωγής προτύπων αερίων 491M, KIN-TEK.....	33
Εικόνα 5. Εμπορικά διαθέσιμη συσκευή παραγωγής αερίων μιγμάτων με σταθερό προφίλ συγκεντρώσεων (μοντέλο HovaCAL 3834SP-VOC).....	33
Εικόνα 6. AIRSENSE PEN3 e-nose	36
Εικόνα 7. Smiths Detection Cyranose 320	36
Εικόνα 8. Electronic Sensor Technology zNose 4500	36
Εικόνα 9. ENVIRONICS ChemPro100 IMS	37
Εικόνα 10. GAS MCC-IMS.....	37
Εικόνα 11. Smiths Detection Centurion II IMS	37
Εικόνα 12. Μονάδα θερμικής εκρόφησης συζευγμένη με αέριο χρωματογράφο και φασματόμετρο μάζας (TDU/GC/MS) όπως αναπτύχθηκε από το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας	38
Εικόνα 13. Controller συστήματος παλμικής δειγματοληψίας του ανιχνευτή αναφοράς.....	40
Εικόνα 14. Διασύνδεσμος προσομοιωτή οσμών με ανιχνευτή αναφοράς	40
Εικόνα 15. Φύσιγγα με δομικά υλικά (τσιμέντο) για τη μελέτη της αλληλεπίδρασής τους με τις οσμές του προσομοιωτή οσμών	52
Εικόνα 16. Κάδος απορριμμάτων 1.100L.....	56
Εικόνα 17. Σάκος μεταφοράς ανθρωπίνων σωρών	57
Εικόνα 18. Θάλαμος εξάτμισης μονάδας παραγωγής δυναμικού προφίλ συγκεντρώσεων του προσομοιωτή οσμών	69
Εικόνα 19. Βασικά τμήματα προσομοιωτή οσμών	73
Εικόνα 20. Επιμέρους τμήματα θαλάμου εξάτμισης.....	74
Εικόνα 21. Θάλαμοι προσομοιωτή οσμών	74
Εικόνα 22. Ροόμετρο και ρυθμιστής παροχής συνθετικού αέρα στην είσοδο του θαλάμου ανάμιξης.....	74
Εικόνα 23. Mass flow controller interface.....	74
Εικόνα 24. Θάλαμος εξάτμισης εντός του θερμαινόμενου κυλίνδρου	74
Εικόνα 25. Στατικό δοχείο αραιώσης (dilution bottle) για την παρασκευή πρότυπου αερίου	77

Παράρτημα
Αρχείο πειραματικών
μετρήσεων

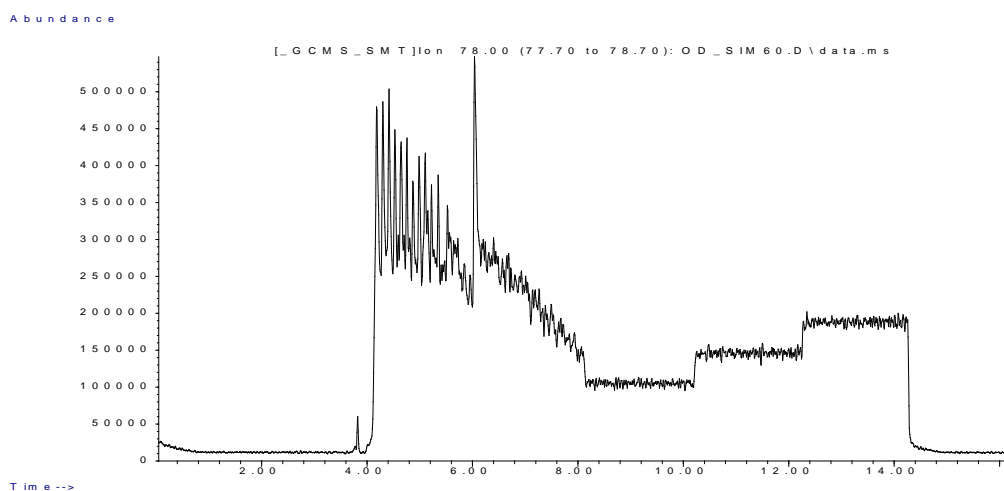
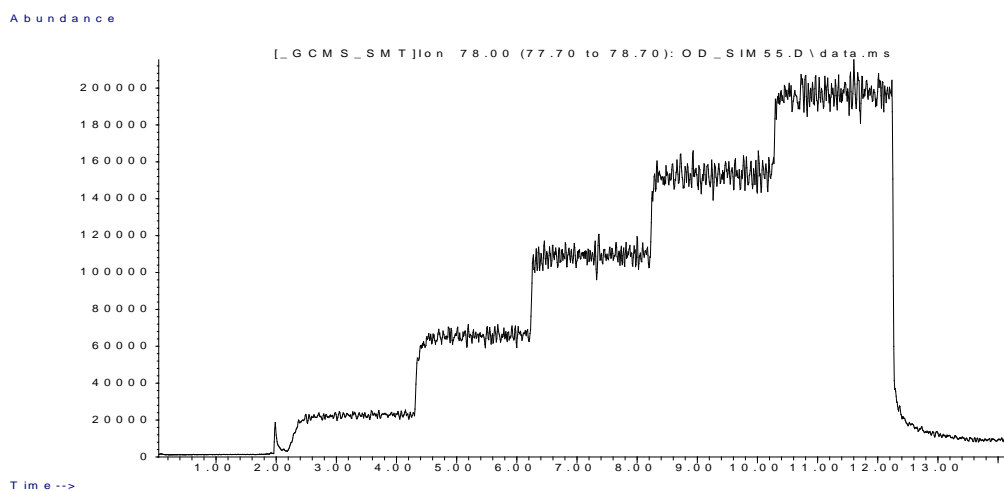
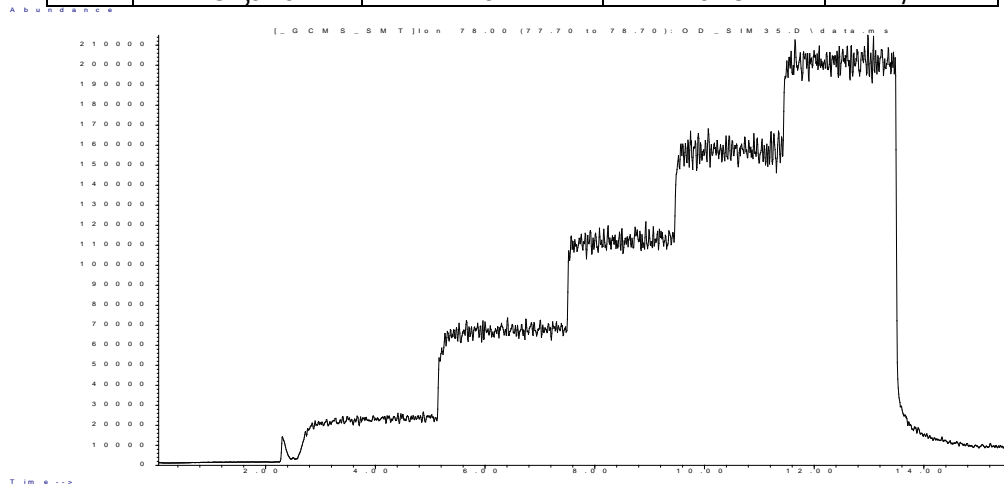
4

Παράρτημα 4. Αρχείο πειραματικών μετρήσεων

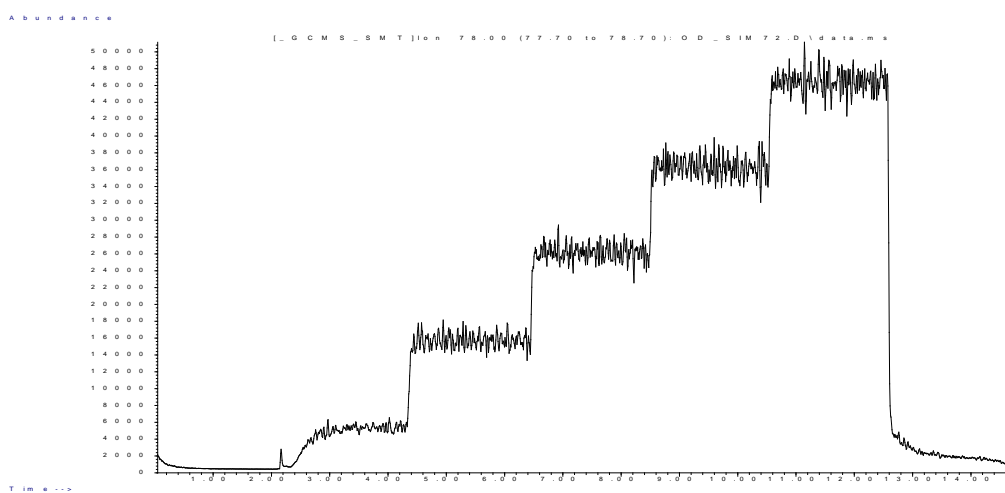
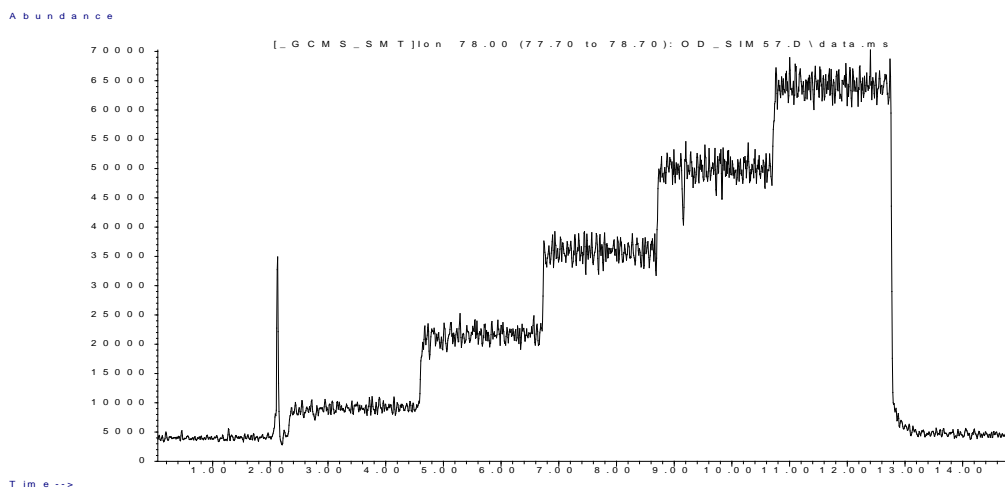
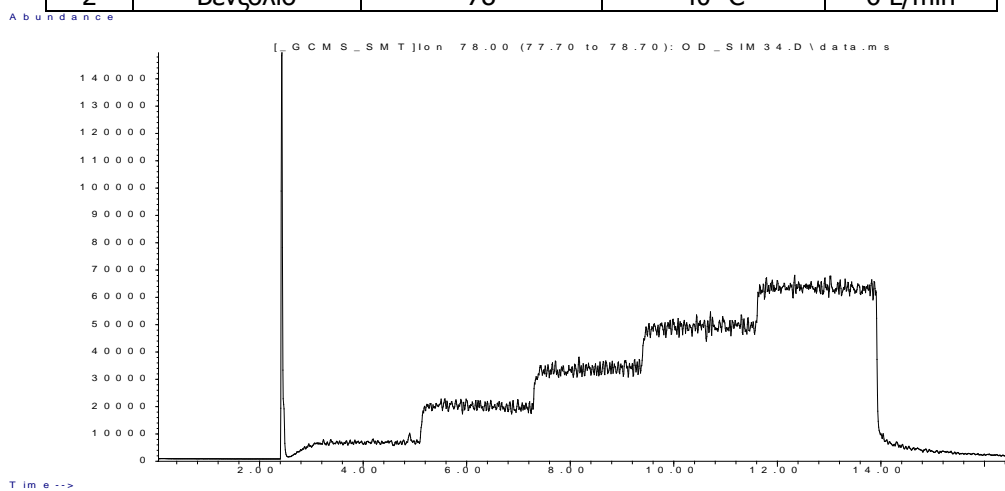
Π4.1 Διαγράμματα ανιχνευτή αναφοράς

Π4.1.1 Α' παραγοντικός σχεδιασμός

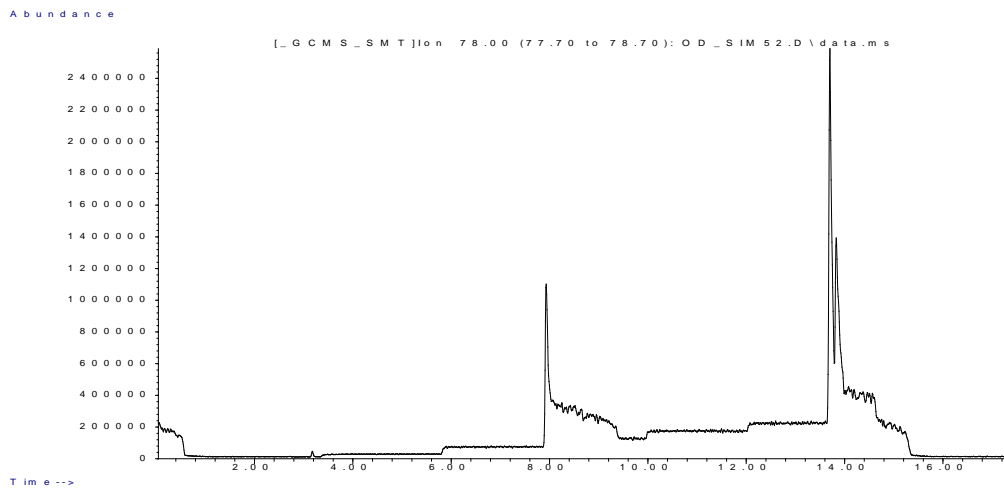
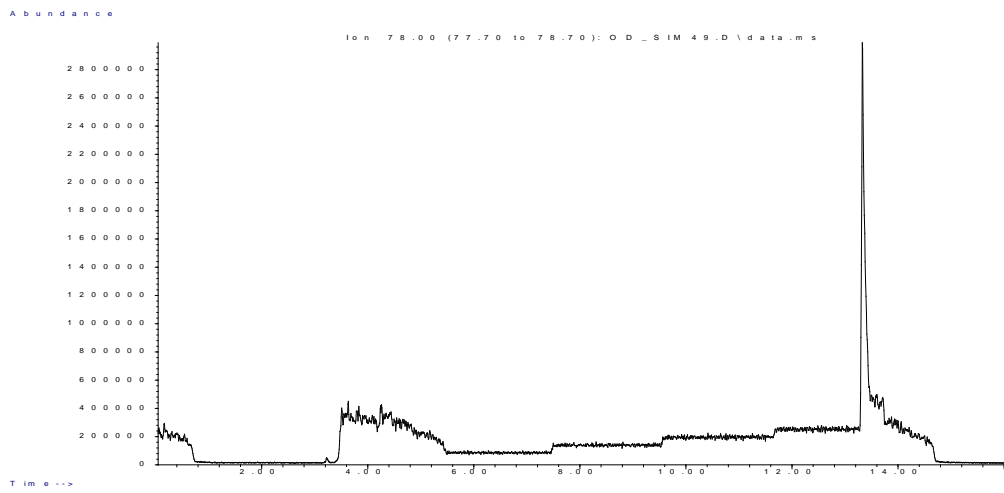
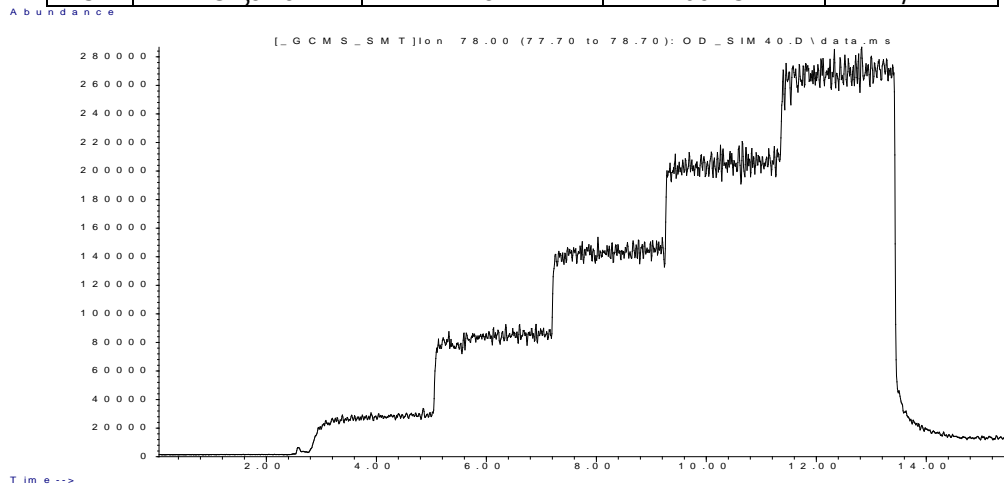
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ίον (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
1	Βενζόλιο	78	40 °C	4 L/min



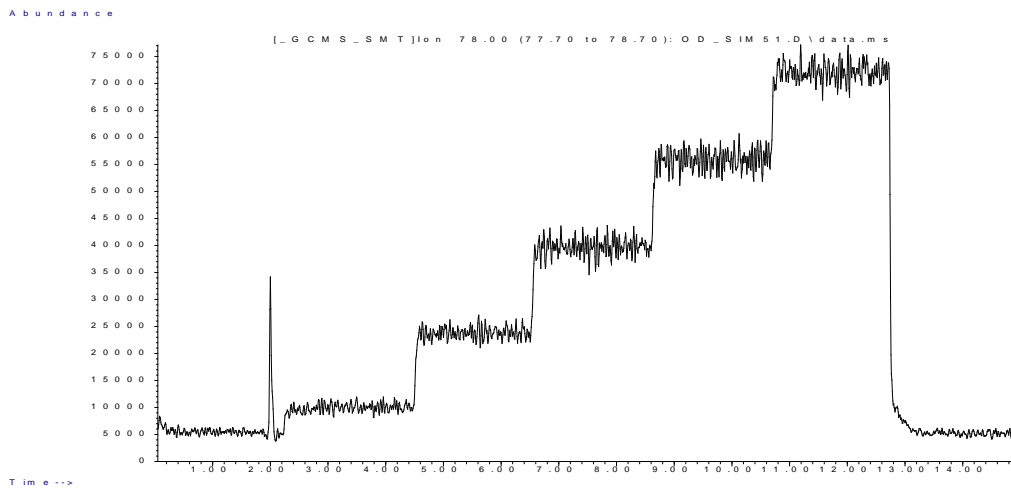
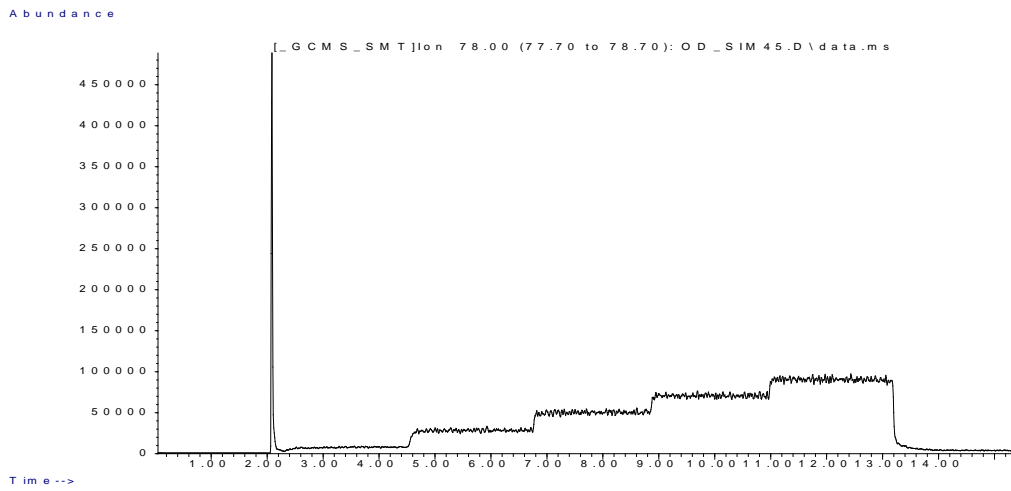
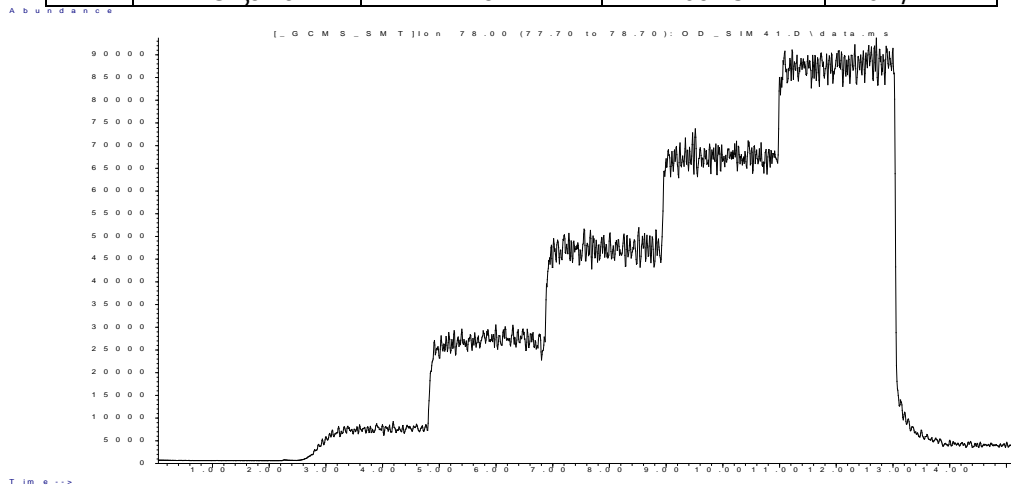
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
2	Βενζόλιο	78	40 °C	6 L/min



A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
3	Βενζόλιο	78	60 °C	4 L/min

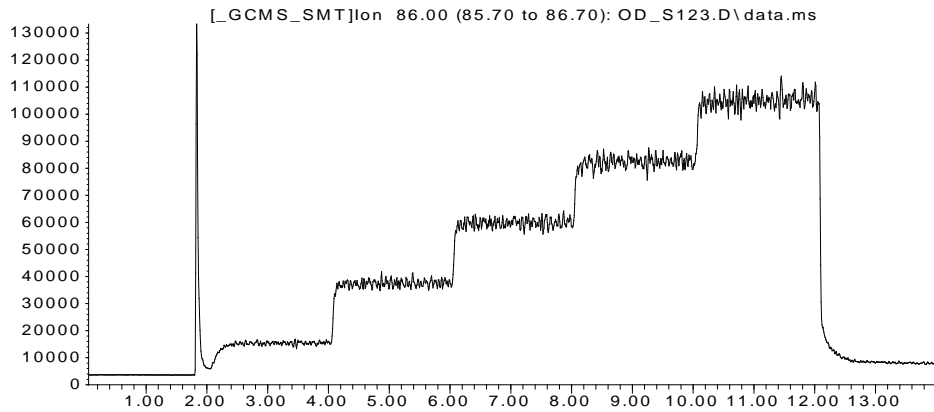


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
4	Βενζόλιο	78	60 °C	6 L/min

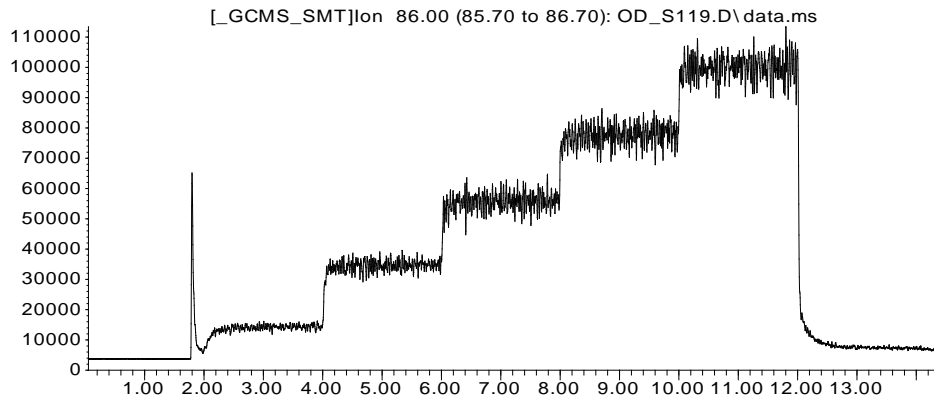


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
5	Εξάνιο	86	40 °C	4 L/min

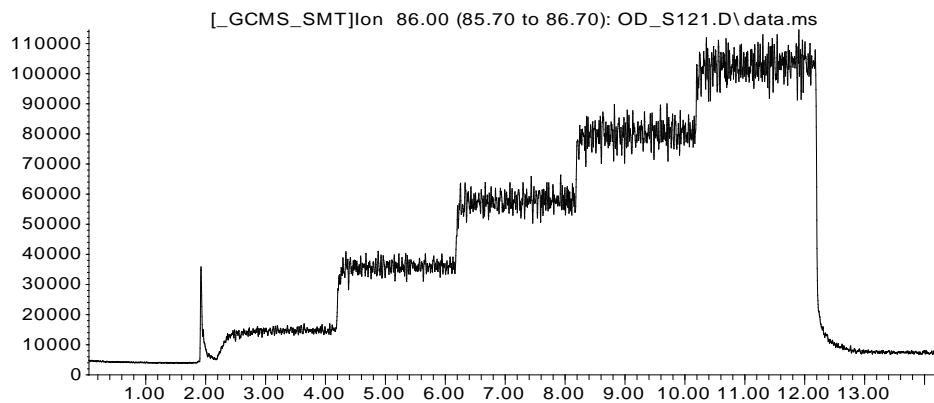
Abundance



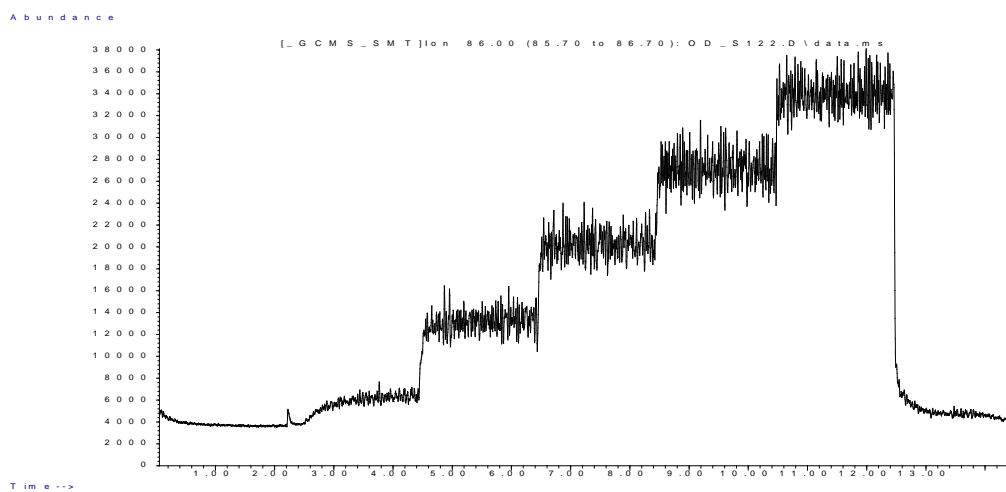
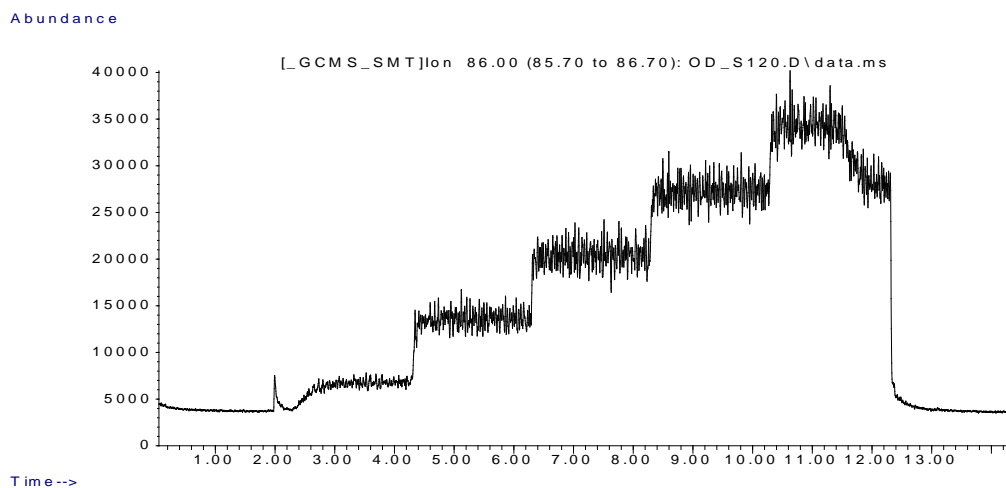
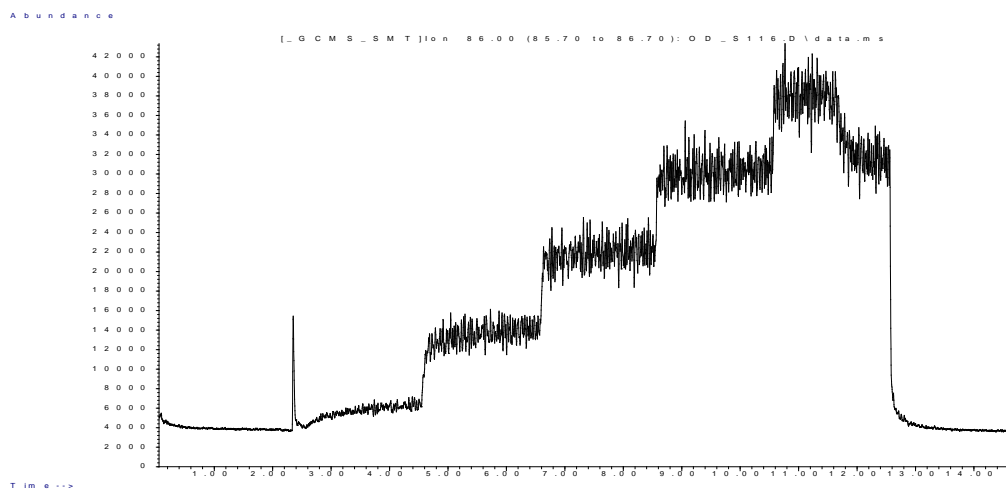
Abundance



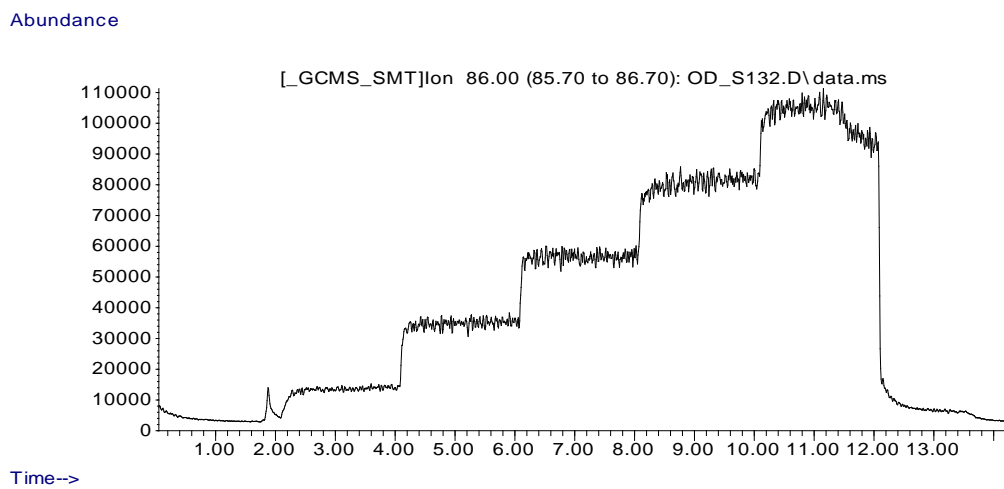
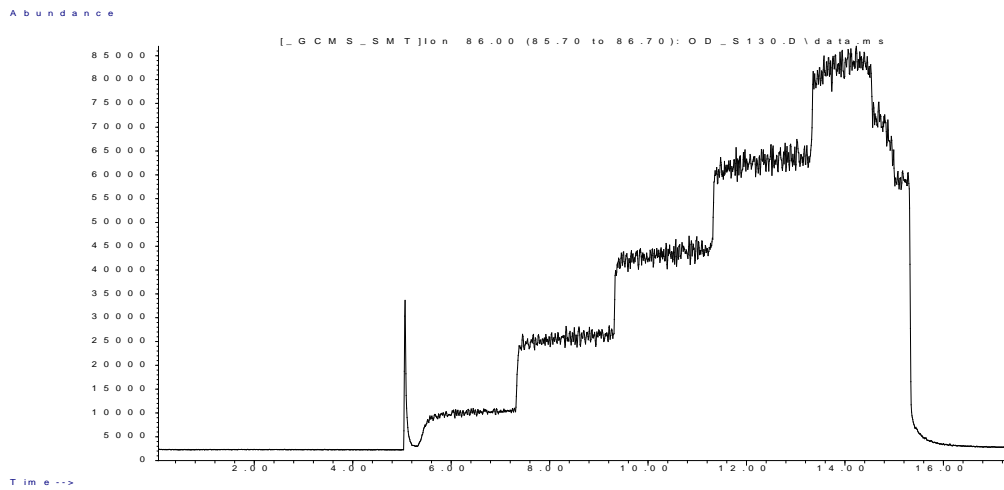
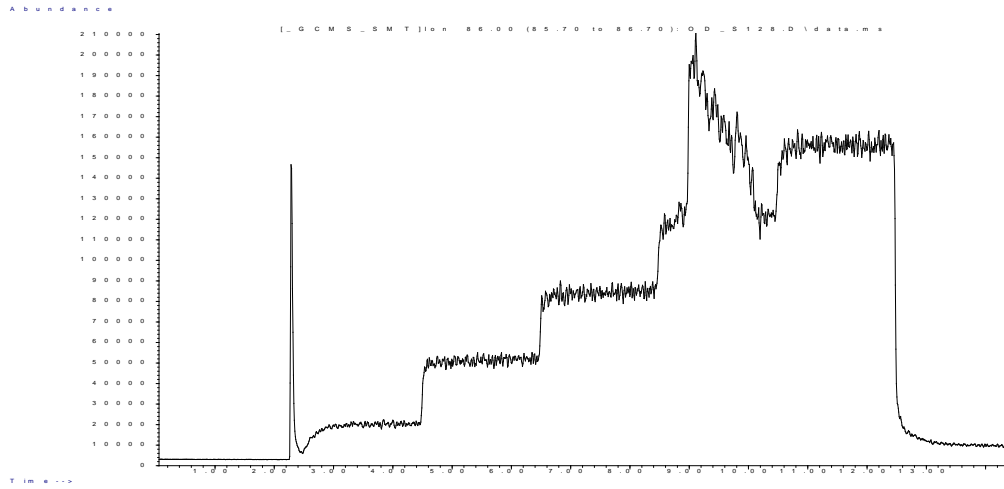
Abundance



A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
6	Εξάνιο	86	40 °C	6 L/min

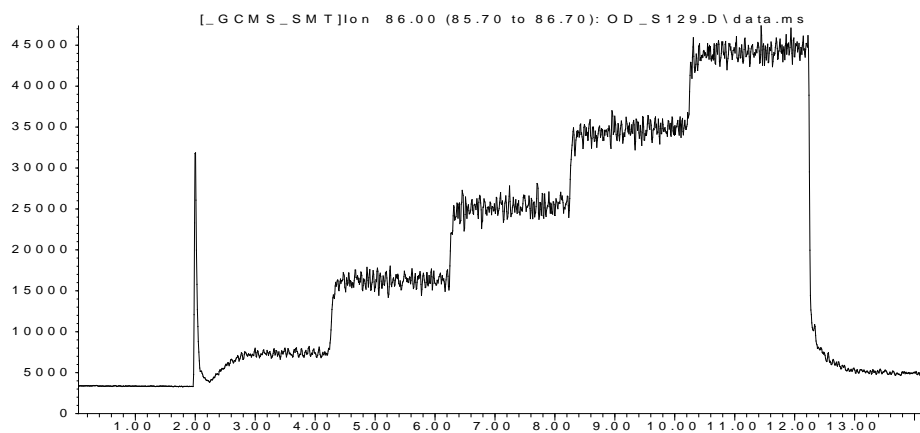


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
7	Εξάνιο	86	60 °C	4 L/min

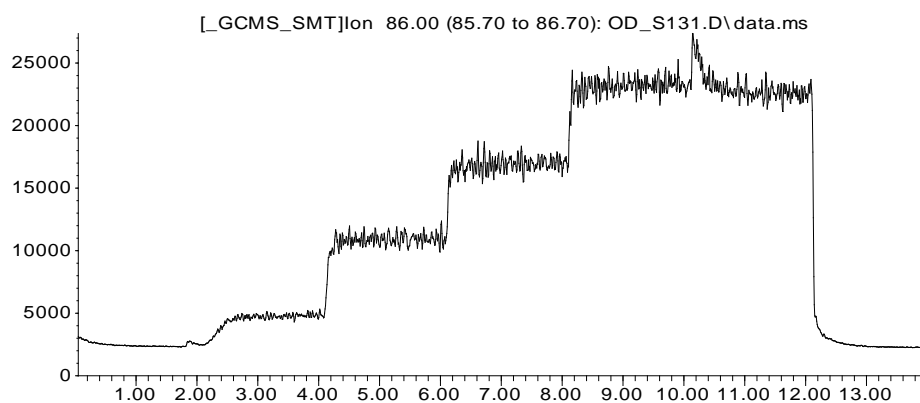


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
8	Εξάνιο	86	60 °C	6 L/min

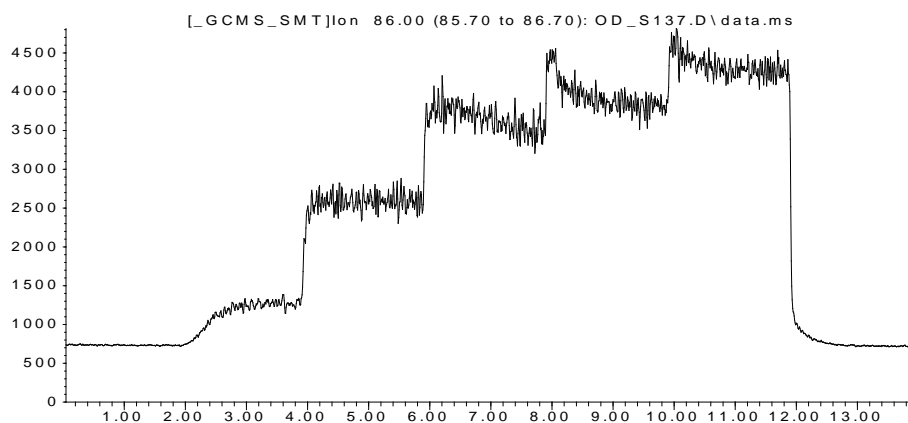
Abundance



Abundance

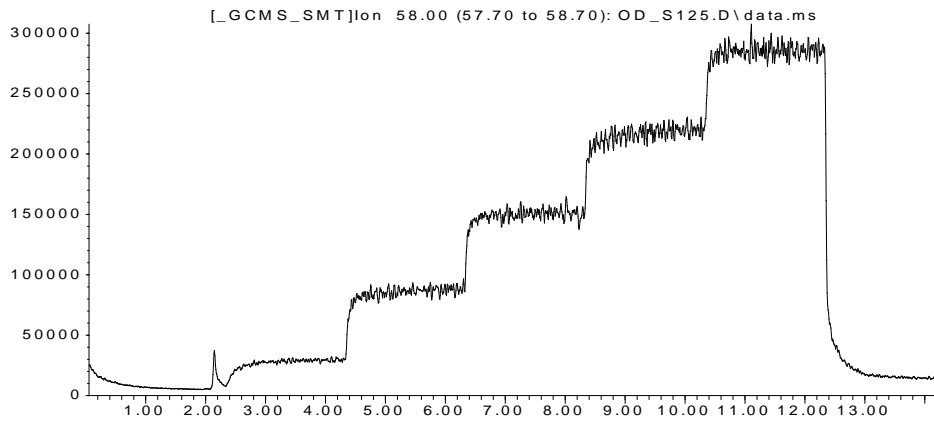


Abundance

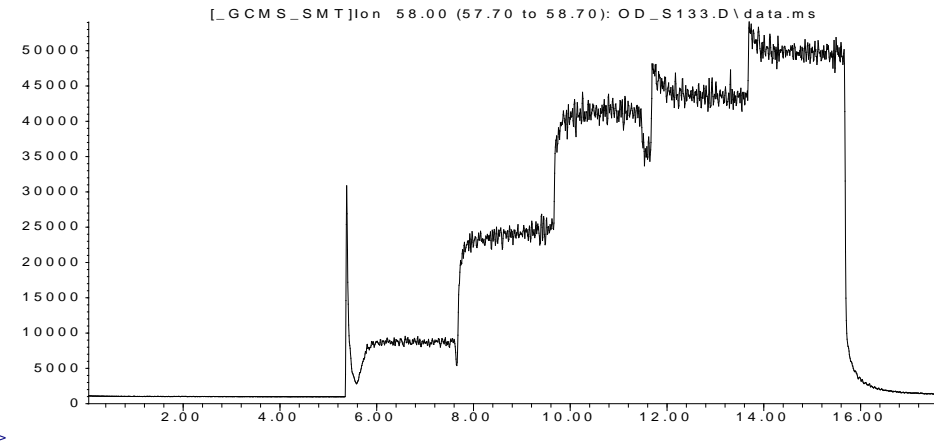


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
9	Ακετόνη	58	40 °C	4 L/min

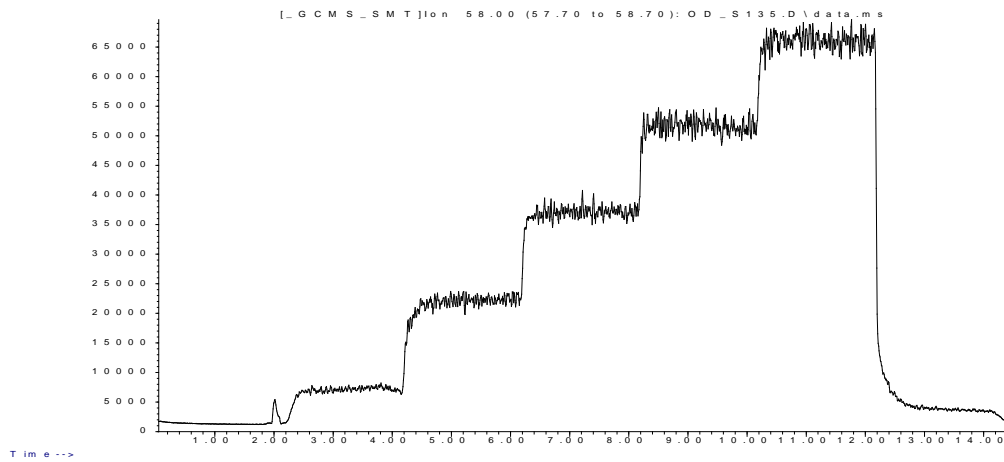
Abundance



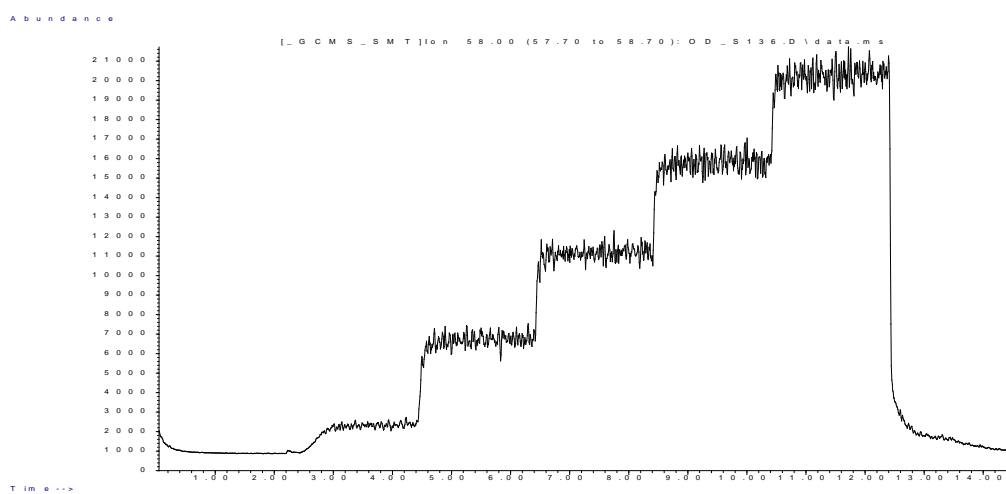
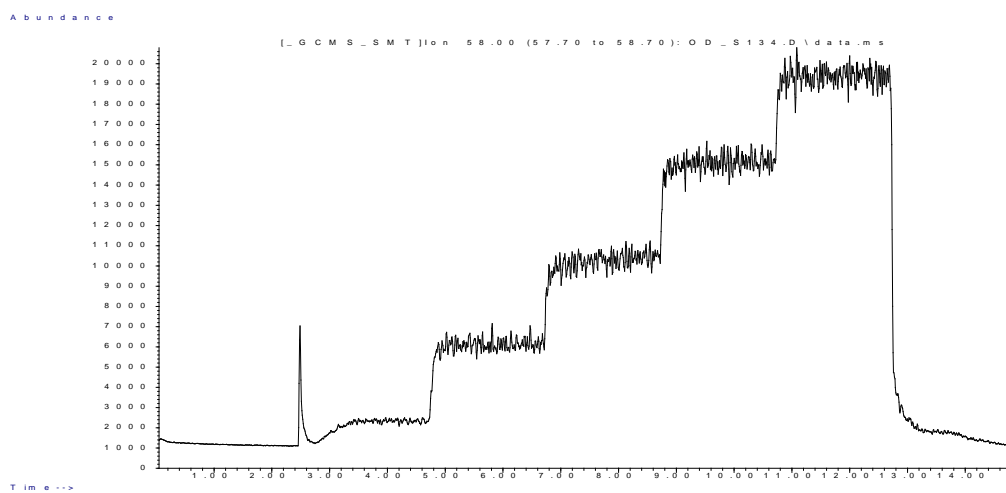
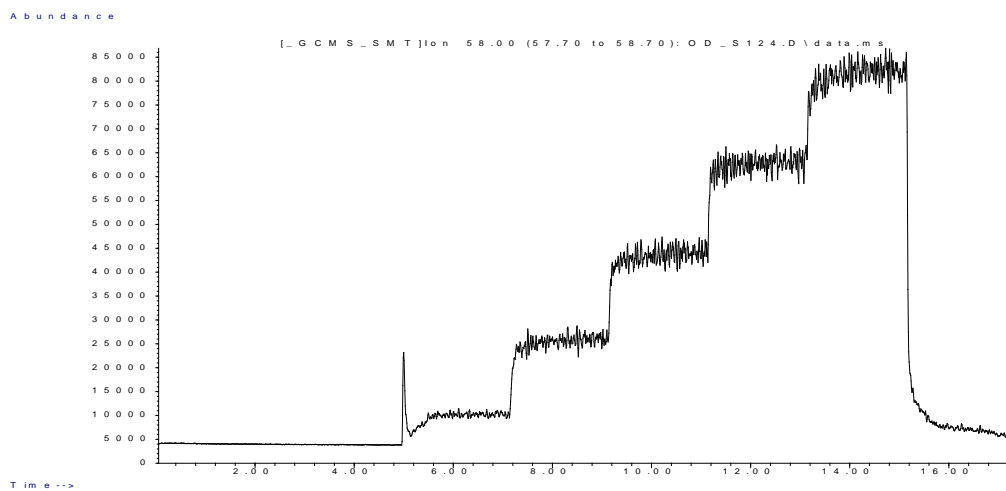
Abundance



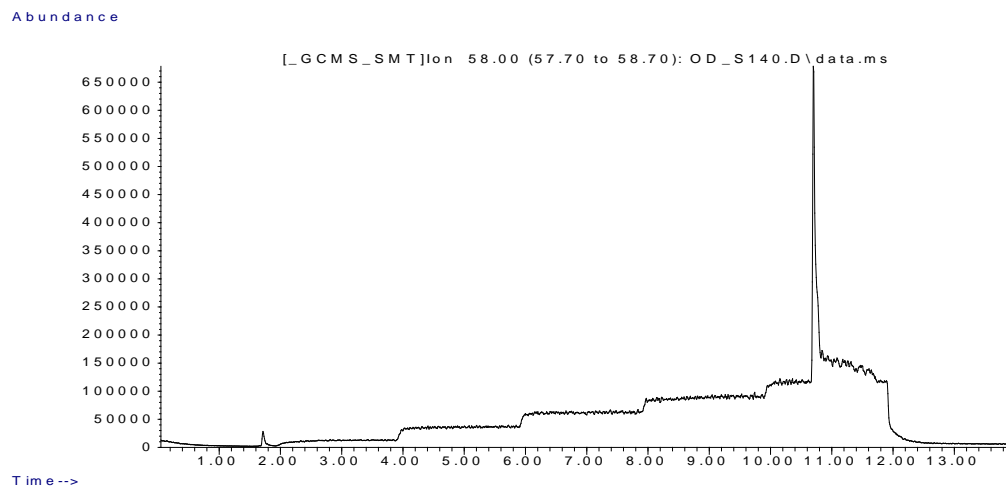
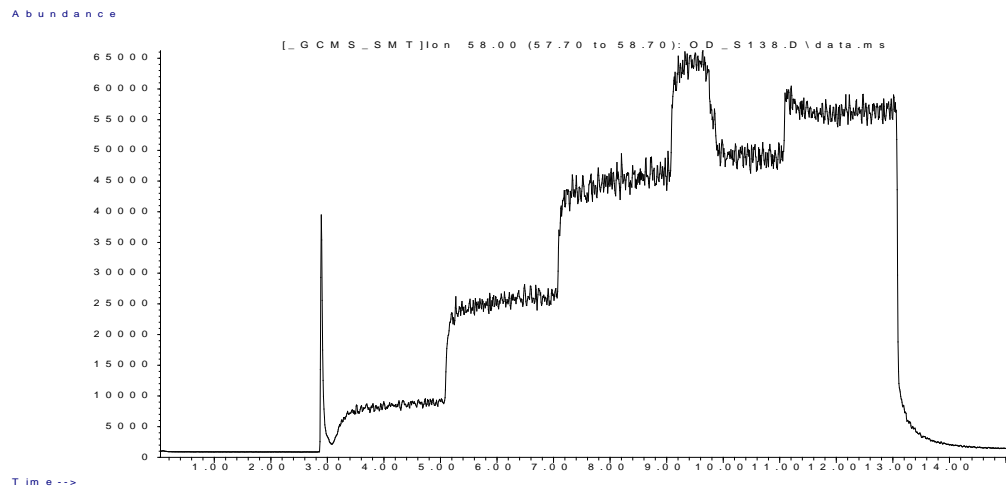
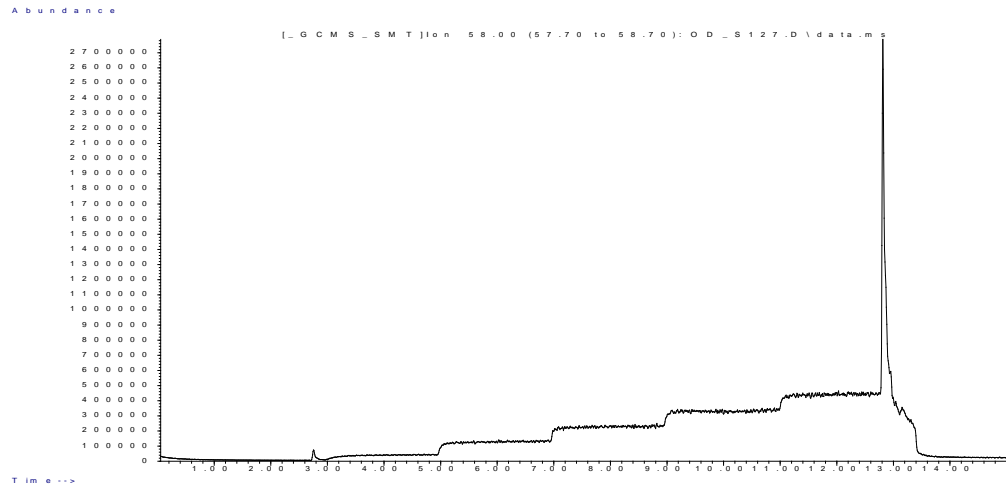
Abundance



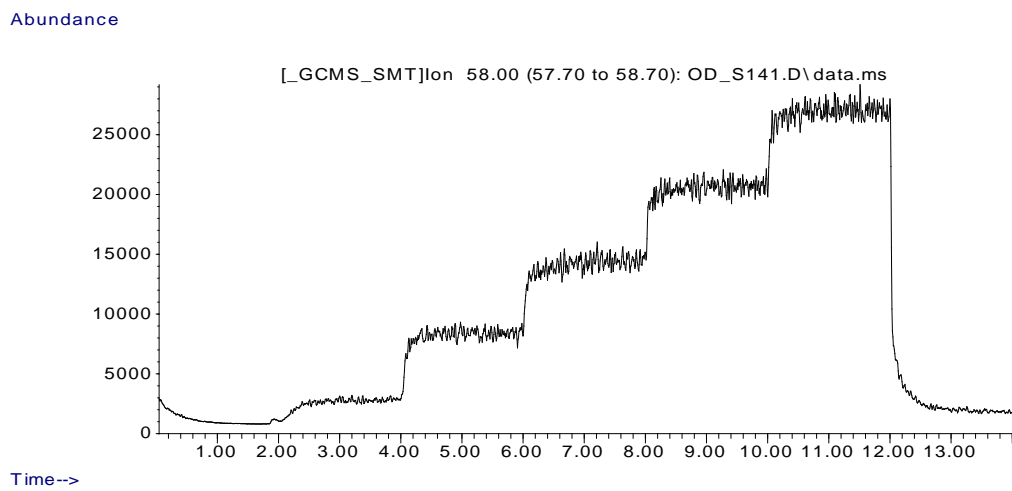
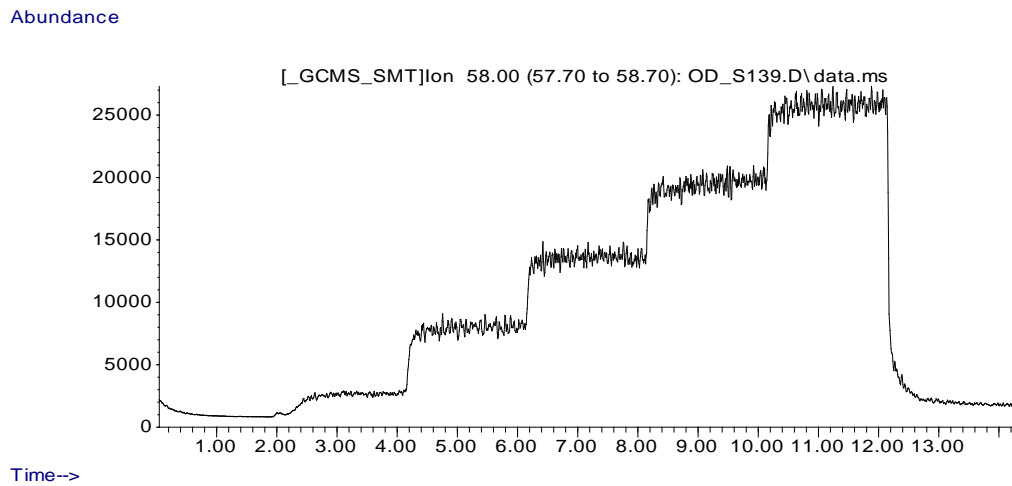
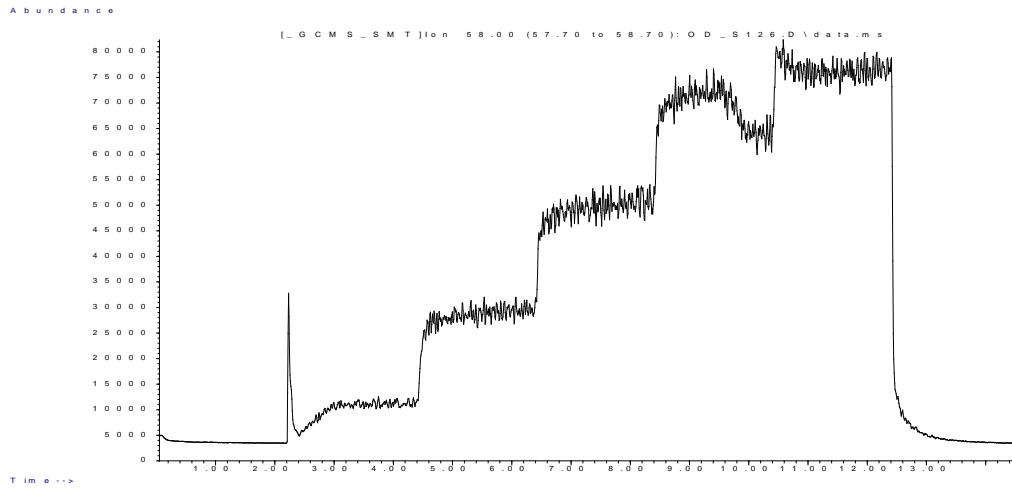
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
10	Ακετόνη	58	40 °C	6 L/min



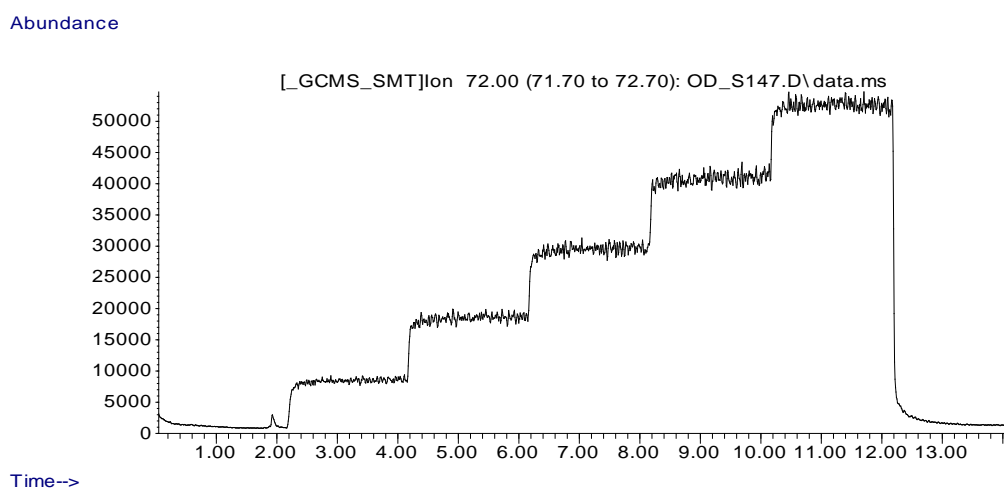
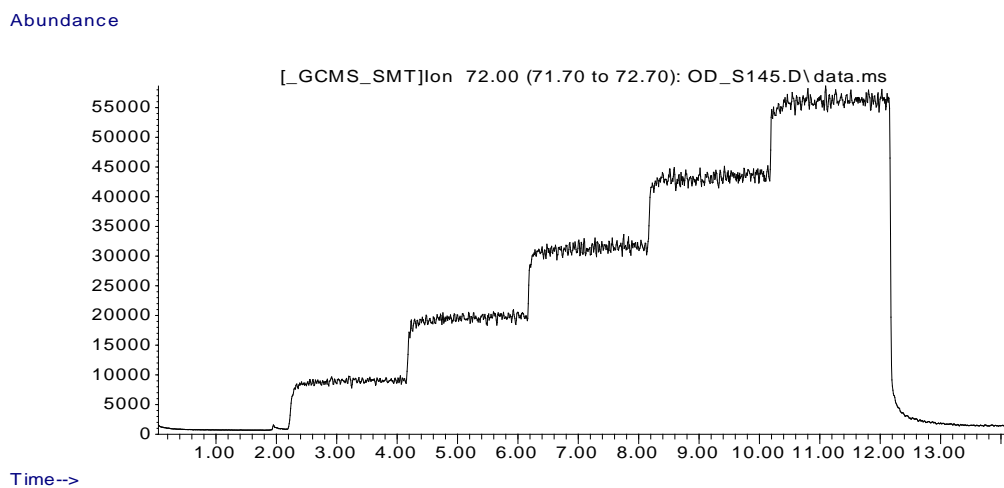
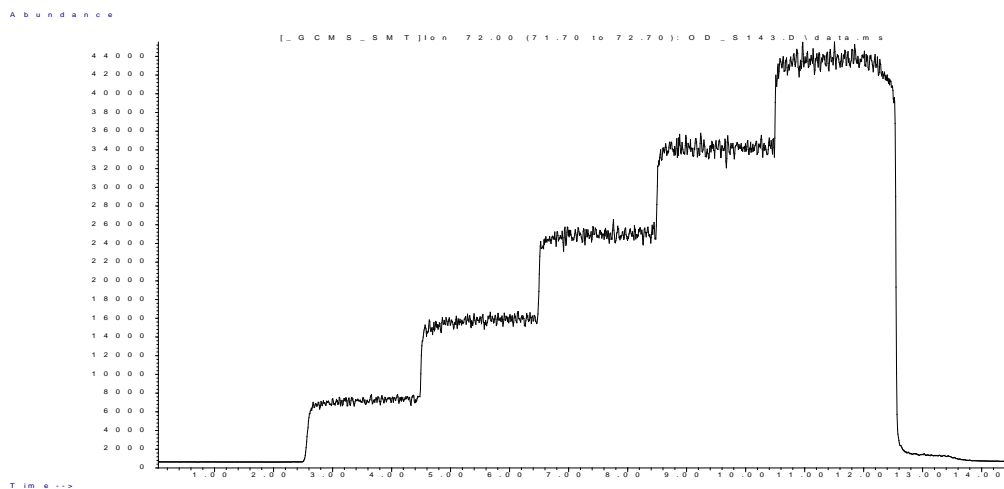
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
11	Ακετόνη	58	60 °C	4 L/min



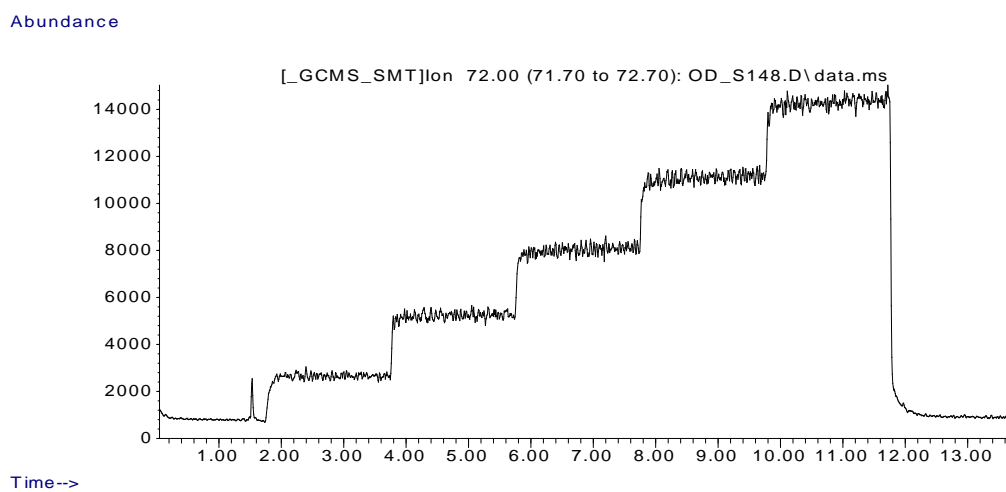
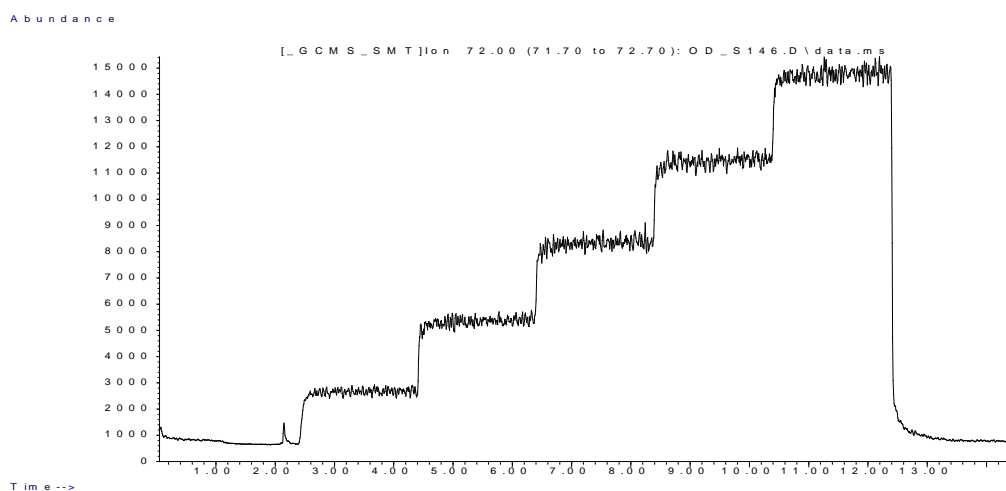
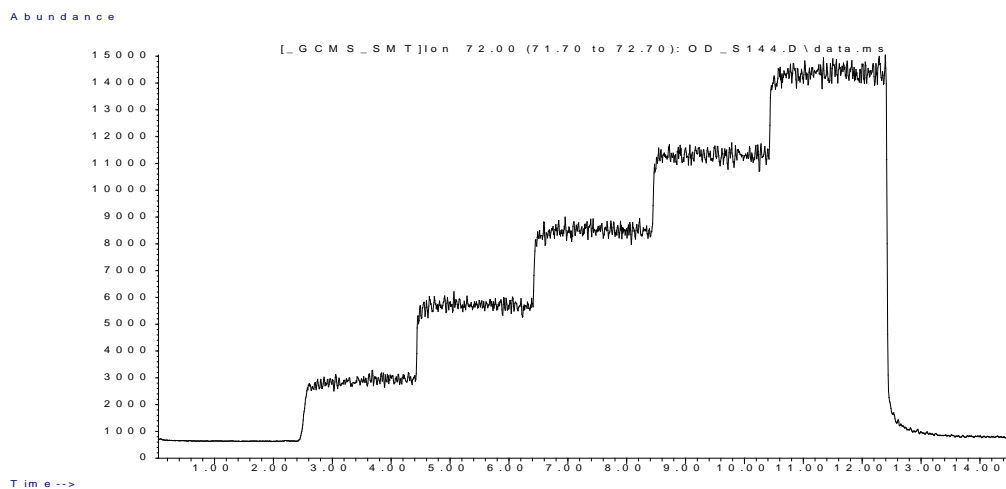
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
12	Ακετόνη	58	60 °C	6 L/min



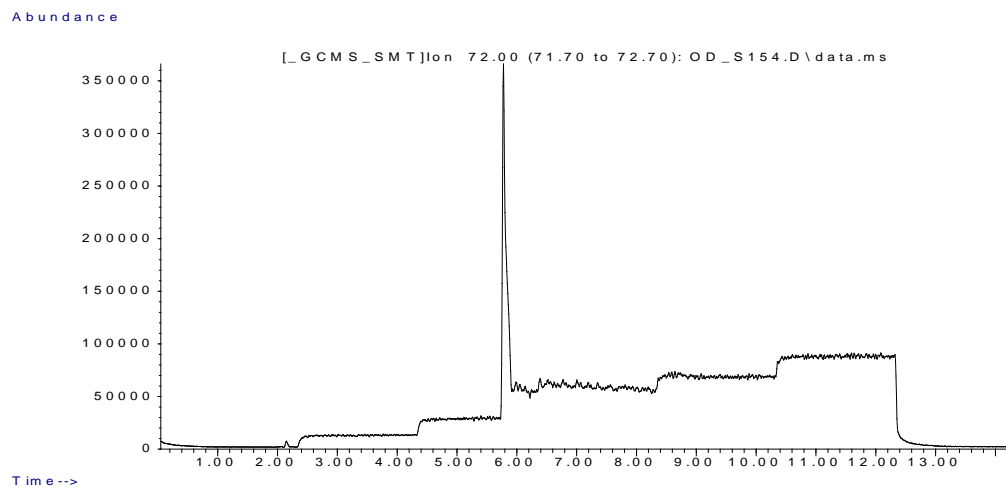
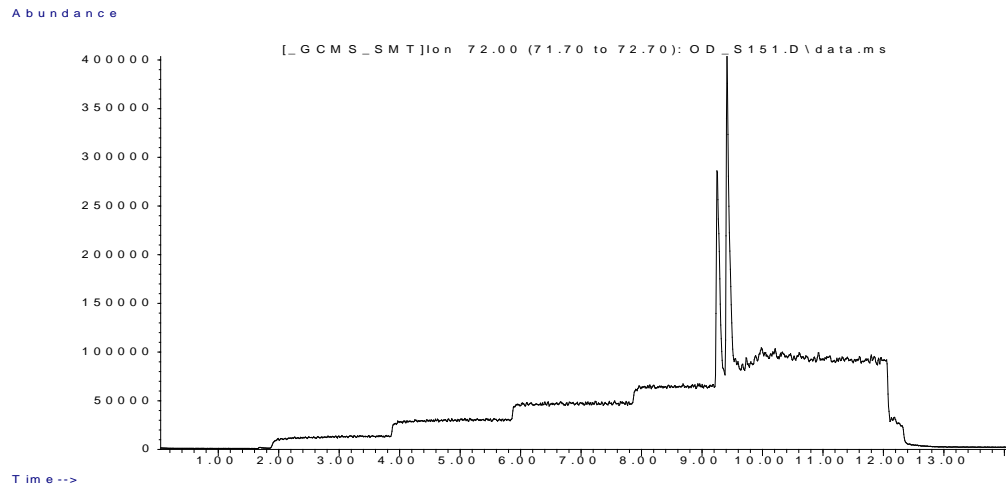
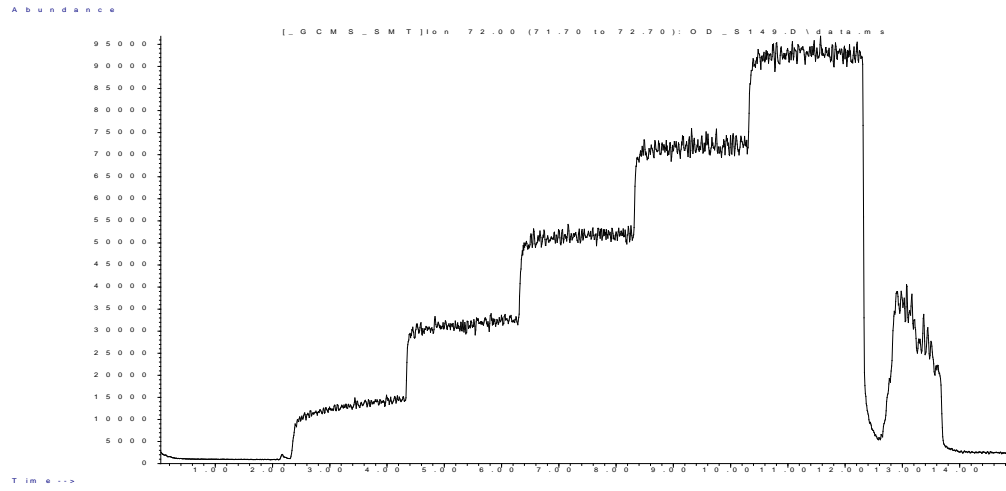
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
13	2-βουτανόνη	72	40 °C	4 L/min



A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
14	2-βουτανόνη	72	40 °C	6 L/min

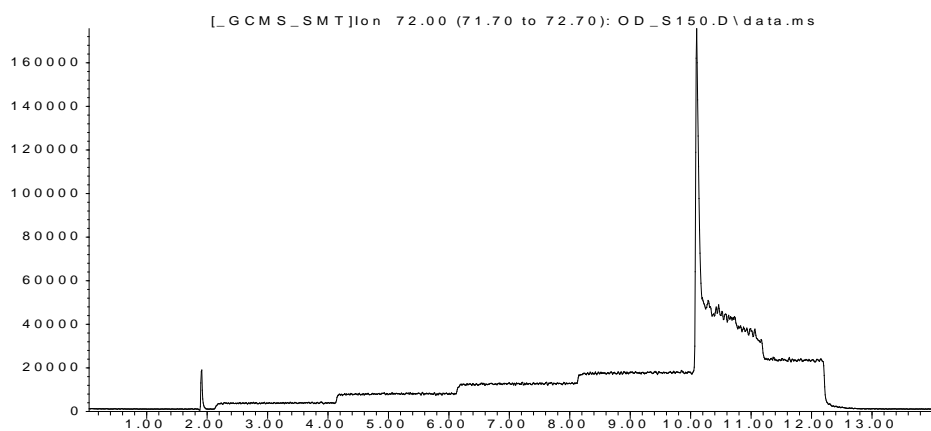


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
15	2-βουτανόνη	72	60 °C	4 L/min

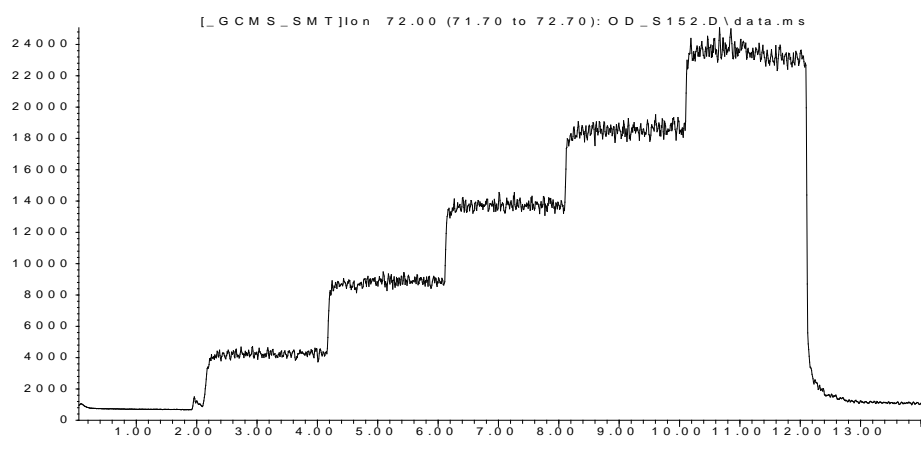


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
16	2-βουτανόνη	72	60 °C	6 L/min

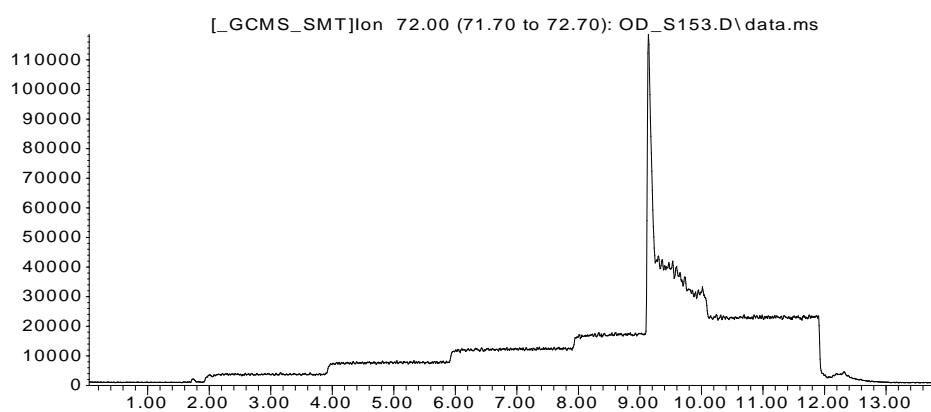
Abundance



Abundance

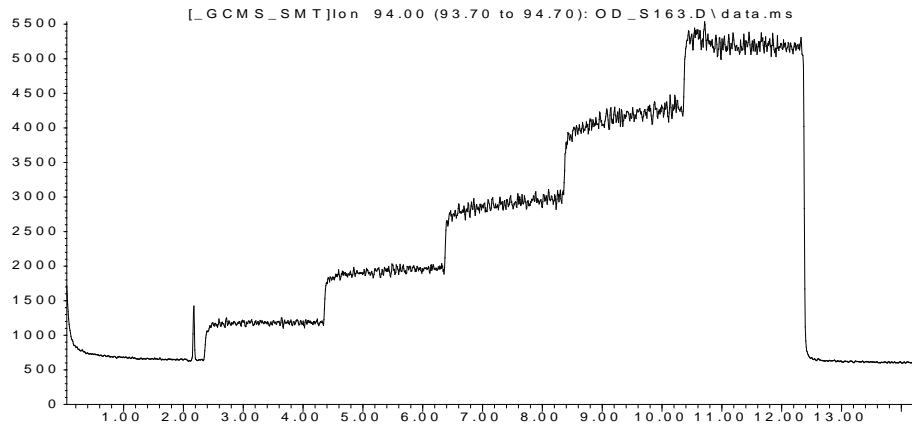


Abundance

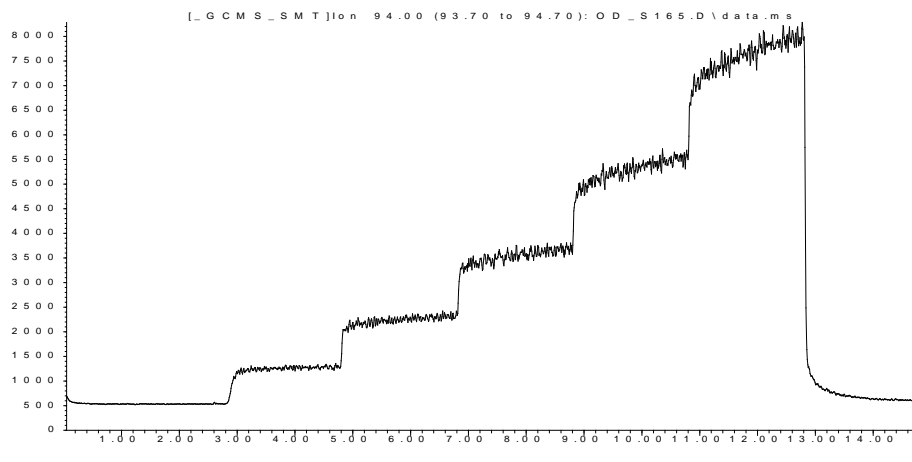


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
17	Διμεθυλο- δισουλφίδιο	94	40 °C	4 L/min

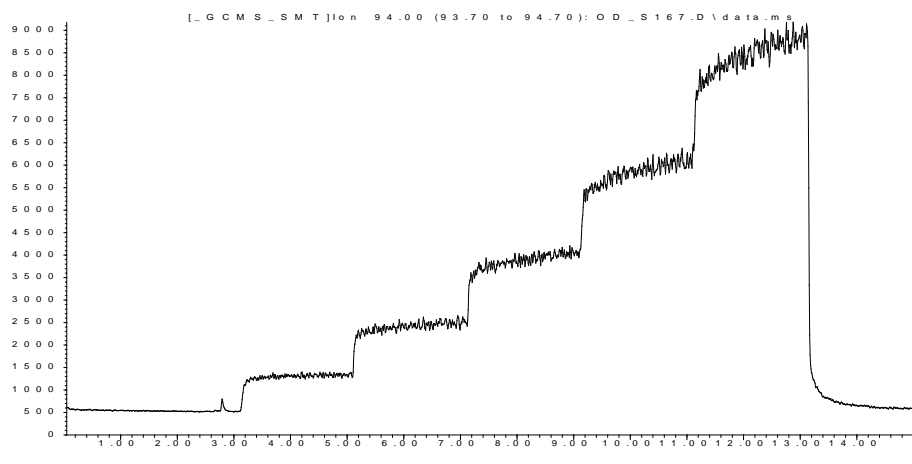
Abundance



Abundance

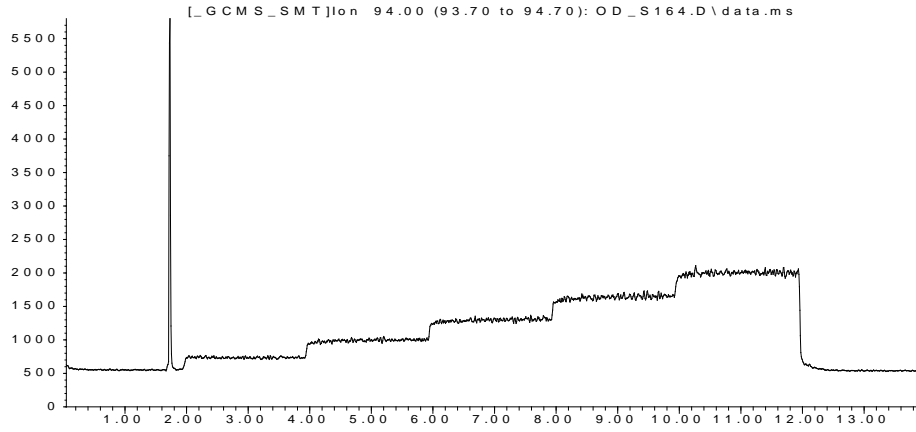


Abundance

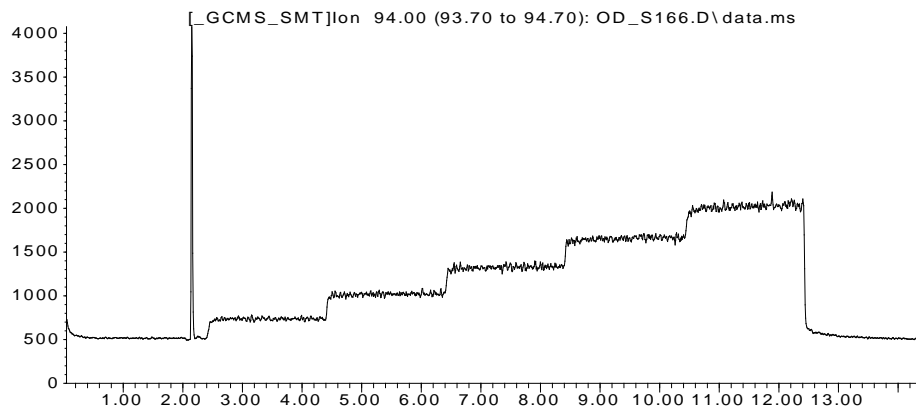


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
18	Διμεθυλο- δισουλφίδιο	94	40 °C	6 L/min

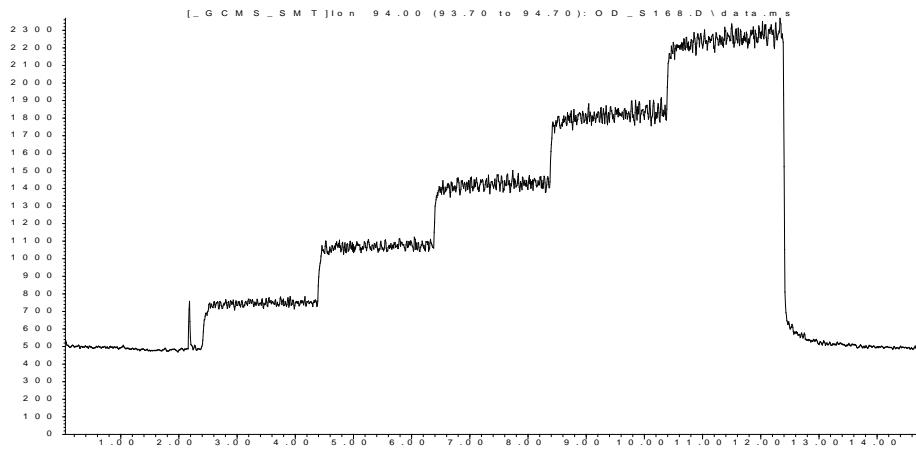
Abundance



Abundance

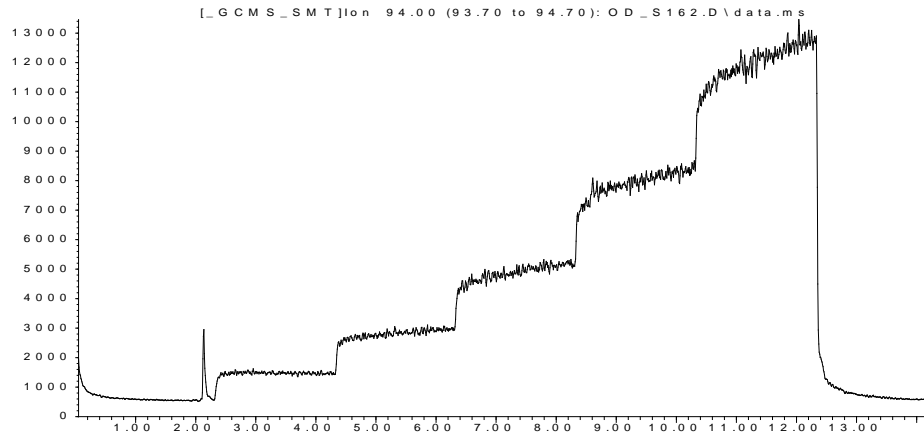


Abundance

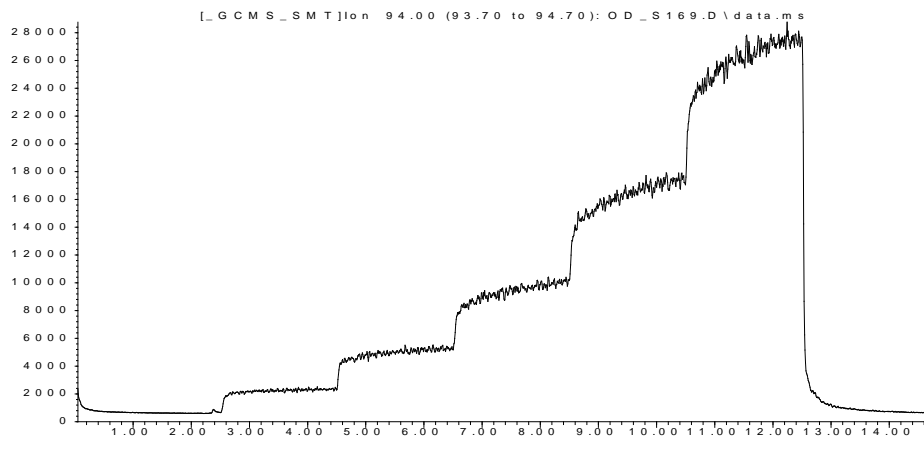


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραίωσης
19	Διμεθυλο- δισουλφίδιο	94	60 °C	4 L/min

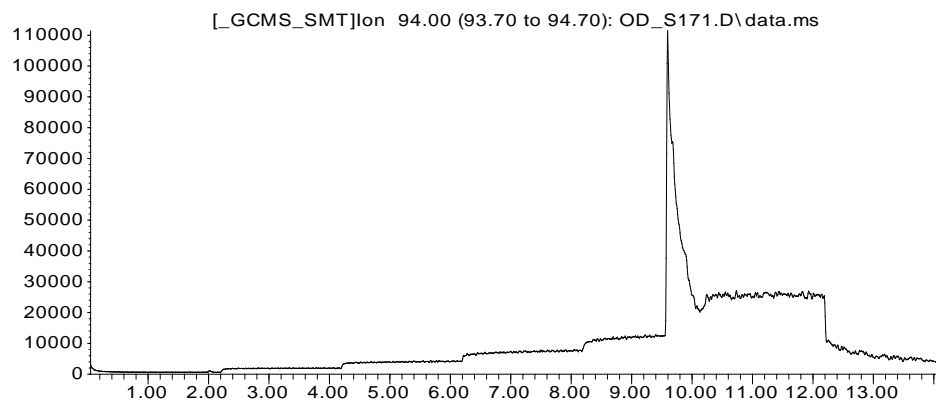
Abundance



Abundance

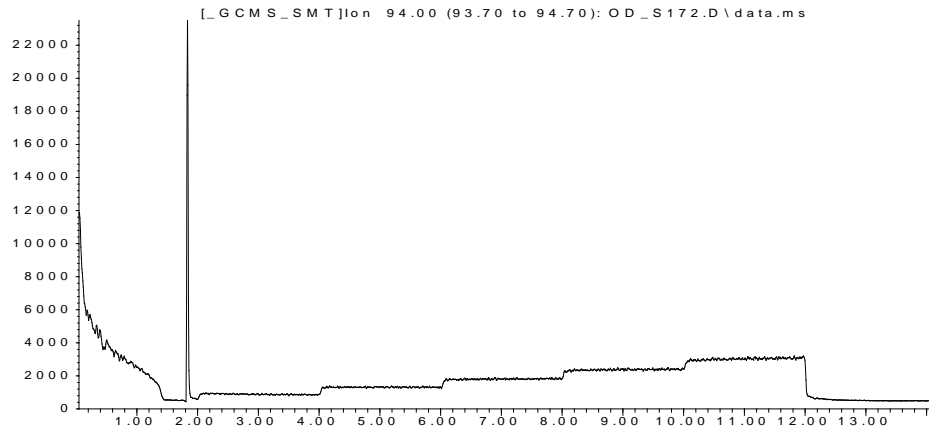


Abundance

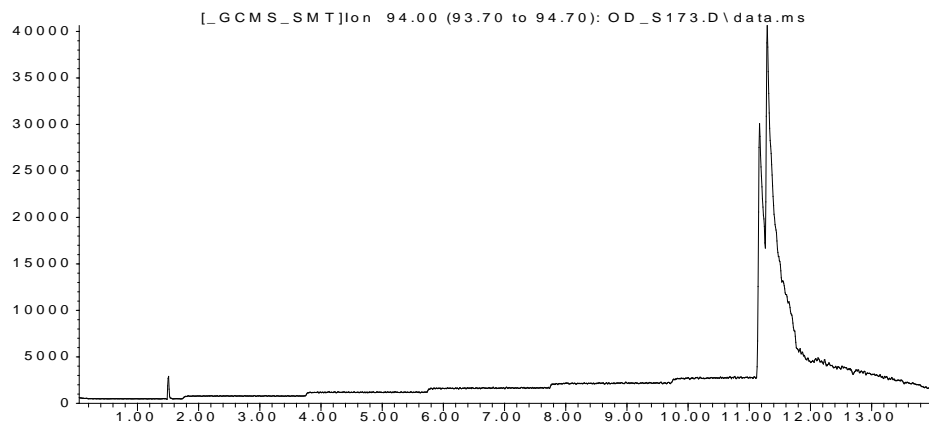


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Παροχή αραιώσης
20	Διμεθυλο- δισουλφίδιο	94	60 °C	6 L/min

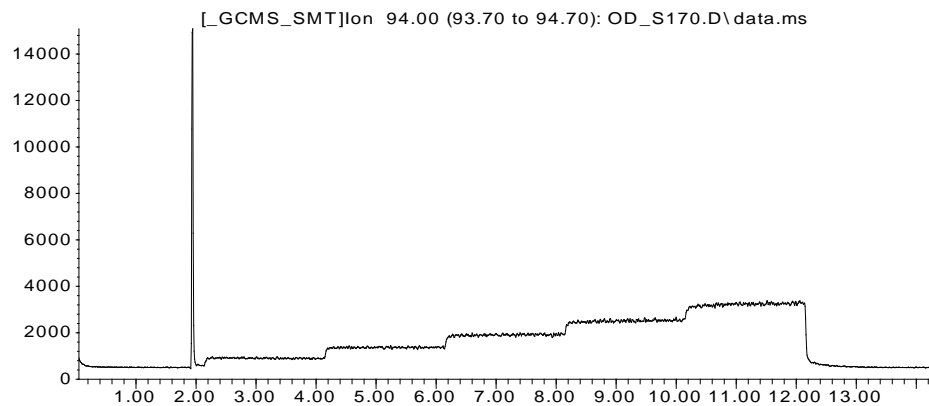
Abundance



Abundance



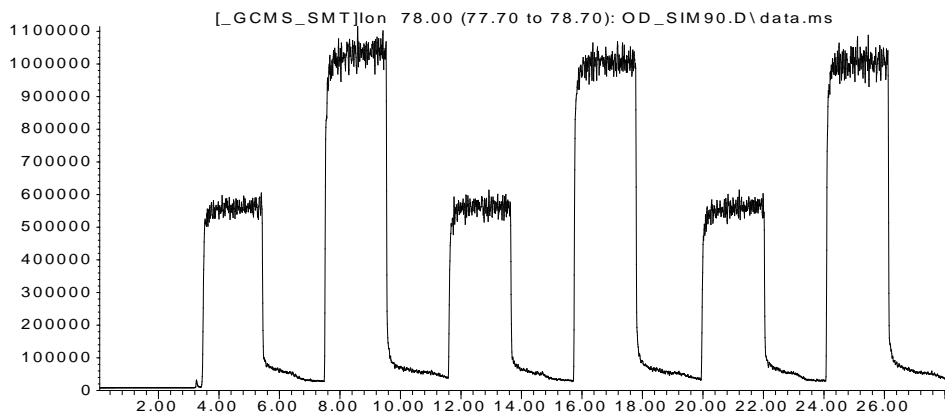
Abundance



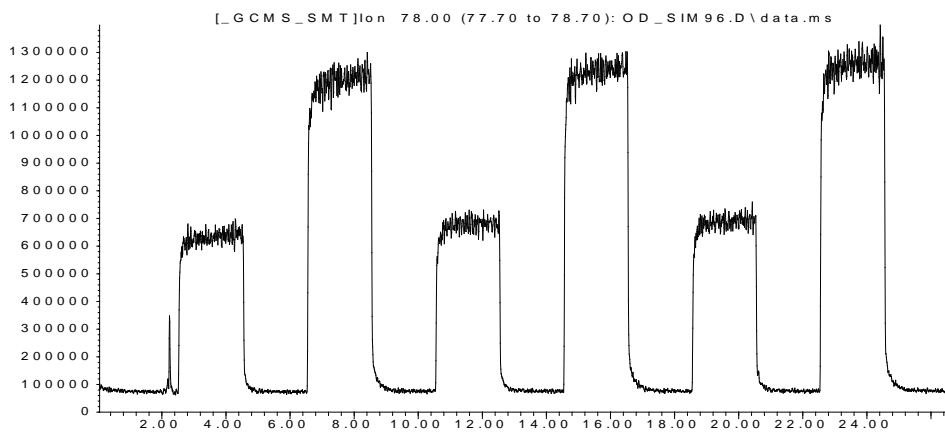
Π4.1.2 Β' παραγοντικός σχεδιασμός

A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Όγκος υγρού	Παροχή αραίωσης
1	Βενζόλιο	78	40 °C	40 μ L	4 L/min

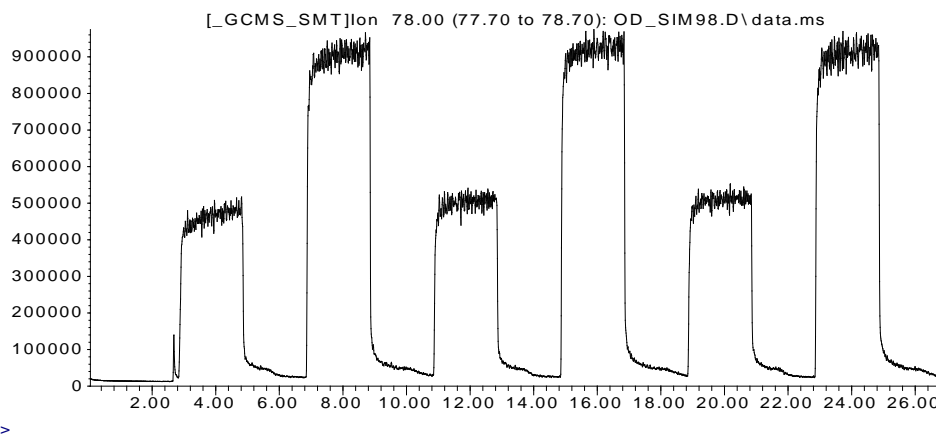
Abundance



Abundance

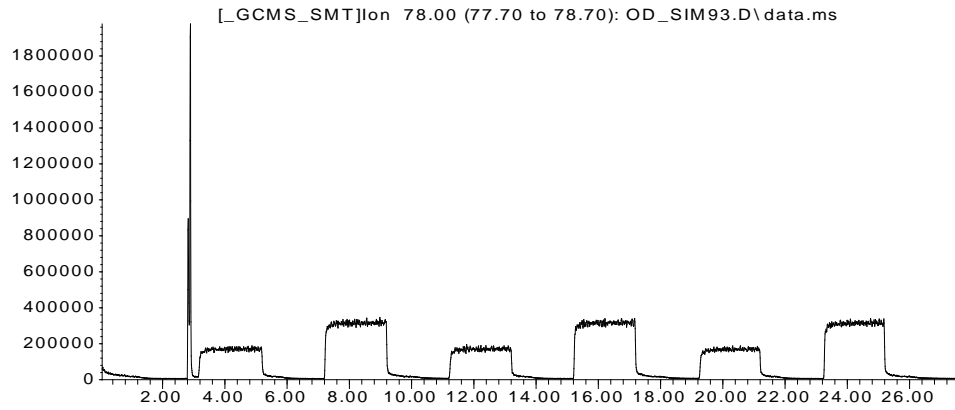


Abundance

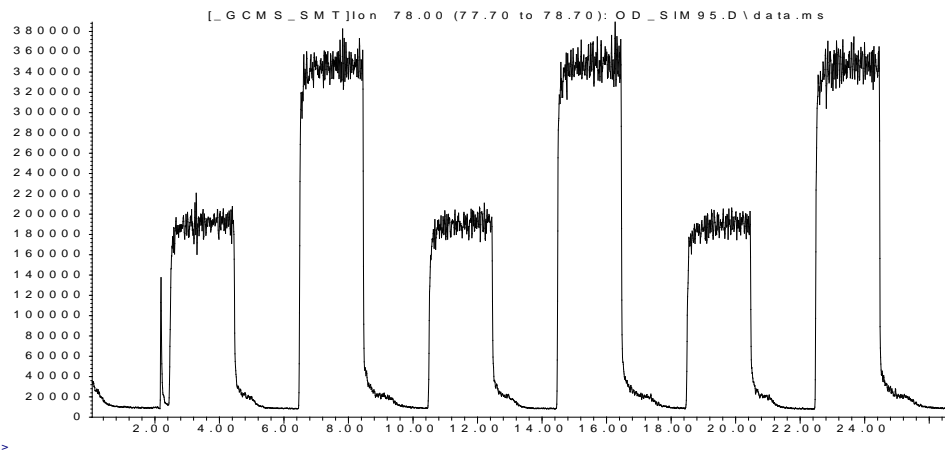


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ίον (m/z)	Θερμοκρασία	Όγκος υγρού	Παροχή αραίωσης
2	Βενζόλιο	78	40 °C	40 µL	6 L/min

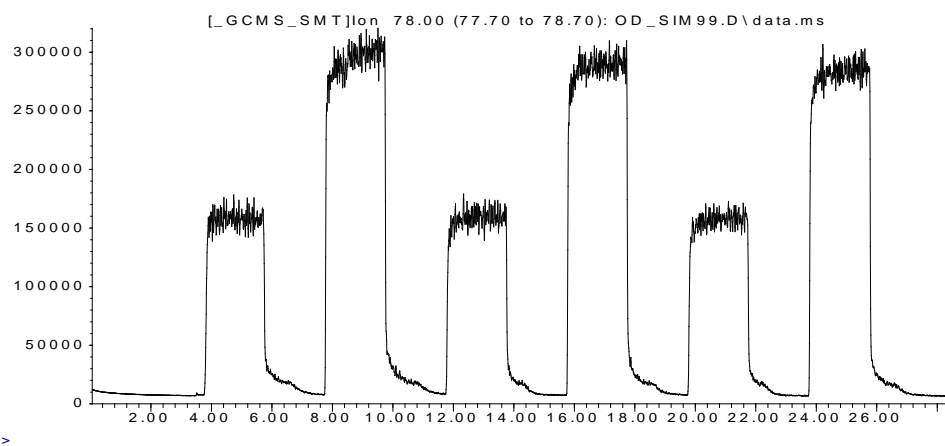
Abundance



Abundance

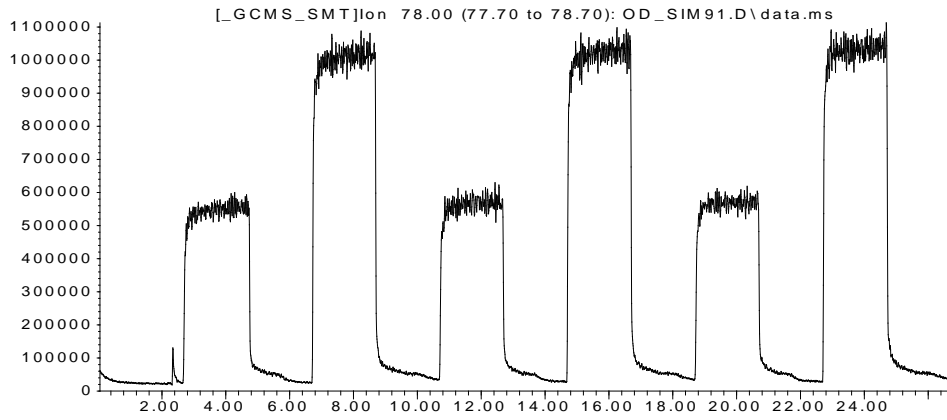


Abundance

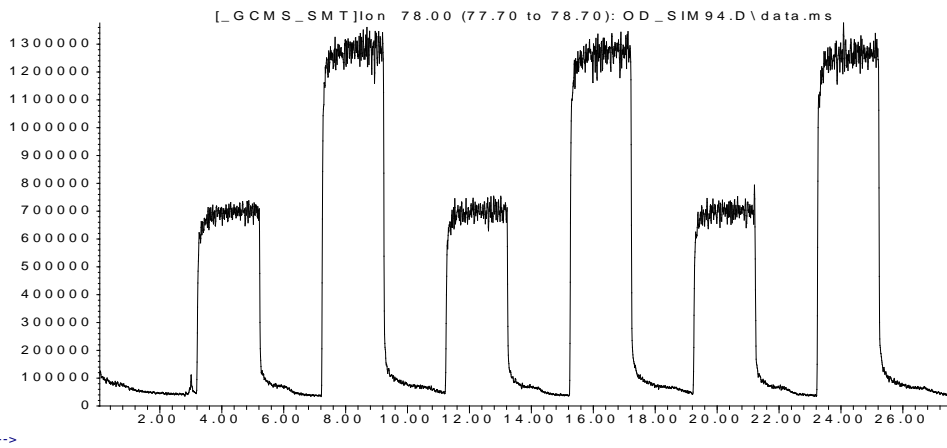


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Όγκος υγρού	Παροχή αραίωσης
3	Βενζόλιο	78	40 °C	20 µL	4 L/min

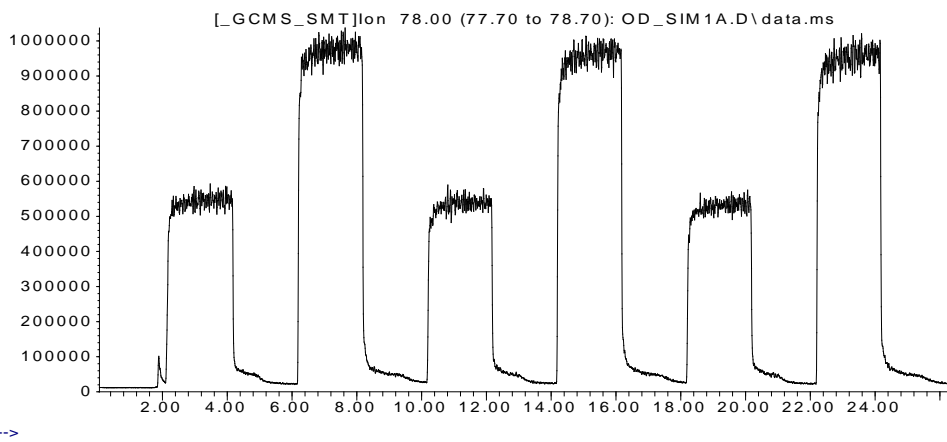
Abundance



Abundance

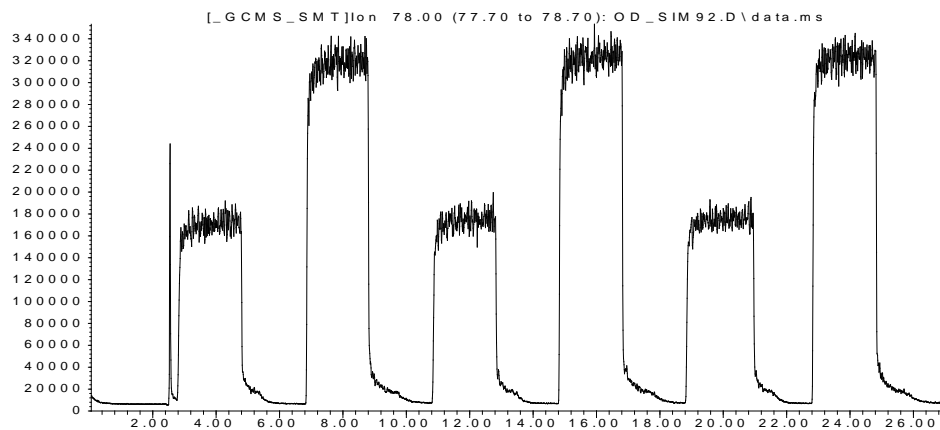


Abundance

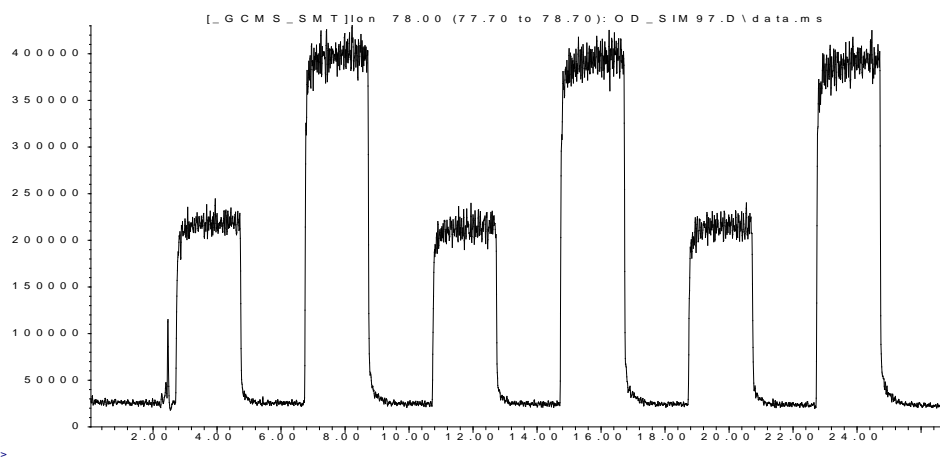


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Όγκος υγρού	Παροχή αραίωσης
4	Βενζόλιο	78	40 °C	20 µL	6 L/min

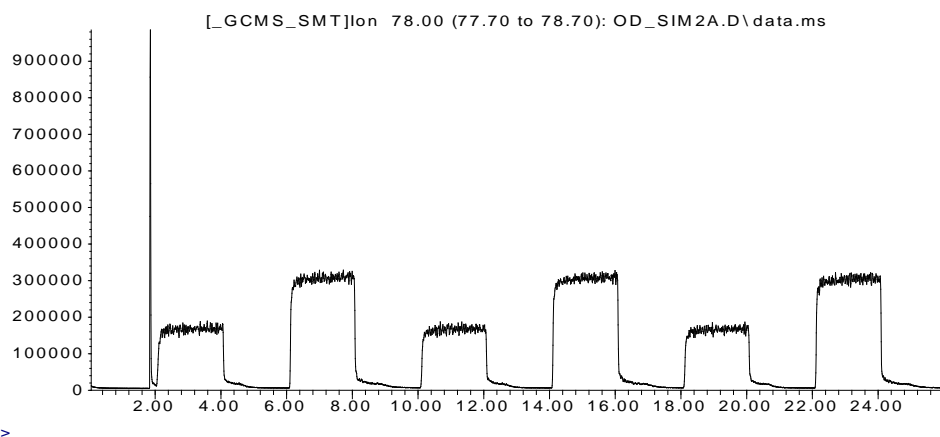
Abundance



Abundance

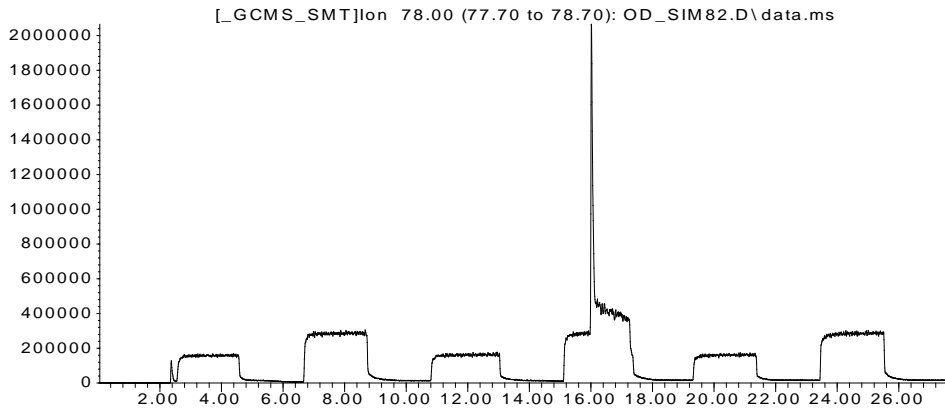


Abundance

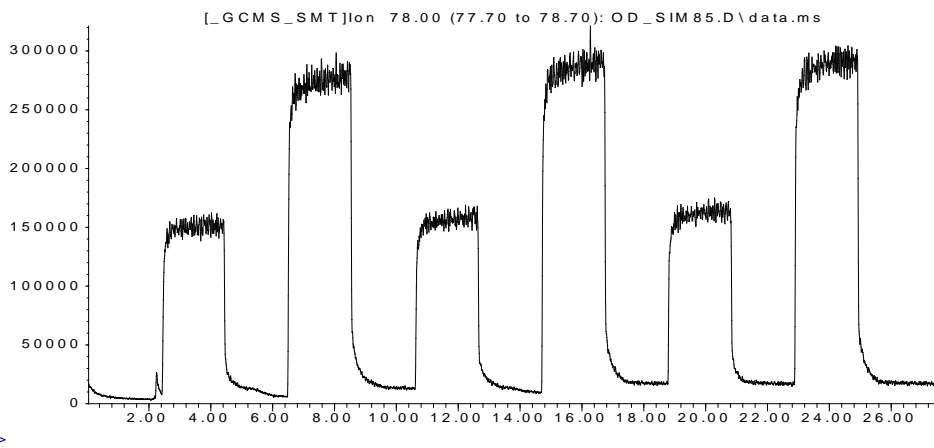


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ίόν (m/z)	Θερμοκρασία	Όγκος υγρού	Παροχή αραίωσης
5	Βενζόλιο	78	60 °C	40 µL	4 L/min

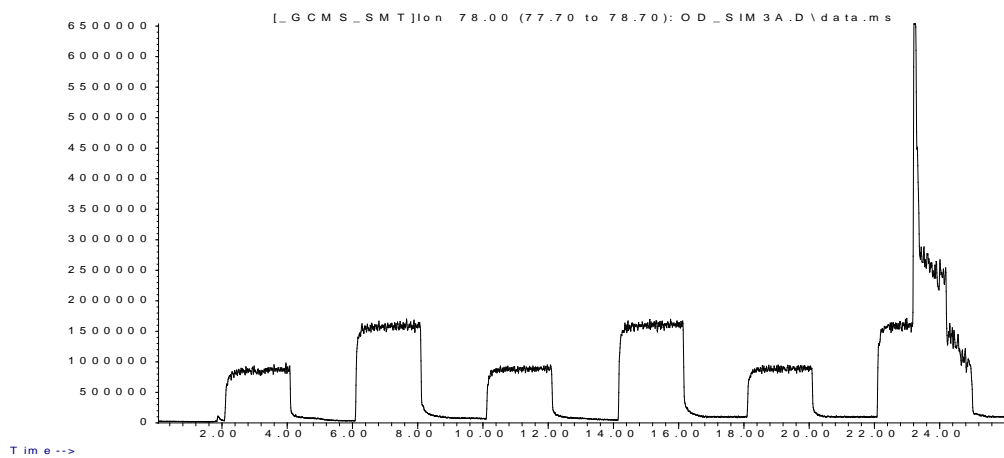
Abundance



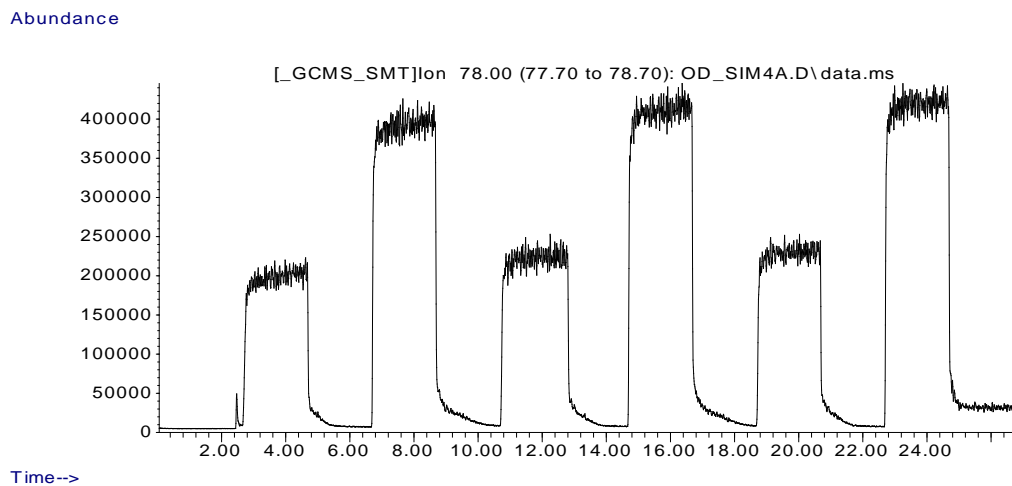
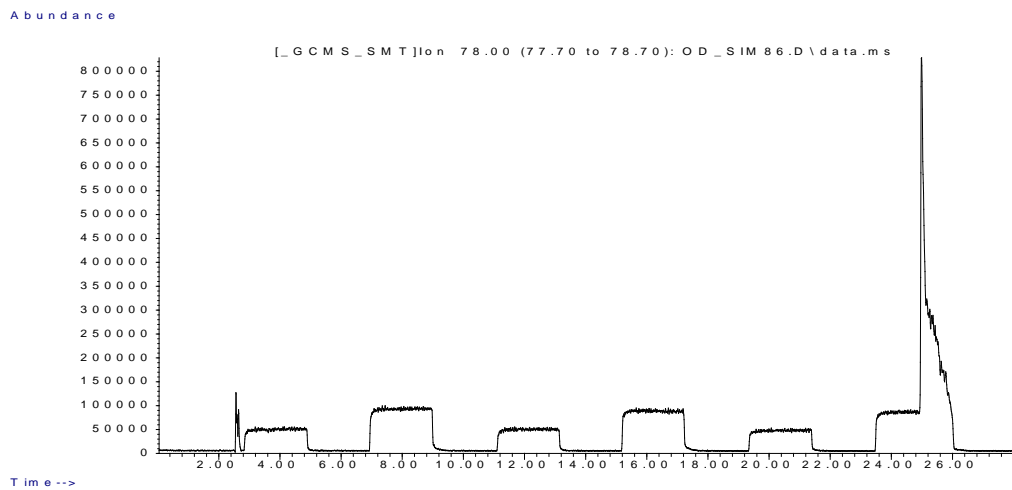
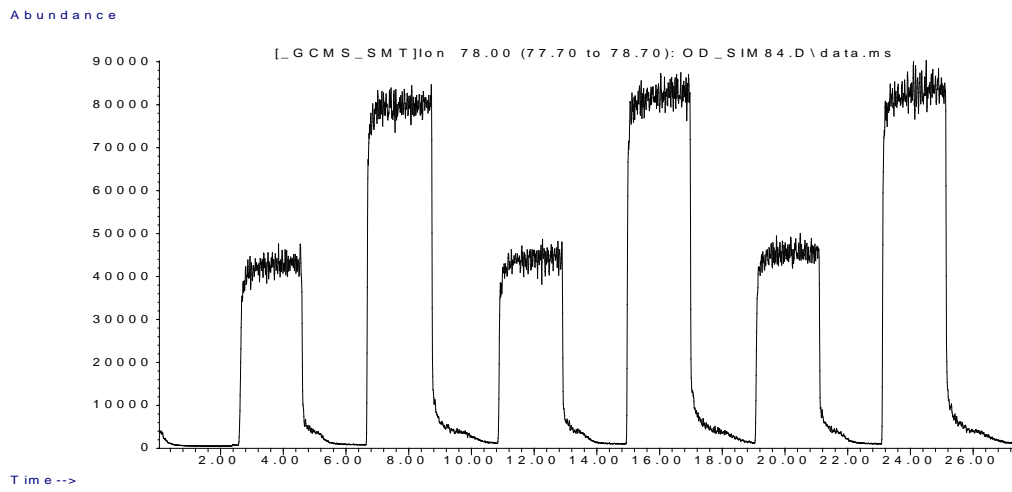
Abundance



Abundance

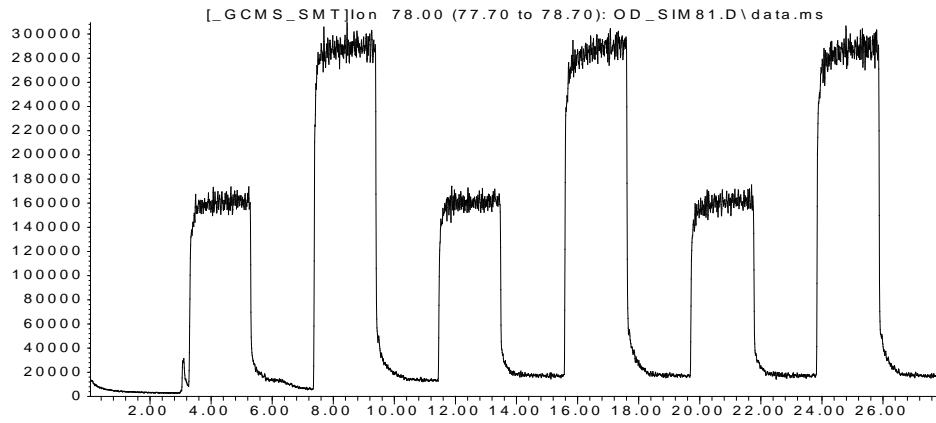


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Όγκος υγρού	Παροχή αραίωσης
6	Βενζόλιο	78	60 °C	40 µL	6 L/min

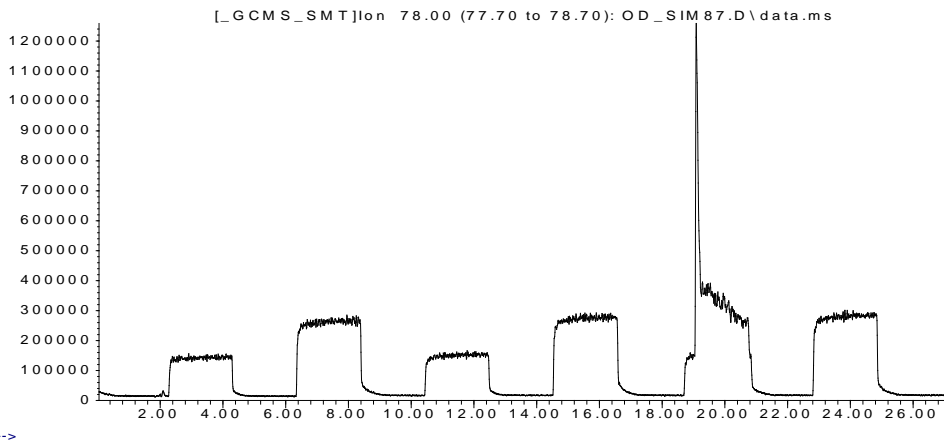


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Όγκος υγρού	Παροχή αραίωσης
7	Βενζόλιο	78	60 °C	20 µL	4 L/min

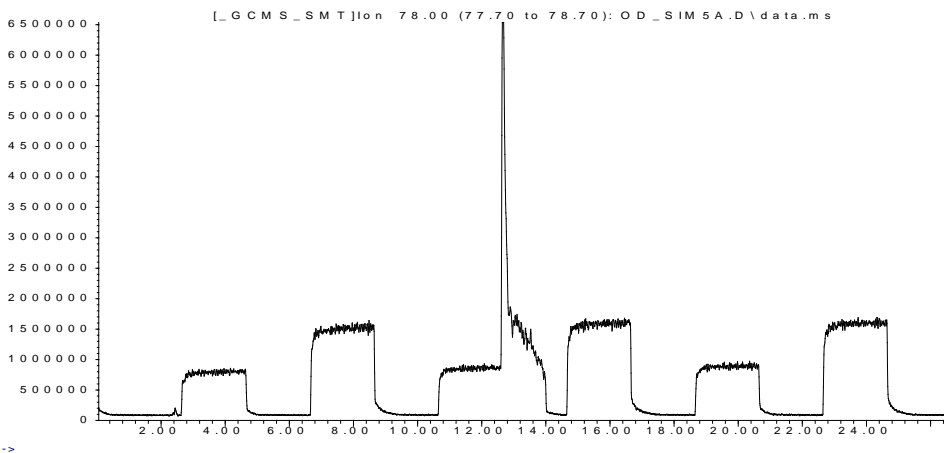
Abundance



Abundance

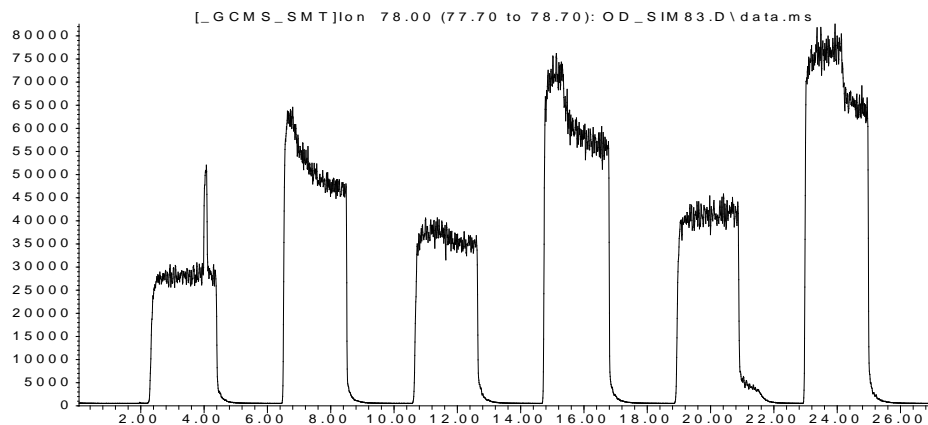


Abundance

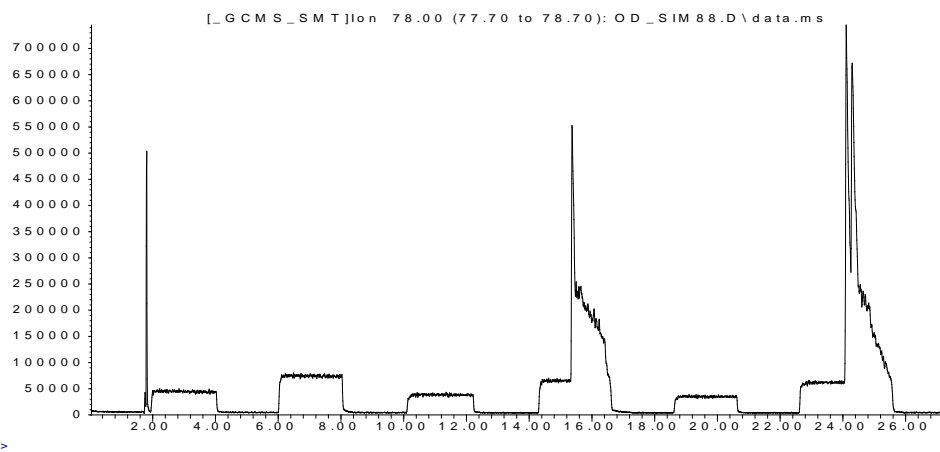


A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	Θερμοκρασία	Όγκος υγρού	Παροχή αραίωσης
8	Βενζόλιο	78	60 °C	20 μ L	6 L/min

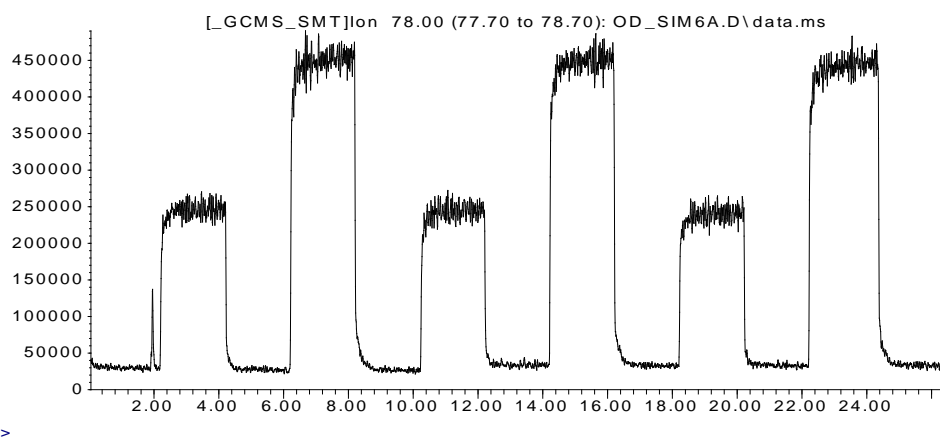
Abundance



Abundance



Abundance



Π4.2 Πίνακες επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων

Π4.2.1 Α' παραγοντικός σχεδιασμός

Ουσία	Θερμοκρασία (oC)	Παροχή θαλάμου ανάμιξης (L/min)	Παροχή θαλάμου εξάτμισης (mL/min)	Μέση ένταση σήματος			Σχετική ένταση σήματος			Μέση σχετική ένταση σήματος ανιχνευτή
				Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	
1 Βενζόλιο	40	4	m/z=40	OS035	OS055	OS060	OS035	OS055	OS060	0,944 2,891 4,756 6,739 8,721
				23.441	21.638	20.495				
				1.554	1.309	11.757				
				22.840	22.522		0,908	0,980		
				67.322	65.698		2,806	2,976		
				112.229	109.249	105.161	4,721	4,988	4,557	
157.378	152.937	146.236	6,648	7,007	6,561					
201.569	196.806	187.916	8,533	9,035	8,595					
2 Βενζόλιο	40	6	m/z=40	OS034	OS057	OS072	OS034	OS057	OS072	0,279 0,924 1,596 2,282 2,959
				22.881	20.078	14.648				
				889	4.052	465				
				6.845	9.133	5.192	0,260	0,253	0,323	
				20.381	21.650	15.759	0,852	0,876	1,044	
				33.888	35.972	26.181	1,442	1,590	1,756	
49.377	49.867	36.271	2,119	2,282	2,444					
63.601	64.206	46.443	2,741	2,996	3,139					
3 Βενζόλιο	60	4	m/z=40	OS040	OS049	OS052	OS040	OS049	OS052	1,019 3,536 6,355 9,023 11,783
				21.912	19.874	18.822				
				1.501	15.115	13.297				
				28.026		28.856	1,211		0,827	
				84.113	85.960	74.887	3,770	3,565	3,272	
				142.990	139.376		6,457	6,252		
205.598	196.717	175.496	9,315	9,137	8,618					
268.712	252.820	224.002	12,195	11,960	11,195					
4 Βενζόλιο	60	6	m/z=40	OS041	OS045	OS051	OS041	OS045	OS051	0,319 1,252 2,253 3,232 4,198
				20.187	19.848	17.651				
				657	772	5.496				
				7.560	7.793	10.113	0,342	0,354	0,262	
				27.256	28.556	23.829	1,318	1,400	1,039	
				47.339	50.469	39.767	2,312	2,504	1,942	
67.649	70.738	55.854	3,319	3,525	2,853					
87.421	90.595	72.026	4,298	4,526	3,769					

Ουσία	Θερμοκρασία (oC)	Παροχή θαλάμου ανάμιξης (L/min)	Παροχή θαλάμου εξάτμισης (mL/min)	Μέση ένταση σήματος			Σχετική ένταση σήματος			Μέση σχετική ένταση σήματος ανιχνευτή	
				Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3		
5	Εξάνιο	40	4	m/z=40	OS123	OS119	OS121	OS123	OS119	OS121	0,032 0,094 0,158 0,224 0,290
					336.607	344.966	339.208				
					3.655	3.722	3.990				
					15.344	13.944	14.593	0,035	0,030	0,031	
					37.465	34.297	35.719	0,100	0,089	0,094	
					59.798	55.371	57.392	0,167	0,150	0,157	
82.419	77.155	79.914	0,234	0,213	0,224						
104.930	99.799	102.582	0,301	0,279	0,291						
6	Εξάνιο	40	6	m/z=40	OS116	OS120	OS122	OS116	OS120	OS122	0,008 0,029 0,052 0,074 0,097
					340.347	324.885	318.233				
					3.824	3.711	3.632				
					5.994	6.756	6.155	0,006	0,009	0,008	
					13.387	13.668	13.034	0,028	0,031	0,030	
					21.772	20.422	20.353	0,053	0,051	0,053	
30.095	27.165	27.048	0,077	0,072	0,074						
38.006	34.262	33.888	0,100	0,094	0,095						
7	Εξάνιο	60	4	m/z=40	OS128	OS130	OS132	OS128	OS130	OS132	0,047 0,136 0,233 0,319 0,475
					309.513	207.141	223.173				
					3.031	2.291	3.476				
					20.213	10.169	13.742	0,056	0,038	0,046	
					50.973	25.501	34.827	0,155	0,112	0,140	
					83.925	43.528	56.592	0,261	0,199	0,238	
156.144	63.051	80.521	0,495	0,293	0,345						
		105.081			0,455						
8	Εξάνιο	60	6	m/z=40	OS129	OS131	OS137	OS129	OS131	OS137	0,011 0,037 0,062 0,103 0,139
					294.855	209.017	69.144				
					3.352	2.405	733				
					7.353	4.774	1.293	0,014	0,011	0,008	
					16.266	10.923	2.594	0,044	0,041	0,027	
					25.300	16.942	3.658	0,074	0,070	0,042	
34.658	23.269		0,106	0,100							
44.249			0,139								
9	Ακετόνη	40	4	m/z=40	OS125	OS133	OS135	OS125	OS133	OS135	0,086 0,285 0,502 0,707 0,921
					293.634	76.986	72.873				
					6.017	988	1.313				
					28.486	8.705	7.247	0,077	0,100	0,081	
					86.110	23.687	22.227	0,273	0,295	0,287	
					150.533	41.187	37.192	0,492	0,522	0,492	
217.179	51.896	51.896	0,719		0,694						
285.753	66.192	66.192	0,953		0,890						
10	Ακετόνη	40	6	m/z=40	OS124	OS134	OS136	OS124	OS134	OS136	0,019 0,075 0,136 0,202 0,265
					300.541	72.303	68.930				
					3.865	1.134	897				
					10.202	2.299	2.332	0,021	0,016	0,021	
					25.542	6.114	6.744	0,072	0,069	0,085	
					43.566	10.271	11.193	0,132	0,126	0,149	
62.593	15.112	15.838	0,195	0,193	0,217						
81.646	19.438	20.318	0,259	0,253	0,282						
11	Ακετόνη	60	4	m/z=40	OS127	OS138	OS140	OS127	OS138	OS140	0,119 0,421 0,764 1,183 1,575
					283.667	66.108	69.431				
					7.019	886	3.291				
					38.391	8.431	12.378	0,111	0,114	0,131	
					126.323	25.484	36.013	0,421	0,372	0,471	
					228.269	44.931	61.916	0,780	0,666	0,844	
329.811	88.588	88.588	1,138		1,229						
441.866	115.540	115.540	1,533		1,617						
12	Ακετόνη	60	6	m/z=40	OS126	OS139	OS141	OS126	OS139	OS141	0,028 0,105 0,190 0,290 0,387
					268.081	66.763	64.885				
					3.552	868	892				
					11.136	2.652	2.793	0,028	0,027	0,029	
					28.644	7.893	8.356	0,094	0,105	0,115	
					49.487	13.652	14.400	0,171	0,191	0,208	
	19.296	20.621		0,276	0,304						
	25.671	27.007		0,372	0,402						

Ουσία	Θερμοκρασία (oC)	Παροχή θαλάμου ανάμιξης (L/min)	Παροχή θαλάμου εξάτμισης (mL/min)	Μέση ένταση σήματος			Σχετική ένταση σήματος			Μέση σχετική ένταση σήματος ανιχνευτή
				Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	
13 2-βουτανόνη	40	4	m/z=40	OS143	OS145	OS147	OS143	OS145	OS147	0,081 0,189 0,307 0,426 0,552
				91.459	90.844	89.490				
				640	747	1.106				
				7.133	9.006	8.491	0,071	0,091	0,083	
				15.689	19.667	18.591	0,165	0,208	0,195	
				24.887	31.417	29.626	0,265	0,338	0,319	
34.206	43.262	40.833	0,367	0,468	0,444					
			43.623	56.222	52.665	0,470	0,611	0,576		
14 2-βουτανόνη	40	6	m/z=40	OS144	OS146	OS148	OS144	OS146	OS148	0,023 0,054 0,087 0,121 0,157
				88.545	87.301	86.360				
				638	705	849				
				2.873	2.668	2.664	0,025	0,022	0,021	
				5.723	5.340	5.220	0,057	0,053	0,051	
				8.521	8.332	8.050	0,089	0,087	0,083	
11.311	11.446	11.124	0,121	0,123	0,119					
			14.397	14.762	14.310	0,155	0,161	0,156		
15 2-βουτανόνη	60	4	m/z=40	OS149	OS151	OS154	OS149	OS151	OS154	0,131 0,322 0,567 0,751 1,006
				90.878	89.437	87.568				
				952	1.076	2.055				
				13.059	12.935	13.087	0,133	0,133	0,126	
				31.443	30.093	28.980	0,336	0,324	0,307	
				51.566	47.045	57.342	0,557	0,514	0,631	
71.764	64.672	68.820	0,779	0,711	0,762					
			92.946	92.554	88.130	1,012	1,023	0,983		
16 2-βουτανόνη	60	6	m/z=40	OS150	OS152	OS153	OS150	OS152	OS153	0,035 0,084 0,139 0,196 0,259
				87.653	86.598	84.452				
				1.144	710	1.056				
				3.891	4.247	3.760	0,031	0,041	0,032	
				8.124	8.908	7.717	0,080	0,095	0,079	
				12.747	13.764	12.239	0,132	0,151	0,132	
17.813	18.560	17.129	0,190	0,206	0,190					
			23.615	23.441	22.981	0,256	0,262	0,260		
17 Διμεθυλο-δισουλφίδιο	40	4	m/z=40	OS163	OS165	OS167	OS163	OS165	OS167	0,009 0,021 0,038 0,060 0,086
				77.732	78.567	73.652				
				684	534	529				
				1.181	1.274	1.315	0,006	0,009	0,011	
				1.929	2.274	2.424	0,016	0,022	0,026	
				2.894	3.602	3.890	0,028	0,039	0,046	
4.150	5.378	5.856	0,045	0,062	0,072					
			5.207	7.757	8.453	0,058	0,092	0,108		
18 Διμεθυλο-δισουλφίδιο	40	6	m/z=40	OS164	OS166	OS168	OS164	OS166	OS168	0,003 0,007 0,011 0,016 0,022
				73.764	73.736	70.991				
				552	516	490				
				734	737	748	0,002	0,003	0,004	
				995	1.019	1.074	0,006	0,007	0,008	
				1.296	1.325	1.425	0,010	0,011	0,013	
1.648	1.656	1.815	0,015	0,015	0,019					
			2.006	2.016	2.246	0,020	0,020	0,025		
19 Διμεθυλο-δισουλφίδιο	60	4	m/z=40	OS162	OS169	OS171	OS162	OS169	OS171	0,018 0,048 0,093 0,161 0,294
				66.375	72.639	68.787				
				598	671	628				
				1.482	2.224	1.899	0,013	0,021	0,018	
				2.827	5.085	4.027	0,034	0,061	0,049	
				4.907	9.216	7.315	0,065	0,118	0,097	
7.948	15.634	12.058	0,111	0,206	0,166					
			12.005	25.695	25.774	0,172	0,345	0,366		
20 Διμεθυλο-δισουλφίδιο	60	6	m/z=40	OS172	OS173	OS170	OS172	OS173	OS170	0,005 0,012 0,019 0,028 0,037
				66.045	65.660	68.337				
				522	492	515				
				886	794	910	0,006	0,005	0,006	
				1.316	1.193	1.370	0,012	0,011	0,013	
				1.806	1.648	1.917	0,019	0,018	0,021	
2.375	2.169	2.511	0,028	0,026	0,029					
			3.049	2.723	3.241	0,038	0,034	0,040		

Π4.2.2 Β' παραγοντικός σχεδιασμός

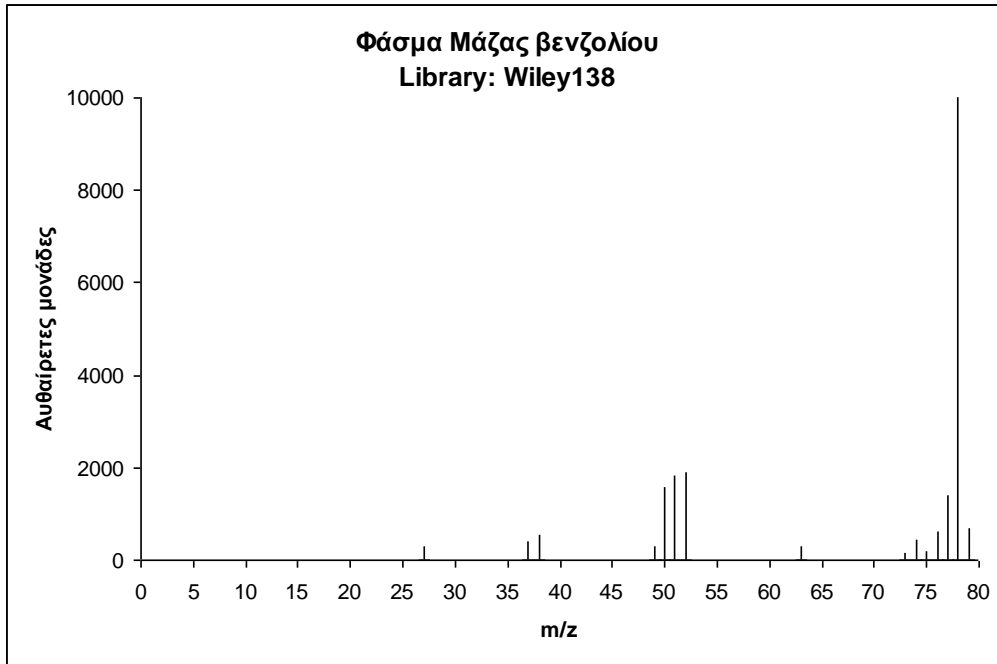
Ουσία	Θερμοκρασία (οC)	Όγκος εισαγόμενου υγρού αναλύτη (μL)	Παροχή θαλάμου ανάμιξης (L/min)	Παροχή θαλάμου εξάτμισης (mL/min)	Μέση ένταση σήματος			Σχετική ένταση			Μέση σχετική ένταση σήματος ανιχνευτή	
					Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3		
1 βενζόλιο	40	40	4	m/z=40	OS090	OS096	OS098	OS090	OS096	OS098	1,107	
					473.458	546.474	390.535					
					8.606	74.152	14.438					
					3	558.771	633.273	458.173	1,162	1,023		1,136
					5	1.031.605	1.191.135	904.173	2,161	2,044		2,278
					3	561.815	676.026	502.038	1,168	1,101		1,249
					5	1.004.988	1.229.219	917.676	2,104	2,114		2,313
					3	557.094	685.059	506.246	1,158	1,118		1,259
					5	1.004.953	1.252.057	904.204	2,104	2,155		2,278
										Mean relative 3		1,163
					RSD relative 3	0,4	4,7	5,6	3,6			
					Mean relative 5	2,123	2,104	2,290	2,172			
					RSD relative 5	1,5	2,7	0,9	1,7			
2 βενζόλιο	40	40	6	m/z=40	OS093	OS095	OS099	OS093	OS095	OS099	0,348	
					479.148	516.870	383.735					
					21.683	11.191	9.118					
					3	170.042	190.241	157.898	0,310	0,346		0,388
					5	314.542	345.577	293.974	0,611	0,647		0,742
					3	169.957	189.765	159.121	0,309	0,345		0,391
					5	314.244	347.420	288.258	0,611	0,651		0,727
					3	168.107	188.540	156.715	0,306	0,343		0,385
					5	313.831	346.515	282.797	0,610	0,649		0,713
										Mean relative 3		0,308
					RSD relative 3	0,7	0,5	0,8	0,7			
					Mean relative 5	0,611	0,649	0,728	0,662			
					RSD relative 5	0,1	0,3	2,0	0,8			
3 βενζόλιο	40	20	4	m/z=40	OS091	OS094	OS01A	OS091	OS094	OS01A	1,201	
					470.258	526.112	404.027					
					27.081	72.231	12.023					
					3	547.753	692.528	544.459	1,107	1,179		1,318
					5	1.006.240	1.273.884	969.664	2,082	2,284		2,370
					3	567.525	696.398	532.545	1,149	1,186		1,288
					5	1.023.033	1.258.863	961.130	2,118	2,255		2,349
					3	568.152	697.403	530.742	1,151	1,188		1,284
					5	1.032.075	1.256.611	953.911	2,137	2,251		2,331
										Mean relative 3		1,136
					RSD relative 3	2,2	0,4	1,4	1,3			
					Mean relative 5	2,112	2,264	2,350	2,242			
					RSD relative 5	1,3	0,8	0,8	1,0			
4 βενζόλιο	40	20	6	m/z=40	OS092	OS097	OS02A	OS092	OS097	OS02A	0,367	
					469.106	544.926	389.449					
					6.760	26.319	5.710					
					3	169.691	217.524	162.699	0,347	0,351		0,403
					5	316.597	397.170	306.369	0,660	0,681		0,772
					3	173.939	212.404	166.839	0,356	0,341		0,414
					5	322.348	391.108	306.437	0,673	0,669		0,772
					3	173.877	213.921	158.091	0,356	0,344		0,391
					5	322.528	388.766	297.570	0,673	0,665		0,749
										Mean relative 3		0,353
					RSD relative 3	1,5	1,4	2,8	1,9			
					Mean relative 5	0,669	0,672	0,765	0,702			
					RSD relative 5	1,1	1,2	1,7	1,3			

Παράρτημα **5**
Σχετικά Φάσματα Μάζας

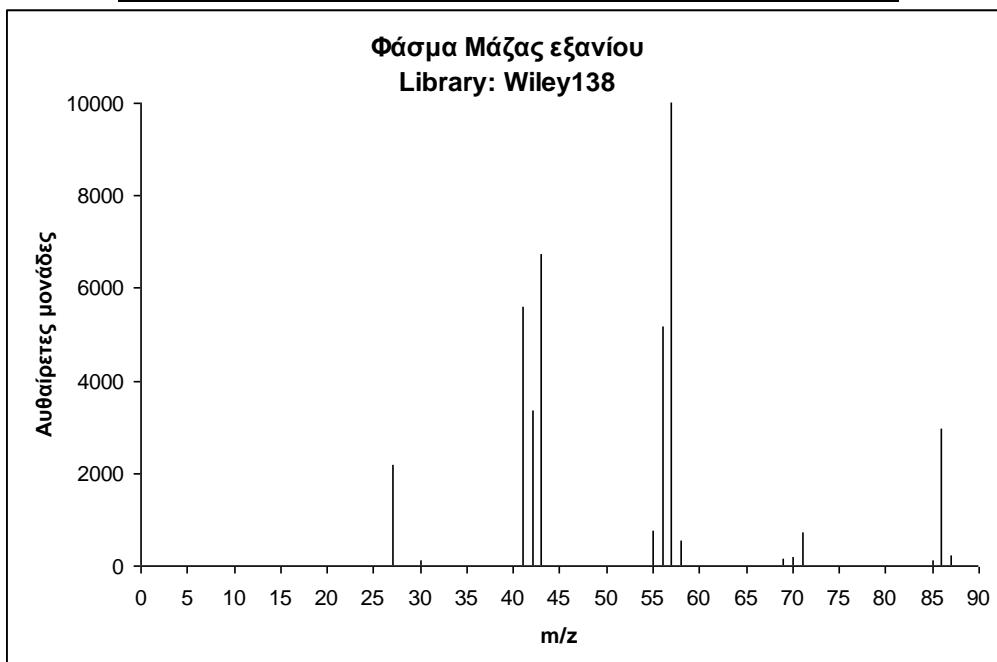
Παράρτημα 5. Σχετικά Φάσματα Μάζας

Στο Παράρτημα 5 παρατίθενται τα φάσματα μάζας για τις ουσίες που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων του προσομοιωτή οσμών, όπως αυτά συγκεντρώθηκαν από τη βιβλιοθήκη φασμάτων Wiley138.

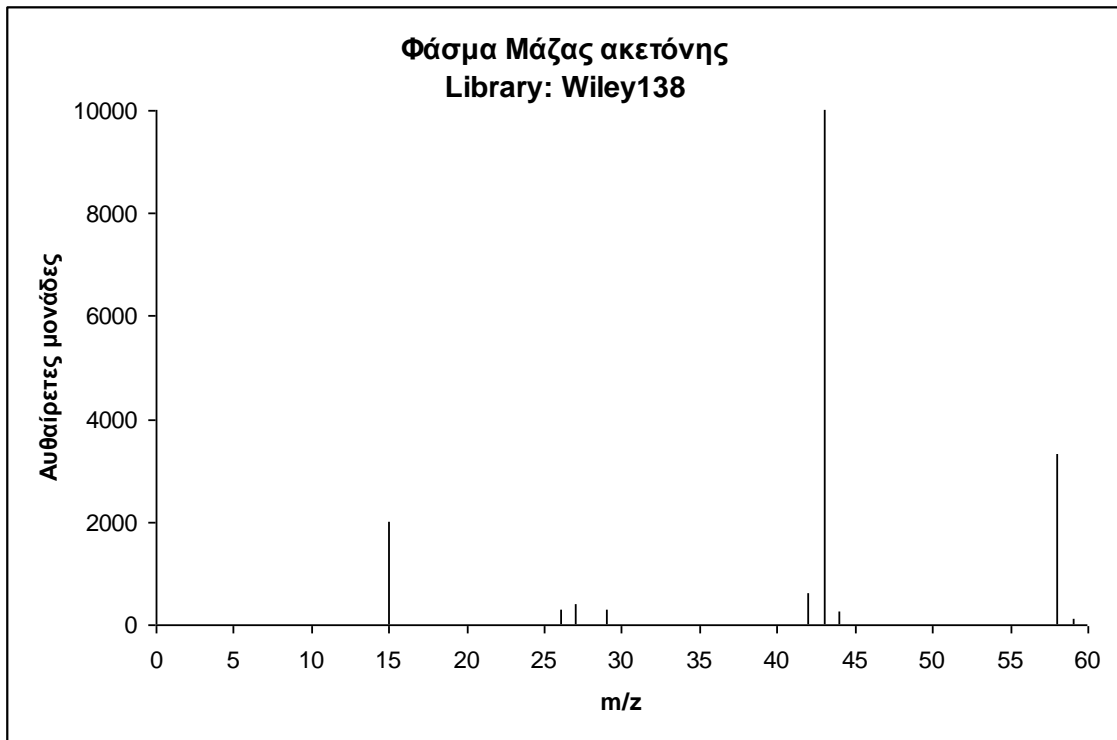
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ión (m/z)	CAS number
1	Βενζόλιο	78	71-43-2



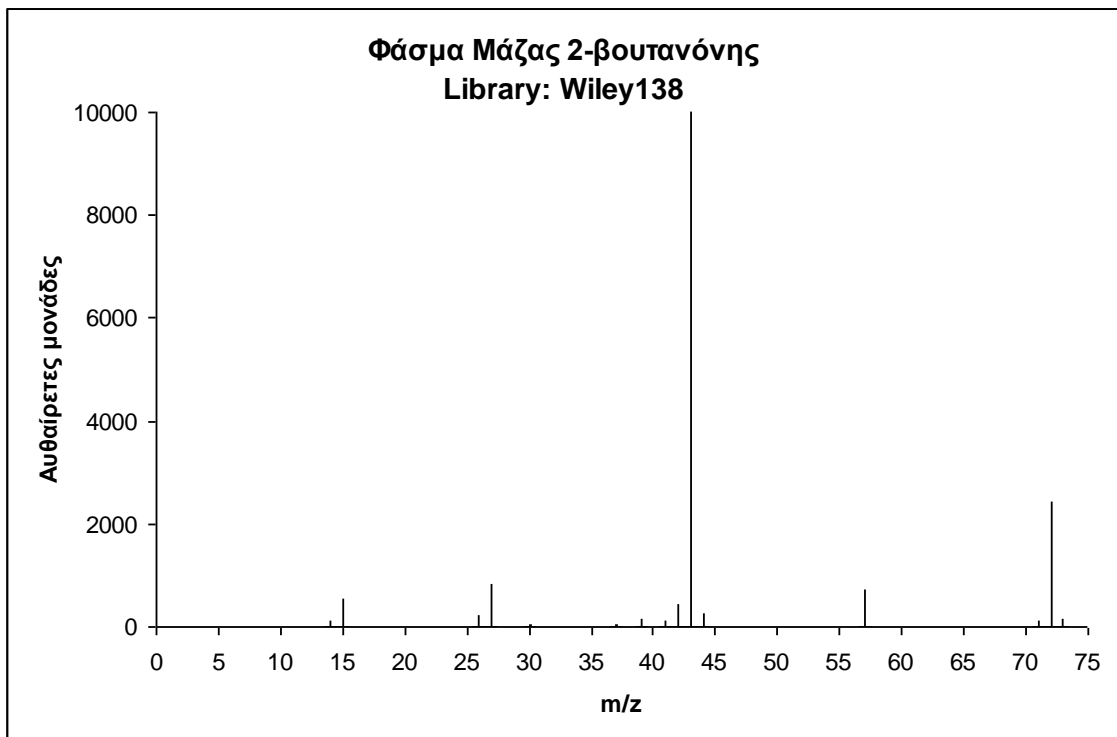
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ión (m/z)	CAS number
2	Εξάνιο	86	110-54-3



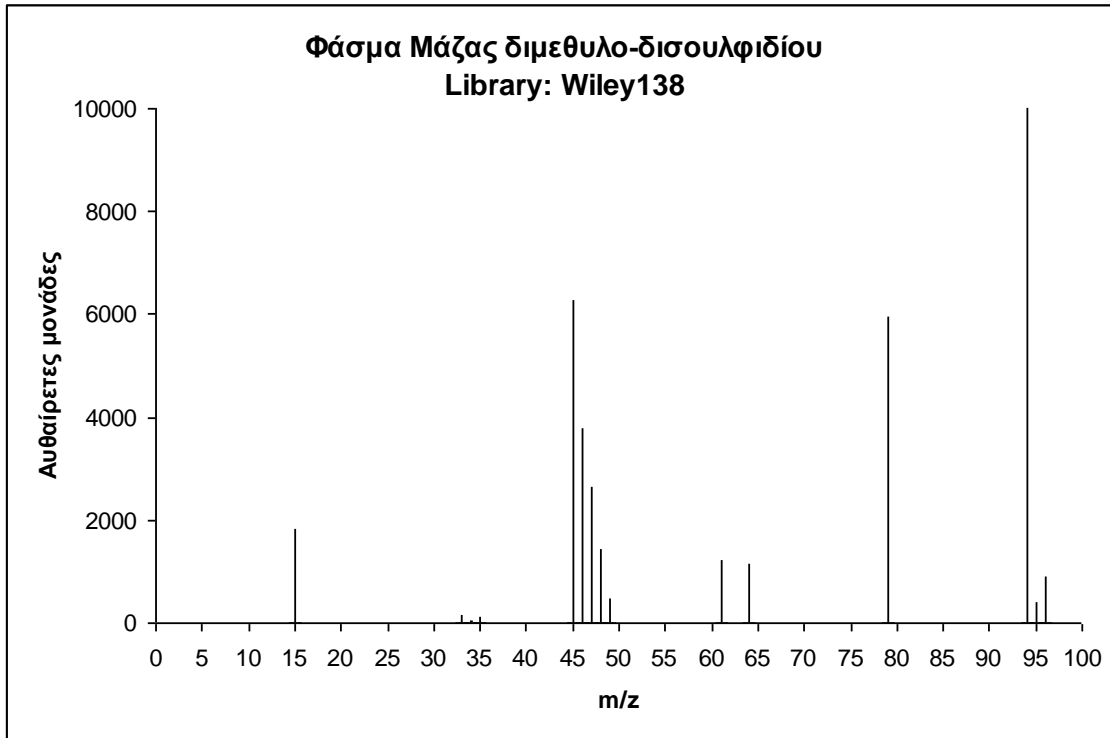
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	CAS number
3	Ακετόνη (2-προπανόνη)	58	67-64-1



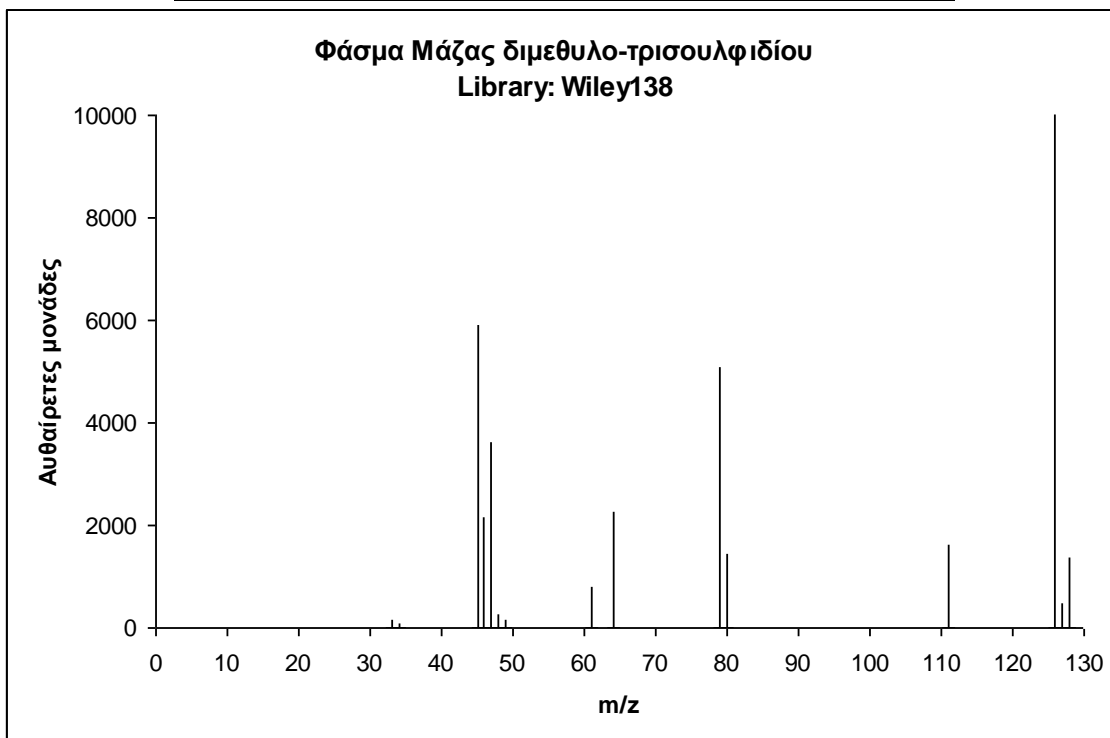
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	CAS number
4	2-βουτανόνη	72	78-93-3



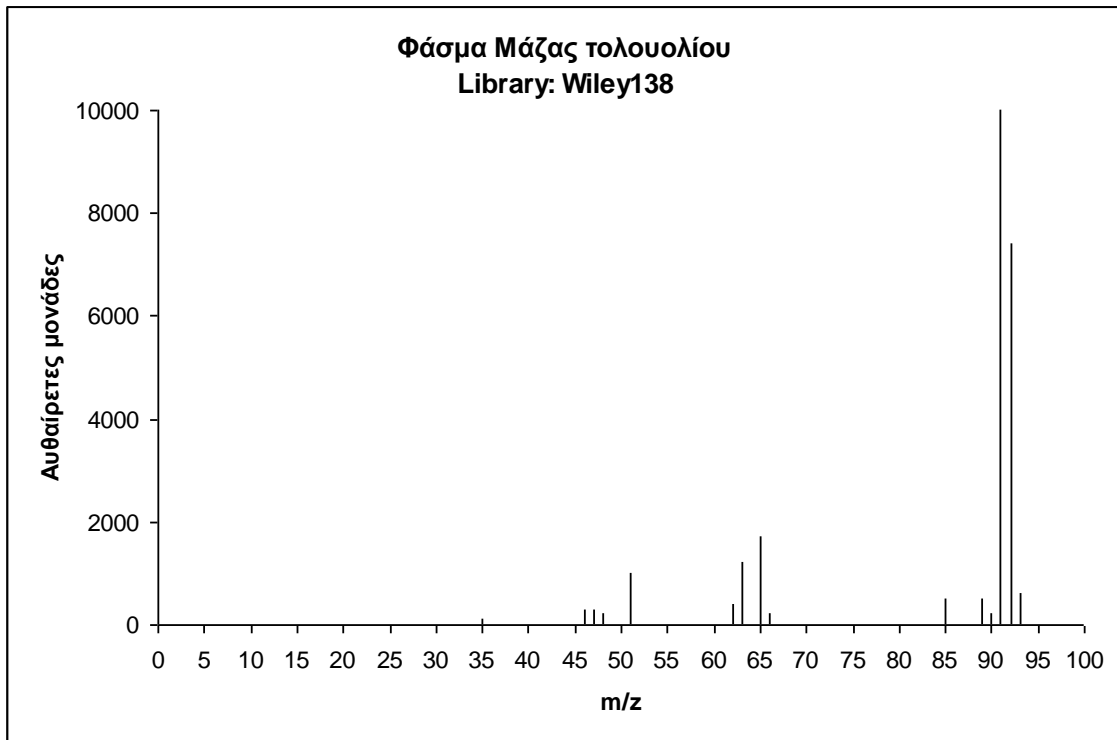
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	CAS number
5	Διμεθυλο- δισουλφίδιο	94	624-92-0



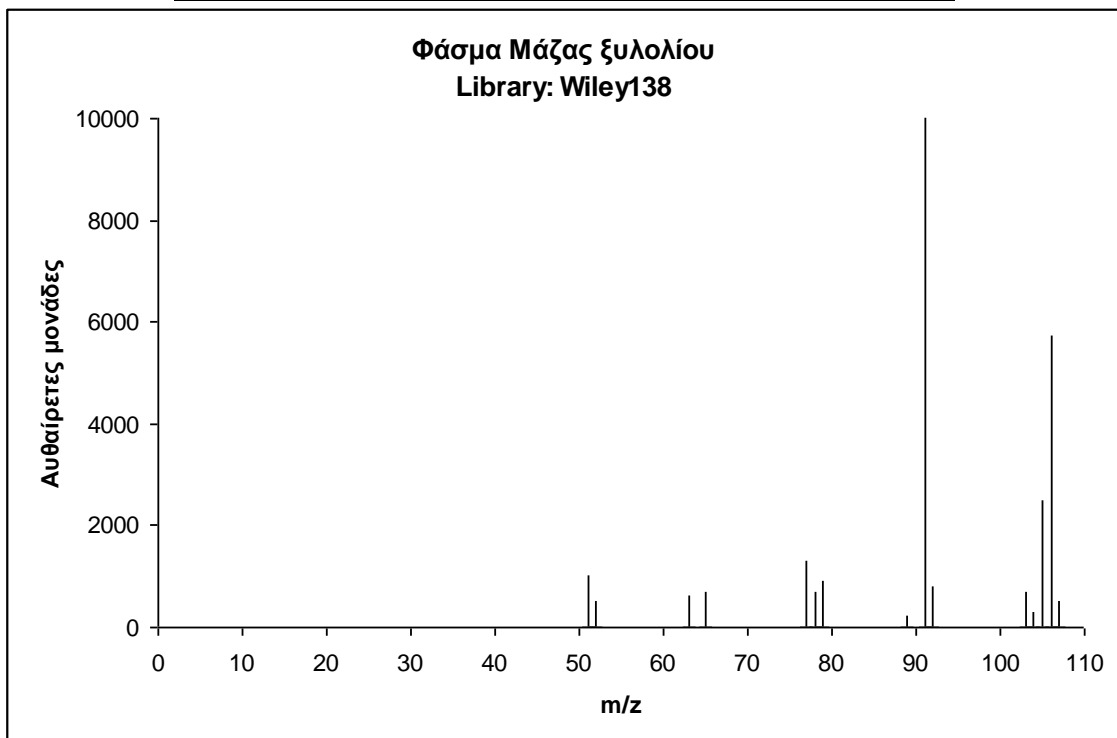
A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	CAS number
6	Διμεθυλο- τρिसουλφίδιο	126	3658-80-8



A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	CAS number
7	Τολουόλιο	92	108-88-3



A/A	Ουσία	Χαρακτηριστικό ιόν (m/z)	CAS number
8	Ξυλόλιο	106	1330-20-7



Παράρτημα
Δημοσιεύσεις

6

Παράρτημα 6. Δημοσιεύσεις

Π6.1 Δημοσιεύσεις σε διεθνή έγκριτα επιστημονικά περιοδικά

1. M. Statheropoulos, A. Agapiou, E. Zorba, K. Miki, S. Karma, **G. C. Pallis**, C. Eliopoulos, C. Spiliopoulou, "Combined chemical and optical methods for monitoring the early decay stages of surrogate human models", *Forensic Science International*, In Press, Corrected Proof, 2011
2. M. Statheropoulos, A. Agapiou, C. Spiliopoulou, **G. C. Pallis**, E. Sianos, "Environmental aspects of VOCs evolved in the early stages of human decomposition", *Science of the Total Environment* 385 (2007) 221
3. M. Statheropoulos, A. Agapiou, **G. Pallis**, "A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins", *Atmospheric Environment* 39 (2005) 4639

Π6.2 Διεθνή συνέδρια

4. **G. C. Pallis**, A. Pappa, K. Miki, S. Giannoukos, A. Agapiou, M. Statheropoulos, "Odour Simulator for generating simulated chemical environments of collapsed buildings", *7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis – Modern Trends and Applications*, 18-22 September 2011, Χανιά, Κρήτη, Accepted for poster presentation
5. M. Statheropoulos, A. Agapiou, K. Miki, S. Karma, **G. C. Pallis**, "Modern analytical tools for monitoring the early decay of surrogate human models", *19th International Conference On-Site Analysis & Homeland Security*, 18-21 January 2011, Baltimore, MD, U.S.A.
6. M. Statheropoulos, K. Miki, P. Stavrakakis, A. Agapiou, S. Karma, **G. C. Pallis**, S. Giannoukos, "A combination of methods for enhancing situational awareness in safety applications", *19th International Conference On-Site Analysis & Homeland Security*, 18-21 January 2011, Baltimore, MD, U.S.A.
7. M. Statheropoulos, A. Agapiou, **G. C. Pallis**, S. Karma, "Chemical background in collapsed buildings: the household waste organic fraction", *17th International Conference On-Site Analysis & Homeland Security*, 25-28 January 2009, Baltimore, MD, U.S.A.

8. M. Statheropoulos, A. Agapiou, K. Miki, **G. C. Pallis**, P. Stavrakakis, S. Karma, "Data fusion for monitoring events in collapsed buildings", *17th International Conference On-Site Analysis & Homeland Security*, 25-28 January 2009, Baltimore, MD, U.S.A.
9. M. Statheropoulos, A. Agapiou, S. Karma, **G. C. Pallis**, K. Miki, "Second Generation Locator: a new approach for locating entrapped people in USaR operations", *16th International Conference On-Site Analysis & Homeland Security*, 27-30 January 2008, Baltimore, MD, U.S.A.
10. S. Karma, A. Agapiou, **G. C. Pallis**, M. Statheropoulos, K. Pericleous, "Field analytical methods for monitoring odor dispersion in waste water treatment plants", *16th International Conference On-Site Analysis & Homeland Security*, 27-30 January 2008, Baltimore, MD, U.S.A.
11. M. Statheropoulos, K. Miki, **G. C. Pallis**, P. Stavrakakis, "A preliminary study on using chemometrics for the integration of acoustic and chemical data: Early detection of fires in confined spaces", *11th Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry*, 30 June – 4 July 2008, Montpellier, France



Contents lists available at ScienceDirect

Forensic Science International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/forensiint



Combined chemical and optical methods for monitoring the early decay stages of surrogate human models

M. Statheropoulos^a, A. Agapiou^{a,*}, E. Zorba^b, K. Mikić^a, S. Karma^a, G.C. Pallis^a,
C. Eliopoulos^c, C. Spiliopoulou^b

^aSchool of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), Field Analytical Chemistry and Technology Unit, 9 Iroon Polytechniou Str., 157 73 Athens, Greece

^bDepartment of Forensic Medicine and Toxicology, Medical School, University of Athens, 75 Mikras Asias Str., 115 27 Athens, Greece

^cResearch Centre in Evolutionary Anthropology and Palaeoecology, School of Natural Sciences and Psychology, Liverpool John Moores University, Byrom Str., Liverpool L3 3AF, United Kingdom

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2010

Received in revised form 2 February 2011

Accepted 28 February 2011

Available online xxx

Keywords:

Decomposition

Putrefaction

Swine carcass

Thanatochemistry

TD/GC/TOF-MS

VOCs

Collapsed buildings

Visible images

Thermal images

ABSTRACT

As the body decays shortly after death, a variety of gases and volatile organic compounds (VOCs) constantly emanate. Ethical and practical reasons limit the use of human corpses in controlled, time-dependent, intervening experiments for monitoring the chemistry of body decay. Therefore the utilization of pig carcasses serves as a potential surrogate to human models. The aim of this work was to study buried body decay in conditions of entrapment in collapsed buildings. Six domestic pigs were used to study carcass decay. They were enclosed in plastic body bags after being partially buried with rubbles, resembling entrapment in collapsed buildings. Three experimental cycles were performed, employing two pig carcasses in each cycle; VOCs and inorganic gases were measured daily, along with daily visible and thermal images. VOCs were collected in standard sorbent tubes and subsequently analyzed using a Thermal Desorption/Gas Chromatograph/high sensitivity bench-top Time-of-Flight Mass Spectrometer (TD/GC/TOF-MS). A comprehensive, stage by stage, detailed information on the decay process is being presented based on the experimental macroscopic observations, justifying thus the use of pig carcasses as surrogate material. A variety of VOCs were identified including almost all chemical classes: sulfur, nitrogen, oxygen compounds (aldehydes, alcohols, ketones, acids and esters), hydrocarbons, fluorides and chlorides. Carcasses obtained from a pig farm resulted in more sulfur and nitrogen cadaveric volatiles. Carbon dioxide was by far the most abundant inorganic gas identified along with carbon monoxide, hydrogen sulfide and sulfur dioxide. Visual monitoring was based on video captured images allowing for macroscopic observations, while thermal camera monitoring which is mostly temperature dependent, resulted in highlighting the local micro-changes on the carcasses, as a result of the intense microbial activity. The combination of chemical and optical methods proved very useful and informative, uncovering hidden aspects of the early stages of decay and also guiding in the development of combined chemical and imaging methods for the detection of dead bodies.

© 2011 Elsevier Ireland Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The human body after death does not always decay in a predictable way. Despite recent scientific progress in forensic entomology, certain aspects still remain unclear [1]. The variability of the cases (indoor, outdoor in the field, in the sea), the variety of internal factors correlated with the human body and the external factors associated with the prevailing conditions, all affect the decay process [2].

Although it may take days to several months for a body to be fully decomposed, depending on the prevailing environmental conditions, each stage is associated with different insect activity, as insects are attracted by “the scent of death” in a relatively predictable sequence (entomofaunal succession). Therefore, forensic entomology is a historic and overall acceptable method for estimating the postmortem interval (PMI – through larval age determination and arthropod succession) indicating also the original location of the death (blowflies are often the first to arrive at the scene). However, forensic entomology has some drawbacks such as lack of well-based data, quality assurance, standards and certification [1]. Moreover, the mechanism which attracts the blowflies, insects and arthropods to the decomposing body is not well known.

* Corresponding author. Tel.: +30 210 7723109; fax: +30 210 7723188.
E-mail address: agapiou@central.ntua.gr (A. Agapiou).

Table 1
The distinct phases of human decomposition.

Stage	Description	Time after death	Literature
Fresh	Autolysis. From the moment of death to the first signs of bloating. There are few distinctive, gross decompositional changes, during this stage although greenish discoloration of the abdomen, liver and skin cracking may be observed. The first organisms to arrive are the blowflies (Calliphoridae).	1 h to 3 days	[7–9]
Bloated	Breakdown of the body continues because of bacterial activity or putrefaction. The bloated stage is characterized by colour changes as well as onset of marbling and bloating or swelling with bubbles of blood forming at the nostrils. In the later part of this stage odour becomes noticeable and purge fluids seep out. The first signs of the bloated stage appear in the abdomen. Then the whole body swells. Anaerobic fermentation occurs. This stage ends when the body deflates. More blowflies are attracted to the body. There are fly eggs and larvae and other insects (family: Muscidae, Silphidae, Sarcophagidae, Histeridae, Staphylinidae).	3–10 days	[7,8,10]
Active decay	Black putrefaction. Darkening of the skin. The skin is breaking up and the body begins to deflate because of feeding Calliphoridae larvae. The strong putrefaction odour is associated with tissue liquefaction. Muscles' proteins are broken down into amino acids and other decomposition products such as skatole, indole, cadaverine and putrescine. This stage ends as the bones become apparent. Greater invasion of scavengers and intense insect activity. There are Calliphoridae larvae and insects of the families: Staphylinidae, Histeridae, Muscidae, Silphidae, Sarcophagidae.	10–20 days	[7,8,10]
Advanced decay	Butyric fermentation. Later stage of decay. Corpse dries and the remains are skin, cartilage, hair, bones and some fragments of flesh. The best indicator of this stage is an increase in the presence of beetles and a reduction of the flies (Diptera) on the body. Insects of Nitidulidae and Cleridae are present.	20–50 days	[7,8]
Skeletonization	Diagenesis. At this stage the body is only hair and bones. At the dry decay stage commonly found insects are Cleridae, Dermestidae and Scarabaeidae.	50–365 days	[7,8]

Current scientific research for developing field methods in identifying clandestine graves is expanding. Beyond the traditional approaches (e.g. canines), it involves a variety of scientific disciplines and modern technologies including ground penetrating radars [3], remote sensing technology [4] and field chemical analysis [5,6].

Human decomposition is a long and complex biological procedure. The large macro molecules of the human body break down to simpler forms of organic and inorganic matter liberating a foul odour; this is the result of the production of volatile organic compounds (VOCs) and inorganic gases. Starting immediately after death, decomposition takes place over five distinct phases (Table 1). Namely these stages are fresh, bloated, active decay, advanced decay and skeletonization [7–10]. The present study focuses on the first two stages of swine carcass decay as a surrogate to human body decomposition.

The potential use of VOCs emissions from dead bodies is so far examined using combined analytical instrumentation such as TD/GC/MS utilizing both active [5,6] and passive [11] sampling into solid sorbents, solid phase micro-extraction (SPME-GC-MS) [12] and electronic noses [13]. However, most of these studies are conducted on advanced decay cadaveric VOCs. Nevertheless, the early stages of human decomposition are also a challenging and promising area, especially for victim recovery in cases of natural disasters and in identifying clandestine burial sites [14,15]. Although canines are considered the “gold standard” in urban search and rescue operations, limitations still exist; they are considered costly and time consuming to train, difficult to “calibrate” or “standardize” and can only perform for a limited time.

Earthquakes and other natural disasters, technical failures and explosions are responsible for entrapped victims and casualties. So far, only video devices (e.g. telescopic cameras, fiber optic devices, etc.) and canines have been employed in searching for dead people in disasters. However, as part of a multidisciplinary research project

aiming in the location of entrapped victims and dead bodies under the ruins of collapsed buildings, combination of chemical, video and audio methods are investigated. More specifically, for location of dead bodies chemical and video methods are examined for complementarity and for minimizing false signals. As victims' survival rate dramatically decreases after the first 48 h of the disaster (“golden 48 h”) [16], the rapid location of dead victims in such cases is crucial for ethical, legal and social reasons.

The location of dead victims under the ruins of collapsed buildings utilizing video cameras strongly depends on posture recognition and visibility, while using thermal camera is mostly temperature dependent. Thermal imaging cameras are widely used for security and surveillance applications due to their ability to detect potential threats in total darkness, through light fog or smoke, in practically all weather conditions. According to our knowledge, they are rarely employed in forensic applications, as the temperature of the cadaver rapidly tends to equalize to that of the environment. Local micro changes on the corpse in time are usually unpredictable and therefore hardly observed on visual inspection.

The aim of this study is firstly to correlate thermal and visually recorded changes with evolved gases and VOCs and secondly to investigate the combination of chemical and video signals for the detection of dead bodies. In the present work, pig carcasses are examined as surrogate dead bodies.

Research work associating dead pig decay with released VOCs is limited [11]. On the other hand, the use of domestic pigs (*Sus scrofa domestica*) as body analogs to humans is commonly encountered in human decomposition studies [17,18]. This is mainly due to ethical restrictions, which preclude the use of human bodies in decomposition trials in most countries. However, human and pigs' internal organs, hairless skin, gut fauna (omnivorous diet), tissue, muscular structure and progression of decomposition present similarities [19,20]. Additionally, similarities exist on the chemical

composition of a human and a pig carcass; indicatively an adult human cadaver contains approximately similar amount of water (70%) as a pig carcass (80%, 56 days old) and a fairly similar C/N ratio (5.8 in humans, 7.7 in pigs). Furthermore, similarities seem to exist in the amount of cadaver/carcass N, P and K [21–23].

2. Experimental Part

Three experimental cycles were performed for reproducibility reasons. Two domestic pigs (*Sus scrofa domestica*) were utilized in each experimental cycle. Swine carcasses (average weight 20 kg) were supplied either from the department of experimental surgery of the University of Athens Medical School (DESUA, experimental cycles A and B) or directly from a pig farm (experimental cycle C). The carcasses were transferred to the morgue freezer where they remained for a short time at -11°C .

Pigs provided from the piggery were accidentally crushed by other pigs. Straw and mud could be observed on their bodies. Their diet included bran, corn, grains, barley, oats and wheat. Pigs provided from the DESUA were previously used for experiments by the department and they had an abdominal incision, as some internal organs were removed (heart, lungs, part of the brain). Instead of being disposed, they were provided for mapping the chemical profile during the early stages of decomposition. Potentially a number of drugs were used in the DESUA pigs for anesthesia and euthanasia purposes; ketamine hydrochloride, midazolam, atropine sulfate, xylazine hydrochloride, propofol and barbiturate solution. The overall keeping, feeding, reproduction and use of these animals are all conducted according to Greek and European Union standards for the DESUA.

After defrosting in room temperature, each pig was transferred to a standard, unused, sealed polyethylene body bag (Peva, 90 cm \times 230 cm, E&E Medical SA, Greece), and was then partially buried with approximately 10 kg of rubbles derived from a local construction site. The rubbles contained fragments of cement, bricks, soil and cement dust in order to simulate the environment of entrapment after collapse of a building. The enclosing of the carcass in a sealed body bag provides minimum aeration, darkness, increased temperature and humidity, enabling at the same time, the accumulation of evolved gases and VOCs; conditions that might occur in the voids of collapsed structures. Special care was taken to partially cover the body with rubbles, in order not to hinder visual carcass inspection and thermal camera imaging. The body bags were then closed and left for equilibrium.

One of the two body bags was kept closed for the whole nine days of the experiment. Daily measurements of inorganic gases and VOCs were drawn through a 1 cm opening of the zipper. At the end of the experiment, it was opened for visual inspection, photographs and thermal images. The zipper of the second body bag was fully opened every day for a short time for visual and thermal images. Temperature and humidity readings were also obtained daily from the room.

2.1. Data collection

2.1.1. VOCs sampling

VOCs measurements were undertaken using preconditioned standard (3.5 in. long \times 0.25 in. external diameter) stainless steel thermal desorption sampling tubes packed with two sorbent beds (total mass of sorbents 300 mg); Tenax TA (mesh: 35/60) and Graphitized Carbon Black (mesh: 40/60), supplied by Markes International, UK. The combination of Tenax TA and Carboxen 1000 was selected because both sorbents are hydrophobic and can offer quantitative retention and release of compounds ranging in volatility from 1,3-butadiene to the highest boiling components (\sim n-C20). Prior to the experiment, in order to insure sample integrity, the tubes were further reconditioned using 70 ml/min He for 25 min at 320°C , capped with 0.25 in. brass storage caps and PTFE ferrules and wrapped with aluminum foil prior to being placed in the refrigerator at 4°C .

During VOCs measurements, the one body bag was opened 1 cm and a Teflon tube (0.8 cm external diameter, 50 cm long) was inserted for air sampling. Approximately 1 L of air was drawn (flow rate 100 ml/min, sampling time 10 min) from the body bag with the use of a portable air pump (FLEC 1001 pump, Markes International, UK). The measurements were taken daily along with blank samples.

2.1.2. Inorganic gas sampling

Daily inorganic gas monitoring was performed with the use of portable gas detectors. A multi-gas detector (QRAE Plus, RAE Systems, Inc., CA, USA) was utilized for monitoring the evolved carbon monoxide, hydrogen sulfide, methane and oxygen, while carbon dioxide was monitored through Anagas CD 98Plus detector (Environmental Instruments, UK). All the above sensors were electrochemical with the exception of CO_2 sensor that was infra-red. Temperature and humidity measurements were also obtained using Kestrel-4500 thermometer (Nielsen-Kellerman Co., Philadelphia, USA).

During the three experimental cycles, temperature and humidity values varied as follows: (a) $T = 19.6\text{--}21.7^{\circ}\text{C}$, %RH = 30.3–43.5, (b) $T = 25.9\text{--}27.6^{\circ}\text{C}$, %RH = 34.5–43.3 and (c) $T = 22.4\text{--}25.6^{\circ}\text{C}$, %RH = 48.1–75.4.

2.2. Visible and thermal images

After the chemical measurements, the one body bag was fully opened daily for visual inspection, still photographs (Nikon Coolpix 8800 camera, Tokyo, Japan) and thermal video recordings (FLIR Systems Inc., CA, USA) for about 5–10 min. Actually two thermal cameras were tried for capturing video recordings: FLIR SR-19 (320 \times 240 pixels detector, 19 mm lens, 36° field of view) and FLIR VSR-6 (160 \times 120 pixels detector, 6.3 mm lens, 52° field of view); finally FLIR VSR-6 model was selected. It should be noted that the second body bag was opened only at the last day of the experiment, on day nine for visual examination, photographs and thermal recordings.

2.3. Chromatographic and mass spectrometric analysis

The sorbent tubes were analyzed using a Thermal Desorption (Unity 2, Markes International, UK)/Gas Chromatograph (Shimadzu GC 2010, Japan)/Time of Flight-Mass Spectrometer (ALMSCO International, Germany) system. The TOF system is, in general, a real step up in performance compared to quadrupole technology, in terms of full spectrum sensitivity and scan speed.

Sampled VOCs were desorbed for 25 min at 320°C , concentrated onto a graphitized carbon cold trap at -10°C and then rapidly heated for 3 min at 300°C . The original chromatograms were automatically converted to Shimadzu GC-MS solution data format and further processed. On-line spectral dynamic background compensation (DBC) was also used for enhancing the chromatographic analysis. SPB-624 capillary column (60 m) with 1.4 mm stationary phase and an internal diameter of 0.25 mm (Supelco) was utilized for the chromatographic separation. The GC program selected was: 35°C initial for 5 min, ramp of $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ up to 180°C , hold for 20 min. MSD mass range was set from 35 to 350 amu. Chromatographic peaks were identified with the help of Wiley 138 and NIST 21 spectral libraries.

3. Results and discussion

3.1. Camera images and macroscopic visual observations

Decomposition in pigs provided from the farm progressed more rapidly and their odour was more intense. This is attributed mainly to the different skin microbial flora and the environment from which the pig originated. Pigs from DESUA were obtained under relative aseptic conditions while in the pig farm the conditions were open nature.

On macroscopic observation pig decomposition appears similar to human body decay. In particular, a greenish discoloration of the right side of the abdomen appeared in the first day, which spread to the thorax, neck, head and limbs over the next three days. On the second day bloating was most prominent. Over the following days, dark green discoloration became more pronounced, as the decay process continued. Purge fluids were also noticed in the body bag. Changes in skin texture of the head (liquefaction of soft tissue) and over the whole body (detachment of the epidermis) subsequently took place. Macroscopic observations for all experimental cycles are presented in detail in Table 2 for opened body bag and in Table 3 for closed body bag.

A variety of factors affect the decay process. Oxygen appears to be an important factor for buried victims in collapsed buildings, as well as, for field crime scenes, where the majority of victims are clothed, wrapped, or placed in a plastic bag. Availability of oxygen acts catalytically in the decay process slowing or accelerating the decomposition rate. Thus, the daily opening of the one body bag enriched the oxygen concentration of the pig carcass, in contrast with the closed bag. Consequently, decay reached the bloated stage, in contrast to the sealed bag, where decay progressed further to the post bloated stage. The lack of oxygen favors anaerobic fermentation performed by different microorganisms in the body; thus increasing the rate of putrefaction. On the other hand, the presence of oxygen promotes activities of various organisms in the surface area of the body (aerobic bacteria, fungi, insects), thus, enhancing the decay progress. As it was observed, a fungal growth appeared in the open body bag. Fungi are commonly found on the skin and exposed surfaces of decomposing remains. Most fungi encountered are aerobic and are therefore restricted to surfaces whereby little or no penetration of the tissue takes place [24].

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6

Table 2
Macroscopic observations obtained from the opened pig body bag.

	Farm carcass						DESUA carcass					
	Colour	Odour	Skin texture	Insects	Other	Stage of preservation	Colour	Odour	Skin texture	Insects	Other	Stage of preservation
Day 0	Green discoloration at the abdomen	Little	No changes	No	–	Fresh	No changes	No	No changes	No	–	Fresh
Day 1	Green discoloration at the abdomen and the thorax	Little	No changes	No	–	Fresh	No changes	No	No changes	No	–	Fresh
Day 2	Green discoloration at the abdomen, thorax, neck and little in the limbs	Strong (odour of decay)	No changes	Blowflies	Bloating	Bloated	No changes	Very little	No changes	No	–	Fresh
Day 3	Dark green discoloration of the whole body	Strong	No changes	Blowflies	Bloating, fungal growth at the right ear	Bloated	Whitish	Little	No changes	No	–	Fresh
Day 4	Dark green discoloration of the whole body	Very strong	No changes	Blowflies and fly eggs	Bloating, fungal growth at the left front limb, purge fluids at the head area	Bloated	Green discoloration at the abdomen	Strong	No changes	No	Bloating, fungal growth on the head	Bloated
Day 5	Dark green discoloration of the whole body	Very strong	Tissue liquefaction in some parts of the head	Blowflies, fly eggs and larvae	Bloating, purge fluids	Bloated	Green discoloration at the abdomen	Very strong	No changes	Blowflies	Bloating, fungal growth on the head, back and legs (Phylum Zygomycota and Deuteromycota)	Bloated
Day 6	Dark green discoloration of the whole body	Very strong	Tissue liquefaction in some parts of the head	Blowflies, muscid flies, fly eggs and larvae	Bloating, purge fluids	Bloated	Green discoloration at the abdomen	Very strong	No changes	Blowflies	Bloating, extensive fungal growth, purge fluids	Bloated
Day 7	Dark green discoloration of the whole body	Extremely strong	Liquefaction of soft tissue around the face (snout) Detachment of epidermis	Blowflies, muscid flies, fly eggs and larvae	Bloating, purge fluids	Bloated	Dark green discoloration of the whole body	Very strong	Skin slippage	Blowflies	Bloating, extensive fungal growth, purge fluids	Bloated
Day 8	Dark green discoloration of the whole body	Extremely strong	Intense liquefaction of soft tissue around the face (snout) Detachment of epidermis	Blowflies, muscid flies, fly eggs and larvae	Bloating, purge fluids	Bloated	Dark green discoloration of the whole body	Extremely strong	Skin slippage	Blowflies and larvae	Bloating, extensive fungal growth, purge fluids	Bloated
Day 9	Dark green discoloration of the whole body	Extremely strong	Intense liquefaction of soft tissue in the head Detachment of epidermis	Blowflies, muscid flies, fly eggs and larvae	Bloating, purge fluids	Bloated	Dark green discoloration of the whole body	Extremely strong	Skin slippage	Blowflies and larvae	Bloating, extensive fungal growth, purge fluids	Bloated

Table 3
Macroscopic observations obtained from the closed pig body bag.

	Farm carcass					Stage of preservation	DESUA carcass					Stage of preservation
	Colour	Odour	Skin texture	Insects	Other		Colour	Odour	Skin texture	Insects	Other	
Day 0	Green discoloration at the abdomen	Little	No changes	No	–	Fresh	No changes	No	No changes	No	–	Fresh
Day 9	Dark green discoloration of the whole body	Extremely strong	Intense liquefaction of soft tissue of the head, detachment of epidermis, skin slippage	Blowflies, muscid flies, fly eggs, larvae and pupas	Purge fluids, bloating, moisture on the surface of the body bag	Post bloated	Dark green discoloration of the whole body	Extremely strong	Skin slippage	Blowflies and larvae	Bloating, fungal growth, purge fluids, moisture on the body bag	Bloated

Although the experiment was conducted indoor, blowflies, fly eggs and larvae were also observed. The latter, were more abundant in the fifth day, enhancing decomposition through the production of proteolytic enzymes causing autolysis of soft tissue.

3.2. Thermal imaging

Thermal images provide a picture of the body's temperature, which is related to the progress of decomposition. On the first three days the carcass temperature was low and almost the same across the body surface. However, in the fourth day temperature increased slightly and became more obvious over the fifth day and in the following days of the experiment, as shown in Fig. 1. The increased temperature was observed mainly in the surface layers of the carcass. The hottest spots were initially at the abdomen followed by neck, head, thorax and finally the rest of the body. Temperature increase seems to follow the process of greenish discoloration which is also characteristic in human decomposition. Increased temperature indicates active microbial activity in the micro area associated with decomposition progress.

3.3. Chemical analysis

A variety of volatile substances were identified during the early stages of pig carcass decay; over 150 VOCs were detected in total. For each TD/GC/TOF-MS analysis, the thirty most abundant GC

peaks were selected and a final table (Table 4) was compiled by merging these peaks. Almost all chemical classes of VOCs were determined; sulfur, nitrogen, oxygen compounds (aldehydes, alcohols, ketones, acids and esters), hydrocarbons, fluorides and chlorides. Typical chromatograms of VOCs identified during the early decay stages of pig carcasses (5th day) are presented in Fig. 2. In Fig. 2a the chromatogram of a DESUA pig carcass analysis is presented, whereas, in Fig. 2b the chromatogram of a piggery farm pig carcass analysis is shown. In general, the most prominent VOCs evolved from the DESUA pig carcass were dimethyl disulfide (DMDS), pyridine, 1-hexanol 2-ethyl, dodecane, hexane, benzene, benzaldehyde, dimethyl trisulfide (DMTS), acetone, 1-propanol 2-methyl and 3-pentanone 2,4-dimethyl. From the piggery farm carcass prominent VOCs were DMTS, DMDS, formamide N,N-dimethyl, dimethyl sulfoxide, benzene, methyl ethyl disulfide, trimethylamine (methenamine N,N-dimethyl), m-xylene, toluene, benzaldehyde and 1,2,3-trifluorobenzene. Hydrocarbons that were mostly prevailed the first three days of the experiments were enriched by sulfur, nitrogen and oxygen compounds the following days. The identified cadaveric VOCs are in general agreement with similar studies performed with swine carcasses in different biotopes [11,25].

Some representative VOCs, with particular interest, were selected for further elaboration and discussion (closed body bag, DESUA pig). DMDS and DMTS were selected as representatives of sulfur compounds, pyridine and trimethylamine as representatives

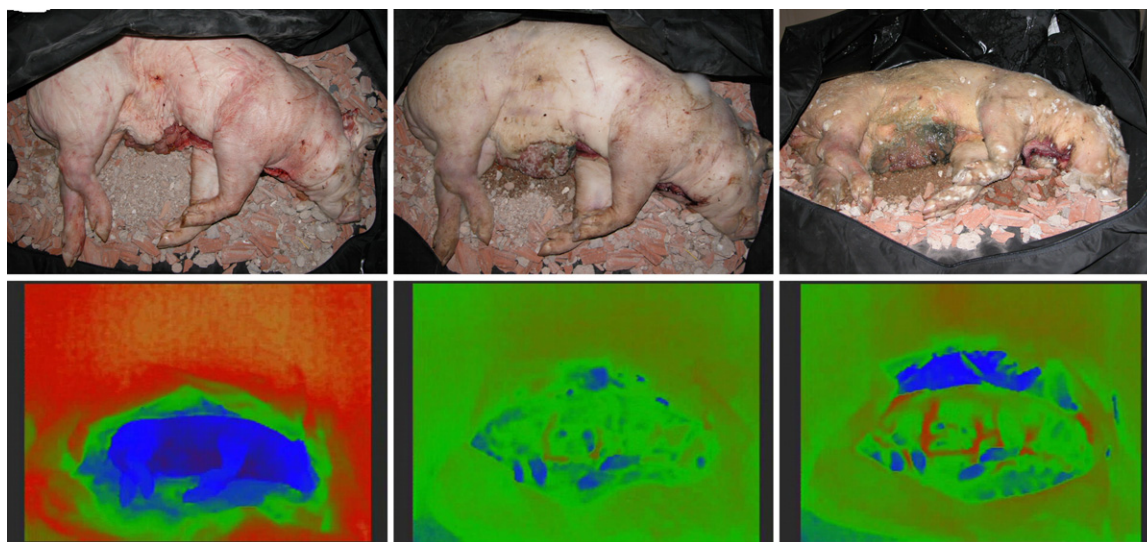


Fig. 1. In each row, visible and thermal images of the early stages of pig decay are presented; on the 1st, 5th and 9th day. The thermal camera represents the coloured image from the colder to the warmer areas: blue to green to red scale, respectively. On the fifth day, the first red "spots" occurred, indicating microbial activity on the micro area and probably inducing VOCs and inorganic gases; this became more prominent and obvious on the 9th day.

Table 4

VOCs evolved from the early stages of pig carcasses' decay; merging the thirty most abundant peaks of each chromatogram.

VOCs	DESUA pig carcass								Farm pig carcass								
	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7	Day 8	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7	Day 8	Day 9
Sulfur compounds																	
Dimethyl disulfide (DMDS)			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dimethyl trisulfide (DMTS)					X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Methyl ethyl disulfide											X	X	X	X	X	X	X
Benzothiazole		X	X	X	X	X	X	X									
Methanethiol										X	X	X	X	X	X	X	X
2,4-Dithiapentane												X	X	X	X	X	X
Dimethyl sulfoxide												X	X	X	X		X
Methyl (methylthio) methyl disulfide											X		X	X		X	X
Dimethyl tetrasulfide												X	X		X	X	X
Dimethyl sulfone									X	X				X		X	
Dimethyl sulfide (DMS)													X	X	X		X
Methyl disulfide												X			X		
Methyl propyl disulfide															X		X
Dimethoxy sulfone																X	
1,2,4-Trithiolane																X	
2-(Methylthio), phenol																	X
Methyl thiourea																	X
Nitrogen Compounds																	
Pyridine	X	X	X	X	X	X	X	X									
Trimethylamine								X	X	X	X	X	X		X		X
Formamide, N,N-dimethyl									X	X	X	X	X		X		X
Acetonitrile (dimethylamino)											X	X	X		X		X
Methanamine													X				
Ketones																	
Acetone	X	X	X	X	X	X	X	X	X					X			
Acetophenone		X	X	X	X	X	X	X						X		X	
2-Butanone											X	X			X	X	X
3-Pentanone, 2,4 dimethyl		X	X	X	X	X	X	X									
Cyclohexanone	X	X	X	X		X		X									
3-Buten-2-one								X				X	X		X		
2-Pentanone																X	X
2-Butanone, 3-methyl																	X
Alcohols																	
1-Propanol, 2-methyl	X	X	X	X	X	X	X	X						X	X	X	X
1-Hexanol, 2-ethyl	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
1-Butanol		X	X			X					X	X	X		X	X	X
Phenol		X									X	X	X	X	X	X	X
2-Propanol	X		X			X			X								
1-Octen-3-ol							X	X									
2-Butanol																X	X
2-Pentanol																X	X
1-Hexanol	X																
1-Pentanol, 2-methyl									X								
1,2-Propanediol																X	
Aldehydes																	
Benzaldehyde	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	
Butanal, 3-methyl									X							X	
2-Propenal, 2-methyl							X										
2-Pentenal														X			
Butanal														X			
Hydrocarbons																	
Benzene	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
m-Xylene	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Hexane	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Decane	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X			
Dodecane	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X						
Benzene, 1,3,5-trimethyl	X	X	X	X	X	X	X	X			X	X					
Benzene, ethyl				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Styrene	X	X	X	X	X	X	X	X					X	X	X		
Isoprene			X		X	X	X	X	X	X			X		X		
Toluene									X	X	X	X	X	X	X	X	X
α-Pinene	X	X	X	X	X	X	X	X									
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)	X	X	X	X	X	X	X										
Nonane, 5-propyl	X	X	X	X	X	X	X										
Undecane		X	X	X	X	X		X	X								

Table 4 (Continued)

VOCs	DESUA pig carcass									Farm pig carcass								
	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7	Day 8	Day 9	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7	Day 8	Day 9
dl-Limonene	X	X	X	X	X					X	X							
Pentane, 2-methyl	X									X	X	X	X	X				
Tridecane	X	X	X	X	X													
Naphthalene		X	X	X	X			X										
Furan, tetrahydro				X	X	X	X			X								
o-Xylene										X	X	X	X	X				
Pentane										X	X	X	X	X				
Undecane, 3-methyl	X	X			X	X												
Heptane										X	X	X			X			
Nonane, 3-methyl	X	X	X															
Tetradecane	X		X	X														
Undecane, 5-methyl	X		X	X														
Cyclohexane								X		X	X							
Pentane, 3-methyl	X										X							
Butane, 2-methyl			X											X				
Pentadecane				X	X													
Octane 2,2,6-trimethyl										X	X							
Benzene, propyl												X			X			
Cyclopentane, methyl											X							
Undecane, 2-methyl	X																	
1-Heptene																		
1-Hexene																		
Nonane																		
Benzene, 1-ethyl-3-methyl												X						
Hexane, 3-methyl																X		
1,2-Butadiene																		X
Esters																		
Acetic acid, ethyl ester	X	X								X	X		X	X	X	X	X	X
Butanethioic acid, S-methyl-ester										X		X	X	X	X	X		
Butanoic acid, 3-methyl ethyl ester										X	X	X	X	X				
Acetic acid, butyl ester																X	X	X
Acetic acid, propyl ester																X		X
Methanesulfonic acid, methyl ester																	X	
Acids																		
Acetic acid, mercapto- Acetic acid															X	X	X	X
Miscellaneous																		
1,2,3-Trifluorobenzene	X	X		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzene, chloro	X	X			X	X	X			X	X	X		X				
Trichloromethane				X						X	X	X						
Methane, tetrachloro											X							

X corresponds to an arbitrary threshold calculated 1/10 of the most abundant peak height.

Empty spaces indicate substances with X lower than the peak height threshold or substances that were not identified at all.

of nitrogen compounds, acetone and 2-butanone as representative of ketones and isoprene (1,3-butadiene, 2-methyl) as representative of hydrocarbons. Among them, DMDS was by far the most abundant VOC identified, followed by pyridine, acetone, DMTS, isoprene, 2-butanone and trimethylamine, as shown in Fig. 3.

The selected VOCs were further examined based on their origin and uniqueness. The selected sulfur compounds are also found in low concentrations in the expired air of human individuals (e.g. liver patients, mouth halitosis) [26], in the headspace of human urine [27] or from other biological processes including waste water treatment plants, sewage systems and waste decay [28,29]. Moreover, trimethylamine is highly evolved in the breath of patients with uremia [30]. Additionally, acetone and isoprene are also found on human exhaled air and are present in the gas phase of urine and blood [31]. Finally, acetone and 2-butanone are common ketones evolved from human urine [27]. According to Fig. 3, DMDS, DMTS, isoprene and 2-butanone appeared with, more or less, the same time profile whereas pyridine and acetone presented a completely different elution profile. The time profile monitoring of the above selected VOCs, might indicate a common or different source (e.g. common decay pathways, similar microbial origin).

Volatile sulfur compounds (VSCs) were among the most abundant VOCs identified in all experimental cycles. The most prominent of them were DMDS, DMTS, methyl ethyl disulfide, benzothiazole, methanethiol, 2,4-dithiapentane, dimethyl sulfoxide and methyl (methylthio) methyl disulfide. It is of interest that the most prominent VOC evolved from the DESUA pig was DMDS, whereas, from the piggery farm carcass it was DMTS. Both VSCs are evident also in the early stages of human decomposition appearing under aerobic and anaerobic conditions [5,14]. Additionally, a variety of odorous VSCs emanated especially from the piggery farm carcass, including dimethyl sulfide (DMS), methyl propyl disulfide, dimethoxy sulfone, methyl disulfide and dimethyl tetrasulfide, explaining therefore the intense foul smell.

VSCs are produced by microbial decomposition of sulfur-containing amino acids under aerobic and anaerobic conditions. As proteins are broken down to peptides and further degraded to free sulfur-containing amino acids, they result in the production of methyl mercaptan (methanethiol), DMDS and DMTS by oxidation and enzymatic activity. Cysteine and methionine are the main metabolic precursors of methanethiol. Consequently, the presence of sulfur-containing VOCs as marker compounds of swine tissue

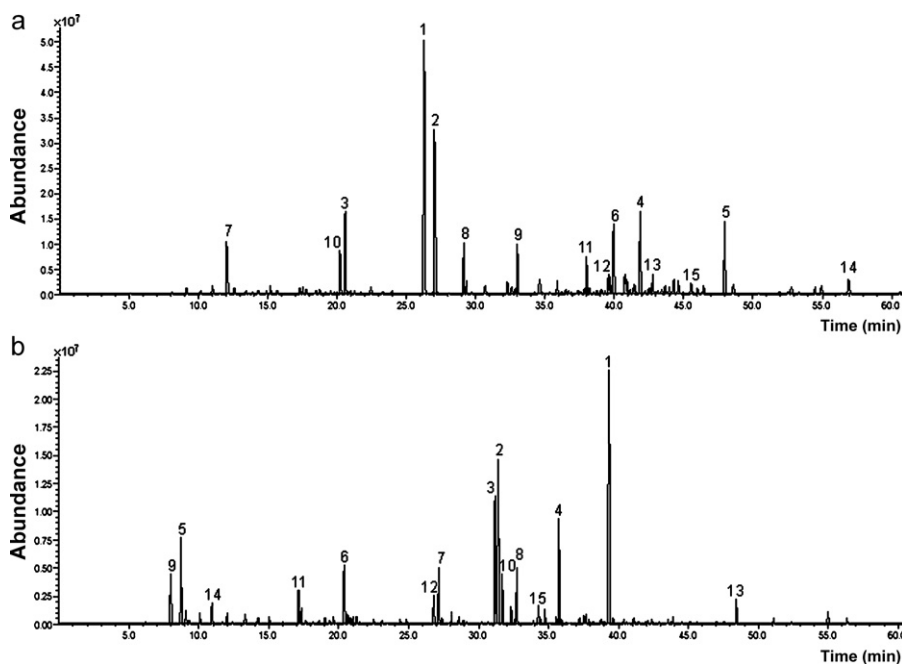


Fig. 2. Typical TD/GC/TOF-MS chromatograms of VOCs identified during the early stages (5th day) of pig carcass decay (*Sus scrofa domestica*). (a) DESUA pig; the numbered peaks indicate the following VOCs: 1 = dimethyl disulfide, 2 = pyridine, 3 = benzene, 4 = 1-hexanol 2-ethyl, 5 = dodecane, 6 = benzaldehyde, 7 = acetone, 8 = 3-pentanone 2,4-dimethyl, 9 = m-xylene, 10 = 1-propanol 2-methyl, 11 = decane, 12 = dimethyl trisulfide, 13 = undecane, 14 = benzothiazole, 15 = acetophenone. (b) Pig from piggery farm; the numbered peaks indicate the following VOCs: 1 = dimethyl trisulfide, 2 = methyl ethyl disulfide, 3 = formamide N,N-dimethyl, 4 = dimethyl sulfoxide, 5 = trimethylamine, 6 = benzene, 7 = toluene, 8 = m-xylene, 9 = methanethiol, 10 = butanethioic acid s-methyl ester, 11 = 3-buten-2-one, 12 = dimethyl disulfide, 13 = methyl (methylthio) methyl disulfide, 14 = Isoprene, 15 = o-Xylene.

decay is reasonable. Sulfur makes up about 0.15% of swine tissue mass and it is widely distributed throughout the body since sulfur-containing amino acids (e.g. methionine, cystine, and cysteine) are components of almost all proteins (0.6–0.8% of a protein) [25].

There is a strong association of the decay process with forensic entomology, as the released chemical cues attract carrion beetles. The specific role of DMS, DMDS and DMTS was examined as triggering volatiles for carrion beetles in field experiments, suggesting a synergistic effect of DMDS and DMTS [32]. Since DMDS and DMTS were the most prominent VOCs identified in the present study, their specific role as key “infochemicals” is again raised.

Nitrogen compounds are also widely produced during the early stages of pig decay. The most prominent of them were trimethylamine, pyridine, N,N-dimethyl formamide, acetonitrile (dimethylamino) and methanamine. The metabolic precursors of trimethylamine is choline [27], whereas for pyridine is niacin. The latter was not identified in the pig farm carcass, because of possible

coelution with toluene or it may originate from an exogenous source; however its cadaveric emanation has previously been reported [11]. Comparing the nitrogen chemical profiles of the carcasses, more nitrogen compounds were overall identified in the pig farm carcass. It is of interest that the commonly associated with the decay process diamines, cadaverine and putrescine, were not detected in the present study; thus, confirming the findings of previous similar studies [11,25].

Various oxygen species are mentioned in Table 4 including short chain ketones, aldehydes, alcohols, acids and esters. The most prominent ketones were acetone, 2-butanone, 3-pentanone 2,4-dimethyl, 3-buten-2-one and 2-pentanone. Acetone might originate from decarboxylation of acetoacetate, whereas, 2-butanone and 2-pentanone from the degradation of fatty acids [26]. Although the metabolic origin of ketones mentioned in Table 4 is mostly unknown, 2,3-butanedione might be a metabolic byproduct of human skin microflora [33].

The most important aldehydes detected were benzaldehyde, butanal 3-methyl, 2-propenal 2-methyl, 2-pentenal and butanal. The most prominent alcohols were 1-propanol 2-methyl, 1-hexanol 2-ethyl, 1-butanol, phenol, 2-propanol and 2-butanol. The origin of most of them is unknown. Phenolic compounds might originate mainly from protein and fat decomposition [10]. Additionally, 1-octen-3-ol, mentioned in Table 4, is considered a byproduct of skin microbes [33].

Acids and esters were also identified in the process including mainly acetic acid mercapto-, as well as, acetic acid ethyl ester, butanethioic acid S-methyl ester, butanoic acid 3-methyl ethyl ester, acetic acid butyl ester and acetic acid propyl ester. These odorous products probably originated from the breakdown of muscle and fat tissue [10].

Many hydrocarbons were also present in the early stages of pig carcass decay, including several alkanes and benzene derivatives. The most abundant of them were benzene, m-xylene, hexane, decane, dodecane, toluene and isoprene. Isoprene is considered the

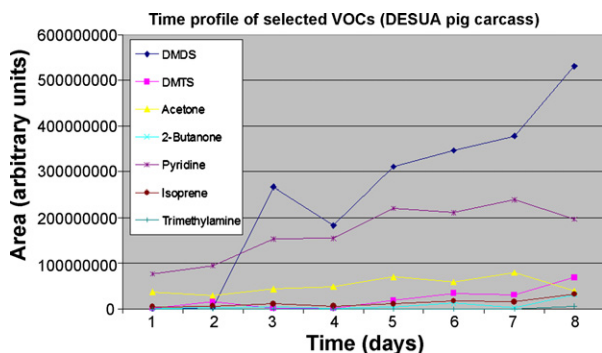


Fig. 3. The time profile of selected VOCs of particular interest emanating from the DESUA pig carcass is being presented. In the fifth day, there is a clear rise of VOCs profile, which is in accordance with the presented thermal images.

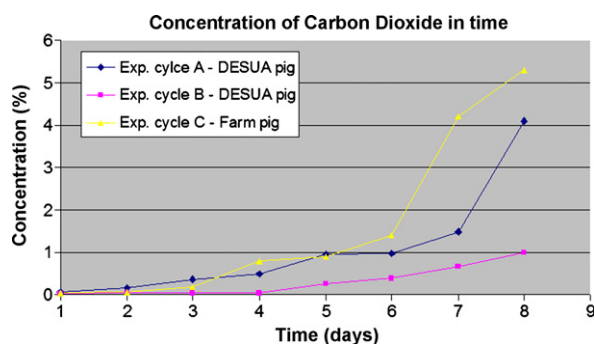


Fig. 4. Concentration of carbon dioxide evolved from pig carcasses at time of VOC sampling, during the three experimental cycles. In the first two experimental cycles, pig carcasses were provided from the DESUA, while in the third experimental cycle, the carcass was provided from a pig farm (average weight 20 kg). The elevated CO₂ concentration in the fifth day is an indication of accelerated catabolism.

most abundant biogenic VOC emitted also from terrestrial vegetation (beyond human breath) [34]. On the other hand, benzene derivatives (e.g. benzaldehyde, phenol, acetophenone) are known artifacts of Tenax sorbent material (formed by oxidation of the Tenax polymer).

How chlorides and fluorides are produced in the decay process is still of question. The most prominent were 1,2,3-trifluorobenzene, benzene-chloro and trichloromethane. Their origin might be from the ingested water, which is widely fluorinated and chlorinated; thus, accumulated into bone and soft tissue and subsequently released [6]. Similar fluorinated and chlorinated cadaveric VOCs have been reported evolving from human cadavers [5,6,15].

A variety of inorganic gases (CO₂, H₂S, CH₄, NH₃, SO₂, H₂) are emitted, along with VOCs, during the human decay process distending the tissues [10]. CO₂, CO, SO₂ and H₂S were also part of the chemical profile emitted from the pig carcasses as they were identified in the present study. However, one must be careful with values of electrochemical sensors as they suffer from cross-sensitivities. Nevertheless, SO₂ was detected by TD/GC/TOF-MS and CO₂, measured by an infra-red sensor, was by far the most abundant gas.

The lack of oxygen defines anaerobic conditions and enhances the activity of anaerobic microorganisms. This results in the acceleration of the decomposition rate by increasing the concentration of carbon dioxide. CO₂ increases as a result of breakdown of carbohydrates, proteins and fat. In the farm carcass, the concentration of CO₂ was greater than in the DESUA pig, because there was more organic load, as shown in Fig. 4. Thus, decomposition progressed more rapidly resulting in increased carbon dioxide concentration. The concentration of CO₂ is considered high enough, reaching toxicity levels (mainly in the third experiment). Symptoms of carbon dioxide toxicity include dyspnea, headache, visual disturbances, tinnitus, tremor and loss of consciousness if exposed at a concentration >10% [35]. Some of these symptoms such as dizziness, difficulty in breathing and sweating were experienced by the experimenter shortly after opening the sealed body bag for visual and thermal imaging. However, the evolved inorganic gases cannot be considered unique chemical markers of entrapped dead victims, as they are also emitted from normal exhalation of humans (e.g. breath CO₂, CO as a result of smoking).

For a holistic study of human body decay in the voids of collapsed buildings, it is absolutely necessary to understand the chemistry in the voids. Very little is known about the chemistry of voids in collapsed buildings. Dead victims are either entrapped in voids or buried. The prevailing chemistry in voids seems to be

surface chemistry, and/or wet or thin-layer water chemistry and/or gas phase chemistry; similar perhaps to indoor chemistry [36]. A totally different case is that of buried victims, where soil chemistry seems to be prevailing. In general, chemistry in the voids strongly relates to the entrapment environment, where surface to volume ratio is a very important factor.

4. Conclusions

The complex chemical mixture emanating from pig carcasses consists of a variety of inorganic gases and VOCs. Hyphenated techniques, such as thermal desorption coupled with GC/TOF-MS have been demonstrated powerful tools for complex mixture odour investigation. The multiple volatile products identified provide an important information not only for the detection of buried bodies, but also for documenting some commonly encountered products when performing toxicological analyses on decomposing material. Monitoring decay based on visible images strongly depends on macroscopic observations, while monitoring using a thermal camera is mostly “microbial dependent”; their combination can provide a fuller picture of the biological process of decay offering complementarity and confirmation. Thermal images might provide important information in medico legal examinations highlighting unclear caveats, thus improving the quality of forensic science. The combination of chemical with imaging methods enhances the monitoring of the decomposition process providing useful and sometimes vital information directly applied for safety, security and medical applications.

Acknowledgements

The experiments were performed after relevant approval from the Bioethics and Deontology Committee of the Medical School of the University of Athens. The authors would like to thank the director of DESUA Professor D. Perrea for providing the pig specimen. The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-13) under grant agreement No. 217967; “SGL for USaR” project (Second Generation Locator for Urban Search and Rescue Operations – www.sgl-eu.org).

References

- [1] J. Amendt, M. Lee Goff, C.P. Campobasso, M. Grassberger, Current Concepts in Forensic Entomology, 1st ed., Springer, 2010, p. 376.
- [2] A.J. Bertino, P.N. Bertino, Forensic Science: Fundamentals and Investigations, South-Western Gengage Learning, 2008, p. 560.
- [3] J.J. Schultz, M.E. Collins, A.B. Falsetti, Sequential monitoring of burials containing large pig cadavers using ground-penetrating radar, J. Forensic Sci. 51 (2006) 607–616.
- [4] M.E. Kalacska, L.S. Bell, G. Arturo Sanchez-Azofeifa, T. Caelli, The application of remote sensing for detecting mass graves: an experimental animal case study from Costa Rica, J. Forensic Sci. 54 (2009) 159–166.
- [5] M. Statheropoulos, C. Spiliopoulou, A. Agapiou, A study of volatile organic compounds evolved from the decaying human body, Forensic Sci. Int. 153 (2005) 147–155.
- [6] A.A. Vass, R.R. Smith, C.V. Thompson, M.N. Burnett, D.A. Wolf, J.A. Synsteliën, N. Nishan Dulgerian, B.A. Eckenrode, Decompositional odor analysis data base, J. Forensic Sci. 49 (2004) 1–10.
- [7] D.E. Gennard, Forensic Entomology: An Introduction, Wiley, 2007, pp. 8–9.
- [8] J.H. Byrd, J.L. Castner, Forensic Entomology. The Utility of Arthropods in Legal Investigations, 2nd ed., CRC Press, 2010, pp. 8–11.
- [9] M.L. Goff, Early post-mortem changes and stages of decomposition in exposed cadavers, Exp. Appl. Acarol. 49 (2009) 21–36.
- [10] A.A. Vass, Beyond the grave—understanding human decomposition, Microbiol. Today 28 (2001) 190–192.
- [11] J. Dekeirsschieter, F.J. Verheggen, M. Gohy, F. Hubrecht, L. Bourguignon, G. Lognay, E. Haubruge, Cadaveric volatile organic compounds released by decaying pig carcasses (*Sus domesticus* L.) in different biotopes, Forensic Sci. Int. 189 (2009) 46–53.

- [12] E.M. Hoffman, A.M. Curran, N. Dulgerian, R.A. Stockham, B.A. Eckenrode, Characterization of the volatile organic compounds present in the headspace of decomposing human remains, *Forensic Sci. Int.* 186 (2009) 6–13.
- [13] C. Hädrich, C. Ortmann, R. Reisch, G. Liebing, H. Ahlers, G. Mall, An electronic body-tracking dog? *Int. J. Legal Med.* 124 (2010) 43–47.
- [14] M. Statheropoulos, A. Agapiou, C. Spiliopoulou, G.C. Pallis, E. Sianos, Environmental aspects of VOCs evolved in the early stages of human decomposition, *Sci. Total Environ.* 385 (2007) 221–227.
- [15] A.A. Vass, R.R. Smith, C.V. Thompson, M.N. Burnett, N. Dulgerian, B.A. Eckenrode, Odor analysis of decomposing buried human remains, *J. Forensic Sci.* 53 (2008) 384–391.
- [16] A.G. Macintyre, J.A. Barbera, E.R. Smith, Surviving collapsed structure entrapment after earthquakes: a “time-to-rescue” analysis, *Prehospital Disaster Med.* 21 (2006) 4–19.
- [17] F. Yan, R. McNally, E.J. Kontanis, O.A. Sadik, Preliminary quantitative investigation of postmortem adipocere formation, *J. Forensic Sci.* 46 (2001) 609–614.
- [18] A.S. Wilson, R.C. Janaway, A.D. Holland, H.I. Dodson, E. Baran, A. Mark Pollard, D.J. Tobin, Modelling the buried human body environment in upland climes using three contrasting field sites, *Forensic Sci. Int.* 169 (2007) 6–18.
- [19] M.L. Goff, Estimation of postmortem interval using arthropod development and successional patterns, *Forensic Sci. Rev.* 5 (1993) 81–94.
- [20] E.P. Catts, M.L. Goff, Forensic entomology in criminal investigations, *Annu. Rev. Entomol.* 37 (1992) 253–272.
- [21] D.O. Carter, D. Yellowlees, M. Tibbett, Cadaver decomposition in terrestrial ecosystems, *Naturwissenschaften* 94 (2007) 12–24.
- [22] G.J. Tortora, S.R. Grabowski, *Principles of Anatomy and Physiology*, 9th ed., Wiley Inc., New York, 2000, pp. 38–50.
- [23] T.M. DeSutter, J.M. Ham, Lagoon-biogas emissions and carbon balance estimates of a swine production facility, *J. Environ. Qual.* 34 (2005) 198–206.
- [24] B.B. Dent, S.L. Forbes, B.H. Stuart, Review of human decomposition processes in soil, *Environ. Geol.* 45 (2004) 576–585.
- [25] N. Akdeniz, J.A. Koziel, H.-K. Ahn, T.D. Glanville, B.P. Crawford, D. Raj Raman, Laboratory scale evaluation of volatile organic compound emissions as indication of swine carcass degradation inside biosecure composting units, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 71–78.
- [26] S. Van den Velde, F. Nevens, P. Van hee, D. van Steenberghe, M. Quirynen, GC–MS analysis of breath odor compounds in liver patients, *J. Chromatogr. B* 875 (2008) 344–348.
- [27] H.G. Wahl, A. Hoffmann, D. Luft, H.M. Liebich, Analysis of volatile organic compounds in human urine by headspace gas chromatography–mass spectrometry with multipurpose sampler, *J. Chromatogr. A* 847 (1999) 117–125.
- [28] M. Statheropoulos, A. Agapiou, G. Pallis, A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 4639–4645.
- [29] M. Rosa Ras, F. Borrull, R. Maria Marcé, Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry, *Talanta* 74 (2008) 562–569.
- [30] B. Wzorek, P. Mochalski, I. Sliwka, A. Amann, Application of GC–MS with a SPME and thermal desorption technique for determination of dimethylamine and trimethylamine in gaseous samples for medical diagnostic purposes, *J. Breath Res.* 4 (2010) 026002.
- [31] M. Statheropoulos, E. Sianos, A. Agapiou, A. Georgiadou, A. Pappa, N. Tzamtzis, H. Giotaki, C. Papageorgiou, D. Kolostoumbis, Preliminary investigation of using volatile organic compounds from human expired air, blood and urine for locating entrapped people in earthquakes, *J. Chromatogr. B* 822 (2005) 112–117.
- [32] H. Podskalská, J. Růžička, M. Hoskovec, M. Šálek, Use of infochemicals to attract carrion beetles into pitfall traps, *Entomol. Exp. Appl.* 132 (2009) 59–64.
- [33] A.F. Carey, G. Wang, C.-Y. Su, L.J. Zwiebel, J.R. Carlson, Odorant reception in the malaria mosquito *Anopheles gambiae*, *Nature* 464 (2010) 66–71.
- [34] J. Lelieveld, T.M. Butler, J.N. Crowley, T.J. Dillon, H. Fischer, L. Ganzeveld, H. Harder, M.G. Lawrence, M. Martinez, D. Taraborrelli, J. Williams, Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest, *Nature* 452 (2008) 737–740.
- [35] B.-L. True, R.H. Dreisbach, *Dreisbach's Handbook of Poisoning: Prevention, Diagnosis and Treatment*, 13th ed., The Parthenon publishing group, p. 307.
- [36] C.H. Arnaud, Bringing Outdoor Chemistry Indoors, *C&EN*, 12 April 2010, vol. 88, number 15, pp. 34–36, available at <http://pubs.acs.org/cen/science/88/8815sci2.html> (accessed day 1/2/2011).

Environmental aspects of VOCs evolved in the early stages of human decomposition

M. Statheropoulos^a, A. Agapiou^{a,*}, C. Spiliopoulou^b, G.C. Pallis^a, E. Sianos^a

^a School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), Sector I, 9 Iroon Polytechniou Str., 157 73 Athens, Greece

^b Department of Forensic Medicine and Toxicology, Medical School, University of Athens, 115 27 Goudi, Greece

Received 18 January 2007; received in revised form 30 June 2007; accepted 2 July 2007

Available online 31 July 2007

Abstract

In the present study, the time profile, measured as “accumulation”, of volatile organic compounds (VOCs) produced during the early stages of human decomposition was investigated. A human cadaver was placed in a sealed bag at approximately the 4th day after death. Evolved VOCs were monitored for 24 h by sampling at different time intervals. VOCs produced were analyzed by thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry (TD/GC/MS). Over 30 substances were identified in total. These included mainly aliphatic and aromatic hydrocarbons, oxygenated compounds (alcohols, aldehydes, ketones) and organic sulfides. The last were the most prominent class of compounds identified. Eleven compounds were present in all the sampling cycles and constitute a “common core”: ethanol, 2-propanone, dimethyl disulfide, methyl benzene, octane, 2-butanone, methyl ethyl disulfide, dimethyl trisulfide and *o*-, *m*- and *p*-xylenes. The last sampling cycle yielded the most abundant compounds in number and quantities. Inorganic gases such as CO₂, CO, NH₃ and H₂S were also determined. The fundamental physicochemical properties of the evolved VOCs were used for evaluating their environmental impacts. It appears that the decay process, which is a dynamic procedure, can provide chemical signals that might be detected and properly evaluated by experts in the fields of forensic sciences, search and rescue units and environmental scientists.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: VOCs; Human decay; Cadaver; Physicochemical properties; Environmental impact

1. Introduction

Human decomposition begins almost immediately after death and is characterized by spontaneous postmortem changes (Dent et al., 2004). Autolysis of individual cells occurs leading to tissue breakdown. Fungi and bacteria of the intestine and outer environment contribute to the process (Knight, 1996). Due to gas and liquid production, tissues distend and sometimes rupture. Muscles

begin to decay releasing amino acids. Protein and fat decomposition yield phenols and glycerols. Nitrogen containing substances, including indole, methyl indole, skatole, putrescine and cadaverine are also produced. Insects and protozoa further enhance the decomposition process (Vass et al., 2002).

The large biological macromolecules of the human body, e.g. carbohydrates, proteins, nucleic acids and lipids, breakdown into simpler forms of organic and inorganic matter liberating a characteristic foul odor. Nevertheless, limited information is available in the literature regarding the volatile substances produced after death; probably

* Corresponding author. Tel.: +30 210 7723109; fax: +30 210 7723188.
E-mail address: agapiou@central.ntua.gr (A. Agapiou).

because of the analytical methodology needed (Zumwalt et al., 1982), constraints in sample availability and bioethics. Statheropoulos et al. (2005) reported more than 80 VOCs evolved during human decomposition. Vass et al. (2004) reported the presence of aliphatic and aromatic hydrocarbons, oxygenated substances (alcohols, aldehydes, ketones), sulfur, nitrogen, acid/esters, halogens and other compounds as the main classes of VOCs released at the surface of shallow burial sites.

It is known that volatile substances produced attract a variety of insects. Forensic entomology, based on the species and families of insects that feed on the corpse (mainly the orders of Diptera and Coleoptera), estimates the postmortem time interval (time since death) (Amendt et al., 2004). Even though extensive work has been done for the identification and association of different types of insects in relation to time after death, there has been limited correlation between the volatiles produced and the specific insects attracted by their odor.

Human decomposition is a complex phenomenon affected by a variety of internal and external factors. Enzymatic and bacterial actions as well as environmental conditions encapsulate the origin of these factors. According to Dent et al. (2004), an oxygenated environment will increase the rate of decomposition during the initial aerobic phase. Temperature, humidity, soil composition, clothing and obviously physical characteristics such as age, body size, weight, as well as stomach content affect the postmortem processes (Vass et al., 2002). Other external factors, such as rodent and carnivore activity, also play an important role. As soon as the temperature of the cadaver equalizes to that of the environment, it is extremely difficult for forensic science to estimate a reliable postmortem interval (Amendt et al., 2004).

So far, the “scent of death” has been familiar only to forensic specialists and police experts. However, the recent devastating physical disasters that shocked the global community (Asian tsunami, flooding in New Orleans caused by hurricane Katrina), reinforced scientific interest in volatile substances released by dead organic matter in general, causing air, water and soil pollution, thus threatening public health (Presley et al., 2006).

Furthermore, VOCs’ on-site analysis could provide crucial information in urban search and rescue operations for people entrapped under the ruins of collapsed buildings after an earthquake (Statheropoulos et al., 2006) or even for locating buried human remains for criminological purposes. Although canine dogs have been used in the field successfully for years, a portable field chemical analysis unit could be a very successful alternative. Short work time period, performance variability, lack of training standardization and limited

availability are some of the main disadvantages of using canines in the field (Ghosh et al., 2002).

The aim of the present study was firstly to examine the VOCs and inorganic gases evolved during the early stages of human decomposition. Secondly, to investigate if there is a common core of volatile substances during the examined time period and thirdly to define the analytical, toxicological and environmental profile of VOCs evolved.

2. Case profile and autopsy findings

The cadaver belongs to an unknown white young Caucasian man, aged about 30–40 years old. The victim was found dead next to a beach in eastern Attica. The time of death was approximately 3 days prior to body discovery. Decomposition was not in a progressed stage. The body was sent to the Department of Forensic Medicine in Athens, for medico-legal examination. It remained in a refrigerated cabinet (0–4 °C) for 1 day prior to chemical and forensic analysis.

3. Experimental

3.1. Chemicals

The internal standard (ISTD) used was a methanolic standard solution (50 mmol L⁻¹) of deuterated chlorobenzene-d5 (99% purity) provided from ITChem (Greece). In addition, external standard mixtures purchased from ITChem (Greece) and Sigma-Aldrich (UK) were applied for the identification of the substances eluted.

3.2. Sorbent tube preparation

Three-layer sampling sorbent glass tubes, containing 300 mg Carbopack C, 200 mg Carbopach B and 125 mg Carbosieve S-III, were used (Supelco, USA) for sampling VOCs. Sorbent tubes were conditioned for 2 h at 300 °C with constant supply of He at 150 mL min⁻¹. They were then sealed by both Swagelok fitting and PTFE ferrules and stored at 4 °C prior to use. Before sampling, 1 µL of the above mentioned methanolic ISTD of deuterated chlorobenzene-d5 was added by means of a microsyringe in each pre-cleaned sorbent tube, for monitoring the subsequent chromatographic procedure and serving for semi-quantitative analysis of the compounds.

3.3. Sampling

The body was removed from the morgue’s refrigerator and placed inside a sealed body bag (1.87 m × 0.87 m; Adamedical, Hellas). It was left in the morgue for 2 h,

prior to sampling, in order to equilibrate to room temperature. A Teflon tube (0.8 cm external diameter, 145 cm long) was inserted in the bag containing the body and a sorbent tube was placed on its end, for pumping the headspace air (flow rate of 200 mL min⁻¹, sampling volume 5 L).

Four sampling cycles were carried out at various time points; the starting point of 0 h is considered as the time of equilibrium, while the others were taken after 4 h, 8 h and 24 h of the initial sampling cycle. Each sampling cycle consisted of two distinct measurements in order to avoid statistical error. Blank measurements were also taken to determine the chemical background of ambient air inside the morgue and possible VOCs migration from the plastic body bag.

Throughout the sampling cycles, a portable thermometer–hygrometer (model H 270, Dostmann Electronics, Germany) was used to measure ambient morgue temperature and humidity. For each cycle, the average temperature values ranged between 23 and 30 °C, whereas 35% to 50% was the respective range for the relative humidity.

Moreover, a portable multi gas detector (MX 2100, Oldham, France) was used to measure H₂S and NH₃, while a second detector (Anagas CD 98 Plus, Environmental Instruments, England) was applied for monitoring CO₂ and CO. For CO₂, the IR gas analyzer of the device was utilized, while for the rest inorganic substances the detectors' electrochemical sensors were applied.

3.4. Chromatographic analysis

Sorbent tubes were thermally desorbed to an HP 5890/5972 GC/MS system using an in-house-made thermal desorption unit (Statheropoulos et al., 2005) which stands on top of the gas chromatograph. Prior to analysis, the system was tested for its analytical performance. The validity of the method was checked using a standard mixture of hydrocarbons in four replicates of 1 µL. Indicatively, for hexane (C=3.508 mg mL⁻¹), the R.S.D. was found to be 4.96%, linearity (range 1–5 µg) R²=0.899, sensitivity 6×10⁷ au µg⁻¹ (arbitrary units detected as signal intensities) and recovery 70%; internal standard's recovery was 98%.

Desorption flow of He was set to 30 mL min⁻¹, while the temperature was kept constant at 200 °C. Desorption and refocusing duration was 20 min, in order to maximize recovery. The cryo trap capillary was a 22 cm part of a 0.53 mm id, AT-Q, Q-PLOT column (Alltech Associates); it was chosen in order to enhance the trapping of ultra-VOCs and consequently the chromatographic resolution. A 20-s heating pulse has proved to be

adequate for flash desorption of trapped analytes in the GC column; the heating time was short enough to prevent extensive deterioration of the cryo trap column, thereby limiting artifacts in the analysis. Cryogen used was liquid nitrogen.

A 60-m SPB-624 capillary column with 1.4-µm stationary phase and an internal diameter of 0.25 mm (Supelco) was utilized for high-resolution chromatographic separation. Column head pressure of helium purge gas was set to 25 psi. GC program was selected as follows: 35 °C initial for 5 min, ramp of 4 °C min⁻¹ up to 180 °C, hold for 20 min. Mass range was limited from 35 to 350 amu due to the expected detection of VOCs, but with the benefit of 1.8 scans s⁻¹.

3.5. Data processing

Chromatographic peaks were identified initially with the help of Wiley 138 library and further enhanced by a substance database through “Easy-ID” tool of HP Productivity Chemstation. In order to evaluate whether the VOCs were produced during the decay process or migrated either from the body bag or the environment, their gradient was calculated using the ratio of the area (A) of each compound and the internal standard (ISTD):

$$\text{Substance gradient} = \frac{A_{\text{VOC in bag}}}{A_{\text{ISTD}}} - \frac{A_{\text{VOC in blank}}}{A_{\text{ISTD in blank}}}$$

The substance gradient is actually a correlation of molar concentration and is suggested in the literature to estimate the relative abundance of each VOC (Phillips et al., 1999a). Further semi-quantitative results might be performed using the internal standard method through relative response factors (RRFs), as described in detail in the EPA-TO15 method (McClenny and Holdren, 1997).

4. Results and discussion

Over 30 volatile substances were identified during the experiments. The majority of them were benzene derivatives, while aliphatic hydrocarbons, oxygenated substances (alcohols, aldehydes, ketones) and sulfur compounds (sulfides) were also found (Table 1). It should be emphasized that many of the substances found were detected only in the last sampling cycle at 24 h. This indicates that human decomposition is a process and not a single event. Moreover, it shows that the evolution rate during decomposition differs significantly between classes of substances. On the other hand, this may reveal a low equilibrium rate in the body and in the sampling area. So far, the information regarding the biochemical pathways generating these VOCs is missing from the

Table 1

VOCs found in the present work and in the literature after blank subtraction, presented as substance gradient (correlation of molar concentration)

Substance		Present work					Literature		
		Time				Morgue blank	Body bag blank	Statheropoulos et al. (2005)	Vass et al. (2004)
		0 h	4 h	8 h	24 h				
<i>Hydrocarbons</i>									
1	Hexane	N.D. ^a	0.002	0.004	0.003	0.002	N.D.	✓	N.D.
2	Heptane	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	N.D.	N.D.	✓	✓
3	Octane ^b	0.038	0.014	0.009	0.028	N.D.	N.D.	✓	N.D.
4	Decane	N.D.	N.D.	N.D.	0.005	N.D.	0.003	N.D.	N.D.
5	Hexane, tetramethyl	N.D.	N.D.	0.012	0.026	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	1-Undecene	N.D.	N.D.	N.D.	0.004	N.D.	N.D.	N.D.	✓
7	Decane, trimethyl	0.016	0.010	0.004	0.009	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
<i>Alcohols</i>									
8	Ethanol ^b	0.010	0.375	0.034	0.002	0.060	N.D.	✓	N.D.
9	2-Propanol	N.D.	N.D.	0.008	0.080	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10	1-Hexanol, 2-ethyl	N.D.	N.D.	N.D.	0.023	N.D.	N.D.	N.D.	✓
11	Phenol	N.D.	N.D.	N.D.	0.009	N.D.	0.047	N.D.	N.D.
12	Phenol, 4-methyl	N.D.	N.D.	N.D.	0.038	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
<i>Aldehydes/Ketones</i>									
13	2-Propanone ^b	3.250	2.700	0.304	1.405	0.020	N.D.	✓	✓
14	Butanal, 3-methyl	N.D.	N.D.	0.017	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15	Ethanone, 1-phenyl	N.D.	N.D.	N.D.	0.011	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16	2-Butanone ^b	0.660	0.147	0.035	0.042	N.D.	N.D.	✓	N.D.
17	2-Nonanone	N.D.	N.D.	N.D.	0.010	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
<i>Sulfides</i>									
18	Dimethyl disulfide ^b	4.605	2.197	1.267	1.915	N.D.	N.D.	✓	✓
19	Dimethyl sulfide	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20	Dimethyl trisulfide ^b	0.014	0.016	0.033	0.594	N.D.	N.D.	✓	✓
21	Methyl ethyl disulfide ^b	0.018	0.008	0.008	0.033	N.D.	N.D.	✓	N.D.
<i>Benzene derivatives</i>									
22	Benzene, methyl ^b	0.001	0.001	0.001	0.046	0.020	N.D.	✓	✓
23	<i>p</i> -Xylene ^b	0.003	0.015	0.022	0.058	0.018	0.004	✓	✓
24	Benzene, 1,2,3-trimethyl	N.D.	N.D.	N.D.	0.004	N.D.	N.D.	✓	✓
25	Di-limonene	N.D.	N.D.	N.D.	0.005	N.D.	N.D.	✓	N.D.
26	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl	N.D.	N.D.	N.D.	0.003	N.D.	N.D.	N.D.	✓
27	Naphthalene	N.D.	N.D.	N.D.	0.026	N.D.	N.D.	N.D.	✓
28	Styrene	N.D.	N.D.	N.D.	0.006	N.D.	N.D.	N.D.	✓
29	Benzene, (1-methylethenyl)	N.D.	N.D.	N.D.	0.006	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
30	<i>o</i> -Xylene ^b	0.001	0.001	0.002	0.013	0.003	0.001	✓	✓
31	<i>m</i> -Xylene ^b	0.001	0.001	0.001	0.011	0.004	0.002	✓	✓
<i>Others</i>									
32	Ethane, tetrachloro	N.D.	N.D.	N.D.	0.003	N.D.	N.D.	N.D.	✓

^a N.D.: not detected.^b Substances constitute the common core of VOCs appearing in all four sampling cycles.

literature. A chromatogram of most abundant VOCs chromatographic peaks evolving from the dead body left outside the morgue's refrigerator for 24 h (estimated time of death=4 days) is presented in Fig. 1.

Four possible processes seem to explain the VOCs profile observed during the experiments. The first one is the chemical decomposition occurring inside the body

bag carrying the cadaver. Secondly, the VOCs evolved from the decaying human body, diffuse and mix in the bag's trapped atmospheric air. Minute amounts of VOCs may be absorbed by the bag itself and consequently the VOCs profile measured may be slightly different from the one originally produced in the bag. Fourthly, possible losses due to small, imperceptible pores in the bag could

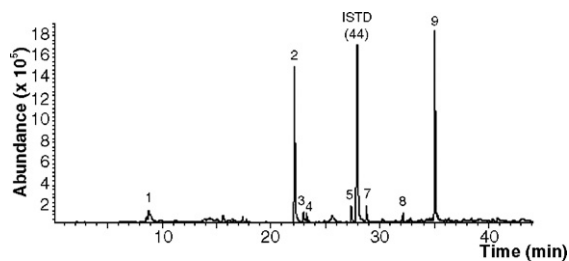


Fig. 1. A chromatogram of most abundant VOCs chromatographic peaks evolving from the dead body left outside the morgue's refrigerator for 24 h (estimated time of death=4 days). The numbered peaks indicate the most prominent VOCs as presented in Table 1: (1) 2-propanone, (2) dimethyl disulfide, (3) toluene, (4) nonane, (5) methyl ethyl disulfide, (6) chlorobenzene-d5 (ISTD), (7) *p*-xylene, (8) hexane tetramethyl, (9) dimethyl trisulfide.

affect the composition of VOCs. These processes, along with occasional freezing of water in the cryo trap of thermal desorption (TD) during cryofocusing, may be responsible for the changes and fluctuations of VOCs profile; freezing is a common problem for the TD method and exists in samples with high water content.

A variety of organic sulfides were identified, including dimethyl sulfide (DMS), dimethyl disulfide (DMDS), dimethyl trisulfide (DMTS) and methyl ethyl disulfide (MEDS). The production of these substances was also reported in the literature regarding human decomposition (Statheropoulos et al., 2005; Vass et al., 2004). The most prominent amongst them appears to be DMDS, confirming previous observations (Statheropoulos et al., 2005). Sulfur compounds are known for their foul odor and their evolution is usually associated with bacterial fermentation. It should be emphasized that dimethyl sulfide and dimethyl disulfide were identified along with other VOCs in mid-city of New Orleans floodwaters originating from the decay of organic matter under anaerobic conditions (Pardue et al., 2005). On the other hand, in healthy humans, such sulfides have been associated with an unpleasant odor of breath as in "halitosis" (Rodriguez et al., 2002). However, under pathological conditions they have been considered as endogenous factors responsible for various diseases such as liver cirrhosis (Manolis, 1983) and hepatic coma (Zieve et al., 1974). In nature, expired air of camels contains such organic sulfides probably originating among others from dehydration. It should be noted that a plant (*titan arum*, one of the 170 species of *Amorphophallus* found at the Royal Botanic Gardens in Kew, UK) was named "corpse flower" after its smell because of the sulfides evolved; among them DMDS and DMTS (Kite and Hettterscheid, 1997). Moreover, sulfur compounds are often implicated at sewage treatment and disposal works (Leach et al., 1999; Muezzinoglu, 2003).

Interestingly, nitrogen substances were not found. Diamines such as putrescine (putrid, nauseating odor) and cadaverine (putrid, decaying flesh odor) which are produced by the breakdown of amino acids L-ornithine and L-lysine, as well as, aromatic amines such as skatole (fecal, nauseating odor) and indole (resulting from extended proteolysis), are usually correlated with human decomposition in the literature (Dent et al., 2004; Vass et al., 2002, 2004). However, none of these was detected in the present study, probably because of their low volatility or their fast metabolism by bacteria (Vass et al., 2004). This is in agreement with previous results produced by the use of TD/GC/MS methodology in similar applications (Vass et al., 2004; Statheropoulos et al., 2005). Since these nitrogen substances have been assumed to alert cadaver dogs, further investigation on this phenomenon could lead to better understanding the way dogs detect scent and, in particular, the "scent of death".

A variety of alkanes and benzene derivatives were also detected. Similar alkanes and benzene derivatives were identified in the breath of patients with lung cancer (Phillips et al., 1999b). The increased oxygen free-radical activity could be the source of their evolution. These free radicals convert through lipid peroxidation the polyunsaturated fatty acids from cell membranes to volatile alkanes.

It is referred that substituted benzene compounds, cyclohexanes, substituted naphthalenes, long-chain hydrocarbon acids and substituted ethane compounds are probably generated by microbial modification of the various base compounds. In addition, halogenated compounds, such as ethene tetrachloro that was identified in the present work, could be formed because of the significant amounts of chloride ions in the human body. It is assumed that the ingested fluoride or chlorine which is absorbed by the bones and the soft tissues is liberated afterwards, during chemical decomposition (Vass et al., 2004).

Along with VOCs, inorganic gases such as H₂S, NH₃, CO₂ and CO, were also identified during human decomposition. As the process progresses, various gases (i.e. H₂S, CO₂, CH₄, NH₃, SO₂, H₂) are produced in the bowel and may result in tissue distension (Vass et al., 2002). The average concentration of the four sampling cycles for each gas ranged between 1.2% and 2.7% for carbon dioxide, between 1 and 10 ppm for carbon monoxide, between 1 and 3 ppm for hydrogen sulfide and for ammonia between 30 and 64 ppm. However, because of the instrumentation employed, cross sensitivity issues may arise affecting the previous results.

Comparing the results of the four sampling cycles for similarities and differences, eleven compounds were found in common in all cycles, forming a "common core".

These included: ethanol, 2-propanone, dimethyl disulfide, methyl benzene, octane, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene, 2-butanone, methyl ethyl disulfide and dimethyl trisulfide. The presence of this common core indicates a prevailing procedure or many processes that occur in parallel; this definitely needs further investigation. It is of interest, however, that these substances were also identified in a previous work (Statheropoulos et al., 2005).

A more detailed study of VOCs evolved during human decomposition, based on their fundamental physicochemical properties, could provide interesting information (i.e. analytical, toxicological, environmental), regarding their impact on the environment (soil, liquid, air) and humans. Compounds with close physicochemical properties tend to develop similar environmental impacts. This is becoming quite interesting in the light of the recent major disasters, which resulted in many human and animal dead bodies. As a consequence, decaying corpses lying in soil or water might contaminate soil and water sources (i.e. drinking water) or increase the toxicity of a confined space. Physicochemical properties, such as molecular weight, vapor pressure, Henry's law constant, octanol–water partition coefficient and solubility, might support researchers on evaluating the environmental and human impacts of VOCs produced during human decay.

Further study of the physicochemical properties of VOCs could enhance our knowledge regarding distribution, transportation, enrichment and transformation of volatile substances in the environment. The frequent appearance of VOCs determined in this work was used as a tool for correlating various physicochemical properties (i.e. molecular weight, vapor pressure, solubility, Henry constant and octanol–water coefficient as $\log P$). The results were used for comparing among the four sampling cycles.

In all sampling cycles, the majority of the VOCs identified, appeared with a medium molecular weight of 108 amu. Molecular weight distribution, revealed the production of higher molecular weight VOCs, for decomposition in time. Furthermore, the molecular weight range was raised (46–184) as time passed, while the molecular weight distribution remained unaffected.

In general, compounds with high molecular weight have lower vapor pressures due to stronger intermolecular attractions in the liquid phase. The vapor pressure reveals the volatility of a compound and defines which substances can be found in the atmosphere. The vapor pressure range of the compounds evolved increased after the first 8 h; from 6.4–232 mm Hg to 0.048–502 mm Hg. Vapor pressure values of the compounds determined indicate the production of mainly volatile and semi-volatile substances.

The exchange rate of a chemical across the air–water interface is correlated by vapor pressure through Henry's

law constant (Yang et al., 2003). High Henry's law constant values ($>22 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$) define accumulation of VOCs in the atmospheric phase. Henry's constant values for the compounds identified in the first sampling cycle were in the range of $5 \times 10^{-6} - 3.21 \text{ atm (mol/m}^3)^{-1}$. The range became larger after the first 8 h; $2.89 \times 10^{-7} - 5.15 \text{ atm (mol/m}^3)^{-1}$.

The environmental distribution of hydrophobic organic chemicals in biota is related to the octanol–water partition coefficient (K_{ow}). K_{ow} is employed for measuring non reactive toxicity and water solubility; it is the key factor for the evaluation of the bio- and geoaccumulation of a chemical. Substances with high values of K_{ow} are usually highly lipophilic and bioaccumulate more. The examination of octanol–water coefficient values (expressed as $\log P$) in the compounds determined in this work, showed that mainly polar and intermediate polar compounds are produced in time.

It should be noted that the K_{ow} for organic compounds is mostly related to solubility in water, rather than solubility in octanol. The water solubility values define which VOCs accumulated in aqueous environments (i.e. rivers and oceans) and provide useful information for important processes such as evaporation, absorption, bioaccumulation and biodegradation (Pfeifer et al., 2001; Yang et al., 2003). The majority of VOCs determined in this work appear to have high solubility values (e.g. $0.052 - 1 \times 10^6 \text{ mg L}^{-1}$). Due to some technical difficulties of the methodology used (e.g. high water content), there might be a missing of soluble compounds and an underestimation of the detected values. In general, compounds with low water solubility and higher molecular weight tend to absorb easier to surfaces (Rafson, 1998).

Within the limits of this experimental set up, a preliminary straightforward analysis of gaseous species emitted on the early stages of human decomposition was performed. Further research will be necessary to identify the role and degree of pollution in all compartments of environment. Novel on-site techniques and methods of field analytical chemistry and technology applicable to environmental problems and environmental health could definitely contribute to this.

5. Conclusions

In the present study, a variety of volatile organic compounds were found to accumulate in the body bag during the early stages of human decomposition. Over 30 VOCs were detected during a period of 24 h. A common core of substances found in all four sampling cycles were: ethanol, 2-propanone, dimethyl disulfide, methyl benzene, octane, 2-butanone, methyl ethyl disulfide, dimethyl

trisulfide and *o*-, *m*- and *p*-xylenes. Additionally, a variety of inorganic gases including CO₂, CO, NH₃ and H₂S were also identified. Aside from the macroscopic appearance of the body, further identification of the dead body's chemical fingerprint could provide the pathologist with important forensic details. Moreover, these chemical clues could enhance a variety of vital applications, such as search and rescue operations, medical and forensic knowledge, as well as, environmental information.

In general, human decomposition is a long and scientifically important process, not very well documented from the chemical point of view. A novel approach for correlating evolved VOCs and environmental pollution is being presented through the fundamental physicochemical properties. The procedure includes monitoring of VOCs profile in time, determination of a common core of compounds and examining physicochemical properties of VOCs through their frequency distribution profile. The monitoring of VOCs for days or even weeks (perhaps through animal models) under controlled experimental conditions could provide useful data for highlighting the solution of the chemical puzzle of death.

Acknowledgements

The experiments were performed in compliance with the relevant laws and biomedical ethical guidelines of the Medical School of the National and Kapodistrian University of Athens. Therefore, the facilities of the Department of Forensic Medicine and Toxicology were utilized and we are greatly thankful. No interference with the dead body was carried out; only the headspace air of the sealed bag was monitored. The experiment was designed to last only 24 hours, so it would not interfere with the medico-legal examination; although analytical-speaking this time interval is considered short.

Additionally, the authors would like to thank the General Secretariat of Research and Technology, PENED 2001, for financially supporting this work.

References

- Amendt J, Krettek R, Zehner R. Forensic entomology. *Naturwissenschaften* 2004;91:51–65.
- Dent BB, Forbes SL, Stuart BH. Review of human decomposition processes in soil. *Environ Geol* 2004;45:576–85.
- Ghosh TK, Prelas MA, Viswanath DA, Loyalka SK, editors. *Science and technology of terrorism and counterterrorism*. US: Marcel Dekker; 2002. p. 373.
- Kite GC, Hetterschield WLA. Inflorescence odours of *Amorphophallus* and *Pseudodracontium* (Araceae). *Phytochemistry* 1997;46:71–5.
- Knight B. Forensic pathology. 2nd edition. Arnold Publications; 1996. p. 64.
- Leach J, Blanch A, Bianchi AC. Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant. *Atmos Environ* 1999;33:4309–25.
- Manolis A. The diagnostic potential of breath analysis. *Clin Chem* 1983;29:5–15.
- McClenny WA, Holdren MW, editors. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Compendium method TO-15, Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry, 2nd edition. EPA; 1997.
- Muezzinoglu A. A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odors. *Chemosphere* 2003;51:245–52.
- Pardue JH, Moe WM, Mcinnis D, Thibodeaux LJ, Valsaraj KT, Maciasz E, et al. Chemical and microbiological parameters in New Orleans floodwater following hurricane Katrina. *Environ Sci Technol* 2005;39:8591–9.
- Pfeifer O, Lohmann U, Ballschmiter K. Halogenated methyl-phenyl ethers (anisoles) in the environment: determination of vapor pressures, aqueous solubilities, Henry's law constants, and gas/water – (K_{gw}), *n*-octanol–water – (K_{ow}) and gas/*n*-octanol (K_{go}) partition coefficients. *Fresenius. J Anal Chem* 2001;371:598–606.
- Phillips M, Herrera J, Krishnan S, Zain M, Greenberg J, Cataneo RN. Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *J Chromatogr B* 1999a;729:75–88.
- Phillips M, Gleeson K, Hughes JMB, Greenberg J, Cataneo RN, Bager L, et al. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study. *Lancet* 1999b;353:1930–3.
- Presley SM, Rainwater TR, Austin GP, Platt SG, Zak JC, Cobb GP, et al. Assessment of pathogens and toxicants in New Orleans, LA following hurricane Katrina. *Environ Sci Technol* 2006;40:468–74.
- Rafson HJ, editor. *Odor and VOC control handbook*. McGraw-Hill; 1998. p. 2.1–2.36.
- Rodriguez J, Pereiro R, Sanz-Medel A. Determination of volatile sulfur compounds in mouth air. *Spectrosc Eur* 2002;14:6–14.
- Statheropoulos M, Spiliopoulou C, Agapiou A. A study of volatile organic compounds evolved from the decaying human body. *Forensic Sci Int* 2005;153:147–55.
- Statheropoulos M, Mikedi K, Agapiou A, Georgiadou A, Karma S. Discriminant analysis of VOCs data related to a new location method of entrapped people in collapsed buildings of an earthquake. *Anal Chim Acta* 2006;566:207–16.
- Vass AA, Barshick S-A, Segal G, Caton J, Skeen JT, Love JC, et al. Decomposition chemistry of human remains: a new methodology for determining the postmortem interval. *J Forensic Sci* 2002;47:542–53.
- Vass AA, Smith RR, Thompson CV, Burnett MN, Wolf DA, Synsteliens JA, et al. Decompositional odor analysis data base. *J Forensic Sci* 2004;49:1–10.
- Yang P, Chen J, Chen S, Yuan X, Schramm K-W, Kettrup A. QSPR models for physicochemical properties of polychlorinated diphenyl ethers. *Sci Total Environ* 2003;305:65–76.
- Zieve L, Doizaki WM, Zieve FJ. Synergism between mercaptans and ammonia or fatty acids in the production of coma: a possible role for mercaptans in the pathogenesis of hepatic coma. *J Lab Clin Med* 1974;83:16–28.
- Zumwalt RE, Bost RO, Sunshine I. Evaluation of ethanol concentrations in decomposed bodies. *J Forensic Sci* 1982;27:549–54.

A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins

M. Statheropoulos, A. Agapiou*, G. Pallis

*School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), Sector I,
9 Iroon Polytechniou Street, 157 73 Athens, Greece*

Received 6 January 2005; received in revised form 4 April 2005; accepted 12 April 2005

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) evolved in urban waste disposal bins in different situations were studied. Waste of various loads (full, empty, partially filled bins), remained uncollected in the containers for variable time and under different weather conditions. Analysis of VOCs was carried out by thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry (TD/GC/MS). Over 150 compounds have been identified and the 30 most abundant were quantified. Generally, VOCs were determined in the range of micrograms per cubic meter. Median concentrations of the most prominent VOCs were: decane ($694.9 \mu\text{g m}^{-3}$), acetic acid ethyl ester ($353.1 \mu\text{g m}^{-3}$), limonene ($334.9 \mu\text{g m}^{-3}$), nonane ($257.4 \mu\text{g m}^{-3}$), ethanol ($216.1 \mu\text{g m}^{-3}$), benzene 1,2,4-trimethyl ($212.6 \mu\text{g m}^{-3}$) and undecane ($159.1 \mu\text{g m}^{-3}$). High levels of alkanes, alkylbenzenes and terpenes are responsible for undesirable odours. The variety and concentration of VOCs evolved depends on the prevailing conditions such as time of waste exposure, load and weather. When waste accumulates in bins under unforeseen circumstances, some compounds produced may exceed olfactory and safety thresholds representing a source of potential health impact.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Volatile organic compounds (VOCs); Waste bins; Household; Garbage; Odour

1. Introduction

Domestic waste is a mixture of packing materials, food containers, biodegradable waste and garden waste. Solid household waste is usually wet (40–90% moisture) and contains levels of soluble organic compounds which can contribute to the growth of undesirable microorganisms (Peterson et al., 2004). These, in turn, may transform degradation products to more toxic substances. Breakdown of urban waste usually takes place in municipal waste landfills due to acidic anaerobic

fermentation (James and Stack, 1997). Gases generated consist of methane (~50–60%), carbon dioxide (~40%) and some non-methane VOCs (Kreith, 1995). Some VOCs emitted from dumping sites (i.e. benzene, vinyl chloride) are potentially mutagenic or carcinogenic to waste collectors and nearby living inhabitants (Reinhart, 1993). Composition of VOCs from landfills has been widely studied due to their toxicological nature and environmental impact (unpleasant odours, poor air quality, health problems). These include several hydrocarbons, aromatic substances, oxygenated, chlorinated and sulfur compounds (Zou et al., 2003; Kim and Kim, 2002; Leach et al., 1999).

People working with garbage collection often have airway irritation, nausea, chronic bronchitis and

*Corresponding author. Tel: +30 210 7723109; fax: +30 210 7723188.

E-mail address: agapiou@central.ntua.gr (A. Agapiou).

gastrointestinal problems. Epidemiological studies have looked at these symptoms in waste collectors (Poulsen et al., 1995). Although these ailments have been ascribed to VOC exposure, Wilkins (1994) showed that the offending VOC concentrations were below the threshold limit values (TLVs). On the other hand these medical complaints were correlated with probable exposure to organic sulfur compounds with even low TLVs (Wilkins and Larsen, 1995; Wilkins and Larsen, 1996; Wilkins, 1997). Leach et al. (1999) reinforced the notion that volatile organosulfides and various oxygenated compounds produced by waste management operations may occasionally exceed olfactory detection threshold.

Waste bins (wheel containers) are widely spread along city streets serving as primary depository receptacles. Although garbage is placed in nylon bags before it is thrown in waste bins, VOCs soon possess the headspace air inside the waste bin. They arise from volatilization of compounds contained within the waste and those formed during early decomposition. Initial degradation of refuse material is primarily an aerobic process followed by consumption by bacteria, mites, fungi and parasites. Accumulation of solid waste over days, in combination with hot weather, may create unpleasant odours and could even impact public health. According to Brosseau and Heitz (1994) increased VOC concentrations, when combined with nitrogen oxides from other sources (i.e. vehicle emissions), could lead to favorable conditions for local production of ozone. Along with NO_x and sunlight, selected classes of VOCs (alkanes, alkenes, aromatic hydrocarbons, oxygen and nitrogen containing VOCs) participate in photochemical smog episodes and contribute in the formation of secondary air pollutants (i.e. ozone, peroxyacetyl nitrate (PAN), formaldehyde) in urban and regional areas as well as in the troposphere (Jenkin and Clemitshaw, 2000; Atkinson 2000; Brocco et al., 1997).

Although qualitative information regarding types of VOCs evolved in “regular” situations is well documented in literature, quantitative assessment is poorly defined. At times of unforeseen circumstances such as in physical catastrophes, where garbage remains uncollected for a long time, VOCs have not been thoroughly studied. The aim of this work was the determination of types and levels of VOCs evolved from urban household waste disposal bins under different conditions (in real situations and in controlled experiments).

2. Experimental

2.1. Field sampling

Garbage in plastic waste bins situated on city roads with a maximum weight of 450 kg and capacity 1100 L

were sampled. A Teflon tube (0.8 cm external diameter, 145 cm long) was inserted in the waste bin and a sorbent tube was placed on its end for pumping the headspace air (flow rate of 200 ml min^{-1} , volume sampled 5 L). The waste bin was practically closed during sampling. Measurements were carried out in four sampling cycles.

The first sampling cycle concerned four overloaded waste bins that remained uncollected for 7 days (autumn, moderately warm weather conditions). Two samples were taken from each bin prior to garbage collection (average ambient temperature 28.3°C , relative humidity 47.4%, portable thermometer-hygrometer, model H 270, Dostmann Electronics, Germany).

The second cycle targeted the same waste bins after they were emptied prior to washing (ambient temperature 23.2°C , humidity 35.6%).

The third set of samples was taken from four empty bins of the regular daily collection program (autumn, partially filled waste bins, temperature 24.1°C and humidity 52.5%).

The final group of data was collected in winter. Four partially filled containers were allowed to remain closed for 6 days in an open shelter (controlled experiment, temperature 10.7°C , humidity 30.8%, mild snowfall). In this sampling cycle CO_2 , CO , NH_3 values were also obtained. For monitoring CO_2 , a portable IR portable gas analyzer was utilized (Anagas CD 98 plus, Environmental Instruments, UK). For CO values, the electrochemical sensor of the same device was used. A portable ammonia gas sensor without internal pump (Toximeter TX 2000, Oldham, France) was employed to monitor ammonia concentration.

2.2. Chromatographic analysis

Sorbent tubes were thermally desorbed to an HP 5890/5972 GC/MS system using an in-house-made thermal desorption unit (Statheropoulos et al., 2005) which stands on top of the gas chromatograph. Desorption flow of He was set at 30 ml min^{-1} while the temperature was kept constant at 200°C . Desorption and refocusing duration was 20 min in order to maximize recovery. The cryo trap capillary was a 22 cm part of a 0.53 mm id, AT-Q, Q-PLOT column (Alltech Associates); it was chosen in order to enhance trapping of ultra-VOCs and consequently the chromatographic resolution. A 20 s heating pulse has proved to be adequate for flash desorption of trapped analytes in the GC column; the heating time was short enough to prevent extensive deterioration of the cryo trap column, thereby limiting artifacts in the analysis. Cryogen used was liquid nitrogen.

A 60 m SPB-624 capillary column with $1.4 \mu\text{m}$ stationary phase and an internal diameter of 0.25 mm (Supelco) was utilized for high-resolution chromatographic separation. Column head pressure of helium

purge gas was set to 25 psi. GC program was selected as follows: 35 °C initial for 5 min, ramp of 4 °C min⁻¹ up to 180 °C, hold for 20 min. Mass range was limited from 35 to 350 amu due to the expected detection of VOCs, but with the benefit of 1.8 scans s⁻¹.

2.3. Data processing

Chromatographic peaks were identified with the help of Wiley 138 library and enhanced by a substance database through “Easy-Id” tool of HP Productivity Chemstation. Quantitative results were generated with the application of the internal standard method with the use of external standards (McClenny et al. (EPA TO-15), 1997).

2.4. Quality assurance and control

2.4.1. Sampling tube preparation

Three layer sampling sorbent glass tubes, containing (60–80 mesh) 300 mg Carboxpack C, 200 mg Carboxpack B and 125 mg Carboxieve S-III, were used (Supelco, USA). The sampling tubes were conditioned for 2 h at 300 °C with constant supply of He at 150 ml min⁻¹. They were then sealed by both Swagelok fitting and PTFE ferrules and stored at 4 °C prior to use. Before sampling, 1 µL of a methanolic internal standard of chlorobenzene-d5 was added by means of a microsyringe.

2.4.2. Qualitative and quantitative analysis

The semi-quantitative determinations were performed with the use of external standard mixtures ($C = 50 \text{ mmol l}^{-1}$) purchased from ITChem (Greece) and Sigma-Aldrich (Dorset, UK). Relative response factors (RRF) were determined for aliphatics, oxygenated, heteroatoms and aromatic substances. Recovery tests performed with standard mixtures showed over 95% desorption for VOCs. The breakthrough volume

was also tested by applying standards into two sample traps in a row and did not show any notable signal of overload up to 500 µg m⁻³. The relative standard deviation (RSD) for three replicate standard mixtures was estimated around 10%.

Duplicate samples were taken from each waste bin in each collection cycle so as to verify the results. For comparison, a single blank sample was taken 75 m away from the sampling location.

3. Results and discussion

In every chromatogram the majority of substances eluted in the time range of 20–40 min; this is an indication that these compounds are medium to heavy molecular weight. A typical chromatogram of VOCs identified during the first cycle is presented in Fig. 1. In total, over one hundred and fifty volatile substances were identified from overfilled and empty waste bins (Table 1). The majority of them were benzene derivatives. The variety included aliphatic and aromatic hydrocarbons, terpenes (di-limonene, gamma terpinene, 2-β-pinene, α-pinene), oxygenated compounds (aldehydes, ketones, esters and acids) and sulfur compounds (dimethyl disulfide). Quantification proceeded only for those substances found in more than 50% of the samples examined from the first and second cycles (totally 16 samples). These substances were subsequently monitored in the third and fourth sampling cycles. Amongst them, decane, acetic acid ethyl ester, di-limonene, nonane and ethanol showed the highest concentrations. Table 2 presents the concentrations (semi-quantitative analysis) of the 30 main volatile substances identified. Four of them are considered as priority pollutants: benzene, toluene, ethyl benzene and naphthalene. It is of interest that dimethyl disulfide was the only important organic sulfur derivative identified.

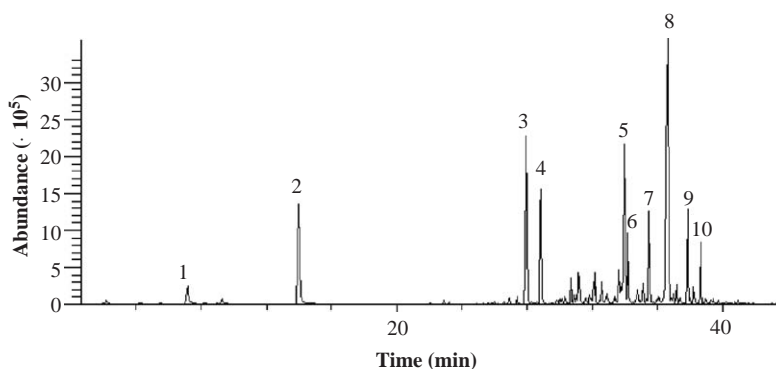


Fig. 1. Typical chromatogram of VOCs evolved from a waste bin after seven days of waste accumulation. The numbered peaks indicate the most prominent VOCs as presented in Table 2: (1) ethanol, (2) acetic acid ethyl ester, (3) chlorobenzene d-5 (internal standard), (4) nonane, (5) decane, (6) 2-β-pinene, (7) benzene 1,2,3-trimethyl benzene, (8) di-limonene, (9) gamma-terpinene, (10) undecane.

Table 1

VOCs evolved from overfilled and empty waste bins measured in the first and second sampling cycle

(1) 1-Propene	(57) Cyclohexane, 1-ethyl-2-methyl	(113) Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl
(2) 1-Propene, 2-methyl	(58) Benzene, 1,2-dimethyl	(114) Benzene, (2-methyl-1-propenyl)
(3) 1,3-Butadiene	(59) Octane, 2,5-dimethyl	(115) 1H-Indene, 2,3-dihydro-2-methyl
(4) Acetaldehyde	(60) Styrene	(116) Benzene, (1-methyl-1-propenyl)
(5) Butane, 2-methyl	(61) Octane, 2,6-dimethyl	(117) Ethanone, 1-phenyl
(6) Pentane	(62) Cyclohexene, 1-butyl	(118) Naphthalene, decahydro-2-methyl
(7) 1,3-Pentadiene	(63) Octane, 3,6-dimethyl	(119) Nonanal
(8) Ethanol	(64) Cyclohexane, propyl	(120) Cyclopropane, 2-methyl-1-butyl
(9) Isoprene	(65) Heptane, 3-ethyl, 2-methyl	(121) Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl
(10) Acetone	(66) Alpha pinene	(122) Cyclohexane, octyl-
(11) Acetic acid, methyl ester	(67) Decane, 2,5,6-trimethyl	(123) 2-Octene, 2,3,7-trimethyl
(12) 2-Propanol	(68) Nonane, 4-methyl	(124) Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl
(13) Pentane, 2-methyl	(69) Ethanol, 2-butoxy	(125) Benzene, (1,3-diethyl-5-methyl)-
(14) Pentane, 3-methyl	(70) Nonane, 2-methyl	(126) Undecane, 4-methyl
(15) 1-Hexene	(71) Nonane, 3-methyl	(127) Undecane, 2-methyl
(16) Hexane	(72) Cyclohexane, 1,1,2,3-tetramethyl	(128) Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl
(17) 2-Hexanol	(73) Benzene, propyl	(129) Benzene, 1,3-diethenyl
(18) Cyclopentane, methyl	(74) Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-Me-ethyl)	(130) Naphthalene, decahydro-1-methyl
(19) Acetic acid, ethyl ester	(75) 2-Propanol, 1-butoxy	(131) Undecane, 3-methyl
(20) Hexane, 3-methyl	(76) Benzene, 1-ethyl-3-methyl	(132) Benzoic acid, 2,4-dimethyl
(21) 2-Butene, 2,3-dimethyl	(77) Benzene, 1-ethyl-4-methyl	(133) Benzene, diethylmethyl
(22) Benzene	(78) Decane	(134) Benzene, (1,1-dimethylpropyl)-
(23) Cyclohexane	(79) Cyclohexane, 1,4-dimethyl	(135) Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl
(24) Heptane	(80) 2-Beta pinene	(136) Benzene, diethenyl
(25) Cyclohexane, methyl	(81) Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl	(137) Benzene, 1,3-dimethyl-5-(1-methylethyl)
(26) Propanoic acid, ethyl ester	(82) Cyclohexane, 1-E-2,3-di-Me	(138) Benzene, 1,4-dimethyl-2-(1-ethylethyl)-
(27) Butanal, 3-methyl	(83) Benzene, 1-ethyl-2-methyl	(139) 1-H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-Di-Me
(28) Acetic acid, pentyl ester	(84) Decane, 5-methyl	(140) 1-H-Indene, 2,3-dihydro-5-Me
(29) Heptane, 2-methyl	(85) Benzene, (1-methylethenyl)-	(141) 1-H-Indene, 2,3-dihydro-1,3-Di-Me
(30) Hexane, 2,5-dimethyl	(86) Nonane, 2,6-dimethyl	(142) Dodecane
(31) Heptane, 3-methyl	(87) Benzene, 1,2,4-trimethyl	(143) Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-Me
(32) Disulfide, dimethyl	(88) Benzene, ethenylmethyl	(144) Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl
(33) Cyclohexane, 1,3-dimethyl	(89) Benzene, 2-propenyl	(145) Benzene, (1-methylbutyl)-
(34) Benzene, methyl	(90) Benzene, 1-ethenyl-3-methyl	(146) 2-Pyrrolidinone, 1-ethenyl
(35) Octane	(91) Nonane, 3,7-dimethyl	(147) Undecane, 2,6-dimethyl
(36) Butanoic acid, 3-Me, methyl ester	(92) Benzene, (1-methylpropyl)-	(148) Benzene, (2-methyl-1-butenyl)-
(37) Acetic acid, 2-methylpropyl ester	(93) Cyclohexane, butyl	(149) Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro
(38) Cyclohexane, 1,2-dimethyl	(94) Di-limonene	(150) 1-H-Indene, 2,3-dihydro-1-ethyl
(39) Heptane, 2,4-dimethyl	(95) Benzene, 1-Me-3-(1-Me-ethyl)-	(151) 4-Propenyl, styrene
(40) Octane, 2-methyl	(96) Decane, 4-methyl	(152) Decanal
(41) Heptane, 2,6-dimethyl	(97) Sabinene	(153) 1H-Indene, 1,1-dimethyl
(42) Heptane, 2,5-dimethyl	(98) Decane, 2-methyl	(154) Naphthalene
(43) Hexanal	(99) Benzene, 1,2,3-trimethyl	(155) Tridecane
(44) Acetic acid, butyl ester	(100) Decane, 3-methyl	
(45) Cyclohexane, ethyl	(101) Gamma terpinene	
(46) Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl	(102) Benzene, 1,2-diethyl	
(47) Cyclohexane, 1,1,2-trimethyl	(103) Benzene, 1,3-diethyl	
(48) Heptane, 2,3-dimethyl	(104) Benzene, 1-methyl-3-propyl	
(49) Octane, 4-methyl	(105) Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl	
(50) Octane, 3-methyl	(106) Nonadecane	
(51) Benzene, ethyl	(107) Undecane	
(52) Nonane	(108) Benzene, 1-methyl-2-propyl	
(53) Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl	(109) Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl	
(54) Benzene, 1,3-dimethyl	(110) Benzene, methyl-(1-Me-ethenyl)	
(55) Hexane, 2,4-dimethyl	(111) Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl	
(56) 3-Heptene, 3,5-dimethyl	(112) Benzene, 1-methyl-3-(1-Me-ethyl)	

VOCs are presented according to their mean retention time.

Table 2
Range and median concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) of most prominent VOCs evolved from urban waste bins in different situations

Substances	Data collection cycle ^a			
	1 st	2 nd	3 rd	4 th
Decane	501.4–850.8 (694.9)	Not Quantified ^b (NQ)	ND	Not Detected (ND)
Acetic acid ethyl ester	20.9–3356.8 (353.1)	17.9–63.5 (40.7)	ND	43.6–243.2 (89.6)
di-Limonene	57.1–677.6 (334.9)	0.7–16.8 (7.1)	NQ	0.3–757.1 (298.4)
Nonane	54.6–493.1 (257.4)	ND	ND	ND
Ethanol	3.6–350.2 (216.1)	ND	NQ	8.7–59.4 (41.3)
Benzene, 1,2,4-Tri-Me	100.1–374.1 (212.6)	NQ	NQ	NQ
Undecane	0.7–437.1 (159.1)	ND	1.2–2.5 (1.8)	NQ
1H-Indene, 2,3-Di-H-2-Me	11.2–280.1 (146.4)	NQ	ND	5.5–9.5 (5.7)
Benzene, 1,2,3-Tri-Me	46.1–88.4 (66.4)	ND	NQ	NQ
Benzene, 1-ethyl-2-Me	17.3–56.1 (32.4)	ND	NQ	ND
Benzene, 1-ethyl-4-Me	15.9–50.2 (28.1)	ND	NQ	NQ
Butane, 2-methyl	16.4–30.7 (23.5)	NQ	ND	ND
Benzene, 1-ethyl-3-Me	18.9–127.6 (22.8)	1.9–39.1 (23.3)	NQ	NQ
α -Pinene	18.2–55.1 (20.7)	ND	ND	0.9–38.3 (3.5)
2- β -Pinene	9.9–87.9 (18.9)	ND	ND	1.6–133.6 (11.4)
Octane, 3-methyl	6.1–33.4 (18.3)	ND	0.6–4.4 (3.6)	ND
Disulfide dimethyl	0.7–90.7 (16.9)	ND	ND	NQ
Benzene, ethyl	1.6–15.7 (12.7)	NQ	NQ	ND
Acetaldehyde	4.3–25.1 (12.4)	ND	NQ	NQ
Gamma terpinene	1.1–116.9 (11.8)	ND	ND	2.5–10.8 (4.1)
Pentane	5.1–13.1 (8.4)	NQ	NQ	NQ
Pentane, 2-methyl	7.4–9.2 (8.3)	ND	NQ	ND
Toluene	0.6–12.7 (8.1)	NQ	NQ	NQ
m-Xylene	6.4–7.8 (7.1)	NQ	NQ	5.4–10 (6.2)
Benzene, 2-Me-1-propenyl	2.1–362.8 (5.4)	ND	ND	NQ
Cyclohexane, 1-ethyl-4-Me	0.1–19.9 (3.1)	ND	ND	ND
Benzene	0.8–12.7 (2.5)	NQ	NQ	0.8–1.6 (0.9)
Naphthalene	1.3–3.4 (2.4)	ND	NQ	ND
Hexanal	1.1–3.6 (2.2)	ND	ND	ND
Heptane	0.5–1.3 (0.9)	ND	ND	ND

^aCycle number: 1st = Overloaded waste bins remained for 7 days in moderately warm weather ($n = 4$); 2nd = Empty waste bins of first cycle in similar weather conditions ($n = 4$); 3rd = Empty waste bins of the daily collection program ($n = 4$); 4th = Partially filled waste bins sitting for 6 days in a shelter at lower temperatures ($n = 4$).

^bNQ = Identified but not quantified if found in less than half of the waste bins.

Zou et al. (2003) emphasized the seasonal variation of VOC concentrations. This can also be noted in the present study when the findings of the first sampling cycle are compared with those of the fourth cycle (Table 2), in which temperature and relative humidity were much lower.

Anaerobic and aerobic processes as well as “extensive” decomposition of organic matter seem to be responsible for the types of VOCs evolved during the first sampling cycle. It has been referred that sulfur compounds are produced in anaerobic conditions as well as when aeration is insufficient (Muezzinoglu, 2003). Incomplete aerobic process results in oxygen-based compounds (alcohols, aldehydes, ester, ethers and acids) during the initial fermentation stage. Furthermore, the hydrocarbon-like structure of terpenoids is prominent in gaseous effluent in contrast to oxygen compounds

produced in solid waste analysis (Pierucci et al., 2005). At the second cycle aerobic conditions seem to prevail and the evolved VOCs originate from residues on the surface and bottom of the bin. The third cycle probably gave VOCs from the early stage of decomposition or no decomposition, whereas the final cycle gave VOCs of mostly aerobic origin. In the last sampling cycle the measured values of CO_2 , CO , and NH_3 were close to environmental baseline values. These gases are probably present below the detection limits of the portable sensors used (< 1 ppm) or may be produced later during the decomposition process. It must be noted that in similar landfill analyses the odours perceived do not derive from the major constituents of landfill gas (CH_4 , CO_2 , H_2) but result from VOCs that are in a minimal proportion (Brosseau and Heitz, 1994).

The types of VOCs (aliphatics, aromatics, oxygenated compounds and dimethyl disulfide) identified in the present study are in general agreement with the works of Wilkins (1997) and Wilkins and Larsen (1995, 1996). Undecane, nonane, trimethyl benzenes, ethanol, pentane, heptane, toluene, ethylbenzene, hexanal, dimethyl disulfide, α -pinene, β -pinene and limonene are reported in both Wilkins' studies and were also found in the present work. However, most studies refer to VOCs identified in landfills. There is limited quantitative information for VOCs evolved from waste bins. The levels of substances reported in the present study were in the range of micrograms per cubic meter and are in agreement with Leach et al. (1999) and Zou et al. (2003) reported for landfills. On the other hand Allen et al. (1997) reported measurements in the level of milligrams per cubic meter. The observed variations might be attributed to differences in the composition of waste regarding volume and type as well as weather conditions and stage of decomposition.

Regarding the types of household waste, it appears that mixed waste primarily yields aliphatic and aromatic hydrocarbons, esters and alcohols. Packing materials also contribute in the production of odours. These include solvent residues from printing inks, lacquers, glues, monomers and other trace constituents from plastics (i.e. polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, polypropylene) and from other materials (Wilkes et al., 2000). Food residues contribute to the "biological volatiles": alcohols, esters, acetic acid, ketones and terpenes. Their origin might be the food flavors, the growth of microorganisms and the oxidation of lipids or even endogenous enzymatic decomposition. Biodegradable waste results in alcohols, esters, acetic acid, ketones, dimethyl sulfide and monoterpene hydrocarbons derived from food and its spoilage by microorganisms. Garden waste is dominated by alcohols, esters, ketones, dimethyl sulfide and monoterpene hydrocarbons (Wilkins, 1997).

The priority pollutants identified in the present study were benzene, toluene, ethyl benzene and naphthalene. Regarding public health, benzene is a hazardous compound with carcinogenic properties. Although exposure to $1 \mu\text{g m}^{-3}$ produces a high lifetime risk for leukemia (WHO, 1987), a practical limit is considered $5 \mu\text{g m}^{-3}$. Benzene levels were found in the range of $0.8\text{--}12.7 \mu\text{g m}^{-3}$, indicating that it is a possible health hazard. Other priority pollutants identified were toluene ($8.1 \mu\text{g m}^{-3}$) and ethyl benzene ($12.7 \mu\text{g m}^{-3}$). Naphthalene was determined in the range of $1.4\text{--}3.4 \mu\text{g m}^{-3}$. According to Zou et al. (2003) benzene and naphthalene landfill concentration varies between 1.2–15 and 0.1–1.3 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Furthermore, toluene and ethyl benzene were reported at 6.63 and 0.78 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively (Kim and Kim, 2002).

BTEX determined in the waste bins were at higher concentrations from those found in blank samples

representative of an urban area. The universal occurrence of BTEX was noted by Slack et al. (2005) reflecting their wide use as solvents in a variety of products and waste generation processes. Potential sources of benzene are considered to be dyes, pesticides, drugs, lubricants and detergents. Toluene, as well as xylenes, are widespread solvents in paint, paint thinners, nail varnish, etc. Ethylbenzene is used in pesticides, varnishes, adhesives and paints. On the other hand, naphthalene might originate from moth repellents, toilet deodorizers and household insecticides (Slack et al., 2005; Zou et al., 2003).

Other compounds found in this work were terpenes. They likely derived from plant waste, shrubs and vegetable waste. Other potential sources include emissions from fragrant household detergents and air fresheners. Among terpenes, limonene showed the highest concentration in all conditions examined. This might be explained by the fact that citrus fruits are highly consumed in autumn. It should be emphasized that even though terpenes are particularly odorous, they have low toxicity. Although terpenes have pleasant odour characteristics, when mixed with other VOCs, the odour is no longer agreeable. Thus, in combination with certain microbial volatiles, they may play an important role in the perception of waste odour (Muller et al., 2004).

The oxygenated compounds identified can be mainly attributed to microbiological degradation taking place in food residues (Wilkins and Larsen, 1996). However, solvents, stain removers and preservatives are also reported in literature as potential sources for ketones and aldehydes (Slack et al., 2005).

Dimethyl disulfide was the only organosulfur compound determined in this study. Its value of $16.9 \mu\text{g m}^{-3}$ exceeded olfactory threshold ($12 \mu\text{g m}^{-3}$) indicating substantial nuisance impact on the receiving population. Organosulfides may be generated from human faeces and food wastes. Alkylsulfides arise from fermentation processes and associated bacterial action is frequently anaerobic and exothermic (Leach et al., 1999).

Organohalogens were not identified in the present study. As indicated by Allen et al. (1997), potential sources of halocarbons are: aerosols, paint remover, dry cleaning agents, dyeing solvents, foam blowing agents, soaps, paint and varnished refrigerators. This type of waste is resistant to biological degradation and thus their environmental effects should be seriously taken into account.

4. Conclusions

Waste in bins is a source of VOCs; among them, some are malodorous. When unforeseen conditions occur, where garbage remains uncollected for several days in the containers, the concentration of VOCs increases

substantially and may have health impacts. Thus, monitoring of volatile organic compounds from organic waste material can be useful to assess the health risk of exposure, not only to waste handling personnel, but to the city population as well. Benzene and dimethyl disulfide levels determined in this work were found around safety and odour threshold levels. The high levels of alkanes, alkylbenzenes and terpenes found are responsible for the undesirable odours. It seems that duration of waste exposure, along with load and prevailing weather conditions, affect the evolution of VOCs and their concentration.

This work provides early indications of types and levels of VOCs produced in urban waste disposal bins. Large-scale measurements would be required in order to establish guidelines concerning urban health risk assessment.

Acknowledgements

The authors acknowledge the General Secretariat of Research and Technology, PENED 2001, for financially supporting this work.

References

- Allen, M.R., Braithwaite, A., Hills, C.C., 1997. Trace organic compounds in landfill gas at seven UK waste disposal sites. *Environmental Science and Technology* 31, 1054–1061.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063–2101.
- Brocco, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Petricca, M., Ventrone, I., 1997. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment* 31 (4), 557–566.
- Brosseau, J., Heitz, M., 1994. Trace gas compound emissions from municipal landfill sanitary sites. *Atmospheric Environment* 28 (2), 285–293.
- James, K.J., Stack, M.A., 1997. The impact of leachate collection on air quality in landfills. *Chemosphere* 34 (8), 1713–1721.
- Jenkin, M.E., Clemitchaw, K.C., 2000. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* 34, 2499–2527.
- Kim, K.-H., Kim, M.-Y., 2002. The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul. *Atmospheric Environment* 36, 2433–2446.
- Kreith, F. (Ed.), 1995. *Handbook of solid waste management*. McGraw-Hill, New York, pp. 1211–1213.
- Leach, J., Blanch, A., Bianchi, A.C., 1999. Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection center and sewage treatment plant. *Atmospheric Environment* 33, 4309–4325.
- McClenny, W.A., Holdren, M.W. (Eds), EPA, 1997. *Compendium Method TO-15: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially prepared canisters and analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*.
- Muezzinoglu, A., 2003. A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odors. *Chemosphere* 51, 245–252.
- Muller, Thomas, Thissen, Ralf, Braun, Silvia, Dott, Wolfgang, Fisher, Guido, 2004. (M) VOC and composting facilities. Part 2: (M) VOC dispersal in the environment. *Environmental Science and Pollution Research International* 11 (3), 152–157.
- Peterson, B.V., Hummerick, M., Roberts, M.S., Krumins, V., Kish, A.L., Garland, J.L., Maxwell, S., Mills, A., 2004. Characterization of microbial and chemical composition of shuttle wet waste with permanent gas and volatile organic compounds analyses. *Advances in Space Research* 34, 1470–1476.
- Pierucci, P., Porazzi, E., Martinez, M.P., Adani, F., Carati, C., Rubino, F.M., Colombi, A., Calcaterra, E., Benfenati, E., 2005. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. *Chemosphere* 59, 423–430.
- Poulsen, O.M., Breum, N.O., Ebbehoj, N., Hansen, A.M., Ivens, U.I., Lelieveld, D., Malmros, P., Matthiasen, L., Nielsen, B.H., Nielsen, E.M., Schibye, B., Skov, T., Stenbaek, E.I., Wilkins, K.C., 1995. Sorting and recycling of domestic waste. Review of occupational health problems and their possible causes. *The Science of the Total Environment* 168, 33–56.
- Reinhart, D.R., 1993. A review of recent studies on the sources of hazardous compounds emitted from solid waste landfills: a US experience. *Waste Management and Research* 11 (3), 257–268.
- Slack, R.J., Gronow, J.R., Voulvoulis, N., 2005. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Science of the Total Environment* 337, 119–137.
- Statheropoulos, M., Spiliopoulou, C., Agapiou, A., 2005. A study of volatile organic compounds evolved from the decaying body. *Forensic Science International*, in press.
- WHO, 1987. *Air Quality Guidelines for Europe*, Copenhagen, Denmark.
- Wilkes, J.G., Conte, E.D., Kim, Y., Holcomb, M., Sutherland, J.B., Miller, D.W., 2000. Sample preparation for the analysis of flavors and off-flavors in foods. *Journal of Chromatography A* 880, 3–33.
- Wilkins, K., 1994. Volatile organic compounds from household waste. *Chemosphere* 29 (1), 47–53.
- Wilkins, K., 1997. Gaseous organic emissions from various types of household waste. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 4, 87–89.
- Wilkins, C.K., Larsen, K., 1995. Identification of volatile (micro)biological compounds from household waste and building materials by thermal desorption-capillary gas chromatography-mass spectroscopy. *Journal of High Resolution Chromatography* 18, 373–377.
- Wilkins, K., Larsen, K., 1996. Volatile organic compounds from garden waste. *Chemosphere* 32 (10), 2049–2055.
- Zou, S.C., Lee, S.C., Chan, C.Y., Ho, K.F., Wang, X.M., Chan, L.Y., Zhang, Z.X., 2003. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere* 51, 1015–1022.



Acceptance Letter

Chania, 21/06/2011

Dear Dr. A. Pappa,

On behalf of the Organizing Committee of the 7th International Conference "Instrumental Methods of Analysis - IMA 2011", we are pleased to inform you that your abstract entitled:

Odour Simulator for generating simulated chemical environments of collapsed buildings

has been accepted for **POSTER PRESENTATION**

For further information please visit the Conference website <http://www.maich.gr/ima2011/index.html> regularly.

Thank you again for your contribution.

Looking forward to welcoming you in Chania, Crete.

Yours sincerely,

The Chairpersons

Prof. Nikos Kallithrakas-Kontos
Laboratory of Analytical Chemistry
Technical University of Crete
73100 Chania, Crete
Greece

Dr. Panagiotis Kefalas
Food Quality and Chemistry of Natural
Products
Mediterranean Agronomic Institute of
Chania
73100 Chania, Crete,
Greece

Odour Simulator for generating simulated chemical environments of collapsed buildings

G.C. Pallis*, K. Mikedi, S. Giannoukos, A. Agapiou, A. Pappa, M. Statheropoulos

*School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA),
Field Analytical Chemistry and Technology Unit, 9 Iroon Polytechniou Str.,
157 80 Athens, Greece*

E-mail: gpallis@chemeng.ntua.gr

The chemical environment in the debris of collapsed buildings is extremely complex. Various sources emitting Volatile Organic Compounds (VOCs) and gases, such as entrapped victims, dead bodies, household wastes, construction materials, fires, gas leaks, contribute to it. Concentrations of VOCs in the debris are usually in the area of ppt_v to ppb_v level and potentially can increase to ppm_v level after hours/days of entrapment. The chemical environment in the debris is affected by a number of random, non-reproducible and uncontrollable factors, such as the emission dynamics of VOCs and gases from the various sources, the wind velocity, the temperature, the humidity and dust, the interactions between the emitted chemicals or interactions of the emitted chemicals with the construction materials and the indoor air quality as well as the urban pollution.

The “**Chemical Environment Simulator**” or alternatively the “**Odour Simulator**” is a device which provides near-real simulation of the complex chemical environment in the debris. The Odour Simulator generates the odour of a source by the production of a gas-phase mixture consisting of a few characteristic analytes, low molecular weight chemicals, emitted by the specific source.

The technical challenge in developing an Odour Simulator which can provide such atmospheres is to minimize the interactions between the analytes and the apparatus which contains them. As vapor phase concentrations reduce, these interactions become more significant. Competitive absorption phenomena, temperature effects, gas-phase mixing all combine to introduce significant uncertainty and non-reproducibility in the simulator.

The proposed simulator is being developed under the framework of an EC FP7 European project titled “SGL for USaR” (<http://www.sgl-eu.org/>).

The proposed set up of the Odour Simulator, consists of:

- A **stable concentration module (Module A)** generating mixtures of stable ultra low level concentrations.
- A **dynamic concentration module (Module B)** generating dynamic concentration profiles for simulating transient phenomena. It will allow adding specific vapors to the gas mixture produced by module A.
- A **humidifier** for introducing certain levels of humidity in the produced mixtures
- A **Packed Construction Material Tube (PCMT)**. This serves the purpose of receiving the gas-phase mixture produced by the two modules and making it interact with different construction materials.
- A zero air cylinder
- A Reference Gas supply
- A Reference Detector for monitoring the effluent of the simulator, which is a Mass Selective Detector with a special Pulsed Sampling System.

References

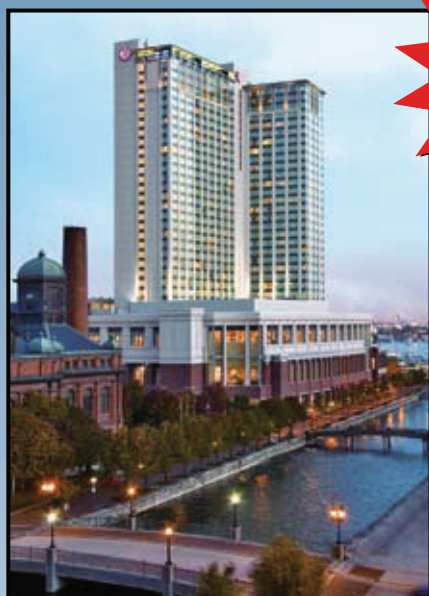
- [1] Statheropoulos M, Sianos E, Agapiou A, Georgiadou A, Pappa A, Tzamtzis N, et al. Preliminary investigation of using volatile organic compounds from human expired air, blood and urine for locating entrapped people in earthquakes *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 822(2005):112-7

Program and Abstract Book

IFPAC[®] - 2011

TWENTY-FIFTH INTERNATIONAL FORUM PROCESS ANALYTICAL TECHNOLOGY

(Process Analysis & Control) - IFPAC[®]



PAT

Process Analytical Technology

...with OnSite

**Baltimore Marriott Waterfront
January 17 - January 21, 2011
Baltimore, Maryland, U.S.A.**

www.ifpacpat.org

Opening New Doors in Process Analysis & Control

O-031 **Determination of Metal Ions in River Water near an Operational Steel Mill: Preliminary Results, and Exploring possible On-Site Analytical Methodologies**

Mark T. Stauffer, Ph.D., and Michael A. Zukowski, University of Pittsburgh at Greensburg, Greensburg, PA

Abstract:

This paper deals with determinations of selected metal ions in water from the Allegheny River north of Pittsburgh, in the vicinity of an operational steel mill. The purposes of this work are to determine the concentrations and extent of metals, commonly associated with steel mill effluent, in the Allegheny River and nearby tributaries. This study will focus on selected metals, e.g. Fe, Cd, Pb, Mn, Cr, Cu, Ni, and possibly As and Hg, in the Allegheny River and nearby creeks and effluent streams that are located near the steel mill. The Pittsburgh region is known worldwide for its history of steelmaking and large number of steel mills, many of which have disappeared with the decline of the steel industry over the past 30 or so years. There is still concern over the presence of both toxic and relatively benign metals and other analytes that have been introduced into the Allegheny River and tributary streams via effluent from previously and currently existing steel mills. Results for concentrations of the aforementioned metals will be presented and discussed in view of the streams from which water samples were collected, and in light of historical steelmaking activity in the Allegheny River Valley near such towns as New Kensington and Natrona Heights. Also to be presented and discussed are possibilities for field determinations of some of the selected metals in this study as well as future plans for this work.

Key words: Water, Steel Mill, Effluent, Metals, Field Determinations

O-032 **Modern Analytical Tools for Monitoring the Early Decay of Surrogate Human Models**

M. Statheropoulos, A. Agapiou*, K. Miki, S. Karma and G.C. Pallis, National Technical University of Athens (NTUA), School of Chemical Engineering, Field Analytical Chemistry and Technology Unit, Athens, Greece

Abstract:

Early detection of dead victims in natural or man-made disasters is crucial, not only for ethical and legal reasons but also for social purposes, as well. However, ethical and practical reasons limit the use of human corpses for experimental purposes. Therefore, the use of domestic pigs (*Sus scrofa domestica*) as body analogs (surrogate human models), is commonly encountered in human decomposition studies. Consequently, six pig carcasses were enclosed in plastic body bags and partially buried with rubbles for over a week; thus simulating the entrapment environment after an earthquake. Macroscopic observations were daily taken, along with samples of cadaveric volatiles in standard sorbent tubes (Thermal Desorption/Gas Chromatograph/Time-of-Flight Mass Spectrometer, TD/GC/TOF-MS). Visible and thermal images were also recorded during the experimental procedure. Macroscopically, pig decomposition appears similar to human decomposition. Thermal images revealed a relation with the carcass body temperature, highlighting hidden aspects of the biological process. A variety of Volatile Organic Compounds (VOCs) were identified during the early stages of pig carcass decay along with some inorganic gases (e.g. CO₂). The novel combination of chemical and optical methods proved very useful and informative, guiding field combined chemical analysis in using thermal images for the detection of dead bodies.

O-033 **A Combination of Methods for Enhancing Situational Awareness in Safety Applications**

M. Statheropoulos, K. Miki, P. Stavrakakis, A. Agapiou, S. Karma, G.C. Pallis, S. Giannoukos, A. Pappa, National Technical University of Athens (NTUA), School of Chemical Engineering, Field Analytical Chemistry and Technology Unit, Athens, Greece

Abstract:

Mass spectrometer (MS), a powerful and widely applied chemical analytical instrument, is moving towards the field serving safety, security, environmental and medical applications. Special sampling probes are being developed, enabling on-site, near-real time sampling and analysis of gases and volatiles, under various environmental conditions. A commercial MS, coupled with an in-house developed pulsed sampling system (PSS-MS) that allows sampling from oxidative or highly contaminated environments, was evaluated for indoor fire detection. In order to increase situational awareness, a camera and a microphone were simultaneously used for monitoring the event. Experimental scenarios of direct and indirect fire monitoring (use of obstacles) were performed to evaluate this combined detection and monitoring system. Specific Volatile Organic Compounds (VOCs) evolved during the fire were detected and monitored by MS in near real-time. Audio and video signals either reaffirmed the chemical detection inferences or they provided complementary information when limitations in chemical detection occurred. The PSS-MS sensitivity to a broader range of gases and VOCs compared to specific gas sensors and its enhanced selectivity, advocate towards the significance of applying MS in the field for near real-time detection and monitoring. The combination of methods performing in molecular (MS) and macroscopic scale (audio and video technologies), could lead towards the development of reliable, integrated systems for enhancing situation awareness in safety applications.

O-035 **Overview of the Test Grid System: A Real Time Chemical Vapor Test and Visualization Capability**

Jay Pendell Jones, ITT, Abingdon, MD

Abstract:

We have recently demonstrated a fully integrated Chemical Vapor Tomography system consisting primarily of Field Test Instrumentation and a Data Collection/Storage Network which includes Command & Control type elements. This system provides a flexible data collection and analysis architecture for integration of multiple sensor types as well as time correlated integration of raw instrument, processed visualization, instrument status, and scenario specific data. The presentation will include description of the key elements that provide state of the art real time data collection and visualization capability from a remote command post. This includes:

IFPAC® - 2009

TWENTY-THIRD INTERNATIONAL FORUM PROCESS ANALYTICAL TECHNOLOGY

(Process Analysis & Control) - IFPAC®



PAT

Process Analytical Technology

Marriott Baltimore Waterfront
January 25-28, 2009
Baltimore, Maryland, U.S.A.

www.ifpac09.org

Operational Excellence through Process Understanding and Control

236

...Facing Today's Challenges

- O-020 **Chemical Background in Collapsed Buildings: the household waste organic fraction**
M. Statheropoulos, A. Agapiou, G.C. Pallis, S. Karma, National Technical University of Athens (NTUA), School of Chemical Engineering, Athens, Greece

Abstract:

Collapsed structures after earthquakes, explosions or construction failures result in a "heavy" environment (dust, debris) masking human signatures. The human chemical fingerprint, in the conditions of entrapped people under the ruins, is mostly dominated by human expired air (and other biological fluids i.e. blood, urine, sweat). This is a result of normal endogenous metabolic processes, as well as, of compounds inhaled. Identifying human chemical fingerprint, need discriminating compounds originated from the "heavy" environment and especially from the organic fraction of household waste. In a preliminary study, odours created from household waste organic fraction, were measured using headspace SPME-GC/MS; evolved VOCs and gases determined are presented. Discriminating between humans' chemical signatures and chemical background in the ruins is also discussed.

- O-021 **Data Fusion for Monitoring Events in Collapsed Buildings**
M. Statheropoulos, A. Agapiou, K. Miki, G.C. Pallis, P. Stavarakakis, S. Karma, National Technical University of Athens (NTUA), School of Chemical Engineering, Athens, Greece

Abstract:

In Urban Search and Rescue (USaR) operations the routine methods used (e.g. cameras, microphones, canines, sonars, collecting information) are usually employed independently (on their own), and very rarely data from different sources are automatically combined. In addition, events in the voids (e.g. smoldering fires, released gases, smoke, physical damages) can threaten the victims, as well as, the rescuers. The combination of data from different sources for monitoring events in the ruins is discussed. Case studies are presented and discussed with the purpose of examining capabilities and current limitations of data fusion.

- O-022 **Field-portable Methods for Monitoring Occupational Exposures to Metals**
Kevin Ashley, Ph.D., Centers for Disease Control and Prevention (CDC), National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, OH

Abstract:

Millions of workers are employed in manufacturing, mining, construction, and other occupations where significant amounts of airborne metals and metal compounds are generated. Depending on the work practices, processes, techniques, and locations, exposures to airborne and surface sources of a variety of metals can cause occupational illness. These exposures can lead to a plethora of adverse health effects such as lung damage, anemia, cancer, asthma, dermal sensitization, dermatitis and neural damage. A number of field-portable National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) methods and ASTM International consensus standards have been developed and evaluated; published procedures describe field screening tests and on-site analysis for metals such as lead, hexavalent chromium and beryllium. This presentation will give an overview of NIOSH research and development efforts on field screening methods for metals in the workplace. The goal of such efforts has been to provide screening and analytical tools that can be used on-site in the field to aid in the prevention of excessive exposures to toxic metals in the workplace.

- O-023 **A Real Time Neuraminidase Assay for Detection of Influenza Virus and Drug Resistance**
X. James Li, Cellex, Inc., Rockville, MD

Abstract:

Influenza viral neuraminidase plays an essential role in the life cycle of influenza virus and is a target for a new generation of therapeutic drugs and drug candidates. Two neuraminidase inhibitors - zanamivir and particularly oseltamivir - are the current mainstay of pharmacological intervention during an influenza epidemic and, if happened, a pandemic.

Emergence of drug resistant influenza virus variants heightens the concern about widespread use of these drugs. Recent demonstration of high level of oseltamivir carboxylate, the active form of oseltamivir, in sewage water raises the possibility that drug resistant variants may arise naturally. Computer modeling studies also suggest that extensive use of antivirals during an influenza pandemic can result in rapid and widespread emergence of drug resistant variants.

It is therefore imperative to monitor the emergence of antiviral drug resistant variants. Both cellular and biochemical based assays have been used to determine viral susceptibility to neuraminidase inhibitors. Cellular assays are based on the reduction of viral infectivity in the presence of an inhibitor. While cellular assays are effective in detecting a broad range of resistance phenotypes, they suffer from a number of drawbacks, including selection of mutation that compensates for neuraminidase inhibitor resistance during cell culture, long assay time, and tedious procedures, which make it less suitable for large scale surveillance programs. In contrast, the biochemical assays directly measure the inhibition on viral neuraminidase activities, which circumvents many of the problems associated with the cellular assays.

Commonly used biochemical assays include various forms of fluorescence assays, which use a fluorogenic substrate, and a chemiluminescence assay, which uses a dioxetane-derivatized substrate. These assays are still

IFPAC® – 2008

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6

TWENTY-SECOND INTERNATIONAL FORUM PROCESS ANALYTICAL TECHNOLOGY

(Process Analysis & Control) - IFPAC
January 27-30, 2008, Baltimore, Maryland U.S.A.

**Partnership for Enhanced Quality &
...Manufacturing Excellence**



CONFERENCE and EXHIBITION

Program & Abstract Book

OnSite SM – 2008

SIXTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE
...OnSite Analysis...for Homeland Security,
Forensics, and Environmental Remediation

OnSite

...the lab comes to the field...

PAT

Process Analytical Technology

>5,000 µg/kg, with the C(-)P(-) being the most toxic isomer, and C(+P(+)) being the least toxic isomer. In experiments examining the extraction of GD from concrete samples, apparent isomeric fractionation was observed, depending on how long the spike aged before the extraction was started. These initial observations led to a more detailed examination of this isomeric fractionation, in a variety of concrete sample matrices. A chiral GC/MSD method was implemented to achieve chromatographic separation of all four GD isomers.

This talk will present data examining the isomeric fractionation of GD when interacting with monoliths of seven different concrete matrices. The first phase of this study focused on solution phase sorption behavior, and measured both solution half-life of total GD and isomeric excess (IE) of GD. Under the experimental conditions evaluated, the solution phase half-lives for GD ranged from 32 to 53 hours, with an apparent negative correlation with water/cement ratio when the same chemical composition was used to prepare the concrete. The IE was calculated based on pairs of isomers: [C(-)P(+)+C(+P(-))] and [C(+P(+))+C(-)P(-)], with the second pair of isomers becoming depleted in solution relative to the first pair. Under the experimental conditions evaluated, the overall average IE at the end of experiments was 52 %. There was no IE observed when GD solutions were only exposed to glass vials as a control. Isomeric fractionation rates ranged from 0.11 to 1.44 % IE/hour, with an apparent positive correlation with water/cement ratio when the same chemical composition was used to prepare the concrete. Additional experimental details and results will be provided in the poster.

The second phase of this study focused on GD above contaminated concretes, and utilized solid-phase microextraction to quantitatively determine GD in the head-space above contaminated concrete monoliths. After seven days, an overall average IE of 80 % was achieved in the GD vapor above contaminated concrete. The IE values were significantly lower when GD vapor was determined after simulated rain events. Long-term (30+ days) experiments examining the rebound of GD vapor from both concrete and asphalt monoliths are in progress, and the results will be reported. Additional experimental details and results will be provided in the poster. The toxicity of each of the four isomers varies, and implications for hazard assessments will also be discussed in the poster.

-033 **OnSite Determinants: Key Note Homeland Security, Forensics and Environmental Remediation**
Milt Statheropoulos, Natl. Technical University of Athens, Greece

-034 **Introducing the latest high performance Thermal Desorption (TD) technology from Markes International for automated DAAMS tube analysis - The 100-tube Auto-DAAMS and single tube Uni-DAAMS TD systems**
Gareth M Roberts, Markes International Ltd., Cardiff, S.Wales, UK

DAAMS (Depot Area Air Monitoring System) sampling is a pumped tube thermal desorption (TD) technique used extensively to monitor for chemical weapons (CW) in both military and civilian defense locations. This includes CW stockpile sites, non-stockpile sites, chemical demilitarization facilities, and homeland security applications. Chemical agents are typically monitored by both on-line near real time (NRT) TD technology (eg Markes TT24-7), and DAAMS tubes for historical or confirmatory analysis. If the on-line NRT system alarms the DAAMS tubes are then analysed as a backup sample to confirm the alarm status.

DAAMS tubes are also used in fence line monitoring around CW facilities, or in civilian locations, mobile or static, where background analysis of the air is required. DAAMS tube sampling can vary from STEL AEL's values down to the low WPL and very low GPL concentrations which cannot be detected by on-line technology. Sample volumes in the 10's of litres (or higher) can be retained within the sorbent bed of a DAAMS tube enabling the low levels of detection. This poster looks at the new high performance DAAMS technology now available from Markes International. This includes the unique Auto-DAAMS system for performance (100 tube) automation, and the Uni-DAAMS for single tube analysis. A popular dimension for DAAMS tubes is the 4.5-inch (115mm)(L), 6mm O.D. straight glass tube and the 4.5-inch 6mm to 10mm high flow tubes. Auto-DAAMS accepts both styles of tubes within a single tray enabling a pick and mix concept for up to 100 tubes. Several new features are now available with Auto-DAAMS such as ISTD addition into each tube, and the use of a patented tube sealing technology DiffLok for maximum sample protection. Where multi tube sampling is not required, the single tube Peltier cooled Uni-DAAMS system can also accommodate either tube. Auto-DAAMS and Uni-DAAMS are based on the very successful highly inert ULTRA/UNITY, and UNITY TD system from Markes International which accepts the 3.5-inch (89mm)(L), 6mm O.D. sample tube.

To compliment this new technology Markes has released a unique RFID tube tagging system TubeTAG for both 3.5-inch and 4.5-inch DAAMS tubes. TubeTAG combines an RFID "Tag" with innovative patented technology to record "on-tube" identification information ie sampling and or analysis related parameters. Tube information is logged into a windows based software system for storage and retrieval. The Auto-DAAMS, Uni-DAAMS and TubeTAG systems discussed in this poster now provide for the first time highly automated innovative TD technology for existing DAAMS tubes which has previously not been available.

0-035 **Second Generation Locator: a new approach for locating entrapped people in USaR operations**
M. Statheropoulos, A. Agapiou, S. Karma, G.C. Pallis, K. Mikedi, School of Chemical Engineering,
National Technical University of Athens (NTUA), Athens, Greece

When solving critical problems following massive destruction and large scale structural collapses in urban locations, the devotion, courage and expertise of rescuers need to be matched by tools, procedures and technologies that will enable safe and effective responses if, or rather when, they are called upon to respond to a large-scale disaster. Combining chemical and physical sensors integration with the development of an open ICT platform is important for addressing mobility and time-critical requirements of Urban Search and Rescue (USaR) operations. The use of a multidisciplinary approach in order to advance the state-of-the-art regarding a wide spectrum of USaR issues, includes: effective and reliable casualty location methods; interoperability of data and systems; coordination between different units and disciplines; effective structural and environmental assessments of conditions in,

and under ruins; medical monitoring of trapped casualties; and the location and differentiation of deceased casualties. Second Generation Locator (SGL) addresses the development of a stand-alone FIRST responder device that integrates different location methods; a networked rapid casualty location system (REDS) equipped with wireless sensor probes and a prototype mobile operational command and control platform for managing data and communications during USaR operations. SGL provides with innovative and applicable methods, techniques, systems and devices that can be also applied in security, surveillance, forensics and safety applications.

O-037 IMS and Non-rad Sources

Dan, K., W.J. Engineering

O-038 Chemiresistor Sensors for Hydrazine and Vocs

Bill Buttner, IIT, Chicago, IL

O-039 MEMS Sensor for Gas Purity Monitors

Mel Findlay, Transducer Tech

O-040 “PPB Level Field Analysis of Highly Reactive VOCs, and Breath Volatile Compounds”

Edward B. Overton, Kyle Schmidt, Robert Wong, Buffy Ashton and Scott Miles, Depart. Of Environmental Studies, Louisiana State University, Baton Rouge, LA

O-041 “Progress towards the Development of a Micro GC Analyzer using High Aspect Ratio GC Columns”

Edward B. Overton, Abhinav Bhushan, Scott McDaniels, Arun Paga, Dawit Yemane, and Jost Goettert, Department of Environmental Studies and the Center for Advanced Micro-Structures and Devices, Louisiana State University, Baton Rouge, LA

O-042 Development of a Portable DNA Sensor System

Dr. James J. Sumner, U.S. Army Research Laboratory, Adelphi, MD, Profs. Kevin Plaxco, H. Tom Soh, Carl Meinhart, University of California, Santa Barbara, CA and Mr. Patrick Freudenthal, Nanex, LLC, Santa Barbara, CA

This is a joint effort involving the U.S. Army Research Laboratory (ARL), the University of California - Santa Barbara (UCSB) and Nanex, LLC where a portable electrochemically-based analyzer is in development that will be capable of performing bioassays and molecular diagnostics. The sensor will detect femtomolar (fM) concentrations of DNA and/or RNA without the use of optics or high voltages and with minimal use of reagents.

The sensor will incorporate on a single substrate both target amplification via polymerase chain-reaction (PCR) and the biosensing capabilities of electrochemical DNA (E-DNA) technology. All components for sample control and delivery will be integrated, including valves, pumps, mixers, and filters. Dielectrophoresis (DEP) is being used to remove cellular debris and other contaminants. An AC electrokinetic mixer and electrorheologic (ER) valves and pumps are being developed. The team includes experts in the field of mechanical/microfluidic engineering, biochemistry, electrochemistry and electrical engineering. Investigations include optimization of the response time, reusability and robustness of the E-DNA sensor, especially for operation in proximity to the high-temperature PCR process.

A demonstration platform is being developed to enable testing of the complete sensor system. This platform will be designed and constructed by Nanex, focusing on the system integration. The design will demonstrate a low cost, low power, lightweight instrument with a long shelf-life that has a reusable sensor and is well-suited for biohazard detection in the field.

O-043/ Ozone Sensor and Calibrator

I-164 Daniel Ebeling, Wisconsin Lutheran College; KWJ Engineering, Newark, CA

Abstract:

An electrochemical MEMS ozone sensor (weighing 1 g) and an ozone sensor calibrator have been developed. The ozone sensor uses platinum counter and reference electrodes and a gold working electrode. The sensor has been incorporated into a key chain-sized portable device that records and displays real-time ozone concentrations as well as dosimetry information. The ozone source for the calibrator runs on 3 volts utilizing microwatts of battery power or it can be run off of an external power supply. The DC voltage is converted to approximately 2000 volts AC and is applied across two electrodes that are separated by a dielectric. This stable source of ozone has been made in several geometries-from a simple wire coil wrapped around an insulated wire, to a microfabricated source using electrodes plated on a 3x7mm silicon chip. The ozone calibrator can be a hand held device separate from the sensor, or it can be integrated as an on-board calibrator along with the ozone sensor.



30th June - 4th July

CAC 2008

Montpellier - France

11th International Conference on Chemometrics for Analytical Chemistry

Advances in Chemometrics

1

A preliminary study on using chemometrics for the integration of acoustic and chemical data: Early detection of fires in confined spaces

M. Statheropoulos¹, K. Mikedi², G. C. Pallis³, P. Stavrakakis⁴

¹ National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Sector I,
9 Iroon Polytechniou Street, 157 73, Athens, Greece, stathero@chemeng.ntua.gr

² National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Sector I,
9 Iroon Polytechniou Street, 157 73, Athens, Greece, mikedi@chemeng.ntua.gr

³ National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Sector I,
9 Iroon Polytechniou Street, 157 73, Athens, Greece, gpallis@chemeng.ntua.gr

⁴ National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Sector I,
9 Iroon Polytechniou Street, 157 73, Athens, Greece, stabanos@yahoo.gr

Keywords: Acoustic and Chemical data integration, Fire detection, PCA, FFT.

1 Introduction

The early detection of fires in confined spaces is usually achieved by smoke detectors. Most smoke detectors work either by optical detection (light scattering in the presence of smoke) or by chemical reaction (ionization). However, smoke detectors, depending on their type, can detect a limited spectrum of fires (flaming, smoldering) with slow response times, not fast enough for early warning or even evacuation of the area nearby. In order to increase capabilities, combinations of the previously mentioned smoke detectors (photo-electric and ionization) are currently being introduced in the market. To further enhance these methods by adding more sensory systems, heat detectors are also employed. Nevertheless, heat detectors could potentially give false alarms when placed in confined spaces where temperature can be easily affected by various external or internal sources [3].

In the present work, it is investigated whether acoustic signals could be integrated with chemical sensors for the development of a more efficient fire detection system that would minimize false alarms and offer fast response times. Both acoustic signals and chemical data, i.e. temperature and concentrations of CO₂, CO and H₂S, were obtained during controlled lab experiments of various types of fire. Different combustible materials dry or saturated with various types of fuels and lubricants were prepared so as to examine a set of different types of fire.

Principal Component Analysis (PCA) is a multivariate data analysis technique that has been previously applied in different applications [5, 8, 9, 10, 11]. In general, such techniques have been used in the past for analyzing acoustic data [1, 2]. However, beyond the multivariate analysis of acoustic or chemical data independently, it is necessary to correlate the output of this type of data for a number of reasons; to determine common components in the two sets through component correlation, to interpret unknown components by projecting from one data set to the other and to develop correlated training sets in both data sets. It has to be pointed out that integration of acoustic and chemical data is a necessary step for integrating acoustic and field chemical analysis devices. The integration of such devices can have applications in security, search and rescue operations and safety [6].

Fourier Transformation (FFT) and PCA were preliminarily applied to the acoustic signals recorded in lab fire experiments in order to derive characteristic frequencies for each type of fire. Correlation coefficients between the extracted principal components and the chemical measurements were calculated in order to study the possible correlation of the two types of data.

2 Material and methods

Twelve different combinations of combustible materials were used so as to simulate in the lab different types of fire and record the respective acoustic and chemical "environment". These were combinations of carton, rag and textile, either dry or saturated with diesel, new diesel engine lubricant (SAE 40) and a mixture of used lubricants, thus creating a set of 3x4 combustible materials. The instrumentation that was used to monitor the chemical parameters consisted of a portable CO/CO₂ detector (Anagas CD 98 Plus, Environmental Instruments, England), a portable multi gas detector (MX 2100, Oldham, France) to measure H₂S and a thermocouple of type K with fire resistant probe. Especially due to the principles of the CO and H₂S (electrochemical) detectors, cross-sensitivities (from other compounds) have to be taken into consideration. The technological equipment that was employed to record the audio frequencies included an ACER notebook PC with special recording software (Audacity 1.2.4), a sound card (M-AUDIO, FAST TRACK PRO) and a condenser / shot gun microphone (AKG C391B – SE300B).

The combustible materials were placed and set on fire on an aluminum foil, over which a special tube apparatus was used to collect and draw the smoke and gases produced during the fire. The sampling of the chemical parameters was performed inside the tube at a height of 72cm above the combustion area so as to avoid instruments' damage. Furthermore, filters were added to protect the CO/CO₂ and H₂S detectors from smoke particles filling the instrument tubing. The microphone was placed in a close but safe distance, i.e. 10cm away and 13cm high of the combustion point in an angle appropriate to focus on the fireplace and the burning material.

When the combustible material was set on fire, the audio recording commenced. The first 30s were used to acquire the background noise and at that point started the monitoring of the chemical parameters. The latter were recorded every 10s (sampling interval) whereas the audio data was recorded continuously with a sampling rate of 96000Hz at 32bit. The sampling time for each material burned was about 5min.

3 Results and discussion

In Table 1 the results of one fire experiment out of thirteen, concerning the textile saturated with diesel, a very common cause of fire, are presented. The chemical parameters were recorded every 10s during the first 2min of the fire.

No.	Time (s)	Temperature (°C)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)
1	0	24	0.09	0	0
2	10	28	0.23	23	0
3	20	32	0.38	45	0
4	30	36	0.52	68	0
5	40	95	0.65	80	0
6	50	155	0.79	92	1
7	60	147	0.92	104	1
8	70	132	0.85	83	2
9	80	114	0.77	62	1
10	90	96	0.70	41	1
11	100	82	0.65	36	1
12	110	76	0.59	32	0
13	120	71	0.54	27	0

Table 1: Chemical data recorded in the first two minutes of a controlled lab experiment of fire in textile saturated with diesel.

Thirteen sound waves corresponding to the recordings taken in the time intervals shown in Table 1 were imported in Matlab®. FFT of 19200 points was performed on each sound wave, thus resulting in 13 power spectra. In Fig. 1 a characteristic waveform recorded at the time interval of 57.5 – 62.5s and the respective power spectrum obtained by FFT are given. In all power spectra frequencies lower than 1000Hz showed high power values.

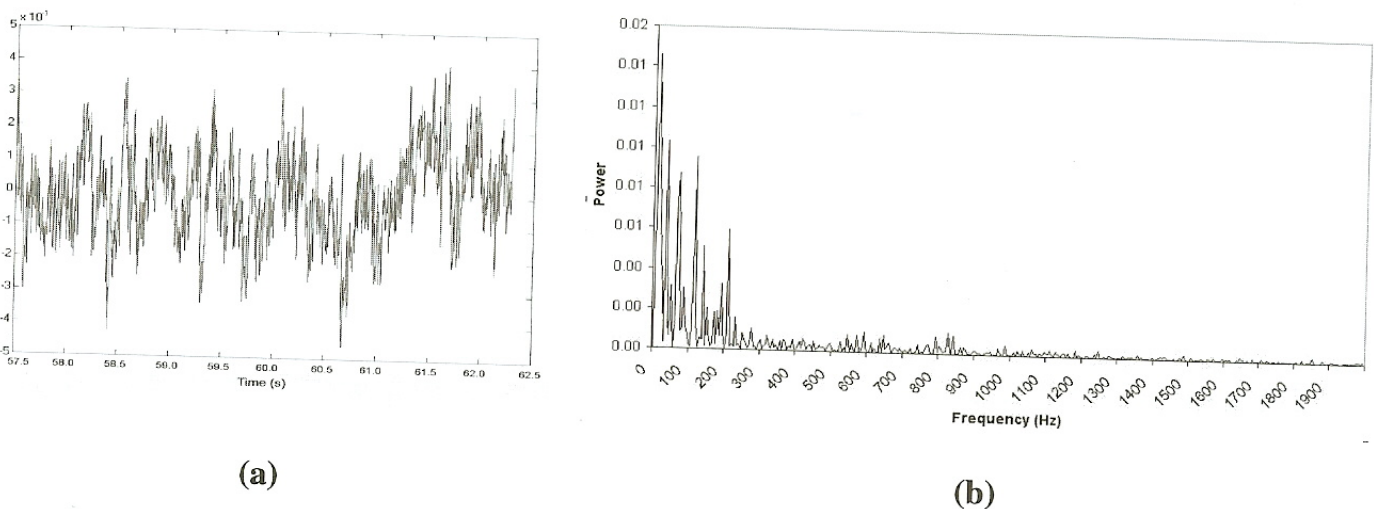


Figure 1: (a) Waveform, (b) power spectrum, of the acoustic signal recorded at 57.5-62.5s of the textile-diesel fire.

PCA (correlation around the mean) was performed on the 12 power spectra (one spectrum was rejected as an outlier), using the PONTOS software [7], in order to describe the acoustic signals in less variables. Frequencies up to 2000Hz were used. PCA resulted in 9 Principal Components (PCs) describing 85% of the total variance. The first two PCs describe 23% of the total variance. In Fig. 2 the score plot of PC1/PC2 is given.

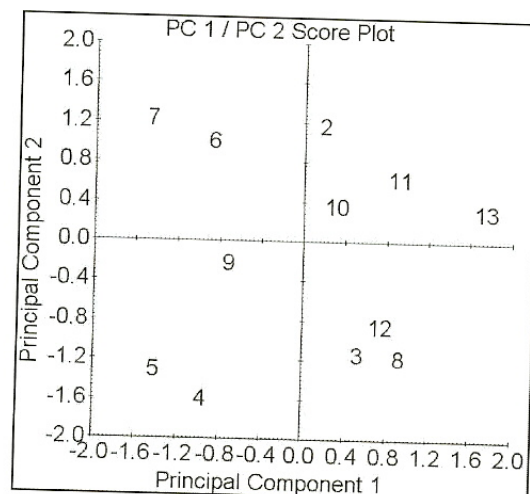


Figure 2: Score plot of PC1/PC2 for the 12 power spectra obtained in textile-diesel fire.

It appears that PC1 could potentially be a measure of the fire intensity. The acoustic signals (4, 5, 6, 7 and 9) recorded around the “peak” of the fire are located in the negative PC1 axis, whereas the majority of the signals recorded at the early and later stage of the fire (2, 3, 10, 11, 12 and 13) are located in the positive PC1 axis.

In Fig. 3 the loading plot of PC1 is presented. The frequencies that are mostly related to PC1 are labeled. These frequencies could potentially indicate a fire incident.

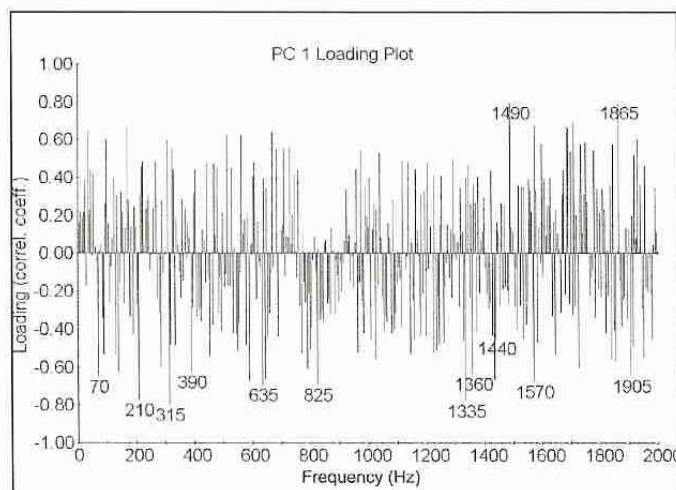


Figure 3: Loading plot of PC1 for the 12 power spectra obtained in textile-diesel fire.

Possible relations between combinations of acoustic frequencies and chemical parameters were preliminarily investigated. The correlation coefficients between PC1 and PC2 with each of the chemical parameters of Table 1 are presented in Table 2.

	Temperature	CO ₂	CO	H ₂ S
PC1	0.44	0.35	0.51	0.31
PC2	0.00	0.00	0.01	0.10

Table 2: Correlation coefficients between PC1, PC2 of the power spectra and the chemical parameters, for the textile – diesel fire.

It appears that there is a correlation, even though low, between PC1 and the chemical parameters. This preliminary work shows a correlating trend between chemical data and acoustic signals. Further investigation should be carried out to confirm and support these results. It is planned to exploratory analyse the data using PCA with different types of preprocessing (e.g. correlation around the origin), projections of score plots to 3D for increased resolution and rotation of the PCs.

4 Conclusion

Chemometrics have been used as a part of a preliminary study to integrate acoustic signals with chemical measurements for early and accurate detection of fires in confined spaces. The information of the acoustic domain was projected in a simplified way to the chemical measurements space thus reinforcing or complementing the results. A more sophisticated approach including application of Canonical Correlation Analysis [4, 12] between acoustic signals and chemical data is part of our future work with the purpose of reinforcing interpretation of components in both domains or projecting interpretation of one domain to the other. Moreover, on-site measurements of Volatile Organic Compounds (VOCs) could be used for increasing the number of chemical parameters.

5 References

- [1] N.De Bellie, V. De Smeert and J.De Baerdemaekere: Principal component analysis of chewing sounds to detect differences in apple crispness. *Postharvest Biology and Technology*, 18: 109-119, 2000.
- [2] N.De Belie, M. Sivertsvik, J.De Baerdemaekere: Differences in chewing sounds of dry-crisp snacks by multivariate data analysis. *Journal of Sound and Vibration*, 266: 625-643, 2003.
- [3] L. Grosse, J. Dejong, J. Murphy: Risk analysis of residential fire detector performance. *Journal of Applied Fire Science*, 6: 109-126, 1997.
- [4] H.L.C. Meuzelaar, M. Statheropoulos, H. Huai, Y. Yun: Canonical Correlation Analysis of multisource fossil fuel data in *Computer Enhanced Analytical Spectroscopy*, Vol. 3 edited by P.Jurs, Plenum Press, N. York, 1992.
- [5] A. Pappa, K. Mikedi, N. Tzamtzis, M. Statheropoulos: Chemometric methods for studying the effects of chemicals on cellulose pyrolysis by thermogravimetry-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67 (2): 221-235, 2003.
- [6] M. Statheropoulos, A. Agapiou, S. Karma, G.C. Pallis, K. Mikedi: Second Generation Locator: a new approach for locating entrapped people in Urban Search and Rescue (USaR) operations. Presentation at the 16th International Conference OnSite 2008, On-Site Analysis - HomeLand Security, Baltimore, Maryland, USA, 2008.
- [7] M. Statheropoulos, H.L.C. Meuzelaar, N. Vassiliades: Multivariate Data Analysis Techniques for Spectroscopic Data: The PONTOS Case, Version 1.2, Centre for MicroAnalysis and Reaction Chemistry, University of Utah, USA, 1996.
- [8] M. Statheropoulos, K. Mikedi: PCA-ContVarDia: An improvement of the PCA-VarDia technique for curve resolution in GC-MS and TG-MS analysis. *Analytica Chimica Acta*, 446 (1-2): 353-370, 2001.
- [9] M. Statheropoulos, K. Mikedi, N. Tzamtzis, A. Pappa: Application of factor analysis for resolving thermogravimetric-mass spectrometric analysis spectra. *Analytica Chimica Acta*, 461 (2): 215-227, 2002.
- [10] M. Statheropoulos, A. Pappa, P. Karamertzanis, H.L.C. Meuzelaar: Noise reduction of fast, repetitive GC/MS measurements using principal component analysis (PCA). *Analytica Chimica Acta*, 401 (1-2): 35-43, 1999.
- [11] M. Statheropoulos, E. Smaragdis, N. Tzamtzis, C. Georgakopoulos: Principal component analysis for resolving coeluting substances in gas chromatography-mass spectrometry doping control analysis. *Analytica Chimica Acta*, 331 (1-2): 53-61, 1996.
- [12] M. Statheropoulos, N. Vassiliadis, A. Pappa: Principal Component and Canonical Correlation Analysis for examining air pollution and meteorological data. *Atmospheric Environment*, 32: 1087-1095, 1998.