

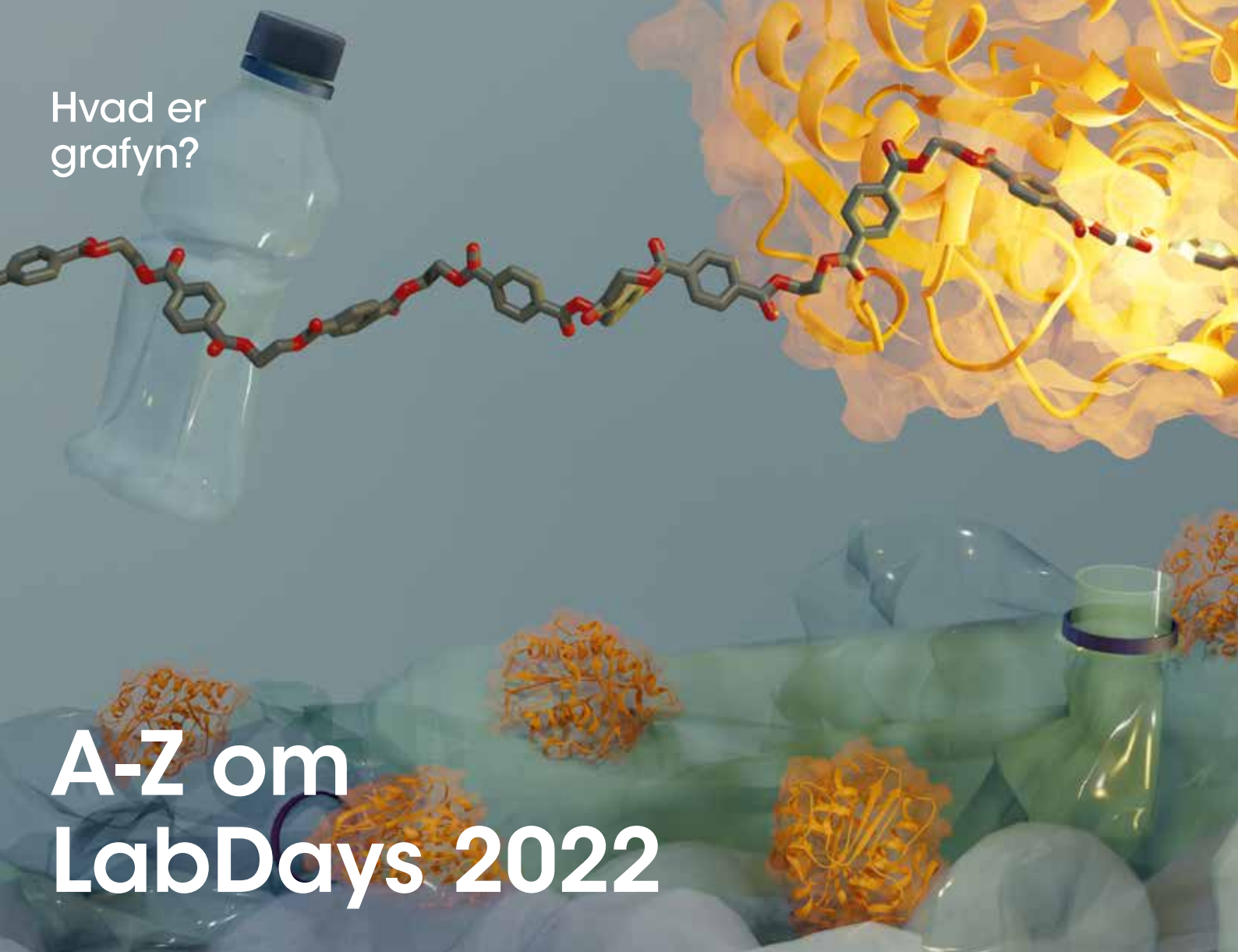
Dansk Kemi

Nummer 4 - August 2022 / 103. årgang

Kemisk Forening - Kemiingeniørgruppen

Plastiknedbrydende
enzymer

Hvad er
grafyn?



A-Z om
LabDays 2022

Stor
messe-
sektion fra
side 12

LabDays 2022

- trade fair for laboratory technology



COPENHAGEN

7-8 SEPTEMBER

labdays.dk

Coupling FT-IR and TGA

More than Just the Sum of its Parts



Areas of application:



- composition of materials
- solid-gas reactions
- combustion products
- residual solvent content
- precursor reactions
- evaporation, outgassing

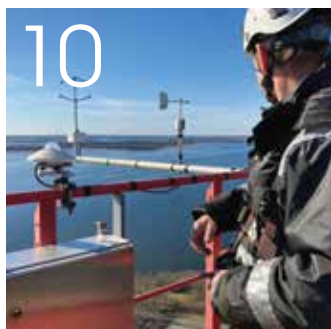
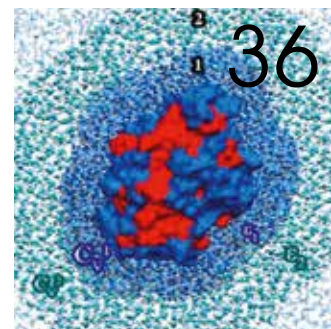
The coupling of a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer to a thermogravimetric analyzer (TG) yields a powerful analytical technique that combines the quantitative capabilities of TG and the qualitative capabilities of infrared spectroscopy.

The cooperation partners for TG-FTIR:
Bruker Optics and NETZSCH Analyzing and Testing

Contact us for more details: www.bruker.com/tgftir



Bruker Nordic AB
Torshamnsgatan 44
164 40 KISTA, Sweden
Tel: +46 8 655-2530
info.bopt.nordic@bruker.com



1 Forside
Den udbredte brug af plastik produceret fra fossile brændstoffer giver udfordringer. Nu kigges der på, om enzymer kan bane vejen for genbrug af plast. Læs mere i artiklen på side 6.
Illustration: Malene Billeskov Keller.

10 ACTRIS-DK
Danmark er blevet medlem af et konsortium omkring forskningsinfrastruktur kaldet ACTRIS, og denne anden artikel i serien beskriver Risømasten.

12 LabDays 2022
Udstillerliste, halplan og nyheder fra udstillerne.

21 Høj-entropi-legeringer til katalyse
Den grønne omstilling kræver, at vi finder nye måder at lave kemikalier og brændsler på, og her kan katalysatorer spille en stor rolle.

24 Aske med eksplosionsfare
Metallisk aluminium i aske fra affaldsforbrændingsanlæg kan reagere med vand og udvikle brint og derved forårsage eksplosionsfare.

28 6,6,12-Grafyn - en ny kulstof-allotrop
Grafyn er en ny kulstof allotrop, som det er lykkedes forskere fra Københavns Universitet at fremstille.

32 Cyclodextrinkemi
Cyclodextriner har mange anvendelsesmuligheder, og nye metoder til at modificere cyclodextriner på kan formentlig udvide anvendelser yderligere.

34 Miljørisikovurdering af polymerer
Et forskningsprojekt har kigget på en forbedret akvatisk test af kationiske polymere.

36 Vands pakning omkring biomolekyler
Vand spiller en afgørende rolle for den biologiske funktion af proteiner og peptider.

39 Foreningsnyt fra IDA

TechMedia

Naverland 35
2600 Glostrup
Telefon 43 24 26 28
info@techmedia.dk
www.techmedia.dk

Redaktion:
Professor Hanne Christine Bertram
(ansvarshavende)
hcb@techmedia.dk
Professor Søren Kiil
sk@kt.dtu.dk
Ph.d. Kristian B. Krogh
kbk@novozymes.com
Professor Henrik Skov
hsk@envs.au.dk
Maria Bech Poulsen
mabp@envs.au.dk

Ledelse:
Adm. direktør Peter Christensen
Direktør Rikke Marott Schelde

Redaktionskomité:
Professor Anne S. Meyer (formand)
Professor, dr. scient. Mikael Bols
Professor Morten J. Bjerrum
(Kemisk Forening)
Lektor, ph.d. Peter Szabo
(Kemingeniørgruppen)
Professor, forskningschef Lars Wiebe
Lektor, civilingeniør, ph.d.
Merete Norsker Bergsøe
Vibeke Richter Foërsom
(Næstformand, Kemilærerforeningen)
Chefkonsulent Helle Westphal
Gruppenleder, EHS, FMC site Rønland
Inge Margrethe Jensen
Fagkonsulent Mette Malmqvist

ISSN 0011-6335 (tryk)
ISSN 1902-360x (online)

Bladsekretær:
Heidi Thode
Tlf. 43 24 26 62, ht@techmedia.dk

Annoncer:
Tanja Wulff Dühring
Tlf. 43 24 26 06, twd@techmedia.dk

Annonceproduktion:
Marianne Dieckmann
Tlf. 43 24 26 82, md@techmedia.dk

Layout: Trine Plass
Tryk: PE Offset A/S

Oplag: 4.190
Online læsere: 1.279

Abonnement:
Ændring/opsigelse sendes til:
abonnement@techmedia.dk

Bestil abonnement direkte på:
www.techmedia.dk

Trykt på
miljøvenligt papir
med vegetabiliske
miljøfarver.



Citater fra artikler i Dansk Kemi skal ske med tydelig kildeangivelse. Enhver form for gengivelse af artikler, herunder illustrationer, forudsætter udgiverens skriftlige tilladelse. Redaktionen kan ikke påtage sig ansvaret for materiale, der indsendes uopfordret.

Læs bladet online:
www.dansk kemi.dk

Se også: www.kemifokus.dk

Eller find
Dansk Kemi på:  

 Scan og hent Dansk Kemis
medieinformation 2022 her!
 Scan med kameraet
på din smartphone.



Studentereksamen efter undervisningsforløb med restriktioner og nødundervisning

Selv om det efterhånden er ved at være længe siden, covid-19 har medført nedlukninger af skoler, og undervisningen på ungdomsuddannelserne stort set har kunnet gennemføres som normalt det seneste skoleår, er der stadig faldgruber, som skolerne og Undervisningsministeriet bør have fokus på at undgå. En del lærere har eksempelvis ved sommerens eksamener for 2. g i år oplevet, at eleverne har været noget mere usikre og famlende, end vi normalt ser. Selv de fagligt meget stærke elever har haft svært ved at håndtere eksamenssituationen, og hvorfor dog det - de kunne jo godt stoffet!

Eleverne, der efter sommerferien 2022 starter i 3. g på en gymnasial uddannelse, vil formentlig ende med at have gennemført undervisningen i 2. og 3. g på helt normale vilkår, og man vil derfor let kunne tænke, at de så også kan gennemføre eksamen i 3. g, uden at der

Det er en udfordring, at 3. g-eleverne i år har meget begrænset eksamenserfaring inden sommerens eksamener

tages særlige hensyn. Rent fagligt er det nok heller ikke helt forkert, for et eventuelt efterslæb fra nødundervisningen i 1. g vil i de fleste tilfælde kunne være indhentet i løbet af 2. og 3. g. I kemiundervisningen har der eksempelvis været arbejdet ekstra meget med at gøre eleverne fortrolige med kemilaboratoriet, der jo var utilgængeligt under skolernes nedlukning. Men hvis man på skolerne og i Undervisningsministeriet tænker, at eleverne derfor også kan gå til eksamen som normalt, så overser man en meget vigtig detalje: Netop denne årgang af elever har stort set ingen erfaring med at gå til eksamen, så selv om de fagligt set er på cirka samme niveau som tidligere årgange, mangler de at lære at gå til eksamen.

I grundskolen kommer eleverne normalt til syv afsluttende prøver; de var alle aflyst grundet covid-19 i sommeren 2020. I sommeren 2021 var alle prøver undtaget én mundtlig prøve aflyst for elever på 1. år af en gymnasial uddannelse. I sommeren 2022 blev alle prøver afholdt som normalt for 1. g og 2. g. Det betyder, at en elev, der starter i 3. g efter sommerferien 2022 kun har oplevet at være til eksamen en eller to gange mod normalt otte eller ni. Det er derfor ikke rimeligt at antage, at eleverne i 3. g vil kunne gennemføre eksamen som normalt til sommer.

Det er nødvendigt, at de gymnasiale uddannelser i skoleåret 2022-23 har særligt fokus på at få lært eleverne, hvordan man bedst kommer igennem eksamen. Både i forhold til at få eleverne godt igennem eksamen fra den gymnasiale uddannelse, men i særdeleshed også for, at eleverne bliver fortrolige med eksamenssituationen, inden de skal til eksamen på en videregående uddannelse. Naturligvis er det noget, den enkelte lærer og den enkelte skole altid har taget hånd om, men det har været under den forudsætning, at eleverne har kendskab til eksamen og eksamensforberedelse fra grundskolen - det har denne årgang af elever ikke. En mulig løsning kunne være at indføre nogle mundtlige terminsprøver, hvor man normalt kun afholder nogle få skriftlige terminsprøver.

Lone Andersen, formand for Kemilærereforeningen

CHEMISTRY NEW TITLES

SUMMER 2022



by Roel Prins, Anjie Wang, Xiang Li,
Foteini Sapountzi

Hardcover ISBN: 978-1-80061-150-4



by Pierre Vogel

Hardcover ISBN: 978-981-124-048-5



by Duncan Seddon

Hardcover ISBN: 978-981-124-854-2



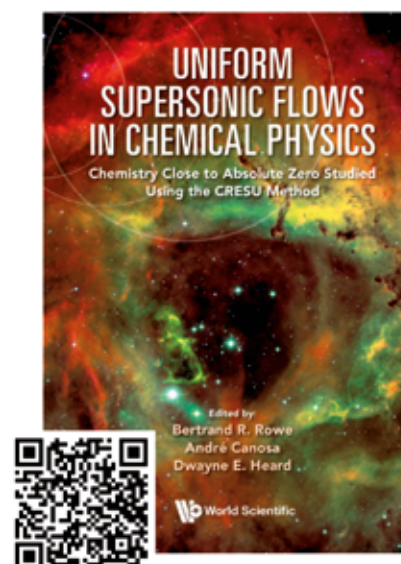
edited by Joel M Bowman

Hardcover ISBN: 978-981-123-790-4



edited by Angela Marinetti

Hardcover ISBN: 978-981-124-842-9



edited by Bertrand R Rowe,
André Canosa, Dwayne E Heard

Hardcover ISBN: 978-1-80061-098-9

RECOMMEND TO YOUR LIBRARY

Available in print & digital. Contact World Scientific Europe
for more information. Email: sales@wspc.co.uk

AD/SL/07/22/01

 **World Scientific**
Connecting Great Minds

Kan enzymer bekæmpe en enorm plastikplage?

Produktionen af plastik fra fossile råstoffer er eksploderet i de sidste årtier, og stigende drivhusgasemissioner fra plastikproduktionen truer EU's netto nulemissionsmål inden 2050. Derfor er jagten gået ind på alternative metoder til at genanvende plastik.

Af Malene Billeskov Keller, Kay S. Schaller og Peter Westh, Danmarks Tekniske Universitet

Plastik er blevet uundværligt for det moderne samfund, hvilket tydeligt afspejles i vores enorme forbrug. Det estimeres, at der årligt produceres omkring 350-400 millioner tons plastik. Størstedelen er lavet af fossile råstoffer, og det anslås, at omkring 8 procent af den samlede globale produktion af fossile råstoffer bruges til plastikfremstilling, enten til råmaterialer eller som energikilde til produktionen [1]. Efterspørgslen af plastik er stigende, og i 2050 forventes tallet at være steget til hele 20 procent [2].

På et globalt plan bliver mindre end 10 procent af al plastik, der produceres, genanvendt [1]. På traditionelle genanvendelsesanlæg bliver plastaffald typisk rensat for urenheder og sorteret efter

polymertype og farve. Efter sortering bliver plastikken findelt, ekstruderet og pelletteret eller granuleret, hvorefter det er klart til at indgå i nye produkter. Desværre forringes kvaliteten af plastikken ofte som følge af urenheder som tilsætningsstoffer og fordi polymerkæderne spaltes, hvorved plastikken mister sin elasticitet. Slutmaterialet af genanvendelsesprocessen har derfor en lavere værdi end startmaterialet, og dette beskrives ofte som *down-cycling*. Det er et stort problem, da det giver lavere incitament for at genbruge plastik, samtidig med at det fastholder vores afhængighed af fossile råstoffer til syntese af ny plastik.

En alternativ løsning kan være biokatalytisk genanvendelse af plastik med enzymer. Ideen er ikke helt fjern, da mange typer af plastik kemisk set ligner naturlige polymerer, som planter producerer. Faktisk har flere enzymer,

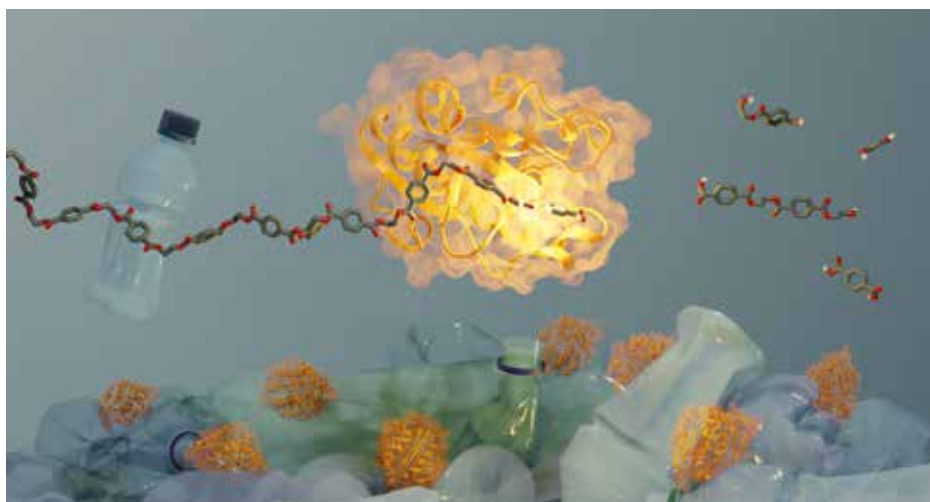
der nedbryder plantebiomasse, også en aktivitet (omend lav) på nogle syntetiske plastikpolymerer.

Fra nedbrydning af naturlige polymerer til nedbrydning af plastik

Planter har i millioner af år konverteret kuldioxid og vand til biomasse og ilt ved hjælp af fotosyntesen. En stor del af den biomasse, planterne producerer, er svært-nedbrydelige polymerer, som giver planterne den mekaniske styrke, vi kender fra træ og strå, beskytter dem mod fysiske og kemiske skader og minimerer vandtab fra cellerne. Polymererne er primært opbygget af kulbrinter og polysakkarider og inkluderer blandt andet lignin, cellulose og cutin (figur 2, side 8).

På trods af at polymererne er svært-nedbrydelige, har en række mikroorganismer, som svampe og bakterier, udviklet enzymer, der gør dem i stand til at nedbryde biomassen. Nedbrydningen forsyner organismene med energi og kemiske byggeklodser. Intens forskning på området har gjort, at vi i dag har kortlagt et enormt antal enzymer, som nedbryder biomasse. Mange af disse enzymer bliver brugt i industrien til blandt andet papirproduktion, tekstilforarbejdning, vaske-midler, foder- og fødevarerfremstilling samt produktion af biobrændsel. Nu håber forskere på, at enzymerne inden længe også kan bevæge sig ind i plastikgenanvendelsesindustrien.

Ligesom de plantebaserede polymerer er syntetiske plastikpolymerer makromolekyler, som er svært-nedbrydelige og uopløselige i vand. Betegnelsen plastik dækker over en lang række polymerer,



Figur 1. 3D-struktur af enzymer (orange), der nedbryder plastikpolymeren poly(ethylenterephthalat) (PET) (grå, rød og hvid) til mindre oligomerer og monomerer, der kan genanvendes til syntese af ny plastik.

DISCOVER the RHEOMETER with the Sensitivity • Ease-of-use • Versatility



**WHETHER FOR PROCESSING APPLICATION
OR R&D OR QC OR END USE PERFORMANCE**



Suitable For Products From Liquids To Solids



tainstruments.com

hvoraf polyurethan (PUR), polyethylen (PE), poly(ethylterephthalat) (PET), polystyren (PS), poly(vinylchlorid) (PVC) og polypropylen (PP) er nogle af de mest anvendte.

De kemiske bindinger bestemmer (bio) nedbrydeligheden

Mange typer af plastikpolymerer har udelukkende C-C bindinger i kæderne (for eksempel PP, PS, PE og PVC) (figur 2). Dette gør dem svære at nedbryde biokatalytisk. Nogle enzymer, der nedbryder C-C bindingerne i lignin i naturen, har dog vist sig også at have en vis grad af aktivitet på C-C bindingerne i visse typer af plastik.

Disse enzymer inkluderer laccaser, mangan peroxidaser og lignin peroxidaser og kan samlet betegnes som oxidoreduktaser. Oxidoreduktaser er enzymer, der bruger co-faktorer såsom metalioner til at katalysere redoxreakti-

titet på PET, mens andre enzymer som proteaser har vist aktivitet på PUR.

Fælles for de enzymer er, at de er hydrolaser. Hydrolaser er særligt egnede i industrien, da de giver en ensartet produktprofil. Nedbrydningsprodukterne, som i dette tilfælde vil være plastikmono- eller oligomerer, kan derefter genbruges til fremstilling af ny plastik med samme kvalitet som startmaterialet eller *up-cycles* til produkter af højere værdi.

Fremtidens enzymer designs i laboratorier

På trods af at flere plastiknedbrydende enzymer nu er identificeret, er der stadig et stykke vej til, at de er klar til at blive implementeret i industrielle processer. Enzymerne har gennem evolutionen tilpasset sig til netop det materiale, de nedbryder og de omgivelser, de befinder sig i. Det betyder, at en cutinase, som er optimeret til at nedbryde cutin, ofte har

der fører til de ønskede egenskaber blandt det astronomiske antal af mulige ændringer.

I et samarbejde mellem Novozymes og Danmarks Tekniske Universitet, støttet af Innovationsfonden, arbejder en række forskere på at udvikle hydrolytiske enzymer, der nedbryder PET. I første omgang handler det om at karakterisere enzymerne grundigt for at forstå flaskehalsen, altså hvad enzymerens aktivitet på det syntetiske substrat begrænses af.

I et nyere studie undersøgte enzymerens binding til PET-partikler [3]. Da enzymerne ikke naturligt er udviklet til at nedbryde PET, er en nærliggende tanke, at enzymerens evne til at binde til den syntetiske polymer er begrænset. Ved hjælp af karakterisering med blandt andet bindingsisoterm (figur 3) har det dog, lidt overraskende, vist sig, at mange af enzymerne har høj affinitet til PET.

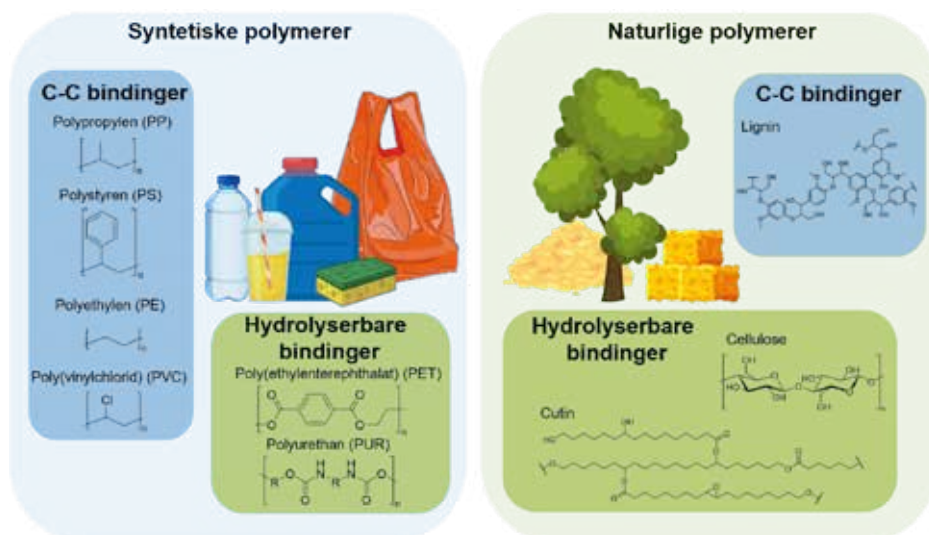
Ved at måle, hvor meget enzym der kunne bindes til PET-partikler, og sammenholde det med PET-partiklernes overfladeareal og enzymerens størrelse, kunne det fastslås, at plastikkens overflade blev dækket af et monolag af enzym allerede ved lave enzymkoncentrationer.

Desværre udløste den høje affinitet dog ikke høj aktivitet, og meget tyder på, at enzymerne i mange tilfælde binder uproduktivt til PET-partiklerne. Det vil sige, at de er bundet uden at katalysere en reaktion. Det står i kontrast til, hvad man normalt ser for enzymer, der arbejder på det materiale, de naturligt er tilpasset til, og det tyder på, at fremtidigt enzymdesign i laboratorierne bør fokusere på at få enzymerne til at binde mere specifikt. Nu ligger der en masse arbejde forude i at forstå, hvordan enzymerne skal modificeres for netop at opnå en bedre specifik interaktion med PET-polymerer.

Et felt i fremdrift

Forskningsaktiviteten inden for biokatalytisk PET-nedbrydning har været høj i de senere år, hvilket har været afgørende for udviklingen af verdens første enzymbaserede PET-genanvendelsesfabrik, som forventes at stå klar allerede i 2025.

Det er et stort skridt i den rigtige retning, og nu begynder interessen for at udbrede teknologien til nedbrydning af andre typer af plastik for alvor at vise sig. Et helt nyt samarbejde, støttet af Novo Nordisk Fonden, mellem Aarhus Universitet, Danmarks Tekniske Universitet, Teknologisk Institut og University of Porto, med start i efteråret 2022, skal



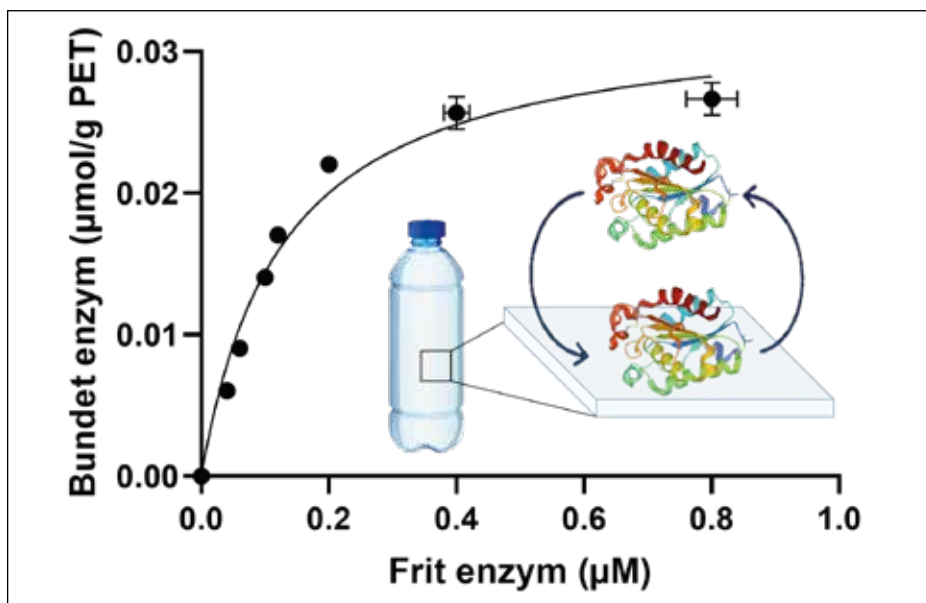
Figur 2. Overblik over syntetiske plastikpolymerer samt naturlige polymerer.

oner ved hjælp af en elektronacceptor og en elektrondonor.

Da redoxpotentialen, der kræves for at nedbryde C-C bindingerne i lignin, er betydeligt lavere end for C-C-bindingerne i for eksempel PE, er væsentlig nedbrydning normalt ikke muligt med enzymer alene. Derudover giver de enzymerkatalyserede redoxreaktioner en bred vifte af produkter, der er svære at arbejde videre med i industrien.

Til forskel kan de typer af plastik, der indeholder heteroatomer (typisk O og/eller N) i kæderne (som PET og PUR), reagere spontant med vand (figur 2). Sådanne hydrolytiske reaktioner forløber ekstremt langsomt uden katalysatorer. Imidlertid har en række enzymer, som for eksempel cutinaser, der i naturen nedbryder cutin, vist sig også at have ak-

lav aktivitet på PET. Derudover ønsker man meget stabile enzymer i industrien, som kan klare væsentligt højere temperaturer, end enzymerne normalt er tilpasset. Derfor arbejder mange forskere på at lave nye tilpassede enzymer, der er stabile og har høj aktivitet på den syntetiske polymer. På engelsk kaldes den type arbejde *enzyme engineering*, og det inkluderer en række discipliner som molekylærbiologi, bioinformatik, biofysik og kemi. Grundlæggende består *enzyme engineering* i at ændre lidt i sekvensen af de få hundrede aminosyrer, enzymet er opbygget af. Denne fremgangsmåde minder en smule om enzymerens naturlige evolution, og selv små modifikationer i sekvensen kan føre til væsentlige ændringer af enzyms egenskaber. Den store udfordring er at finde sekvenser,



Figur 3. Bindingsisoterm for et enzym på PET-partikler. I reaktionerne inkuberes varierende koncentrationer af enzym sammen med en fast mængde PET-partikler. Når der har indstillet sig en ligevægt, bestemmes koncentrationen af enzym i væskefasen. Ved at sammenholde med koncentrationen af tilsat enzym, kan man bestemme, hvor meget enzym der er bundet til PET-partiklerne.

undersøge enzymatisk nedbrydning af hærdeplast som blandt andet PUR (figur 2). Hærdeplast er en fællesbetegnelse

for plasttyper, der ikke kan smeltes efter formgivning og hærdning. De er særligt interessante, fordi de er meget svære at

erstatte med andre materialer, og fordi der ikke findes effektive genanvendelsesmetoder. Projektet vil kombinere flere discipliner som mikrobiologi, molekylærbiologi, biofysisk- og organisk kemi samt computersimuleringer til at få en grundlæggende forståelse af, hvordan enzymer kan bruges til at nedbryde plastikken. Hvis det lykkes, er vi måske inden længe endnu et skridt nærmere en grønnere fremtid med cirkulær økonomi, der mindsker både plastikforurening og vores afhængighed af fossile råstoffer.

E-mail:

Malene Billeskov Keller: mbike@dtu.dk

Kay S. Schaller: kaysc@dtu.dk

Peter Westh: petwe@dtu.dk

Referencer

1. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) (2022), Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options.
2. Center for International Environmental Law (CIEL) (2017), Fueling Plastics: Fossils, Plastics, and Petrochemical Feedstocks.
3. Badino, S.F., et al. Adsorption of Enzymes with Hydrolytic Activity on Polyethylene Terephthalate. *Enzyme Microb. Technol.* (2021), 152, 109937.

LabDays 2022

- trade fair for laboratory technology

FREE TO ATTEND

- Trade fair
- Seminars
- Networking
- Annual meeting

Central in Copenhagen

labdays.dk



COPENHAGEN

7-8 SEPTEMBER

Risømasten i ACTRIS-DK

En gammel infrastruktur får nyt liv.

Af Ebba Dellwik, seniorforsker, DTU Vindenergi

I denne artikel, der er en del af en serierække om forskningsinfrastrukturkonsortiet ACTRIS-DK, beskrives Risømasten, planerne for renovering og modernisering samt tidligere anvendelser af den gamle masts data.

Beskrivelse af infrastrukturen

Risømasten er én af mange platforme i ACTRIS-DK. Platformen er delt, sådan at Aarhus Universitet måler koncentrationer af luftforurening i et nyindrettet hus ved masten, og DTU står for mastemålingerne. Mastemålingerne giver det meteorologiske baggrundsdata, som er nødvendigt for fortolkning, forståelse og generalisering af koncentrationsmålingerne.

Risømasten er en 122,5 meter høj, trekantet gitterkonstruktion, hvor hver side er 1,6 meter bred, og der er en indhegnet platform på toppen. Fra platformen udgår yderligere en tynd mast, hvorfra den højeste måling af vinden foretages i 125 meters højde. Fra platformen kan man se Øresundsbroen i godt vejr - men så skal man også have en kikkert med. Man kommer op og ned ad masten i en lille elevator, og der er også en stige inde i masten, hvis det skulle blive nødvendigt at klatre ned. Ud fra masten er der bomme i to retninger, og yderst på bommene er måleinstrumenterne placeret. Målingerne samples ved 5-20 Hz og gemmes på en computer. Fra computeren flyttes data automatisk over til en database, hvorfra forskere kan bruge dem til deres analyser. Lige ved siden af masten står det hus, hvorfra Aarhus Universitet foretager sine målinger af forurenende gasser og partikler.

Risømasten i ACTRIS-DK

Vi - forskere, teknikere og ingeniører på DTU Vindenergi - er nu i gang med at planlægge og gennemføre en renovering af masten, så vi kan sikre gode målinger de næste ti år. De fleste måleinstrumenter trænger til en opgradering, og det samme gælder dataopsamlingscomputer og kabler. Kvalitetssikringen af mastemålingerne skal også gøres automatisk for at gøre data mere brugervenlige til gavn for både forskning og undervisning.

ACTRIS-DK har også muliggjort etableringen af en ny flisebelagt terrasse for remote-sensing-instrumenter. Hertil har vi indkøbt et radarinstrument, som kan måle nedbør i op til flere kilometers højde med en fin vertikal opløsning på cirka 50 meter [1]. Vi planlægger desuden at placere andre remote-sensing-instrumenter på platformen, blandt andet en vind-lidar (fra engelsk; Light Detection and Ranging), som måler vind- og vindretning fra dopplerskiftet af en laserstråle reflekteret på luftens aerosoler, og et ceilometer (også en lidar), som måler skyhøjden. Remote-sensing-målingerne strækker sig langt over mastens højde og giver et indblik i de luftmasser, der er relativt uforstyrrede af landoverfladen. Disse bliver et godt supplement til masteinstrumenterne, som også er påvirket af den helt lokale topografi og vegetation.

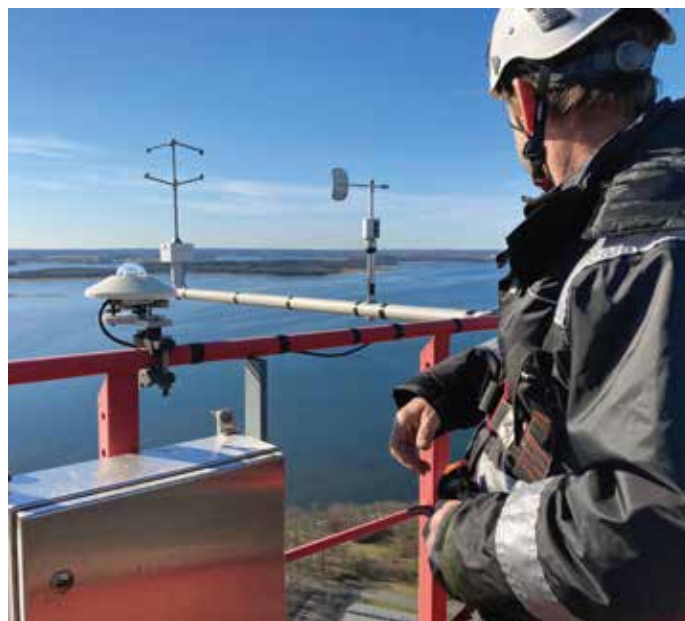


Foto: Ebba Dellwik.

Udsigt fra Risømasten.

Målingerne fra Risømasten bliver gemt med høj præcision på tidsstempeling, da DTU's målecomputere også logger et eksakt tidssignal. Dette gør det muligt at sammenkoble målinger fra flere dataopsamlingssystemer med dette resultat, da de bliver synkroniseret inden for mindre end ét sekund. Uden synkronisering kan målesystemer ellers glide fra hinanden, sådan så tidsstempelingen på observationer fra forskellige systemer i realiteten ikke er samtidige. Den høje præcision på synkroniseringen muliggør en eksakt fortolkning af for eksempel en front og dens påvirkning på luftforureningsmålingerne. Synkroniseringen vil også gøre det nemt for gæster at bruge både maste- og remote-sensing-målingerne til en præcis fortolkning af deres egne målinger.

Forskning med data fra Risømasten

Hvor det tidligere arbejde med data fra Risømasten i 1970'erne og 1980'erne omhandlede spredning i atmosfæren [2,3] og indflydelse på mastemålingerne fra det skiftende terræn ved Risø-halvøen [4], har der på det seneste været fokus på drivhusgasmålinger og fluxe mellem vand- og landoverflader og atmosfæren [5,6]. I denne sammenhæng blev instrumenter monteret helt i toppen af masten for at måle det samlede optag over det



Foto: Lars Christensen.

Den nye terrasse ved Risømasten for remote-sensing instrumenter. Det første ACTRIS-DK-instrument, en Micro Rain Radar, står i det højre hjørne.

varierede landskab (vand, skov, landbrug og by) opstrøms fra masten. Mastens lange måleserier kan også bruges til at vurdere Risøs vindressource [7] og nedbørsklima. Nedbørsintensitet og regndråbestørrelse er vigtige informationer for at kunne forstå, hvordan store vindmøllevinger eroderer [8]. Erosionen kommer ved, at vingernes forkant ved meget høj hastighed kolliderer med regn og hagl, og med tiden eroderer og bliver dermed mindre effektive. Målinger af regndråbers størrelsesfordeling samt kategorisering af nedbørstype foretages også ved Risømasten.

Med ACTRIS-DK binder vi spændende luftforureningsforskning sammen med højkvalitative og detaljerede meteorologiske målinger og åbner faciliteten for gæster og ACTRIS-partnere.

Den 125 meter høje mast ved Risø, nord for Roskilde, har været en vigtig dansk forskningsinfrastruktur, siden Atomenergikommissionen med Niels Bohr som formand fik etableret Forsøgsanlæg Risø i 1950'erne. Fra masten har man siden 1958 målt vindhastighed, turbulens og vindretning i flere højder, men også temperatur, luftfugtighed, solindstråling, lufttryk og regn. Hvor formålet i begyndelsen var at undersøge og udvikle modeller for, hvordan radioaktivt materiale ville sprede sig ved et uheld, er målingerne i løbet af de senere årtier blevet brugt til flere andre formål. I det kommende årti vil fokus være på at give den bedst mulige meteorologiske baggrund til luftforureningsforskning inden for ACTRIS.

Den nye remote-sensing-platform vil for første gang muliggøre en meteorologisk karakterisering fra landoverfladen og helt op til skyerne. Derved får den gamle Risømast-infrastruktur nyt liv og et godt skub ind i fremtiden.

E-mail:

Ebba Dellwik: ebde@dtu.dk

Referencer

1. Tilg, A.-M., Bay Hasager, C., Kirtzel, H.-J., Hummelshøj, P. 2020. Wind Energ. Sci., 5, 977-981, www.doi.org/10.5194/wes-5-977-2020.
2. Mikkelsen T., Larsen, S.e., Troen, I., 1980. Some puff modelling principles relevant for dispersion calculations in the atmosphere, Risø M 2258 rapport.
3. Thykier-Nielsen, S. 1980. The Risø model for calculation the consequences of the release of radioactive material to the atmosphere. Risø National Laboratory. Risø-M No. 2214.
4. Panofsky, H., Petersen, E., 1972. Wind profiles and change of terrain roughness at Risø. Q.J.R. Meteorol. Soc. 98, 845-854, www.dx.doi.org/10.1002/qj.49709841811.
5. Sogachev, A., Dellwik, E. 2017. Flux footprints for a tall tower in a land-water mosaic area: A case study of the area around the Risø tower, Agricultural and Forest Meteorology, 237-238, 326-339, www.doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.02.037.
6. Mørk, E.T., Sørensen, L.L., Jensen, B., Sejr, M.K., 2014. Air-sea CO₂ gas transfer velocity in a shallow estuary. Boundary-Layer Meteorol. 151, 119-138, www.dx.doi.org/10.1007/s10546-013-9869-z.
7. Hansen, Kurt Schaldemose; Vasiljevic, Nikola; Sørensen, Steen Arne (2021): Wind resource data from the tall Risø met mast. Technical University of Denmark. Dataset, www.doi.org/10.11583/DTU.14153204.v1.
8. Tilg, A.-M. (2020). Precipitation in the context of wind turbine blade erosion. DTU Wind Energy. DTU Wind Energy PhD No. 0105(EN), www.doi.org/10.11581/dtu:00000096.

Mød os på Labdays,
København!

Stand #59/67

Erfaring og sortimentsbredde

Nordic Biolabs er en veletableret distributør med mere end 50 år i branchen.

 **nordic biolabs**
www.nordicbiolabs.dk

Messen med alt inden for laboratorieteknik

Den 7. og 8. september slår LabDays CPH 2022 dørene op for en omfattende udstillingshal i Øksnehallen, DGI Byen, København. Foreløbig har 64 danske og udenlandske firmaer tilmeldt sig messen.

Efter en succesfuld messe i Aarhus 2021, er LabDays endnu engang klar til at byde velkommen til to intensive dage, hvor udstillere med alt inden for laboratorieteknik vil fremvise deres produkter og udstyr og stå klar med deres ekspertise.

Fagligt program

LabDays CPH 2022 byder, udover de mange udstillere, også på et spændende fagligt program. Begge messedage afvikles der foredrag og seminarer af 30 minutters varighed arrangeret af udstillerne.

Alt dette foregår i Exhibitors FREE Lab Theater, som er placeret i selve udstillingshallen. Som besøgende er det gratis at deltage og man behøver ikke tilmelde sig seminarerne forinden. Analytiker-ringen afholder også tre miniseminarer i løbet af onsdag 7. september. Det fulde program opdateres løbende på messens hjemmeside: www.labdays.dk.



På messen kan de besøgende finde conferenceprogrammer, haloversigt og udstillerliste i den trykte messeguide, lavet i samarbejde med Dansk Kemi.

Fokus på fremtiden og dens udfordringer i laborantfaget

Dansk Laborant-Forening, der er repræsentant for LabDays' største besøgergruppe, har valgt at lave to faglige møder for alle besøgende og foreningens medlemmer. Torsdag 8. september kl. 11.00 kan publikum møde DLF's formand, Susanne Bahne Hansen, som holder et foredrag under titlen "Fremtidens Laborant". Et foredrag, der fokuserer på arbejdet som laborant her og nu og i fremtiden. Foredraget afholdes i Conference Room 1. Senere samme dag, kl. 13.00, afvikler DLF en paneldebat om temaet "Praktikpladser samt sikring af fremtidens arbejdskraft", som finder sted i Exhibitors FREE Lab Theater. Arrangementerne er åbne for alle interesserede og tilmelding sker i forbindelse med registrering for at få sin adgangsbillet.

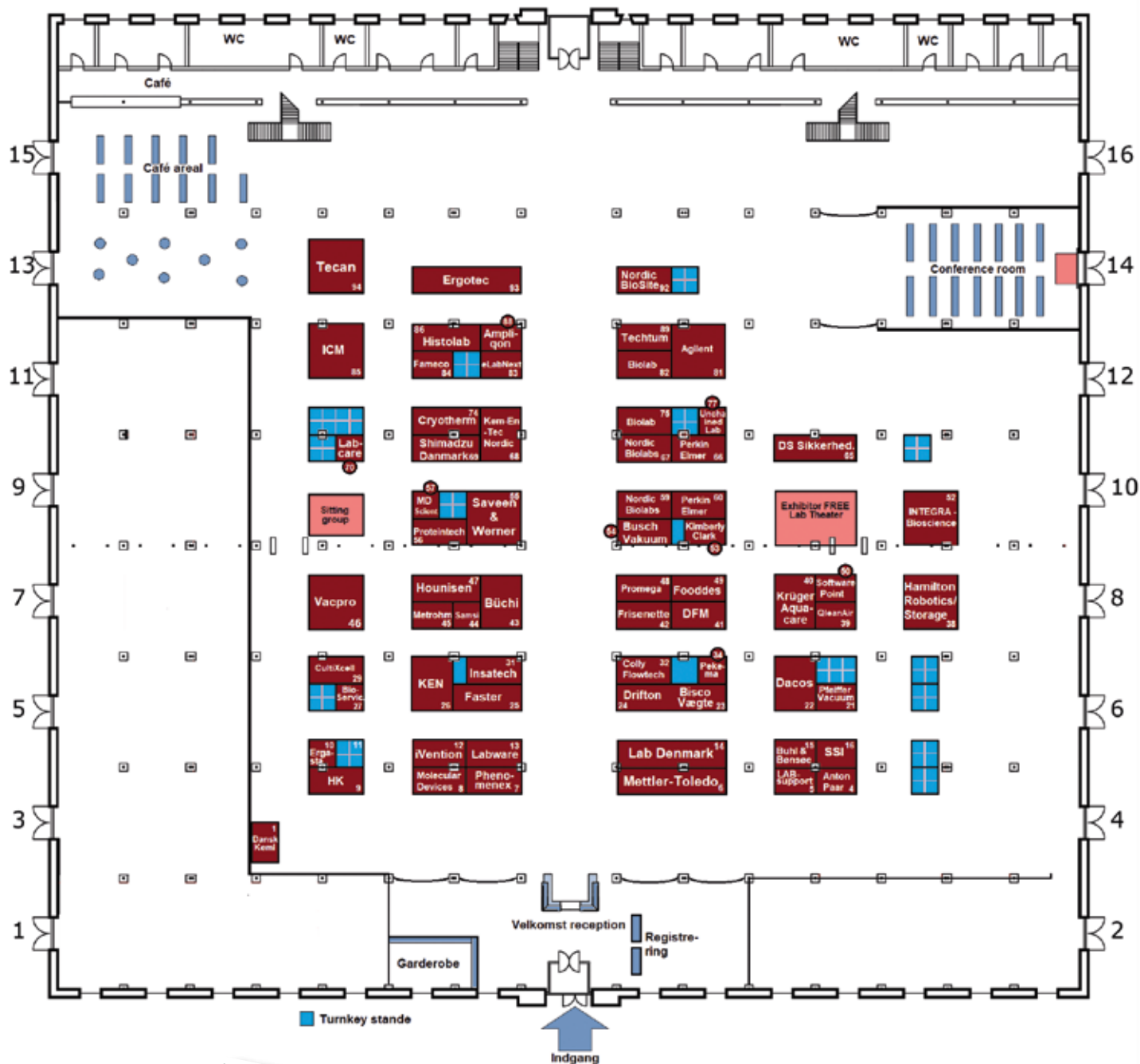
Vel mødt til nogle spændende dage hos LabDays CPH 2022 i Øksnehallen 7.-8. september - for yderligere information: se www.labdays.dk.

Udstillerliste

Agilent Technologies Denmark ApS.....	Stand 81	Kem-En-Tec Nordic A/S	Stand 68
Ampliqon A/S	Stand 88	KEN Hygiene Systems	Stand 26
Anton Paar Danmark.....	Stand 4	Kimberly-Clark Europe	Stand 53
Biolab A/S	Stand 75 & 82	Krüger Aquacare A/S.....	Stand 40
BioServices AB	Stand 27	LAB Denmark ApS	Stand 14
Bisco Vægte A/S	Stand 23	LabCare	Stand 70
Buhl & Bønsøe A/S	Stand 15	LABsupport ApS	Stand 5
Busch Vakuumtechnik A/S	Stand 54	LabWare Nordic AB	Stand 13
Büchi Labortechnik GmbH	Stand 43	MD Scientific ApS.....	Stand 57
Colly Flowtech AB	Stand 32	Metrohm Nordic ApS	Stand 45
Cryotherm GmbH & Co. KG	Stand 74	Mettler-Toledo A/S	Stand 6
CultiXcell A/S	Stand 29	Molecular Devices Ltd.....	Stand 8
D-S Sikkerhedsudstyr A/S	Stand 65	Nordic Biolabs AB	Stand 59 & 67
Dacos A/S	Stand 22	Nordic Biosite ApS	Stand 92
Dansk Kemi (TechMedia A/S).....	Stand 1	Pekema A/S	Stand 34
DFM A/S	Stand 41	PerkinElmer	Stand 60 & 66
Drifton A/S.....	Stand 24	Pfeiffer Vacuum Scandinavia	Stand 21
eLabNext Bio-Itech	Stand 83	Phenomenex ApS	Stand 7
Ergasta ApS	Stand 10	Promega Biotech AB	Stand 48
Ergotec ApS	Stand 93	Proteintech Europe Ltd.....	Stand 56
Fameco Nordic ApS	Stand 84	QleanAir Scandinavia.....	Stand 39
Faster S.R.L.....	Stand 25	Samsi Instruments Sweden AB	Stand 44
Fooddes A/S	Stand 49	Saveen & Werner ApS.....	Stand 55
Frisenette ApS.....	Stand 42	Sciex ApS	Stand 7
Hamilton Bonaduz AG	Stand 38	Shimadzu Danmark	Stand 69
Hamilton Storage AG	Stand 38	Software Point AB.....	Stand 50
Histolab Products ApS.....	Stand 86	SSI Diagnostica A/S.....	Stand 16
HK - Dansk Laborant-Forening	Stand 9	Tecan Nordic AB	Stand 94
Hounisen Laboratorieudstyr A/S.....	Stand 47	Techtum Lab AB	Stand 89
ICM A/S	Stand 85	Trinean nv - dba Unchained Labs.....	Stand 77
Insatech A/S	Stand 31	Vacpro ApS.....	Stand 46
Integra Biosciences Nordic ApS	Stand 52		
iVention B.V.	Stand 12		

per 1. august 2022 ►

Halplan



Find Dansk Kemi på stand 1

Enkel og hurtig bestemmelse af **PFAS** med Combustion IC fra Metrohm



PFAS anvendes i mange produkter og industrier, til stor skade for miljø og sundhed. Sammenlignet med målrettede analysemetoder, der kun måler et lille udvalg af individuelle forbindelser, er bestemmelsen af **PFAS** i vandprøver med Combustion IC:

- ✓ Mere omfattende
- ✓ Nemmere at udføre
- ✓ Et hurtigt, billigt screeningsalternativ



Miljøanalyser med Metrohm

Læs mere på metrohm.com

2060 MARGA – Online overvågning af luftkvalitet.

HIGHLIGHTS

- ✓ **Kontinuerlig overvågning og analyse** af vandopløselige gasser og aerosoler 24/7.
- ✓ **Målte gasser:** saltsyre (HCl), salpetersyre (HNO_3), salpetersyring (HNO_2), svovldioxid (SO_2), ammoniak (NH_3)
- ✓ **Målte aerosol ioner:** klorid (Cl^-), nitrat (NO_3^-), sulfat (SO_4^{2-}), ammonium (NH_4^+), kalium (K^+), calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+})



Overvågning og kontrol af vakuumprocesser gjort simpelt

I tekniske processer er det afgørende nøjagtigt at overholde trykket i vakuumassisterede processer for at sikre optimal effektivitet og den bedst mulige produktkvalitet. Vactest vakuum-måleudstyr fra Busch er designet til at kombinere de nyeste fremskridt inden for vakuummåleteknologi med en enestående produktkvalitet - hvilket giver en innovativ og omfattende portefølje af vakuummålere og controllere. Dette gør det muligt at matche den rigtige måleteknologi til hver eneste proces.

Robust konstruktion, pålidelighed og målenøjagtighed er nøglefunktioner ved disse måleenheder, hvilket gør dem til det ideelle valg til at overvåge og kontrollere ens vakuumproces, uanset om det er inden for industri eller forskning. Disse state-of-the-art teknologier tillader et bredt måleområde fra 1.600 til 5×10^{-10} millibar, der dækker alle vakuumniveauer med nøjagtighed. Alle sensorer overholder internationale standarder og regler som CE og RoHS.

En række forskellige sensorteknologier indgår i Vactest-serien, som gør, at den dækker hele området fra grov vakuum til ultrafin vakuum. Sensorteknologierne kan grundlæggende opdeles i to hovedkategorier: direkte og indirekte trykmåling. Det direkte måleprincip er uafhængigt af procesgassen og er baseret på det tryk, som molekylestrømmen udøver på en membran. Denne metode bruges hovedsageligt til grov og medium vakuumproces. Ved et højere vakuumniveau anvendes indirekte måleprincipper, som er baseret på særlige egenskaber ved procesgassen, såsom varmeledningsevne eller ioniseringssandsynlighed. I modsætning til den direkte målemetode afhænger disse principper af typen af procesgas. Derfor skal der anvendes en specifik korrektionsfaktor for hver procesgas - undtagen for luft og nitrogen.

En række faktorer skal tages i betragtning ved valg af den korrekte sensor. Ud over processen og de omgivende forhold spiller trykområdet, den nødvendige nøjagtighed og gassammensætning en nøglerolle for at opnå optimale måleresultater. Med de tre tilgængelige produktlinjer opfylder Vactest-serien både nøjagtighed, måleområde og funktionskrav for ethvert vakuumsystem eller -proces.

Vactest digital transmitters er avancerede målere, der kommer med et komplet udvalg af muligheder som standard. Deres intelligente mikrocontroller-arkitektur tillader en optimal sensorstyring samt mange indstillingsmuligheder, hvilket gør dem til den ideelle løsning til en række forskellige applikationer. Vactest digitale sendere er baseret på Pirani sensorteknologi eller på kombinationer af Pirani/kold katode eller Pirani/varm katode teknologier.

Vactest analog transmitters har et kompakt, robust og funktionelt design. Takket være deres fremragende målenøjagtighed og stabilitet er disse sendere ideelle til centraliserede overvågnings- og kontrolsystemer.

Vactest mobile gauges er den perfekte håndholdte løsning



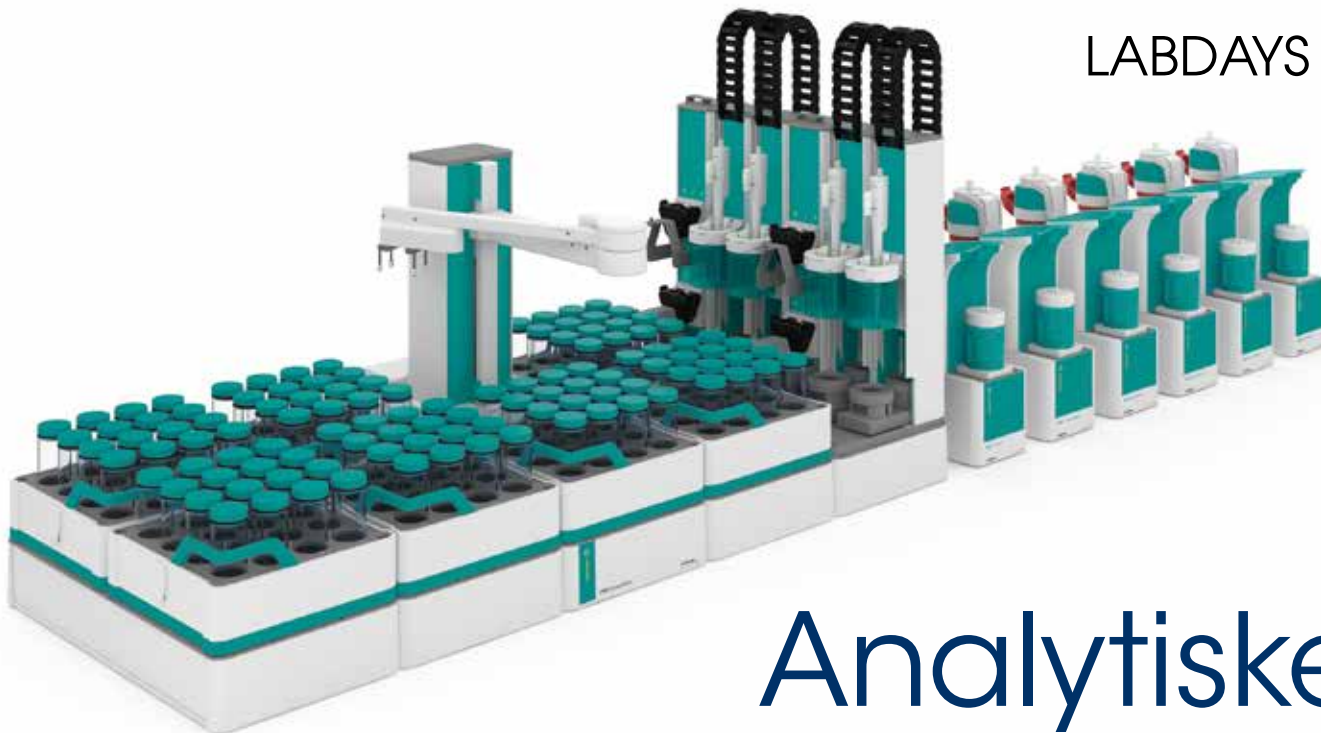
De tre Vactest vakuummåleudstyr-produktlinjer fra Busch (fra venstre mod højre): *Vactest digital transmitters*, *Vactest analog transmitters*, *Vactest mobile gauges*.

til kvalitetssikring med vakuumprocesser og vedligeholdelse. Disse batteridrevne målere tilbyder forskellige funktioner, såsom USB-indgang til eksport af data og visning samt en data-logger. De kan endda bruges under vakuum. For eksempel kan disse målere forsegles i vakuumemballage for at måle trykket i emballagen.

Vactest active sensor controllers, som er kompakte styreenheder, der er designet til drift af flere vakuummålere på samme tid. De kan bruges enten som en table-top enhed eller monteret på et stativ, den har en intuitiv menunavigation og sikrer fuld kontrol over enhver sender. Parametre, såsom korrektionsfaktor for gastype, trykenheder, sætpunkter og andre gavnlige funktioner er lette at justere.

Ud over måleapparaterne er *Vactest Viewer* også tilgængelig. Det er en gratis Bluetooth-applikation til overvågning af mobile enheder via et Android-system. Den kan bruges til at vise trykværdierne for op til 16 tilsluttede sensorer. Værktøjet er designet til eksport af data via Bluetooth og er ideelt egnet til vedligeholdelses- og kalibreringsformål. Almindelige alarmer såvel som visuelle kan forudindstilles til maksimale og minimale trykværdier.

**Busch Vakuumtechnik
Stand 54**



Analytiske instrumenter til titrering

Metrohm blev grundlagt i Schweiz i 1943, men findes i dag i mere end 80 lande. Metrohm Nordic i Danmark, der har eksisteret selvstændigt siden 2001, er totalleverandør af Metrohm-instrumenter inden for ionanalyser såsom titrering, termometrisk titrering, Karl Fischer vandbestemmelse, ionkromatografi, HPLC, pH, elektroder, voltammetri, At-Line analysatorer, Rancimater, lednings-eve-meter, NIR - både online og til laboratoriet samt Raman og elektrokemi.

På messen præsenterer Metrohm Omnis, der er en avanceret potentiometrisk titrator, der giver mulighed for at samle alle applikationer på én enkelt platform:

- Fem titreringer eller fire fuldautomatiske titreringer kan udføres på samme tid. Sammenlignet med at udføre den samme applikation på et selvstændigt

system sparer du op til 60 procent af tiden med automatisering.

- Med Omnis Sample Robot kan du udskifte op til 175 prøver automatisk. Når et rack med for eksempel 24 prøver er blevet analyseret, kan det udskiftes med 24 nye prøver uden at stoppe analysen.
- Opløsning på buretten op til 100.000 trin for højere præcision.
- Overholdelse af FDA 21 CFR Part 11 og EudraLex, bind 4, bilag 11.
- Patenteret 3S-teknologi giver sikker kemikaliehåndtering og informationsoverførsel via RFID-chip.

Kom og oplev MIRA XTR DS og MIRA DS, vores håndholdte Raman-spektrometer, der hurtigt giver identifikation af ukendte materialer som kemikalier, sprængstoffer og narkotika.

Det store udvalg af måleprober gør det muligt at måle væsker, faste stoffer og pulvere gennem emballage, på afstand eller fjernstyret.

Du kan også høre mere om 930 Compact IC Flex - en robust og brugervenlig ionkromatograf til rutinebrugere, der med overlegen følsomhed analyserer anioner, kationer og polære stoffer. Metrohm tilbyder en række automatiseringsmuligheder til ionkromatografi, lige fra eluentproduktion og automatisk prøveintroduktion til kalibrering og prøveforberedelse. Du skal bruge mindre tid per analyse, hvilket betyder lavere omkostninger og dermed højere udbytte af driften.

Eller se den kompakte, volumetriske ECO KF titrator, der er ideel til rutinemæssig bestemmelse af vandindhold, og som tilbyder enkel og intuitiv operation og præcise resultater.

Metrohm præsenterer på messen også elektrokemi i form af μ Stat-i MultiX, der giver brugere effektivitet, alsidighed og pålidelighed. Den nye μ Stat-i MultiX giver uanede muligheder inden for områder som sensorudvikling, korrosion, fundamental elektrokemi, elektrokatalyse, brint-permeation, batterier (knap-celler) m.m. Understøttet af DropView 8400M-software kan op til 16 forskellige brugere arbejde samtidigt og eksternt på en μ Stat-i MultiX med samme eller forskellige teknikker og discipliner: voltammetri, amperometri, impedans, potentiometri og blandede teknikker.

Metrohm Nordic ApS
Stand 45



Få styr på ergonomien i laboratoriet

Det er vigtigt, at der er et godt arbejdsmiljø i laboratoriet. Det kan blandt andet opnås ved at indrette laboratoriet ergonomisk således, at de ansatte ikke får smerter i ryg, skuldre og arme som følge af dårlige og forkerte arbejdsstillinger. Derfor bør man tænke ergonomi ind i laboratoriets daglige drift - og undgå EGA (ensidigt gentaget arbejde). Her er der hjælp at hente på stand 93, hvor firmaet Ergotec har fokus på ergonomi i laboratorier. Ergotec kan blandt andet forbedre arbejdsmiljøet ved hjælp af sine ergonomiske laboratoriestole. Disse kan skræddersys til de forskellige arbejdsopgaver i laboratoriet. Det kan for eksempel være arbejde ved LAF-bænke, stinkskabe eller langvarigt pipetteringsarbejde, hvor der er brug for en gennemtænkt og ergonomisk stol.

Byg din egen ergo-stol

Det er vigtigt, at de ansatte ikke får smerter i arme, ryg, skuldre og nakke som følge af laboratoriearbejdet. Disse smerter kan resultere i sygefravær og eventuelt blive kroniske og resultere i arbejdsskader på sigt. En ergostol kan forebygge forekomsten af muskelsmerter og således mindske de ansattes sygefravær. Ergotec bygger selv sine stole - ud fra kundernes ergonomiske behov og ønsker. Det er således muligt selv at vælge sæde, ryglæn, armlæn og højde på stolen. Ligeledes kan der vælges mellem en række forskellige hjul under stolene. For eksempel er det muligt at vælge en stol, der er udstyret med særlige hjul, der låser stolen fast, når den laboratorieansatte sætter sig på den. Det kan for eksempel være en fordel, hvis den ansatte bruger



meget tid med at mikroskopere prøver og tilbringer lang tid bag mikroskopet.

Få en ergo-stol på prøve

Ergotec kan tilbyde at komme ud i laboratoriet og rådgive om valg af den rigtige stol, og laboratorier kan også få en stol på prøve i for eksempel 14 dage. Efterfølgende evalueres stolen og måske skal den ændres lidt for at opfylde de ergonomiske krav. Ved meget pipetteringsarbejde kan det for eksempel anbefales at sætte armstøtte på stolen, så musklerne i arme, nakke og skuldre ikke spændes unødigt under arbejdet.

Ergotec har særlige stole, der er indrettet til brug i for eksempel sterilrum eller gnistfrie rum. I sidstnævnte tilfælde er det vigtigt, at stolen ikke opsamler statisk elektricitet, der kan udløse uønskede gnister i rummet.

**Ergotec ApS
Stand 93**

Velkommen til KEN Life Science



Her ses Anna-Lena, som er sælger i Sverige, og Elisabeth, som er sælger i Danmark. De er en del af KEN Life Science teamet.

KEN Hygiene Systems blev grundlagt i 1941, og hvad der startede med produktion af opvaskemaskiner i 1940'erne, har siden udviklet sig til de mest innovative løsninger inden for desinfektion og hygiejne til hospitaler, laboratorier og industrien.

Alle maskinerne produceres på fabrikken i Brobyværk, og i 2018 startede KEN en dedikeret Life Science-division, som forhandler autoklaver og deres egenproducerede desinficerende vaskemaskiner. Disse maskiner sælges til alle lige fra små nystartede laboratorier til store forskningsenheder i veletablerede pharma-virksomheder.

Eget laboratorium

På fabrikken i Brobyværk har KEN ligeledes deres eget laboratorium, hvor der laves vasketests med soil-metoden i henhold til ISO 15883-5. Hver gang der udvikles noget nyt, eksempelvis en ny holder, så testes denne på laboratoriet for at sikre, at alt vaskes rent og overholder vaskestandarderne. Ydermere er det også muligt for kunderne at få lavet vasketests på deres udstyr, hvis der er noget, de ønsker at få vasket.

IQ-serien

KEN IQ-serien består nu af fem maskiner; IQ3, IQ4, IQ5, IQ6 og IQ10. Den modulopbyggede IQ-serie imødekommer alle relevante standarder i sektoren, deriblandt ISO 15883-1-2-5 og UL. I stedet for at levere maskinerne med forskellige racks til forskelligt udstyr, kommer IQ-serien med et modulopbygget fleksibelt rack, hvor de enkelte elementer i raket nemt kan udskiftes efter behov. Dette resulterer i, at tunge løft og skub elimineres. Samtidig fylder udstyret mindre i lokalet og optager derfor ikke unødvendig plads. Endelig giver den fleksible løsning en bedre samlet økonomi, da der ikke skal købes flere forskellige racks.

Målet med IQ-serien har været at skabe desinfektionsløsninger, der bruger mindre vand og strøm, arbejder hurtigere, kan placeres side om side, støjer mindre samt bruger mindre kemi.

Ny underbordsmodel

KEN Hygiene Systems har senest udviklet en underbordsmaskine, IQ3. Denne kan fås i to størrelser; en smal version uden tørring og en bredere version med tørring. Disse maskiner har en manuel døråbning, hvilket muliggør, at døren kan bruges som en læseplatform.

KEN IQ3 tilbyder kunden mange fordele, såsom:

- Stort udvalg af accessoires for at passe til alle behov
- Lavt energi- og kemiforbrug
- Lavt lydniveau
- Nem at betjene
- Stor fleksibilitet
- Fjernadgang til service
- Rengøringsvenlig overflade.

Fokus på bæredygtighed

For KEN er det vigtigt at gøre en forskel for samfundet hele vejen rundt, og de indtænker derfor bæredygtighed i deres udvikling og produktion. De er stålsatte på at producere løsninger, der skåner miljøet og naturen, og de har stor fokus på at genanvende materialer.

KEN Hygiene Systems' maskiner er alle energieffektive og sikrer et automatiseret og effektivt produktionsflow - bæredygtighed er derfor ikke bare et ord, men et afgørende element i alt, hvad de foretager sig.

Nye laboratorier skyder løbende op i både etablerede og helt nystartede Life Science-virksomheder, og KEN Hygiene Systems hjælper gerne med at sikre den høje hygiejne.

KEN Hygiene Systems Stand 26

ET CENTRAL VAKUUMSYSTEM. UTALIGE FORDELE.

Afhængigt af applikationen kan energibesparelser på op til 70 % opnås med et centralt vakuumssystem. Dette er ikke den eneste fordel. Sammen med dig kan vi identificere mange andre fordele, du kan opnå baseret på dine krav.

Lad vores eksperter rådgive dig!

LABDAYS

07-08 September
i København

BUSCH

VACUUM SOLUTIONS

Busch Vakuumtechnik A/S
87 88 07 77
info@busch.dk
www.buschvacuum.com

High performance PCR

Ampliqon A/S er Danmarks eneste producent af PCR-enzymmer. Virksomheden udvikler løbende nye PCR-løsninger. Et af de nyeste skud på stammen er AQ97 High Fidelity DNA Polymerase.

High Fidelity DNA Polymeraser er kendetegnet ved deres lave fejlrate og er derfor essentielle for PCR-eksperimenter, hvor høj nøjagtighed er påkrævet, som for eksempel kloning, subkloning og Next Generation Sequencing (NGS).

AQ97 High Fidelity DNA Polymerasen er en kimære DNA polymerase, som er sammensat af funktionelle domæner fra to

forskellige arkebakterielle DNA polymeraser. På den måde er de bedste egenskaber fra begge DNA polymeraser kombineret i AQ97 High Fidelity DNA Polymerasen. AQ97 High Fidelity DNA Polymerase indeholder desuden et ekstra DNA-bindende domæne, som øger polymerasens hastighed og nøjagtighed betragteligt.

AQ97 High Fidelity DNA Polymerasen er således karakteriseret ved at have ekstremt høj nøjagtighed. Enzymets fidelity er bestemt ved hjælp af NGS til at være mere end 60 x bedre end Taq DNA Polymerasen.

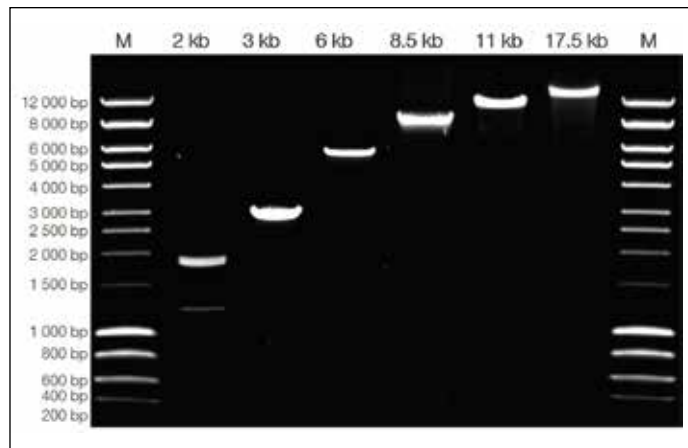
AQ97 High Fidelity DNA Polymerasen er ideel til kloningsapplikationer og kan med fordel anvendes til PCR på lange DNA-sekvenser på op til 18 kb samt på strukturelt komplekse DNA-sekvenser med et højt niveau af GC, der erfaringsmæssigt giver udfordringer i forbindelse med PCR.

Long-range PCR

Sammenlignende performance-studier mellem AQ97 High Fidelity DNA Polymerasen og tre af de mest anerkendte high fidelity DNA polymeraser, viser, at AQ97 High Fidelity DNA Polymerasen er med i den øverste liga inden for high performance PCR.

AQ97 DNA Polymerasen leveres i et PCR-kit sammen med den optimerede AQ97 Buffer, som understøtter PCR på lange DNA-sekvenser og komplekse DNA-strukturer. AQ97 High Fidelity DNA Polymerasen er også tilgængelig som en brugervenlig 2x master mix.

Ampliqon A/S
Stand 88



Med AQ97 High Fidelity DNA Polymerasen er det muligt at amplificere lange DNA-sekvenser. Gelbilledet viser PCR på genomisk DNA. De analyserede DNA-sekvenser varierer fra 2 kb til 17,5 kb. Markøren M er High Range DNA Ladder fra Ampliqon.

Måling af temperatur, fugt, lufthastighed og tryk

Buhl & Bønsøe A/S er specialiseret forhandler af måleudstyr til måling af blandt andet temperatur, fugt, lufthastighed og tryk. Vi har 45 års erfaring med måleinstrumenter og løsninger til blandt andet sundhedssektoren og medicinalindustrien. Vores udvalg af måleudstyr går fra helt simple termometre og dataloggere til store systemer til monitorering af for eksempel temperatur, fugt og tryk. Vi tilbyder også en række ydelser som rådgivning, service og kurser. Foruden måleinstrumenter tilbyder vi også professionel rådgivning, så du kan løse dine opgaver optimalt.

Ud over salg og service, tilbyder vi kalibrering af alle fabrikater måleudstyr inden for fugt, temperatur, tryk, gasser, luftvolumen, OR-målinger m.m. Det foregår i vores DANAK-akkrediterede laboratorium eller onsite. Derudover tilbyder vi en række kurser i brug af måleudstyr, herunder termografi-kursus, dataloggerkursus og temperaturkursus.

Vi tilbyder også udstyr og konsulenter til termisk validering og mapping af blandt andet køleskabe, frydere, lagre, klimarum m.m. Vores kunder og samarbejdspartnere findes inden for emission og procesanalyse, energigiveledning, fødevarerproduktion, gas- og olieservice, indeklime, industri, køleteknik, pharmatech og biotech, restaurant, catering, supermarkeder og ventilations- og klimaanlæg.

På vores stand viser vi alt fra pH-metre, elektroder, datalog-



gere, titratorer, autoklaveloggere og termometre. Kig forbi og få en professionel snak og prøv vores måleudstyr.

Buhl & Bønsøe A/S
Stand 15

Høj-entropi-legeringer til katalyse

Katalyse på høj-entropi-legeringer er et helt nyt felt inden for katalyse og materialevidenskab.

Af Jan Rossmeisl, Center for High Entropy Alloy Catalysis (CHEAC), Kemisk Institut, Københavns Universitet

Der er de seneste år opstået et helt nyt felt inden for katalyse og materialevidenskab, der vedrører høj-entropi-legeringer til katalyse. I 2020 startede grundforskningscenteret CHEAC på Kemisk Institut ved Københavns Universitet med lektor Kirsten M.Ø. Jensen, lektor Maria Escudero Escribano, professor Matthias Arenz samt professor og centerleder Jan Rossmeisl. Denne artikel giver et indblik i dette nye forskningsområde.

Den grønne omstilling kræver, at vi finder nye måder at lave kemikalier og brændsler på, og den centrale del af Power-to-X og energikonvertering er elektrolyse. Der mangler nye og

bedre katalysatorer, især elektrokatalysatorer, til mange af de vigtige reaktioner. De fleste reaktioner, ved sure betingelser, beror på katalysatorer af ædle og sjældne metaller, for eksempel platin og iridium til elektrolyse i syre. For at disse Power-to-X reaktioner skal blive betydelige på en global skala, skal elektrokatalysatorerne være 10-50 gange bedre end i dag, således man kan opnå det samme udbytte, men med kun 2-10 procent af den mængde ædelmetal, der anvendes i dag.

At opdage nye katalysatormaterialer er derfor en del af udfordringen med at omstille til bæredygtig kemisk produktion.

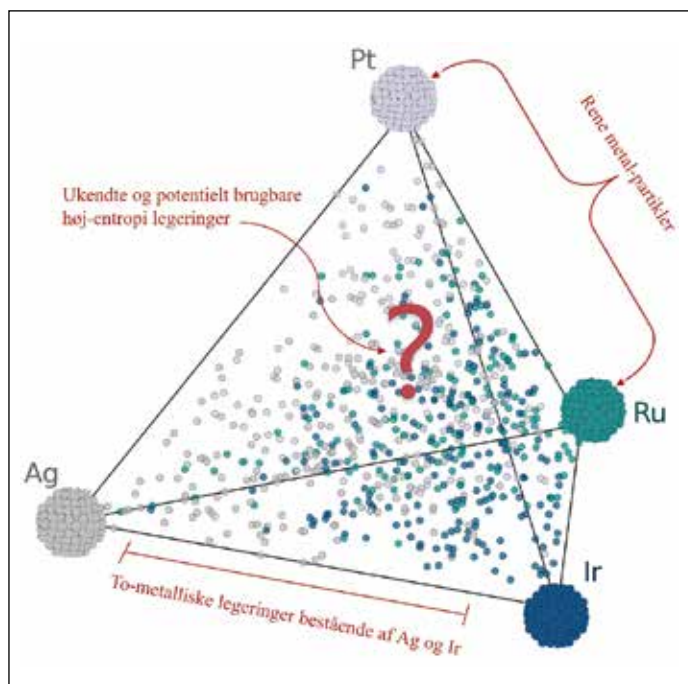
De fleste legeringer, vi bruger i dag, består primært af et par metaller måske sat sammen med andre grundstoffer. Bronze, messing og rustfrit stål er eksempler. Indtil nu har man kun i mindre grad blandet lige meget af mange forskellige elementer



Designet og produceret i
Danmark siden 1901

bioline gram-bioline.com

GRAM
Biostorage you can depend on



Figur 1. En tegning af kompositionsrummet for Pt, Ag, Ru og Ir. Hjørnerne er de rene metaller, kanterne er binære legeringer, i midten er blandinger med alle fire elementer, hvis egenskaber endnu ikke er udforsket. Figuren er lavet af Martin L.S. Nielsen og Christian M. Clausen.

sammen og udforsket mulighederne i det. Her er høj-entropi-legeringer en ny og lovende klasse af materialer.

Komposition og fremstilling af høj-entropi-legeringer

Høj-entropi-legeringer fik deres navn i 2004, og de er blandinger af fire-fem eller flere metaller i stort set lige mængder. Legeringens krystalstruktur kan være veldefineret, men de forskellige elementer er fuldstændigt tilfældigt blandede. Ikke alle blandinger kan danne høj-entropi-legeringer. Typisk opnår man nemmest en høj-entropi-legering, hvis elementerne ikke er for forskellige, hvad angår størrelse og valens [1]. Legeringerne kan laves på forskellige måder. En måde er først at smelte metallerne og så afkøle blandingen tilpas hurtigt, så krystalstrukturen dannes, uden at metal-atomerne bytter plads og finder deres mest optimale naboer. På denne måde fryses uordenen ind i materialet. De seneste år har flere forsøg vist, at legeringerne også kan laves som nanopartikler og ved stuetemperatur. Det betyder, at navnet høj-entropi faktisk ikke er helt retvisende - det er ikke på grund af entropien, at de er stabile ved lave temperaturer. Nogen kalder dem derfor komplekse-faste-opløsninger, hvilket måske er et mere korrekt, men også et noget mere kedeligt navn.

Et paradigmeskift synes at være på vej

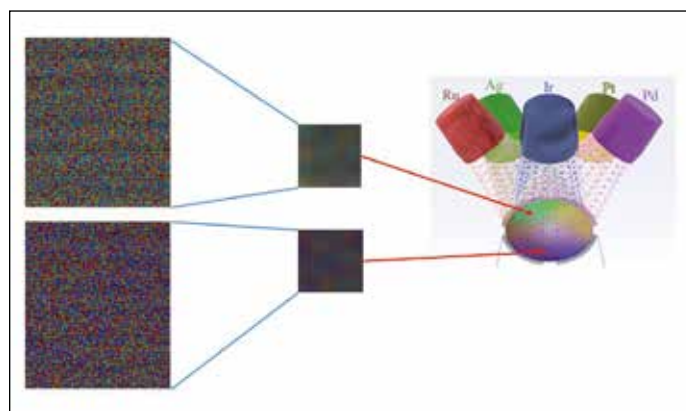
Med høj-entropi-legeringer åbner der sig et kæmpe rum af nye udforskede materialer. Der er ikke bare mange tusinde kombinationer af elementer, men givet én kombination er der et kompositionsrum, hvor man ved at ændre mængden af de forskellige elementer på en blød og sammenhængende måde kan variere egenskaberne af materialet (figur 1). Man har med én kombination altså et kontinuert rum af materialer. Vi tænker for det meste på valg af materialer som noget diskret, enten bruger man det ene eller det andet, men med høj-entropi-legeringer har man et helt rum, hvor man kan komme fra det ene til det andet materiale ved at ændre sammensætningen. Denne egenskab har

fået nogen til at foreslå, at høj-entropi-legeringer kan være et paradigmeskift fra at "bruge de materialer vi har" til at "designer de materialer vi har brug for" [2]. Som tidligere nævnt er det en lovende klasse af materialer og det betyder også, at de fleste håbefulde anvendelser ligger i fremtiden. Indtil videre har man kun i meget begrænset grad benyttet sig af, at man kan designe og optimere egenskaberne, og det er netop det, vi arbejder på.

I Center for High Entropy Alloy Catalysis undersøger vi, om høj-entropi-legeringer kunne være mulige katalysatorer til elektrokatalyse. Det er der en god grund til: En god katalysator skal binde reaktions-intermediaterne med en bindingsenergi så tæt som muligt på en optimal værdi. Det betyder, at det kan være en fordel at kunne justere egenskaberne. Men det gør det også muligt at opdage materialer på en ny måde. Overfladen af en høj-entropi-legering har mange forskellige lokale atomare kompositioner, der hver især vil have lidt forskellig bindingsenergi. På en almindelig ensartet overflade har man en eller nogle få forskellige bindingsenergier, men på en høj-entropi-legering har man en fordeling af energier, og nogle af de lokale atomare kompositioner er måske optimale for katalysen. Hvis man kender de bedste lokale kompositioner, kan man optimere sandsynligheden for, at de tilfældigt vil opstå på overfladen ved at kontrollere kompositionen for hele materialet [3]. For eksempel hvis man finder, at palladium-atomer med et sølv-atom ved siden af er nær perfekte til iltreduktion, så opnår man den højeste aktivitet ved at blande lidt sølv i palladium. Det er godt nok ikke en høj-entropi-legering, når der kun er to elementer i materialet, men man kan finde dette materiale, selvom man startede med flere elementer. Det vil sige, at høj-entropi-legeringer også giver en strategi for at opdage lovende materialer, om de så ender med at indeholde to, tre eller flere elementer. Palladium er desværre lige så sjældent, som det platin det kunne erstatte, men det viser princippet. Platin-gruppe-metallerne og deres naboer er rigtig gode til at danne høj-entropi-legeringer, og nogle kan sågar findes naturligt i platin-årer.

Machine-learning som redskab

Det store antal mulige legeringer gør det umuligt at afsøge dem alle eksperimentelt, men man kan afsøge dele af materialerummet. Man kan lave et par eksperimenter og benytte machine-learning til at foreslå det næste eksperiment, der af algoritmen regnes for at være en lovende komposition eller



Figur 2. Til højre en disk med fem elementer Pt, Pd, Ag, Ru og Ir. På disken viser farven gennemsnitskompositionen. I midten er to legeringer med forskellige kompositioner valgt ud. Til venstre et zoom ind, der viser, ved hjælp af farver, at på overfladen er mange forskellige lokale atomare arrangementer, der tilsammen har samme gennemsnitskomposition, men som hver især er forskellige [4].

et sted i rummet, hvor der mangler data. På den måde kan man, med relativt få eksperimenter, få en god idé om, hvor de interessante kompositioner er [5]. Det er en metode til at generere det mest brugbare data med så få eksperimenter som muligt og algoritmen hjælper med at interpolere mellem datapunkterne.

Egentlig er katalytisk aktivitet en sum over aktiviteterne af alle de mange forskellige lokale atomare overfladearrangementer, dvs. et resultat af en masse lokale aktiviteter. Eksperimenterne måler et slags gennemsnit over mange atomare arrangementer. Det betyder, at man, baseret på eksperimenter og kompositioner, ikke vil kunne forudsige aktiviteter af kompositioner, der er lidt anderledes end dem, der er testet. For at lave forudsigelser skal vi derfor bruge information om alle de lokale atomare arrangementer, når nu det er aktivitetens natur (figur 2). Kvantemekaniske beregninger af bindingsenergier af tusindvis af forskellige atomare arrangementer kan bruges til at beregne fordelingerne af bindingsenergier for overfladerne. I princippet er det den information, en model behøver for at lave forudsigelser. Der findes for nogle reaktioner en teori for, hvordan man kommer fra bindingsenergi til katalytisk aktivitet og det betyder, at man kan sammenligne tendenser mellem simuleringer/teori og eksperiment.

Perspektiverne

I CHEAC kombinerer vi eksperimenter med teori og kvantemekaniske simuleringer for at forstå, hvordan de kemiske, katalytiske overfladereaktioner forløber, og hvordan de kan

påvirkes af den atomare struktur. Så ét perspektiv er en meget dybere forståelse af katalyse baseret på kombinationen af data fra eksperiment og data fra simulering. Et andet perspektiv er nye katalysatormaterialer. Det kan blive svært at finde billige alternativer til ædelmetaller, men ved at optimere aktiviteten kan man bruge mindre af ædelmetallerne, hvilket kan bringe flere teknologier i spil til den grønne omstilling. Måske bliver høj-entropi-legeringer virkelig et paradigmeskift fra *at bruge de materialer, vi har til at designe de materialer, vi har brug for*.

E-mail:

Jan Rossmeisl: Jan.Rossmeisl@chem.ku.dk

Referencer

1. High-entropy alloys by B.S. Murty J.W. Yeh, S. Ranganathan, Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2014.
2. Manufacturing High Entropy Alloys, Pathway to Industrial Competitiveness, Mforesight 2018.
3. High-entropy alloys as a discovery platform for electrocatalysis. T.A.A. Batchelor, J.K. Pedersen, S.H. Winther, I.E. Castelli, K.W. Jacobsen, J. Rossmeisl Joule 3 (3), 834-84, 2019.
4. Complex-Solid-Solution Electrocatalyst Discovery by Computational Prediction and High-Throughput Experimentation. T.A.A. Batchelor, T. Löffler, B. Xiao, O.A. Krysiak, V. Strottkötter, J.K. Pedersen, ...Angewandte Chemie International Edition 60 (13), 6932-693 2021.
5. Bayesian Optimization of High-Entropy Alloy Compositions for Electrocatalytic Oxygen Reduction. J.K. Pedersen, C.M. Clausen, O.A. Krysiak, B. Xiao, T.A.A. Batchelor, T. Löffler, ...Angewandte Chemie 133 (45), 24346-24354, 2021.

LABORATORIEVÆGTE

– EUROPÆISKPRODUCERET VEJUDSTYR I TOPKLASSE

BISCO

WEIGHING SOLUTIONS

- Perfekte til R&D-laboratorier inden for den kemiske, farmaceutiske og kosmetiske industri
- Hurtig og præcis vejning
- Læsarheder op til 7 decimaler
- Nemt at overføre vejeresultater til PC



Mød os på stand 23 på
LabDays 2022

BISCO VÆGTE A/S | AVEDØREHOLMEN 84 | 2650 HVIDOVRE
TLF. +45 4495 1996 | SALE@BISCO.DK | WWW.BISCO.DK

Aske med eksplosionsfare

Metallisk aluminium i aske fra affaldsforbrændingsanlæg kan reagere med vand og udvikle brint. Det kan medføre eksplosionsfare i rum med begrænset ventilation.

Af Frank Huess Hedlund

I februar 1983 skulle en ansat på et japansk affaldsforbrændingsanlæg løsne noget sammenkittet flyveaske, som blokerede for fri passage til askegraven. Han gik op på et galleri, åbnede en inspektionslem og begyndte at bearbejde blokeringen med en metalstang.

En pludselig eksplosion slyngede ham ud over kanten, så han styrtede 7,5 meter ned. Han blev fundet med forbrændinger i ansigtet og alvorlige kvæstelser, herunder en brækket ryg, som betød, at han blev lam i den nedre del af kroppen.

Emerging risks

Det japanske affaldsforbrændingsanlæg

var helt nyt. Det var taget i drift marts 1982 og havde således knapt været i drift i et år. Det modtog almindeligt husholdningsaffald, men der var over tid sket ændringer både i affaldets sammensætning og i myndighedernes krav til miljøanlæg til rensning for sure røggasser. Disse ændringer medførte, at der opstod nye faremomenter ved askehåndteringen.

Den japanske ulykke er derfor interessant som precursor i et såkaldt "emerging risk" perspektiv. Emerging risks er risici, som ikke tidligere eksisterende, men opstår som følge af den almindelige udvikling i samfundet. Der er ingen tvivl om, at vores samfund som følge af øget velstand er blevet mere og mere sikkert; her forstået som fravær af samfunds-

■ Serie om ulykker med farlige stoffer

Der er foregået en del ulykker i Danmark. Men der er ikke tradition for efterforskning og systematisk vidensdeling. Med ganske få undtagelser er dyrt høstede erfaringer i fare for at blive glemt.

Santayana har sagt, at de, der ikke kender historien, er dømt til at gentage den.

Artiklen er nummer 17 i en serie, som vil råde bod på denne sorte plet ved at beskrive tidligere hændelser udvalgt for deres læringspotentiale.



Foto: Wikimedia Commons

Flyveaske er den finkornede askefraktion, som føres med af forbrændingsluften/røggassen. Tidligere blev asken udskilt i elektrofiltre, men mange anlæg er gået over til posefiltre, da de er mere effektive. Dette foto viser flyveaske fra et kulfyret kraftværk, en askefraktion som er værdifuld som blandedkomponent ved fremstilling af cement.

skabte skadelige påvirkninger, altså bedre arbejdsmiljø, mindre nedslidning, færre skadelige kemikalier og renere ydre miljø. Aaron Wildavsky har meget rammende udtrykt dette som *Richer is safer* [1]. Men selvom man kunne fristes til at tage denne positive udvikling for givet, vil det være en misforståelse at tro, at det er en naturlov. Udviklingen går ikke altid den rigtige vej. Der opstår også nye risici.

Ifølge forskellige teorier for risikomanagement [2] manifester sådanne nye risici sig ofte som mindre hændelser, såkaldte precursors, i den tidlige fase. Sådanne precursors omtales ofte om såkaldt svage signaler, selvom signalerne nogle gange næppe kan siges at være helt så svage endda. Men de viser altså, at nye dårligt forståede farer melder deres ankomst. Risikomanagement af emerging risks lægger derfor vægt på årvågenhed, så signalet identificeres korrekt som en precursor, en tilbunds-gående opklaring af hændelsen, så man kan kortlægge dens årsager, hvilket giver mulighed for at imødegå de nye farer på et tidligt tidspunkt, inden de når at lave for megen ravage.

I en ideel verden behøver nye farer derfor kun melde deres ankomst en enkelt gang. Så bliver de grundigt under-

søgt, og forebyggende foranstaltninger indført, så det effektivt forhindres, at hændelserne gentager sig. I praksis er forløbet desværre sjældent så smukt. Der er en række eksempler på, at viden fra meget alvorlige ulykker, altså smertelige erfaringer lært på den hårde måde, viser sig at gå tabt på grund af mangelfuld registrering, overfladisk opklaring, utilstrækkelig deling af erfaringer og almindelig glemsel¹.

Det har været et underliggende tema for mange af de tidligere artikler i denne serie i Dansk Kemi. Dette indlæg er ingen undtagelse.

Jeg kan selvfølgelig tage fejl, men mine samtaler med kemikere på nogle danske forbrændingsanlæg viser, at en påstand om, at aske under visse omstændigheder kan danne hydrogen, ikke sådan bare lige uden videre bliver taget for gode varer. Jeg har vel at mærke fuld forståelse for en sådan skepsis, for jeg afviste selv muligheden, temmelig kategorisk endda, første gang jeg blev præsenteret for den. Selvom der er anekdotisk evidens for småeksplosioner ved askehåndtering på danske anlæg, ligger branchens kendskab til disse hændelser bestemt ikke allerøverst i de arkæologiske lag af erindringer.

Den japanske ulykkesopklaring i 1983

De første ulykkesundersøgelser på det japanske affaldsforbrændingsanlæg fulgte et ret klassisk forløb². Man kunne ikke umiddelbart fastslå årsagen til eksplosionen, og konklusionen var derfor, at det måtte være den ansattes (skadelidtes) egen uforsigtighed. Han anlagde

derefter en civilretlig erstatningssag mod både leverandøren af anlægget og operatøren.

Skadelidtes advokat indkaldte Hiroshi Takatsuki fra universitetet i Kyoto som ekspertvidne. En af hans første prioriteter var at undersøge askens sammensætning. Røntgendiffractionsanalyser viste overraskende, at der var metallisk aluminium til stede i aksen, Takatsukis arbejdshypotese var herefter, at metallisk aluminium havde reageret med vand i den befugtede akse og dannet hydrogen. De første laboratorieforsøg var dog ikke overbevisende. Et prøveemne udskåret fra en aluminiumsdåse og opvarmet i en ovn til 800°C for at genskabe betingelserne i forbrændingsovnen udviklede kun beskedne mængder hydrogen i vand. Leverandøren af det nye affaldsforbrændingsanlæg insisterede også, at alle metalliske forbindelser (oxidationstrin nul) i det indfyrede affald, herunder metallisk aluminium, ville blive oxideret fuldstændigt ved passage gennem ovnen. Skadelidte tabte derfor erstatningssagen.

Metallisk aluminium i basisk aske

Domsafgørelsen blev anket, og Takatsuki fortsatte sine undersøgelser. Kort fortalt ræsonnerede han, at affalds- og røggassammensætningen havde ændret sig over tid. Der havde siden 1960'erne været en stigning i mængden af metallisk aluminium i det indfyrede affald på grund af den øgede brug af alufolie, langtidsholdbare emballager med aluminium, og senere også alubakker, etc. Der var også mere PVC i affaldet, som

ved forbrænding nedbrydes til HCl. Da der samtidig var et stigende internationalt fokus på at reducere problemer med sur nedbør, var det nye japanske anlæg udstyret med en røggasrensingsproces med tilførsel af dolomit, en bjergart med et højt indhold af calcium-magnesium-carbonat $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ for at fjerne de sure luftarter.

Ved tilførsel af dolomit i støkiometrisk overskud vil nogle af de overskydende reaktanter kalcinere - de fraspalter CO_2 og bliver til metaloxider, som ved efterfølgende kontakt med vand danner hydroxid, en stærk base. I forbrændingsanlæg af fluid bed typen kan emner med et højt overflade-/vægtforhold, for eksempel aluminiumsfolier, let blive revet med af forbrændingsluften, så opholdstiden er kort og forbrændingen ufuldstændig. Derfor er der mere metallisk aluminium i flyveasken fra fluid bed anlæg end fra anlæg med ristefyring.

Metallisk aluminium kan reagere med vand på trods af, at aluminium (og for eksempel zink) i fugtig luft er væsentligt mere korrosionsbestandigt end jern. Metallet reagerer omgående med ilt og danner et ganske tyndt lag af oxider kun få Ångstrøm tykt, som effektivt beskytter mod yderligere oxidation. Passiveringslaget er stabilt ved neutralt pH, men nedbrydes af syrer og baser. Laget er faktisk så stabilt, at metallisk aluminium ved neutralt pH i visse tilfælde kan overleve turen gennem en forbrændingsovn.

Ved opfugtning bliver asken basisk grundet reaktionen med metaloxider. Ved pH større end cirka 9 sker der en begyndende nedbrydning af passiveringslaget, for eksempel

¹ I dansk sammenhæng er dødsulykken på en træpillefabrik i Aars et skoleeksempel på, at ulykker gentager sig, hvis opklaringen er overfladisk [8]. Fejlagtig anvendelse af flydende kuldioxid til bekæmpelse af glødebrande i træpillelagre er et godt eksempel på, at viden fra storulykker kan blive glemt [9].

² Vi så det samme forløb i Danmark, da en lastbilchauffør omkom under afhentning af syreaffald hos en producent af minkfoder. Først efter 1½ års efterforskning kom politiet frem til, at det ikke skyldtes chaufførens egen uforsigtighed [10].

Stand 24
LabDays 2022
7. og 8. sep. i Kbh.



DRIFTON
THE SCIENCE OF DISPENSING

HAR DU BRUG FOR PRÆCIS DOSERING?

HOS OS FINDER DU ET STORT UDVALG AF PUMPER OG LABORATORIEUDSTYR TIL ATTRAKTIVE PRISER

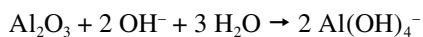
Kontakt os hvis du har spørgsmål eller brug for hjælp til at finde den rette løsning.

info@drifton.dk
Telefon 3679 0000

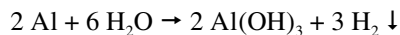





Se hele udvalget på webshoppen www.drifton.dk



Derved blotlægges metallisk aluminium, som reagerer med vand og reducerer det til hydrogen. Der er flere reaktionsvarianter, for eksempel



Reaktionerne er eksoterme.

Takatsukis nye forsøg med flyveasken fra forbrændingsanlægget viste kraftig udvikling af brint og et tydeligt forbrug af ilt. I en lukket beholder målte Takatsuki en gassammensætning på 20 vol% hydrogen og 10 vol% oxygen. Da hydrogens nedre antændelsesgrænse er på 4 vol%, vil der kunne dannes antændelige blandinger. Iltforbruget overraskede ham. Med disse undersøgelser i hånden blev ankesagen vundet, 11 år efter ulykken var sket.

Ovenstående beskrivelse må tages med visse forbehold. Kildeteksten er på japansk [3], og selvom Google Translate på fænomenal vis kan tyde det rene volapyk, kan det være lidt vanskeligt at følge med i maskinoversættelsen. Men hvis man accepterer, at "alkohol" i virkeligheden betyder metaloxider, at "forsuring" betyder oxidation og "vandgas" er hydrogen, så passer det med konteksten i artiklen. Og når Takatsuki skriver, at han endelig fik flækket krabben, så må det svare til, at vi herhjemme får knækket nødden. Det piner dog Takatsuki, at han ikke har en god forklaring på, hvorfor atmosfæren bliver iltfattig. Han må give stafetten videre, eller med hans egne ord: Andre må overtage kosten.

Andre uheld i Japan

Takatsuki lader til at være den første, som beskæftiger sig med eksplosionsfare forårsaget af metallisk aluminium i asken fra forbrændingsanlæg af husholdningsaffald. Ulykken i 1983 skete på et fluid bed anlæg med tør røggasrensning.

En anden japansk ulykke med eksplosion skete i 1995 på et affaldsforbrændingsanlæg for husholdningsaffald, hvor en eksplosion i en "askebunke" slyngede varm aske ud over tre ansatte. Eksplosionen skete i forbindelse med knusning af askeklumper og efter, at de havde oversprøjtet asken med vand. Den ene omkom og de to andre kom alvorligt til skade. Det pågældende anlæg anvendte ristefyring, ikke fluid bed [4]. Det er nok rimeligt at formode, at der må være tale om bundaske, altså slagge. Samme artikel oplyser, at der på andre japanske forbrændingsanlæg for husholdningsaffald ikke helt sjældent forekom såkaldt



Foto: Anon.

Slagge (bundaske) fra et forbrændingsanlæg med ristefyring, hvor føden til dels består af industriaffald. Selvom slaggen har passeret en sold for at fjerne større emner, for eksempel hjulkapsler og andre metaldele, er det tydeligt, at sammensætningen er heterogen og stærkt afhængig af sammensætningen af det indfyrede affald.

"mindre eksplosioner", formentlig forårsaget af brintudvikling.

Porebeton

Affaldsforbrændingsanlæg producerer betydelige mængder aske og slagge og det har været en prioritet at forsøge at nyttiggøre fraktionerne i stedet for at lægge dem i deponi. I Tyskland genanvendes nogle af disse fraktioner ved fremstillingen af tørmørtel. I 1990 beskrev en tysk artikel, at denne mørtel efter tilsætning af flyveaske i visse tilfælde var begyndt at svulme op [5]. Ved mikroskopi af asken kunne der konstateres små klumper af metallisk aluminium. Årsagen til opsvulmningen var reaktionen mellem metallisk aluminium og den basiske mørtel, som udviklede hydrogen. Deres argumentation var den samme som Takatsukis:

1) Husholdningernes stigende forbrug af alufolie, industriens stigende anvendelse af alufolie i emballager, som spærrelag i for eksempel juicekartoner samt som temperaturbestandig emballage i færdigretter, 2) at denne aluminium ender i affaldsfraktionen, som går til forbrænding, samt 3) den korte opholdstid af alufolier i fluid bed anlæg.

Men det burde på ingen måde komme som en overraskelse, at metallisk aluminium udvikler brint i basisk miljø, bemærker tyskerne. For det har længe været udnyttet ved produktion af porebeton, som netop fremstilles ved at tilsætte cirka 0,2 vægtprocent aluminiumspulver til en betonblanding. Det dannede hydrogen får betonen til at skumme op, hvorefter den udskæres i blokke og stilles til efterhærdning. Der er ikke hydrogen i de

salgsfærdige blokke, for opskumningsmidlet hydrogen forsvinder hurtigt ved simpel diffusion. Men, skriver tyskerne, der bør sikres god ventilation ved produktionsprocessen. Den svenske Wikipedia oplyser, at processen blev udviklet i den lille svenske by Yxhult, hvilket har inspireret til handels- og firmanavnet Ytong, et velkendt handelsnavn på markedet for porebeton.

Andre erfaringer

I Danmark blev der i begyndelsen af 1990'erne foretaget udvaskningsforsøg for at undersøge sammensætningen af perkolatet ved udludning af flyveaske fra forbrændingsanlæg med våd røggasrensning. Ved forsøgsrækken blev der konstateret gasudvikling, når asken blev udludet - det var brint, eller knaldgas - som måtte udluftes fra prøveflaskerne af plast for at undgå, at de revnede [6].

I New Hampshire, USA, blev der i 1997 rapporteret om brintudvikling i et deponi, der modtog bundaske og flyveaske. Deponiet var udført med et drænsystem i bunden til opsamling af perkolat. I disse rør blev der målt over 5 vol% hydrogen, altså over hydrogens nedre antændelsesgrænse på 4 vol%. Man var ikke uvant med forekomst af metan og andre brændbare gasser, men hydrogen var en ny fare, som forøgede risikoen [7].

I Danmark er der anekdotiske oplysninger om to eksplosioner i forbindelse med askehåndtering. Begge skete i 1990'erne. Den første skete ved transport af flyveaske i en snekketransportør, hvor en roterende spiralformet skrue fører materialet frem inde i et rør. For

at forebygge støvdannelse var asken befugtet inden transport. På grund af et produktionsstop havde asken opholdt sig i transportøren i nogen tid. Ved genstart skete der en "eksplosion". Ingen kom til skade. Årsagen mentes at være en ansamling af hydrogen dannet under produktionsstopet. Antændelseskilden blev formodet at have været friktion mellem skrue og rør, evt. hvis der havde været et lille fremmedlegeme til stede. Løsningen var bedre udluftning. Det er den eneste danske hændelse, hvor der findes en skriftlig kilde, omend beskrivelsen er temmelig rudimentær, men der tales om eksplosioner i flertal [6]. Detaljerne fremkom ved en telefonisk forespørgsel til forfatteren, som oplyste dem efter hukommelsen. På det pågældende anlæg er hændelsen gået i glemmebogen, der er ikke længere folk på stedet med erfaringer fra den tid. Jeg har ikke kunnet finde andre, som har hørt om hændelsen.

Den anden hændelse skulle være sket, da frisk bundaske (slagge) blev opbevaret i et lukket rum. Uden varsel skete der en eksplosion, hvorved askeklumper blev slynget ud med så stor kraft, at der kom store buler i en metalport. Flere personer har oplyst, at de har set fotos af bulerne i porten. Disse fotos har dog ikke kunnet fremskaffes.

Løsningen var at opbevare den friske slagge under åben himmel. Efter det oplyste ligger den nu og "modner" i op til 4-6 måneder, inden endelig bortskaffelse.

Det er også usikkert, om der var tale om dannelse af hydrogen. Flere personer mener at have hørt, at der muligvis kunne være tale om fosfin. Personligt finder jeg det overordentligt vanskeligt at tro, at aske af enhver art skulle kunne danne fosfin, og jeg er mest tilbøjelig til at tro, at der er tale om en vandrehistorie af uklar oprindelse, en såkaldt urban legend. Men da jeg som tidligere nævnt også kategorisk havde afvist, at flyveaske skulle kunne danne hydrogen, er det nok klogest at undlade at udtale sig om dette. Bundakse (slagge) har en helt anden sammensætning end flyveaske. Folk i branchen har oplyst, at smeltet aluminium kan løbe igennem forbrændingsanlæggets risteværk, hvis der er mange engangsdauser i affaldet. Og aluminium er nu engang et reaktivt metal.

På den anden side af Øresund har gasudvikling i forbindelse med håndtering af aske fra affaldsforbrændingsanlæg givet anledning til en række eksplosioner. I ingen af tilfældene har årsagen kunnet bestemmes med sikkerhed, men formodningen har været, at det skyldtes udvikling af brint. Svenskerne har også haft hændelser med eksplosion ved opbe-

■ Lidt terminologi - affaldsforbrændingsanlæg

Der findes to hovedtyper af affaldsforbrændingsanlæg. Ved ristefyring skubber ledeplader materialet rundt på et risteværk. Ved fluid bed fyring neddeles affaldet, inden det blæses ind i et varmt leje af sand, der holdes fluidiseret af en kraftig vertikal strøm af forbrændingsluft.

Der findes også to typer af røggasrensning for sure luftarter. En tør og en våd proces. Ved den tørre proces indblæses en basisk slurry, for eksempel læsket kalk, direkte i røggassen. Vandet fordamper og aske og overskud af reaktant fjernes i filtre. Ved denne proces udskilles flyveasken altså ikke forud for røggasrensningsprocessen, og den findes derfor i røggasrensningsproduktet sammen med reaktionsprodukterne og overskydende reaktanter. Ved den våde proces udskilles flyveasken i pose- eller elektrofilter forud for røggasrensningsprocessen, som typisk er en serie gasscrubbere, hvor røggas og scrubbervæske mødes i modstrøm.

På moderne anlæg fjernes dioxin også fra røggassen. Det gøres typisk ved indsprøjtning af aktivt kul i den varme røggas, som adsorberer dioxin og derefter fjernes i posefiltere samme med flyveasken. Posefiltere er mere effektive end elektrostatiske filtre, men de tåler ikke temperaturer over cirka 180°C. Røggassen køles derfor først i en varmeveksler. Desuden indsprøjtes en slurry, eksempelvis af kalk eller dolomit, som ved fordampning køler røggassen lidt, men primært fungerer som filterhjælp for at forbedre filterkagens egenskaber i posefilterne.

Endelig skelnes mellem flyveaske og slagge. Flyveaske, eller blot aske, føres med røggassen og fjernes fra denne. Slagge er den faste fraktion, som forlader ovnen. Den omtales nogle gange som bundaske.

Det japanske anlæg i 1983 var af fluid bed typen og anvendte en tør røggasrensningsproces. Indfyringskapaciteten var 2x50 t/d og på ulykkestidspunktet kørte anlægget otte timer om dagen. Ulykkesasken kom fra et elektrostatiske filter.

I Danmark blev rensning af røggas fra affaldsforbrændingsanlæg for sure luftarter obligatorisk fra juli 1992.

varing af slagge i lukkede rum og udkast af slaggeklumper. Enten har vi i Danmark været heldigt forskånet for disse hændelser, eller også har svenskerne et mere finmasket rapporteringssystem.

Endelig må det nævnes, at vi i Aalborg Havn har haft en alvorlig eksplosion af hydrogen i lastrummet på skibet Sierksdorf, som sejlede med en last af slagge, der kom fra et anlæg til behandling af aluminiumsholdigt affald. Flere besætningsmedlemmer kom til skade, heraf en meget alvorligt. Skibets skrog blev så beskadiget af eksplosionen, at det kort efter sank i havnen. Denne hændelse bliver emnet for en anden artikel.

Epilog

Artiklen er skrevet som frivilligt arbejde. Jeg udtaler mig som privatperson, ikke på vegne af mine arbejdsgivere eller andre.

Frank Hedlund (ph.d.) er risikoekspert i Cowi og ekstern lektor på DTU i risk management.

E-mail:

Frank Huess Hedlund: fhhe@cowi.com

Referencer

1. A.B. Wildavsky, Searching for Safety. New Brunswick, NJ, USA: Social Philosophy and Policy Center, and Transaction Publishers, 1988.

2. J.R. Phimister, V.M. Bier, and H.C. Kunreuther, Accident precursor analysis and management: The National Academies Press, 2004.
3. H. Takatsuki, "Conclusions drawn from an accidental explosion at an ash bunker (集じん灰バンカー爆発事故の教訓)," J. Waste Sci. (廃棄物学会誌), vol. 5, no. 5, pp. 441-448, 1994.
4. S. Mizutani, S. Sakai, and H. Takatsuki, "Investigation of hydrogen generation from municipal solid waste incineration fly ash," J. Mater. Cycles Waste Manag., 2(1):16-23, 2000, doi: 10.1007/s10163-999-0016-3.
5. R. Oberste-Padberg and K. Schweden, "Zur Freisetzung von Wasserstoff aus Mörteln mit MVA-Reststoffen," Wasser, Luft und Boden Umwelttechnik für Ind. und Kommune, vol. 6, pp. 61-62, 1990.
6. O. Hjelm, "Stofudvaskning fra flyveaske fra affaldsforbrændingsanlæg. Rapport til Miljøstyrelsen," VKI, Hørsholm, Danmark, 1993.
7. C.N. Musselman, W.A. Straub, J.N. Bidwell, J.E. Carpenter, and J.R. Presher, "Gas generation at a municipal waste combustor ash monofill - Franklin, New Hampshire," Proceedings of the Air and Waste Management Association's Annual Meeting and Exhibition. Air & Waste Management Assoc, 1997.
8. F.H. Hedlund, "Støvekspllosion ødelægger dansk træpillefabrik - igen," Dansk Kemi, 95(10):14-16, 2014.
9. F.H. Hedlund, "Kuldioxid er uegnet til kvælning af glødebrænde," Dansk Kemi, 99(1):16-19, 2018.
10. F.H. Hedlund, "Affald er aldrig veldefineret - udvikling af kulilte årsag til dødsulykke," Dansk Kemi, 102(2): 20-25, 2021.



6,6,12-Grafyn - en ny kulstof-allotrop

6,6,12-Grafyn er en endnu ikke-eksisterende kulstof-allotrop, der fås ved at indsætte ekstra kulstof-atomer imellem sekskanterne i grafen. Vi har fremstillet nogle små udsnit af denne allotrop ved trinvis alkyn-koblingsreaktioner. Disse molekyler er særdeles gode elektron-acceptorer, da der dannes aromatiske ringe ved reduktion. Måske er dette en egenskab, der kan overføres til 6,6,12-grafyn.

Af Mogens Brøndsted Nielsen, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Grafit og diamant er de hyppigst forekommende krystallinske former af kulstof. Sådanne forskellige former af det samme grundstof benævnes allotroper. I diamant er alle kulstof-atomerne sp^3 -hybridiserede, og hvert atom sidder bundet til fire andre i en tetraederisk geometri. Denne struktur gør diamant til et hårdt materiale. I grafit er alle kulstof-atomerne derimod sp^2 -hybridiserede, og hvert atom sidder bundet til tre andre. Atomerne er placeret i et plant, hexagonalt gitter, dvs. et gitter

opbygget af sekskanter. Et sådant lag benævnes grafen. De enkelte grafen-lag kan let "skrælles af", og grafit er et blødt materiale.

Grafen er blevet kaldt et "vidundermateriale" i computerindustrien på grund af dets mekaniske og elektriske ledende egenskaber. Ved at indføre ekstra kulstof-atomer imellem grafens sekskanter opnås nye allotroper, som benævnes grafyner [1,2]. Beregninger antyder, at de elektroniske egenskaber af grafyner kunne være endnu bedre end grafens. Man kan indsætte ekstra kulstof-atomer på mange måder, og de forskellige varianter af grafyn har derfor hvert deres navn. En bestemt variant er iden-



Luftakrobat og country manager, Henrik Lassen

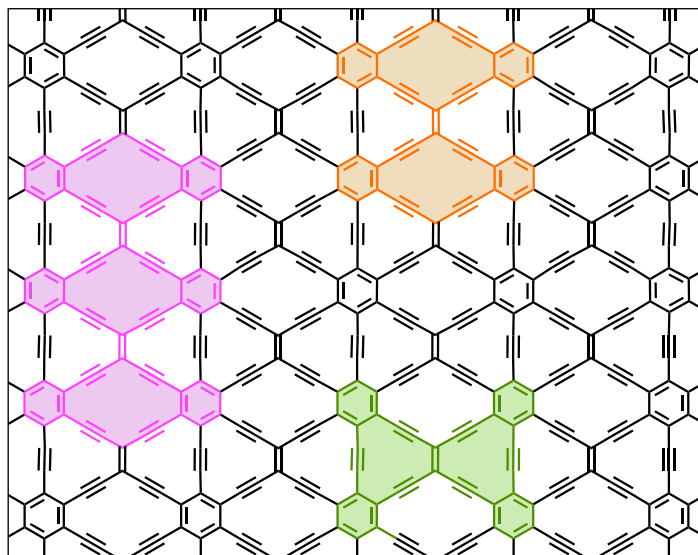
Mød nogle af ventilationsbranchens mest erfarne luftakrobater.

AAF/Dinair er en af verdens førende producenter af luftfiltre. Koncernen har mere end 3.000 ansatte i 22 lande. Vi har 100 års erfaring og en vision om til stadighed, at være førende indenfor global forskning og produktion på området. Som nogle af de eneste i verden, udvikler vi f.eks. HEPA filtre i PTFE - alle testet og godkendt iht. EN 1822. Filtrene både reducerer tryktab og giver en energibesparelse på op til 50%. AAF/Dinair er desuden verdens eneste producent af PAO testede Membran filtre - godkendt til bl.a. pharma produktion, også med 50% reduktion af tryktab. Disse historier og mange andre, uddyber vi gerne ved lejlighed.

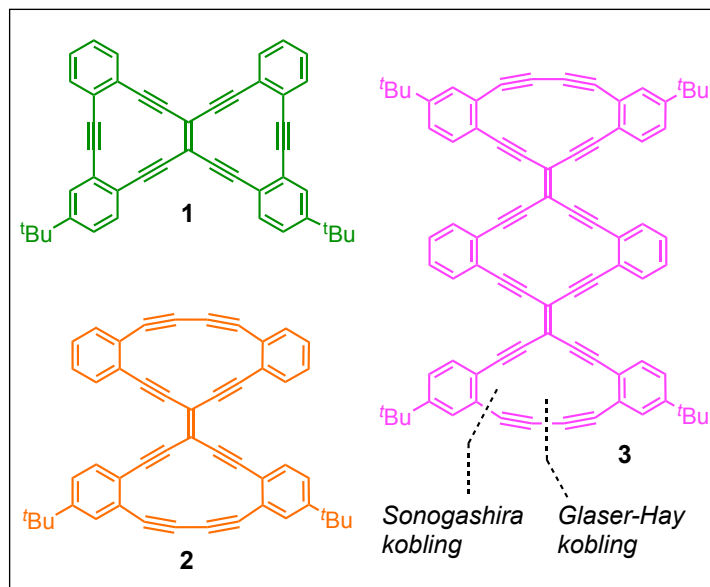
Kontakt en af vores erfarne Luftakrobater i AAF Danmark på tlf.: 70 26 01 66 eller [check aafeurope.dk](http://check.aafeurope.dk)



Figur 1.
6,6,12-Grafyns
struktur med nogle
udsnit fremhævet
i kulør.

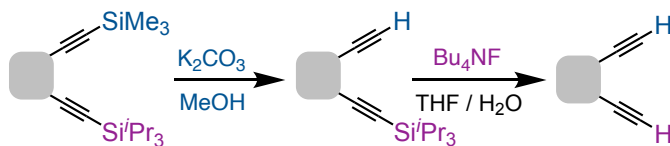


Figur 2.
Til venstre:
Modelsystemer
for forskellige
udsnit af
6,6,12-grafyn.
Til højre: Syntese-
"redskaber".

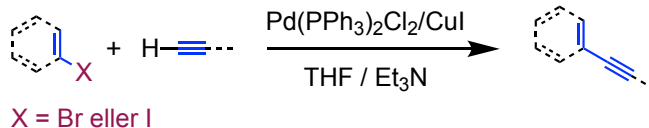


reaktioner. Sonogashira-koblingen er en palladium(0)-katalyseret kobling, der bruges til at koble et sp -hybridiseret kulstof-atom (fra en terminal alkyne) med et sp^2 -hybridiseret kulstof-atom (fra enten en alken eller en benzenring), hvorpå der oftest sidder et halogen-atom (Br eller I). Glaser-Hay reaktionen er en kobber(I)-katalyseret oxidativ kobling af to terminale alkynyler til en buta-1,3-diyne. Luftens ilt kan bruges som oxidationsmiddel, og reaktionen udføres derved blot under kraftig omrøring i en åben kolbe. Ilt reduceres til vand i reaktionen. Vi fandt for nogle år siden ud af, at denne vanddannelse hæmmer reaktionen, hvorfor vi nu konsekvent tilsætter 4Å *molecular sieves* (et effektivt "tørningsmiddel") til reaktionsblandingen [5].

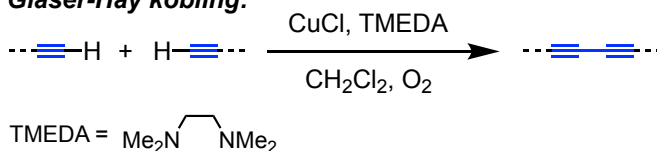
Trinvis silyl-afbeskyttelser (desilyleringer):



Sonogashira kobling:



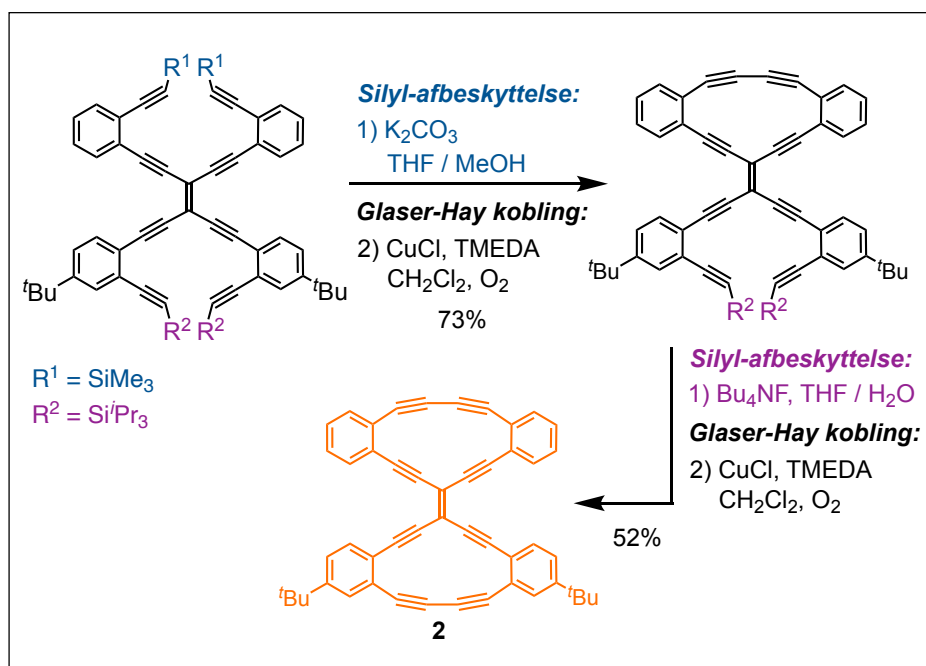
Glaser-Hay kobling:



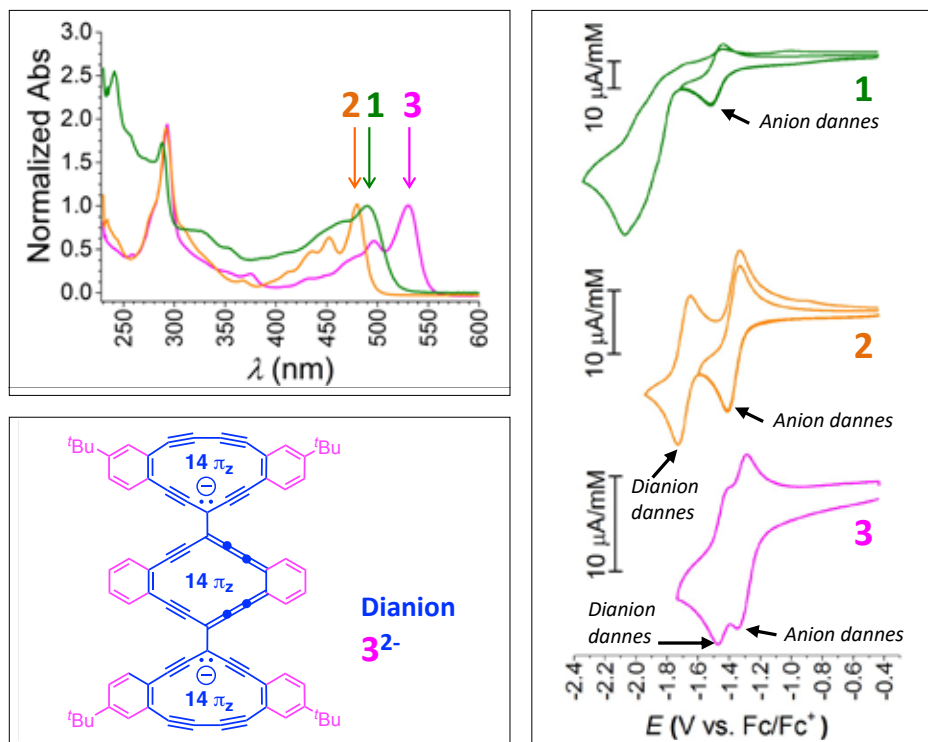
tificeret som særlig interessant, nemlig 6,6,12-grafyn [3]. Den fås ved at indsætte både sp^2 - og sp -hybridiserede kulstof-atomer imellem sekskanterne som vist i figur 1. Det er imidlertid en kæmpe udfordring at fremstille selv små udsnit af denne grafyn-variant. Men vi har for nyligt taget de første skridt og fremstillet små modelsystemer og studeret disses egenskaber i opløsning [4]. Det overordnede mål er at etablere korrelationer imellem disses strukturer og egenskaber, som kan bruges til eksperimentelt at forudsige 6,6,12-grafyns egenskaber.

Syntese af modelsystemer

Figur 1 viser nogle farvede udsnit af 6,6,12-grafyn, for hvilke vi designede modelsystemerne **1**, **2** og **3** (figur 2). Syntesen af disse modelsystemer, som alle indeholder opløselighedsgørende *tert*-butyl-substituent, skete ud fra mindre byggesten, der blev koblet sammen i trinvis Sonogashira og Glaser-Hay

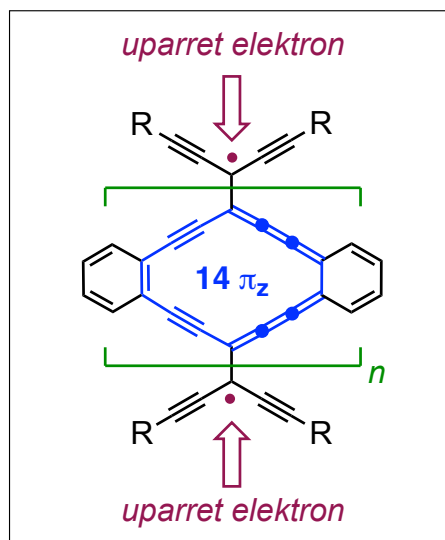


Figur 3. De sidste trin i syntesen af forbindelsen **2**.



Figur 4. Øverst til venstre: UV-Vis absorptionsspektre optaget i dichlormethan. Til højre: Cykliske voltammogrammer optaget i dichlormethan med 0,1 M Bu₄NPF₆ som bære-elektrolyt; potentialer er imod ferrocen/ferrocenium-redoxparret (Fc/Fc⁺). Nederst til venstre: Mulig resonansform af forbindelse 3's dianion. Figur modificeret fra [4].

For at tillade trinvis koblinger beskyttes de terminale alkyner med trialkylsilyl-grupper, som først fjernes, når en kobling skal foretages. Her udnyttes, at trimethylsilyl-gruppen kan fjernes under mildere betingelser (kaliumcarbo-nat og methanol) end triisopropylsilyl-gruppen (der kræver en fluorid-kilde som for eksempel tetrabutylammonium-fluorid). Sådanne trinvis reaktioner er vist i figur 3 for de sidste trin i syntesen af forbindelsen 2 [4].



Figur 5. Resonansform for en oligomer/ polymer (n = antal enheder) med uparrede elektroner i hver ende og $14 \pi_z$ aromatiske ringe på rad og række.

Elektroniske egenskaber

De tre modelsystemers UV-Vis absorptionsspektre er vist i figur 4. Det store konjugerede system 3 har en grøn farve i opløsning, og denne forbindelse har længste bølglængde-absorption er markant rødsdiftet i forhold til de to mindre systemer. HOMO-LUMO energiforskellen er således mindst for dette system. Figur 4 viser også forbindelsernes cykliske voltammogrammer. De undergår alle en reversibel reduktion til en monoanion, og forbindelserne 2 og 3 undergår endvidere en reversibel reduktion til en dianion. Forbindelse 3 er den stærkeste elektron-acceptor af de tre; den undergår sin første reduktion ved et potential, der er 40 mV lavere (mindre negativt) end for 2, som reduceres ved et potential, der er 110 mV lavere end for 1. Vi tilskriver de lette reduktioner af 2 og 3 til dannelse af favorable Hückel-aromatiske ringe. Man kan eksempelvis for 3's dianion tegne en resonansform med tre ringe hver indeholdende $14 \pi_z$ -elektroner (for trippel-bindingerne kan kun det ene elektronpar bruges - her betegnet som værende i z-aksens retning). Dette antal π -elektroner opfylder netop Hückels $4n+2 \pi$ -elektron-regel for aromaticitet (med $n = 3$) for en konjugeret, plan, monocyklisk ring. Aromaticitetsgevinst underbygges af NICS (nucleus independent chemical shift) beregninger. For dianionen fås således

negative NICS-værdier i hver rings centrum, hvilket er tegn på diatropiske ring-currents [4].

Hvad nu?

Som et nyt mål vil det være interessant at forlænge forbindelserne yderligere i både "lodret" og "vandret" retning. Et interessant spørgsmål er, hvornår der vil opnås "mætning" i de elektroniske egenskaber. Dvs. hvor lille kan eksempelvis HOMO-LUMO-forskellen gøres? Viden herom kunne give en idé om 6,6,12-grafyns elektroniske båndgab og dermed dets ledende egenskaber. Vores elektrokemiske studier forudsiger, at 6,6,12-grafyn vil være en glimrende elektronacceptor, dvs. vil kunne fungere som et "elektron-reservoir". Men man kan måske også forestille sig, at dannelse af $14 \pi_z$ aromatiske ringe spiller en vigtig rolle for den neutrale struktur af 6,6,12-grafyn, hvis der placeres uparrede elektroner langs periferien øverst og nederst som vist for et oligomer/ polymer-fragment af 6,6,12-grafyn i figur 5. Forhåbentligt bliver vi klogere herpå i fremtiden, hvis vi kan få adgang til større og større udsnit.

Tak til

Ph.d. Martin Drøhse Kilde, som initierede projektet og udførte det beskrevne syntesearbejde samt optiske studie, ph.d. Cecilie Lindholm Andersen og lektor emeritus Ole Hammerich for det elektrokemiske studie, ph.d. Freja Eilsø Storm og prof. Kurt V. Mikkelsen for beregningsstudiet.

E-mail:

Mogens Brøndsted Nielsen:
mbn@chem.ku.dk

Referencer

- Y. Li, L. Xu, H. Liu, Y. Li, "Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction", *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2572-2586.
- A. Torres-Pinto, C.G. Silva, J.L. Faria, A.M.T. Silva, "Advances on Graphyne-Family Members for Superior Photocatalytic Behavior", *Adv. Sci.* **2021**, 8, 2003900.
- D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling, "Competition for Graphene: Graphynes with Direction-Dependent Dirac Cones", *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 086804.
- M.D. Kilde, A.H. Murray, C.L. Andersen, F.E. Storm, K. Schmidt, A. Kadziola, K.V. Mikkelsen, F. Hampel, O. Hammerich, R.R. Tykwinski, M. Brøndsted Nielsen, "Synthesis of radiaannulene oligomers to model the elusive carbon allotrope 6,6,12-graphyne", *Nat. Comm.* **2019**, 10, 3714.
- M.H. Vilhelmsen, J. Jensen, C.G. Tortzen, M. Brøndsted Nielsen, "The Glaser-Hay Reaction: Optimization and Scope based on ¹³C-NMR Kinetics Experiments", *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 701-711.

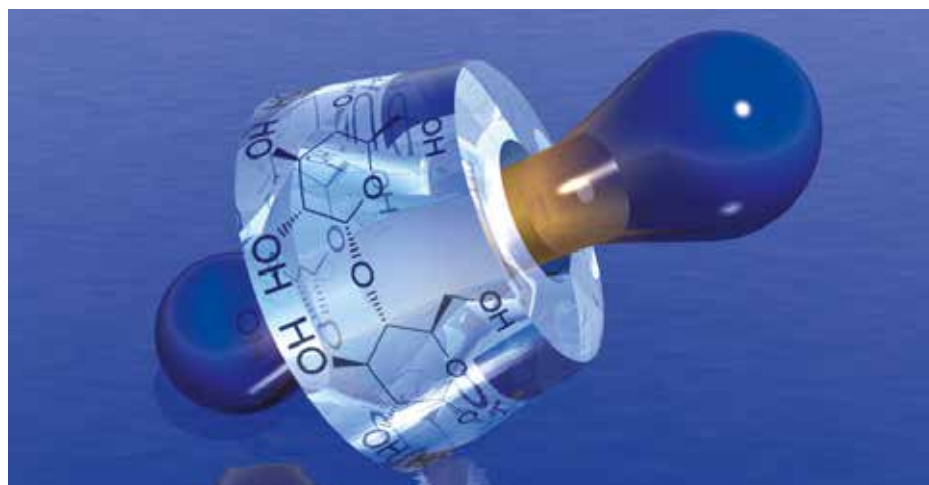
Cyclodextrin-kemi

Fra metanfangst til kunstige enzymer:
Facetter af
cyclodextrinernes
mange muligheder.

Af Cecilie Høgfeldt Jessen,
Martin Jæger Pedersen,
Christian Marcus Pedersen
og Mikael Bols, Kemisk Institut,
Københavns Universitet

Cyclodextriner er cykliske kulhydrater med en kavititet, der kan kompleksbinde hydrofobe stoffer. Vi undersøger deres kemi og anvendelser til blandt andet gasfangst og som kunstige enzymer.

Cyclodextriner er ringsluttede kæder af kulhydrater bestående af α -1,4-bundne glukose-molekyler (figur 1). Således ligner de stivelse meget i struktur, og de mest almindelige cyclodextriner opstår da også ved enzymatisk nedbrydning af stivelse. En interessant egenskab ved cyclodextrinerne, som allerede blev opdaget af den østrigske kemiker Frans Sharding i 1908, er, at skønt de selv er vandopløselige og polære molekyler, kan de danne komplekser med små hydrofobe molekyler. Komplekseringen skyldes cyclodextrinernes bagel-lignende struktur, hvor ydersiden er polær, mens kaviteten, dvs. hullet i bagelen er hydrofob og virker som et bindingsite (figur 1). Især cyclodextrinerne bestående af 6 og 7 glukose-enheder, kaldet α - og β -cyclodextrin, er billige og har en lang række anvendelser, hvor man udnyt-

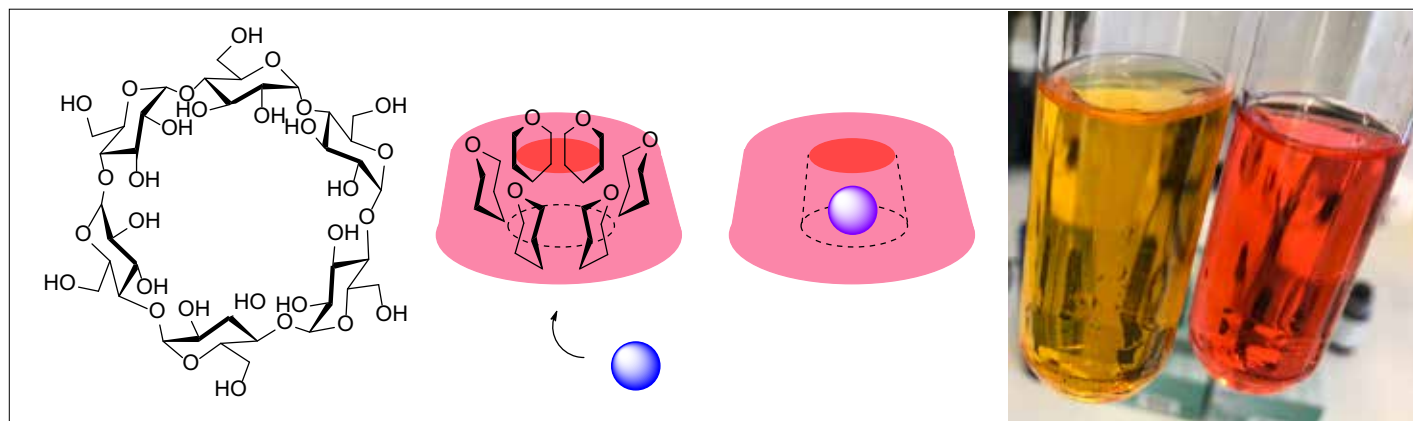


ter komplekseringen af stoffer såsom lægemidler eller parfumestoffer [1]. Eksempelvis kan cyclodextrinen ved at kompleksbinde et hydrofobt lægemiddel gøre det mere vandopløseligt og virke som en slags færg, der transporterer et ellers uopløseligt lægemiddel til det sted, det skal optages. Et andet eksempel er, at cyclodextrinen kan danne et kompleks med en flygtig hydrofob parfumeforbinding, som så kun afgives langsomt og giver en langvarig duft. En stor fordel ved at bruge cyclodextrinerne er, at de er billige, uskadelige og biologisk nedbrydelige stoffer.

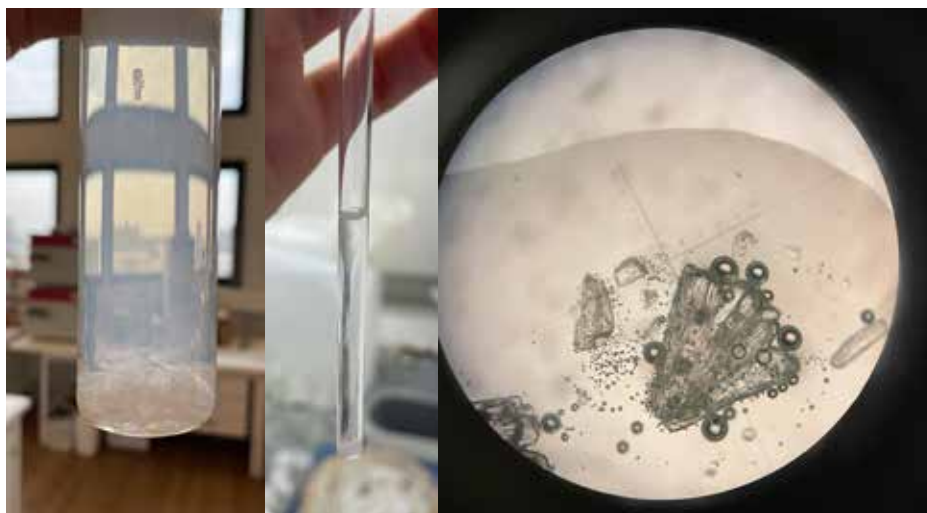
Gaskomplekser

Mens det er velkendt, at cyclodextriner binder små organiske molekyler, er det mindre kendt, at de kan kompleksbinde simple gasser. Hvis man bobler klorgas gennem en opløsning af α -cyclodextrin, får man et tykt gul-grønt bundfald af klor-cyclodextrin komplekset. Udfældningen skyldes, at klor bindes i kaviteten

i cyclodextrinen og derved fortrænger vandmolekyler, hvilket resulterer i dannelsen af et kompleks, der er tungtopløseligt i vand. Bundfaldet kan frafilteres og genopløses i vand, hvorved det afgiver klorgassen. Dette er interessant, fordi det måske kan bruges til at fange drivhusgasser såsom metan og CO_2 og dermed bidrage til kampen mod den globale opvarmning forårsaget af netop disse to gasser. α -cyclodextrin kan i sig selv fange metan, men det er nødvendigt at sætte gassen under tryk for at få nok kompleks til, at det fælder ud. Cyclodextrin-metan komplekset er smukke krystaller, som kan studeres ved røntgenkrystallografi, der viser metanmolekylet bundet i kaviteten (figur 2). Opløses krystallerne i vand eller opvarmes de til 100°C , afgives metanen igen. Denne gas kan opsamlles og cyclodextrinen kan genanvendes til fangst af mere metan. Processen kan følges med det blotte øje, men ses endnu bedre ved forstørrelse under et mikroskop (figur 2). For at gøre



Figur 1. α -cyclodextrins kemiske struktur (venstre). Stoffet har en bagel-lignende molekylær struktur (midt-venstre) og kan binde små hydrofobe molekyler i kaviteten (midt-højre). Et eksempel på dette er stoffet methylorange, som skifter farve fra rød til gul, når α -cyclodextrin tilsættes (højre).



Figur 2. Cyclodextrin-metan krystaller fælder ud, når α -cyclodextrin i opløsning opbevares under en metanatmosfære under tryk (venstre). Krystallerne holder på metan, indtil man tilsætter vand (midten). Her ses metan boble ud fra krystallerne under et mikroskop (højre).

metanfangsten mere effektiv, skal kaviteten i cyclodextrinen optimeres til binding af metan. Dette vil gøre bindingen stærkere og samtidigt gøre cyclodextrinen selektiv overfor metan. På den måde forestiller vi os, at cyclodextrinen kan bruges til sortering af gasser. Klor vil eksempelvis være for stor til at passe ind i kaviteten, der er optimeret til metan. For nyligt er cyclodextriner med færre glukosemolekyler end 6 blevet beskrevet, og det vil være spændende at studere deres metanbindende egenskaber.

Kunstige enzymer

Endnu mere nyttige er cyclodextrinerne, hvis de ikke blot binder kemiske forbindelser, men også omdanner dem til andre stoffer. Og med de delvist beskyttede cyclodextriner kan vi lave kunstige enzymer ved at kombinere cyclodextrinens bindingssite med katalytiske grupper såsom syrer, baser eller metalioner. Får man placeret atomerne rigtigt, resulterer det i katalysatorer, der udviser enzymatisk katalyse og Michaelis Menten

kinetik. Vi har tidligere i Dansk Kemi beskrevet cyclodextrin derivater, der katalyserer hydrolyse og oxidation med høje hastighedsforøgelse [2]. Disse cyclodextriner har strategisk placerede ketoner eller syregrupper i sig. Senere har vi lavet cyclodextriner, der binder metalioner og virker som kunstige metalloenzymer, der i nærværelse af hydrogenperoxid forøger hastigheden af alkoholoxidation flere tusinde gange [3].

Stadig er vi et godt stykke fra at have kunstige enzymer, der er så effektive som rigtige enzymer, men med udvikling af nye cyclodextrin derivater vil vi kunne forbedre efterligningen af et enzyms aktive site. Det interessante ved kunstige enzymer skabt fra cyclodextriner er, at de ligesom rigtige enzymer katalyserer reaktioner i vand og derfor er miljøvenlige, men kan katalysere andre reaktioner. Man kan for eksempel tænke sig, at man kan udvikle et enzym, der kan binde et CO_2 eller metanmolekyle og derefter omdanne det til et ikke-gasformigt brændstof som metanol.

Cyclodextrin modifikation

Hvis vi virkelig skal "rykke" i forhold til at forbedre cyclodextrinernes anvendelser til gasfangst eller kunstige enzymer, er det nødvendigt at kunne modificere dem kemisk. At gøre det direkte på det ubeskyttede kulhydrat giver dog lave udbytter og urene stoffer. Vores erfaring er, at det er bedre at beskytte hydroxygrupperne i cyclodextrinen med beskyttelsesgrupper først, hvorved vi får hydrofobe forbindelser, der let kan håndteres og oprenses. En meget effektiv metode er at beskytte cyclodextrinen med såkaldte benzylgrupper eller benzyl-ethere. Nogle af benzylgrupperne kan derefter fjernes med reduktionsmidlet diisobutyl aluminiumhydrid (DIBAL). Ved at justere mængden af DIBAL, temperatur og reaktionstid har vi fundet ud af, at vi selektivt kan fjerne en, to, tre eller fire benzylgrupper fra én eller begge sider af cyclodextrinen (figur 3) [4]. Dette resulterer i alkoholer, der kan omdannes til andre funktionelle grupper, broer eller hængsler. Endelig kan de resterende benzylgrupper fjernes med mild hydrogenolyse med hydrogen- og palladiumkatalysator.

Konklusion

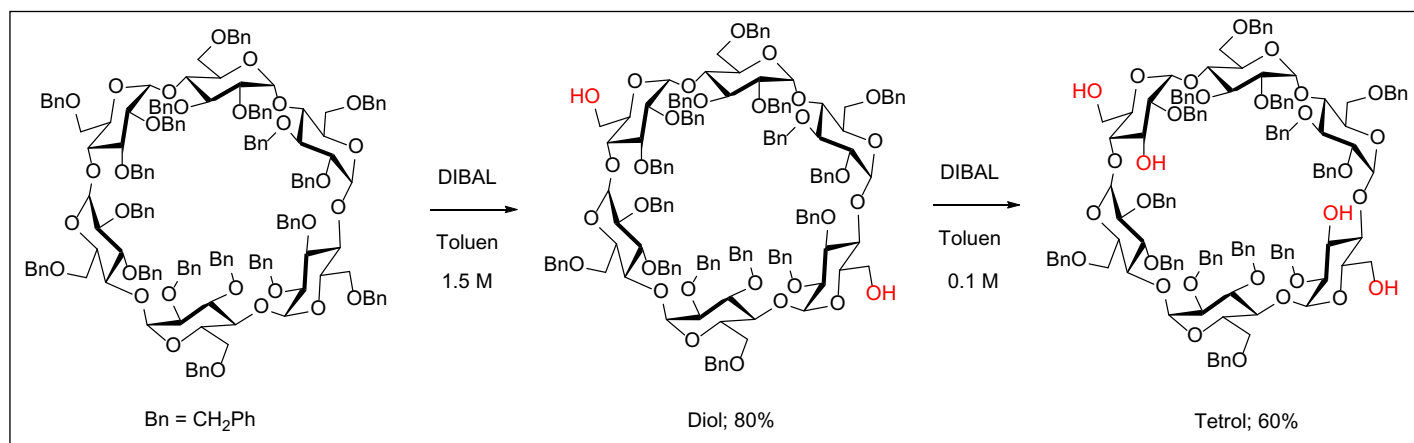
Naturlige cyclodextriner har et væld af anvendelsesmuligheder - nogle af hvilke vi har diskuteret her. Det bliver derfor meget spændende at se, hvor vores nye metoder til at fremstille modificerede cyclodextriner (figur 3) vil bringe os hen.

E-mail:

Mikael Bols: bols@chem.ku.dk

Referencer

1. J. Szejtli, Chem. Rev. (Washington, D.C.) **1998**, 98, 1743-1753.
2. J. Bjerre, L. Marinescu, M. Bols, Dansk Kemi **2007**, 15-18.
3. B. Wang, M. Bols, Chem. - A Eur. J. **2017**, 23, 13766-13775.
4. M. Bols, V. Friis, Chem. - A Eur. J. **2022**, 28, e202200564.



Figur 3. Syntese af modificerede α -cyclodextriner. Ved at sætte benzylgrupper på cyclodextrinen får vi et stof, hvorfra vi selektivt kan fjerne to eller fire af beskyttelsesgrupperne med reduktionsmidlet DIBAL.

Miljørisikovurdering af polymere

Polymere har hidtil været undtaget fra registrering og evaluering under den europæiske kemikalielovgivning REACH, men et forskningsprojekt har nu kigget på testning af kationiske polymere.

Af Hans Sanderson, Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet

Polymere er makromolekyler, der kan veje mange 1.000 Dalton. De benyttes i mange forskellige industrier og hele klassen vokser med 5 procent om året på verdensplan. Der er i dag cirka 25.000 forskellige polymere på markedet og de udgør mange milliarder tons i årligt forbrug på kloden. De mest kendte er polymere i plast, men de findes i mange andre former og produkter også. Denne artikel opsummerer forskningsprojektet omkring forbedret akvatiske test af kationiske polymere ved navn iTAP (www.cefic-lri.org/projects/eco-46-improved-aquatic-testing-and-assessment-of-cationic-polymers-itap/), som Aarhus Universitet (AU) ledte sammen med Procter and Gamble Company (US). Der er tale om et CEFIC (The European Chemical Industry Council) LRI (Long-range Research Initiative) projekt, der løber fra 2018-2022.

Udgangspunkt for projektet

Polymere har historisk været undtaget fra registrering og evaluering under den europæiske kemikalielovgivning REACH. For nylig har der været øget interesse for at inkludere i det mindste nogle klasser af polymere, såsom kationiske polymere, i regulatoriske programmer. Kationiske polymere er identificeret som en klasse af polymere af primær miljømæssig interesse på grund af deres sorptionskapacitet og miljømæssige toksicitetsprofil. Kationiske polymere kan være vanskelige at teste på grund af deres sorptionsevne. Standard akvatiske test- og vurderingsretningslinjer, der bruges til at opfylde regulatoriske krav, er historisk udviklet til at adressere opløselige organiske molekyler og metoderne er derfor ikke nødvendigvis egnede for polymere - hvoraf nogle er opløselige og andre ikke er det. Yderligere er definitioner af polymere under registrerede

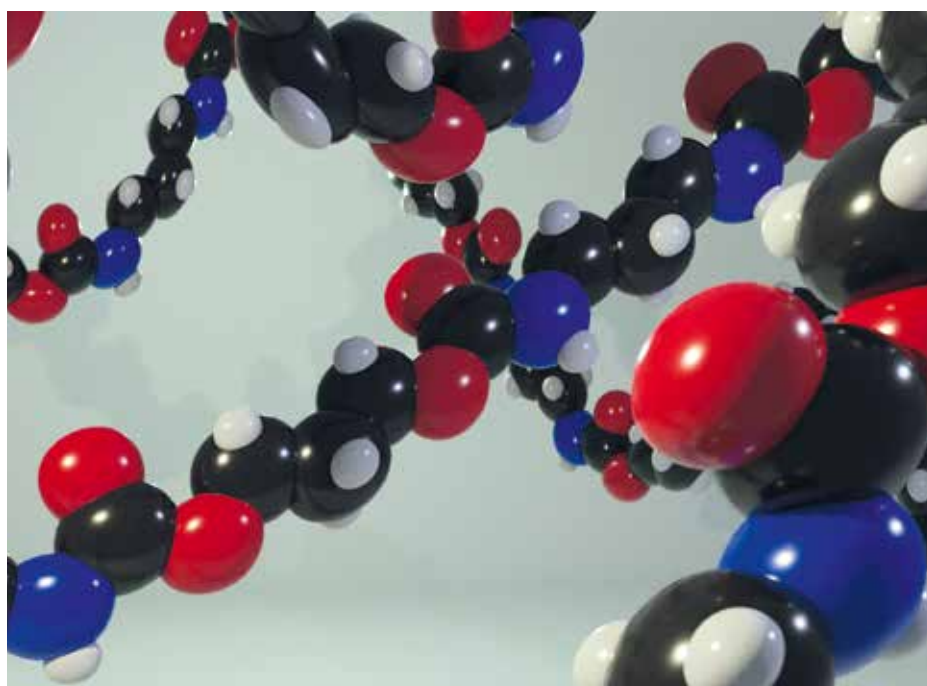


Foto: Wikimedia

CAS-numre brede og omfatter fordelinger af forskellige kvaliteter og funktionaliteter - så de kan ses som blandinger eller UVCB's (UVCB står for ukendt eller variabel sammensætning, komplekse reaktionsprodukter eller biologiske materialer). Der er derfor stadig betydelige videnshuller i passende testmetoder og assay fortolkning for disse stoffer. At integrere faredata for vandmiljøet i en standard miljørisikovurdering repræsenterer en væsentlig udfordring for disse stoffer. iTAP-projektet fremmer derfor en innovativ kemisk testdagsorden ved at udvikle metoder, værktøjer og tilgange til bedre at beskrive toksicitet og risiko ved disse polymerer.

Udvalgte polymerer er "svære at teste stoffer"

iTAP-projektet fokuserede på tre kationiske polymere, som er vandopløselige og tilhører polyquarternium (PQ) familier med forskellige kædelængder (#6, #10, #16), og de er udvalgt på grund af deres

udbredte industrielle brug, se figur 1 for PQ6 som eksempel.

De individuelle forbindelser blev udvalgt til at repræsentere bredden af mulige egenskaber inden for PQ-klasser, herunder høje og lave molekylvægte og ladningstætheder. Eksperimentelt arbejde med yderpunkterne af hver af de tre grupper blev prioriteret for bedre at tydeliggøre bidraget til de observerede effekter fra ladningstæthed og molekylvægt, da disse antages at være de mest signifikante deskriptorer inklusive miljøinteraktioner. PQ-6, -10 og -16 kan betragtes som "svære at teste stoffer" under OECD's guideline-definition af disse, som kræver ekstra omhu ved fremstilling af stamopløsninger (omrøring, timing før test, varighed af omrøring) og præsorbering af eksponeringsapparatur. Fra vores analyser er det klart, at ladningstæthed spiller en rolle i toksisk styrke, men andre akvatiske toksicitetsbeskrivelser kan også være relevante. Vandkvalitet, især indhold af

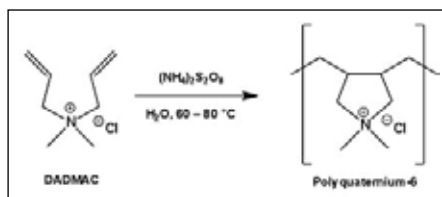
organisk kulstof og vandhårdhed, er i stand til at ændre bio- og toksikologisk tilgængelige koncentrationer af testmateriale og modulerer derfor observeret akvatisk toksicitet. Variationer i disse parametre kan også påvirke intra- og inter-laboratorie reproducerbarhed af testresultater. Grundig dokumentation af vandkvalitet bør derfor ledsage alle kationiske polymeres miljøtoksicitetsundersøgelser for at sikre reproducerbare og sammenlignelige resultater. Robust testmaterialekarakterisering, herunder ladningsdensitet og molekylvægt bør derfor dokumenteres.

Fysiske effekter snarere end cellulært optag synes at være i spil

Fysiske effekter blev observeret på alle vores testede trofiske niveauer, herunder klumper af alger, klæbende virkninger i dafnier (for eksempel manglende evne til at kaste skjold og adhæring til andre individer) og forstyrrelser af æggeskallen i fiskeembryotoksicitet (FET) assayet. Det var uklart, om disse fysiske effekter var årsagen bag den observerede toksicitet, da det på grund af størrelsen af polymererne formodes, at disse materialer ikke er i stand til at krydse biologiske membraner. Vi antager derfor, at toksiciteten ikke var forårsaget af systemiske intracellulære mekanismer. De effekter vi så, var ikke et resultat af traditionel opløst systemisk intracellulær toksicitet, men snarere mere baseret på ekstracellulær fysisk svækkelse af organismernes. Dette tyder på, at yderligere udforskning af partikelbaseret toksicitet er berettiget ud over toksicitet i opløst fase. Yderligere forskning er nødvendig for at bestemme den relative betydning af fysiske (ydre) effekter versus opløst fase toksicitet. Fysiske effekter kan være økologisk relevante, da nogle kationiske polymere udledes via spildevandsbehandling, hvor de hverken er 100 procent sorberet til faste stoffer eller fuldstændigt biologisk nedbrudt - om overhovedet nedbrudte. Udvikling af materialespecifikke nye vurderingsmetoder kan være relevante

Akvatisk toksicitet

Giftigheden af kemiske stoffer testes ved hjælp af korttids- og kroniske tests på typisk fisk, dafnier og alger ifølge testguidelines beskrevet af OECD. Ud fra disse testresultater bestemmes typisk en koncentration, hvor der er en effekt på 50 procent af organismernes, udtrykt som en EC50 værdi i mg/L.



Figur 1. PQ6.

at udforske med hensyn til toksicitetstestning af kationiske polymere - og polymere generelt for den sags skyld.

Et fundament at bygge videre på

Resultaterne fra iTAP-projektet stemmer generelt overens med tidligere toksicitetsobservationer fra litteraturen [1]. Traditionel miljørisikovurdering omfatter akut toksicitetstest med *Daphnia magna*, algen *Raphidocelis subcapitata* og en standard fiskeart. Ifølge en analyse fra 1997 fra US EPA er alger det mest følsomme trofiske niveau over for kationiske polymere. iTAP-resultater understreger yderligere algerne relative følsomhed.

Der findes ingen robuste og følsomme kemiske analysemetoder til PQ-6, -10 og -16. På trods af betydelige investeringer var iTAP ikke i stand til at udvikle og validere en ny analytisk metodologi. Der blev dog gjort betydelige fremskridt. Der kræves mere arbejde og tid for at overkomme denne udfordring i de kommende år - men forholdet mellem overfladeareal og volumen kan være en vigtig overvejelse for yderligere at forstå og afbøde sorption, når man arbejder med nominelle koncentrationer.

Det er klart, at der ikke er nogen "one size fits all"-fare og risikovurdering af kationiske polymere - disse skal videreudvikles som beskrevet i en rapport fra European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC, 2021) rapport 133-3 [2] - som iTAP også bidrog til.

QSAR'er er kritisk vigtige i ethvert regulatorisk program, og materialespecifikke modeller skal udvikles for disse polymerer. De nye modeller skal udvikles i overensstemmelse med OECD's QSAR-udviklingsretningslinjer og vil efter al sandsynlighed være multivariate, som vi har vist i projektet [3]. Desuden vil der være behov for yderligere vejledning til kategorisering og modellering af polymere. iTAP har dokumenteret udfordringerne og løsningerne vedrørende test, modellering og risikovurdering af PQ-6, -10 og -16. Det er klart blandt interessenter, at kationiske polymere og polymere generelt repræsenterer væsentlige metodiske udfordringer. Arbejdet i

■ QSAR

QSAR = Quantitative Structure Activity Relationships. Det er en statistisk modellering af giftighedsdata og typisk fedtopløselighed af et stof. Der er udviklet modeller for en række stofgrupper og nye stoffer uden giftighedsdata kan derfor få en prædikeret giftighedsværdi, for eksempel EC50 i mg/L ud fra modelresultatet. QSAR er i dag meget udbredt i REACH.

iTAP er verdensførende med hensyn til den tekniske og videnskabelige undersøgelse, vi har præsenteret, og lægger dermed et vigtigt grundlag for regulatoriske og forretningsmæssige beslutninger.

Det er klart, at der stadig er betydelige udfordringer for at sikre en faglig kationisk polymerfare og risikovurdering. Mange metodologiske spørgsmål mangler stadig at blive behandlet inden for dette emneområde fremover. AU arbejder fortsat med US EPA og Environment and Climate Change Canada på at udvikle QSAR'er for polymere. iTAP ledte en session om polymere på Society of Environmental Toxicology and Chemistry SETAC-Europe-konferencen i maj 2022 i København (www.europe2022.setac.org/) sammen med Det Europæiske Kemikalieagentur (ECHA). Nye muligheder vil blive yderligere udforsket for at udvide arbejdet med fokus på test, modellering, kategorisering og vurdering af polymere. Polymere repræsenterer tusindvis af forskellige forbindelser med store forskelle i substitution, funktionalisering og egenskaber. Det er klart, at mange polymere vil indgå i kemikalieregistreringsprogrammer, såsom den europæiske kemikalielovgivning REACH. Dette vil udfordre markedet med hensyn til test, vurdering og håndtering af disse vigtige og forskelligartede store makromolekyleforbindelser. Derfor skal der forudses mere arbejde i de kommende år.

E-mail:

Hans Sanderson: hasa@envs.au.dk

Referencer

1. De Rosemond, S.J.C., Liber, K., 2004. Wastewater treatment polymers identified as the toxic component of a diamond mine effluent. *Environ Toxicol Chem* 23, 2234-2242.
2. www.ecetoc.org/publication/tr-133-3-a-selection-of-case-studies-addressing-different-components-of-polymer-grouping-and-ra-to-put-the-cf4polymers-into-practice/.
3. [www.doi.org/10.1016/j.comtox.2021.100181](https://doi.org/10.1016/j.comtox.2021.100181).

Vands pakning omkring biomolekyler

Vands struktur omkring peptider og større proteiner spiller en afgørende rolle for deres biologiske funktion. Derfor er det vigtigt at undersøge, hvad der gør vand så specielt for biologiske processer.

Af Michael Bache og Henrik Bohr, CERE, Institut for Kemiteknik, DTU

Der er i de seneste år fremkommet mange nye teorier for vand i væskefasen blandt to forskellige densiteter af vand, og vand med to forskellige kiraliteter i hydrogenmolekylets kernespin. Det centrale er dynamikken i hydrogenbindingen. Hydrogenbindingen er svagere end en kovalent binding, men skifter væsentligt hurtigere med 100 milliarder gange per sekund i gennemsnit. Dette er formentlig grundlaget for, at vand har en afgørende betydning for biomolekylers funktion i biologiske processer, hvor vand har egenskaber, som ingen anden solvent ville kunne udfylde. Disse egenskaber inkluderer en frossen isfase med lavere tæthed, meget stor varmekapacitet, høj opløselighed, høj dielektricitetskonstant, stor lydbølgeudbredelse, stor diffusion mv. Disse egenskaber er alle vigtige for liv på vores planet.

Hydrogenbindingsnetværk

I fast form har vand omkring 20 forskellige krystallinske strukturer. Også i flydende form kan hydrogenbindingen skabe en flygtig lokal molekylestruktur. Denne molekylestruktur kan antage forskellige former, herunder en tetrahedra pyramidestruktur og en hexagonal

struktur. Der er endvidere spekulationer om større semistabile ansamlinger af vandmolekyler (figur 1).

Tetrahedra klyngestrukturen er en ud af mange måder, som vandmolekylerne kan være organiseret i. En anden organisering af vand er den hexagonale struktur. Disse klynger er igen bundet sammen i større sammenhængende strukturer ved hjælp af hydrogenbindinger. I væskefasen er det mere uklart, om vand antager globale strukturer, end det er i isfasen, men lokalt er vand domineret af tetrahedra strukturer, hvor et vandmolekyle er hydrogenbundet til fire nabomolekyler, og hvor udartningen er bestemt af hydrogenbindingsstyrken. Denne styrke er næsten lineært relateret til elektrontætheden omkring hydrogenbindingen.

Der er forskellige teorier om vands hydrogenbindinger i den lokale struktur i væskefasen. Den gængse teori er, at vandmolekyler er bundet til de fire nærmeste nabovandmolekyler med lige stærke h-bindinger, to donorbindinger og to modtagerbindinger i en tetragonal struktur. En anden teori beskriver en mere filamentagtig struktur, hvor hvert vandmolekyle kun kan danne to stærke hydrogenbindinger, nemlig en donorbinding og en modtagerbinding til andre omkringværende vandmole-

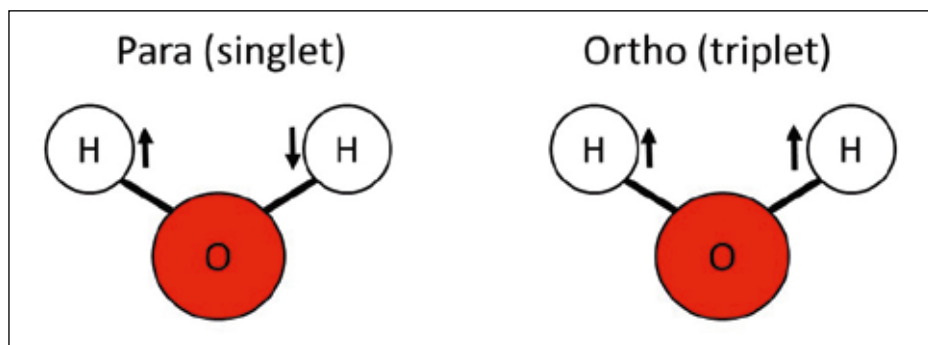
kyler, hvilket resulterer i en mere lineær struktur. For at afgøre den lokale struktur, kan man forsøge at finde det gennemsnitlige antal hydrogenbindinger per vandmolekyle i en vandmolekylegruppe. Det er imidlertid ikke nemt at undersøge eksperimentelt, da hydrogenbindinger dannes og brydes op til 100 milliarder gange i sekundet. Men man kan lave en molekylær dynamik-simulering af den lokale struktur for vand i væskefasen, og den viser, at i den gennemsnitlige lokale struktur er tetrahedra-formen ret udbredt, og antallet af hydrogenbindinger per vandmolekyle ligger mellem to og fire, med henholdsvis to stærke og to svage hydrogenbindinger. Det faktum, at der er to svage hydrogenbindinger, giver vand den typiske fleksibilitet og samtidig mulighed for elektrisk ledning [1].

To densiteter af vand

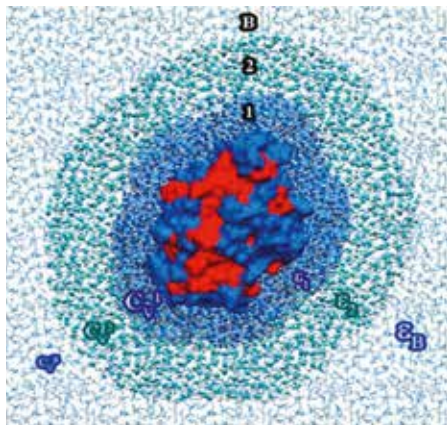
Siden opdagelsen af røntgen blev gjort af Wilhelm Röntgen, er der spekuleret på tilstedeværelsen af to forskellige densiteter af vand i væskefasen. I de sidste to årtier har eksperimenter på underafkølet vand med kraftig femtosekund røntgenspektroskopi fastslået, at der er to lokale molekylære densitetsfaser i flydende vand med 20 procent forskelle i densitet. Dette er senest efterprøvet ved



Figur 1. Venstre: Foreslået tetrahedra molekylestruktur af vand. Midt: Iskristaller fra en grotte. Højre: Hexagonal molekylestruktur af vand (Wikipedia).



Figur 2. Ortho (venstre), para (højre) kerne spin



Figur 3. Vand omkring lysozyme-proteinet. Det primære protein hydreringslag (1) og det sekundære lag (2) med to forskellige di-elektricitets konstanter ϵ_1 og ϵ_2 , og så et lag med frie vandmolekyler (B) [12]

almindelig nærinfrarød spektroskopi af vand ved stuetemperatur, og resultaterne indikerer, at det er sandsynligt, at vand ved stuetemperatur faktisk også består af to typer af væske, der fluktuerer i pakning og densitet. Det er stadig uvist, hvad dette betyder for biomolekyler, men idet biologien er udviklet fra det flydende vand, må man formode, at den er i stand til at udnytte denne lokale vandmolekylære densitetsforskel [2,3,4].

Ortho/para kernespin isomere i vandmolekylet

Vand kan findes i to spin isomere på grund af hydrogenkerners kernespin, svarende til spin-parring af de to hydrogenprotoner i hvert vandmolekyle. Sædvanligvis er vandmolekylets symmetri bestemt ud fra dets elektroniske bindingsstruktur (se figur 2).

Den symmetri, der er tale om her, gælder kernespin for brintatomerne i vand, og den skyldes primært, at den samlede bølgefunktion for de to kernespin i hydrogen skal være anti-symmetrisk ifølge kendte spin-/statistikregler. Det medfører, at en lige funktion af spinkombinationer (op-op, ned-ned, op-ned + ned-op) multipliceres med en anti-symmetrisk angulært-moment bølgefunktion, som giver total spin 1

(ortho-tilstand) og et magnetisk kvantetal $m=1$ eller 0 (figur 2). Omvendt medfører en ulige funktion af spinkombinationen (op-ned - ned-op), der multipliceres med en symmetrisk angulært-moment bølgefunktion, et total spin på 0 (para-tilstand) og et magnetisk kvantetal $m=0$.

Som set i antal af spinkonfigurationer, er der tre gange så mange ortho-tilstande (75 procent) som para-tilstande (25 procent). Ortho-tilstanden kan påvirkes af et magnetisk felt (for $m=1$ tilstand), mens para-tilstanden er næsten upåvirkelig af et magnetisk felt. Derfor er der udviklet en teknik til at separere de to kernespin-tilstande. Det kan gøres ved en magnetisk hexapol-fokusering, der separerer $m=1$ tilstandene fra $m=0$ tilstandene [2].

Der kan komme interessante anvendelser ud af sådan en separation. Det er blandt andet vist, at reaktionskinetik for diazenylium ioner (N_2H^+) processen forløber 23 procent hurtigere med vand i para-tilstanden end i ortho-tilstanden, hvilket kan forklares ved, at ortho-tilstanden spinner hurtigere end para-tilstanden og dermed nedsætter reaktionsmuligheden for vand i ortho-tilstanden [5,6,7].

Kernespin relaxsation i vand

Den vigtige kommunikation i vandet omkring et biomolekyle er blandt andet styret af protonkernernes spin-magnetiske dipolmomenter og dermed af hydrogenbindinger og hydrogen netværk. Ønsker man at studere dette, kan man bruge kernemagnetisk resonans (NMR) til at undersøge de forskellige vandlag omkring biomolekylet. Her vil spin-gitter magnetisk relaxsationstid (T_R) af hydrogenkernen i vandet omkring et stort biomolekyle indikere, hvor kraftigt vandet er bundet til proteinet [8].

Man kan således dele vandet op i sektioner omkring proteinet som 1. sektionen med bundet, begravet vand ved proteinet i op til 10 Ångstrøm med relaxsationstider af ordenen $T_R = 2 \times 10^{-12}$ s, 2. sektionen med overfladevand med relaxsationstider af ordenen $T_R = 1.5 \times 10^{-9}$ s og fri vand

som "bulk" med $T_R = 4 \times 10^{-8}$ s, (se figur 3). Dette viser, at vandet, bundet af det undersøgte biomolekyle, har en mere fastlåst dynamik set i spin-magnetiske relaxsationstider, der rækker flere nanometer væk fra biomolekylet [8].

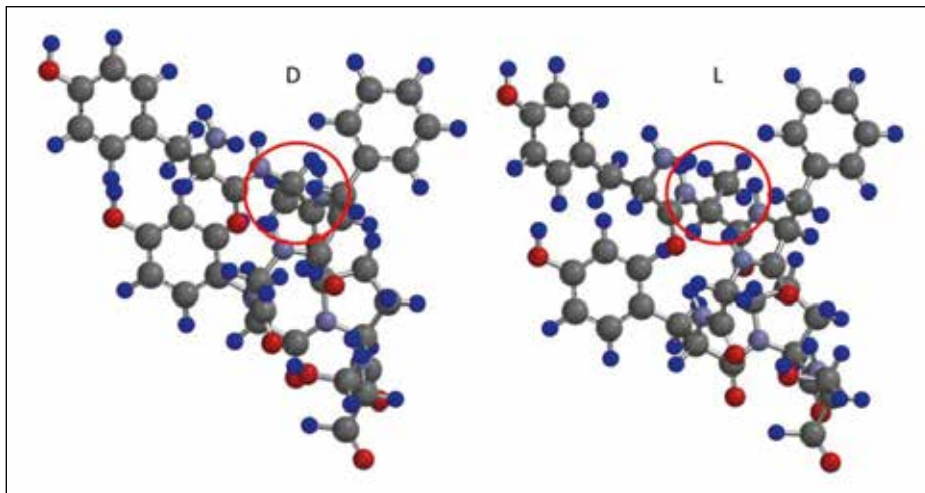
Tunneleringseffekter i vandmolekyler

Ved tunneleringseffekter følger et atom ikke de gængse atomistiske beregninger, men er i stand til at "hoppe over" de beregnede energibarrierer. Hvis man binder seks hexagonalt orienterede vandmolekyler i en Beryl-krystal, kan man observere, at vandet har delokaliserede protoner. Denne viden er væsentlig for forståelsen af vand indesluttet i proteiner. Tunnelleffekten af vands protoner kan således have en afgørende effekt i vand omkring og i et protein og i enzymatiske processer [8,9,10].

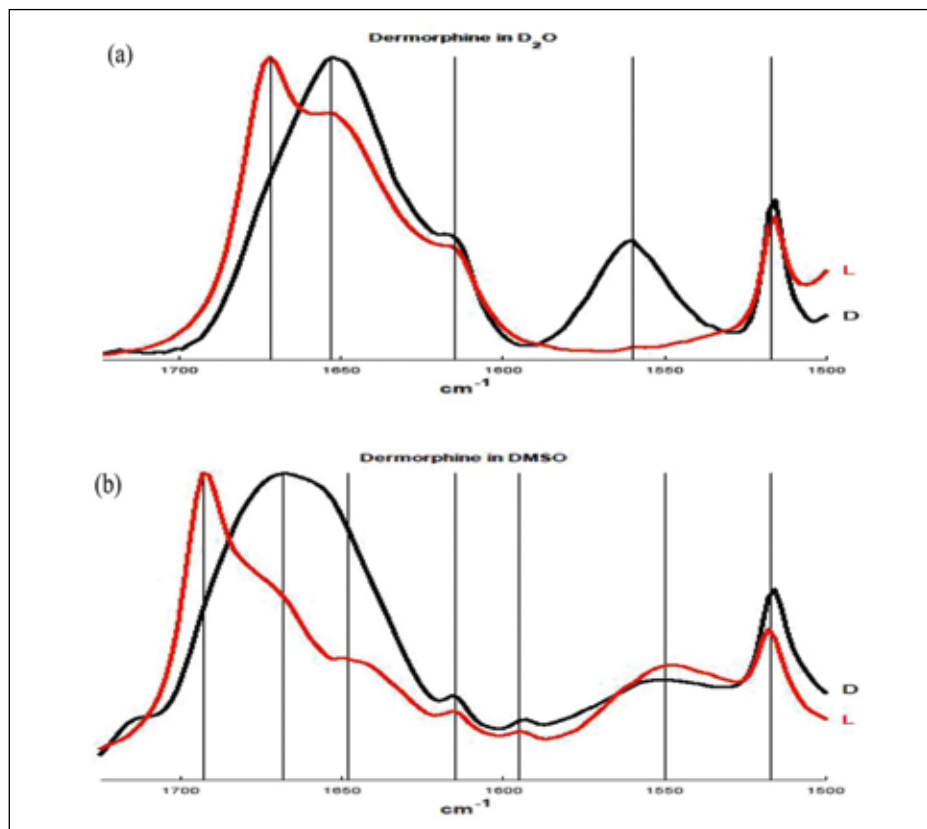
Pakning af vandmolekyler omkring biomolekyler

Vandmolekylers pakning omkring peptider og proteiner har stor betydning for disses biologiske funktion. Et godt eksempel er peptider med smertedæmpende egenskaber som opiat peptider. For nogle år tilbage blev der isoleret diverse peptider fra huden af en giftig grøn frø (Phyllomedusa) fra Amazonjunglen i Sydamerika. Af disse peptider udviser dermorphin stor selektivitet overfor $my(\mu)$ opioid-receptoren. I dermorphin er et enkelt højrehåndet alanin aminosyre (D), substitueret i stedet for den sædvanlige venstrehåndede alanin (L) som nummer to i sekvensen af syv aminosyrer i et kort opiat peptid for $my(\mu)$ -opioid receptoren (figur 4). Kun D-alanin dermorphin har en 30-50 kraftigere virkning end almindelig morfin, mens L-alanin derimod ingen virkning har på $my(\mu)$ -receptoren.

Normalt skyldes disse forskelle, at de to kirale versioner har en forskellig 3-dimensional struktur, der umuliggør docking af den ene analog på $my(\mu)$ -receptoren. I dermorphin-tilfældet er docking-mekanismen ikke forstået. Vi var derfor interesserede i at undersøge, om vands pakning omkring peptidet kunne spille en rolle. Derfor undersøgte vi, om infrarød spektroskopi kunne belyse forskellen mellem D og -alanin dermorphin. Her er det dog meget svært at skelne kirale strukturer fra hinanden, da der er tale om spejlsymmetri, hvor ens atomer har byttet plads som i tilfældet med højre- og venstrehåndede aminosyrer. Det er muligt at vise strukturforskelle ved hjælp af polariseret lys eller,



Figur 4. De to former af dermorphin morfin analog. Venstre: D- alanin dermorphin, højre: L-alanin dermorphin.



Figur 5. Absorption af infrarød stråling af to forskellige chirale dermorphin peptider i tungt vand. Forskellen ses kun, når dermorphin peptidet er opløst i vand (øverst) og ikke andre opløsningsmidler (nederst).

som her, at opløse peptidet i væsker med forskellig polaritet, dvs. væsker med forskellig dielektricitetskonstant, som peptidet er omgivet af.

I øverste del af figur 5 er vist den ændrede absorption af højre og venstre enantiomere i de forskellige væsker. Her undersøges absorptionen for henholdsvis vand og kloroform. Kun vand udviser en stor forskel mellem venstre- og højre-isomere, som derfor giver et fingerpeg om forskellen i binding til opiat receptoren, idet vand er mediet (solventen) i den

ekstracellulære interaktion. For normale, venstrehåndede aminosyrer vil sidekæderne stikke ud alternerende med hver anden til den modsatte side. Når en højre aminosyre optræder, går den pågældende aminosyre til samme side, og det skaber så en lokal "pukkel", hvor de tre aminosyrer ligger til samme side og binder derved vand (se figur 4). Dette forklarer nok ikke hele forskellen mellem D- og L-alanin dermorphin-aktivitet, men en undersøgelse af vandets pakning omkring peptidet er et skridt nærmere [11].

Vands rolle i biologien

Vandmolekylet har en symmetri klasse, der er udledt af spejl- og rotations-symmetrien. Det har stor betydning for dens atomare geometri og dens IR, NIR, X-ray og Raman spektrum. Disse spektre giver væsentlige informationer om vandmolekylet, men det giver ikke information om hydrogenbindingers kollektive fænomener eller en eventuel effekt fra vands hydrogenbindingsnetværk.

Der er lavet teorier om, hvordan kommunikation mellem biomolekyler kan foregå ved hjælp af hydrogenbindinger. Disse er meget dynamiske og kan ændres i tid ved at "tændes" og "slukkes" omkring et kompleks. De kan også induceres ved elektriske felter og ved elektromagnetiske bølger. Kollektive koordinater kan beskrive den asymmetri, som en sådan induktion skaber. En Markov-proces kan beskrive en sådan kommunikationsbølge. Ved ligand-receptor systemet, kan det være væsentligt med en kommunikation i vand for at lede liganden, for eksempel et peptid hen imod dens tilhørende receptor-molekyle [12,13].

Idet hydrogenbindingen er relativ svag (cirka 23 kcal/mol) og kortlivet (cirka 10 pico-sekunder) er der betydelige tekniske udfordringer i at kortlægge deres dynamik og deres subtile indbyrdes netværk. Kovalente bindinger er velbeskrevet i kvantemekanik, men udfordringen ved simulering af hydrogenbindingen er, at det beregnes som mange-legeme-teori med feedback-effekter og derfor er omkostningsfuld i molekylærdynamiske beregninger.

I spektroskopi er det også svært at skelne hydrogenbindingssignalet fra biomolekyler noget kraftigere kovalente og ion-bindinger. Det seneste årti har dog budt på fremskridt takket være bedre gallium arsenid-baserede detektorer, og idet der er kommet mere fokus på vands rolle. Vand betragtes nu mere som en aktiv medspiller i biomolekyler funktion snarere end blot et opløsningsmiddel. Hvis det fremover fastlægges, at de svage hydrogenbindinger danner et dynamisk netværk omkring biomolekyler, ville det udvide den nuværende strukturelle analyse med en analyse af vandets dynamik omkring biomolekylet. Dette kan meget vel vise sig at være en væsentlig viden inden for medico-, kemi- og bioteknologibranchen. [14,15,16].

E-mail:

Michael Bache: mbac@kt.dtu.dk

Henrik Bohr: hbohr@dtu.dk

Referencer

1. Haigang Lu et al., "Hydrogen-bond network and local structure of liquid water: An atoms-in-molecules perspective", J. of Chemical. Phys. **129**, 124512 (2008); doi: 10.1063/1.2985605.
2. Pettersson, L.G.M., Harada, Y., Nilsson, A., 2019. Do X-ray spectroscopies provide evidence for continuous distribution models of water at ambient conditions? PNAS, **116**(35), 17156-17157 (2019).
3. Kyung Hwan Kim, Anders Nilsson et al, Experimental observation of the liquid-liquid transition in bulk supercooled water under pressure. Science 370, 978-982 (2020).
4. P. Renati et al. Temperature dependence analysis of the NIR spectra of liquid water confirms the existence of two phases, one of which is in a coherent state, J. of Molecular Liquids **292**, 111449 (2019).
5. Thomas Engel, "Quantum Chemistry & Spectroscopy", 3rd ed., 2012, Chicago, USA, and Georgios M Kontogeorgis and Georgios K Folas, "Thermodynamical models for industrial applications", John Wiley & Sons, 2009.
6. Daniel A. Horke et al., "Separating para- and ortho-water." Angewandte Chemie, Int. ed. 53 (44) 11965-11968, (2014).
7. A. Kilaj et al., "Observation of different reactivities of para and ortho-water towards trapped diazenylium ions", NATURE Communication, (2018) **9**: 2096.
8. B. Solna, P. Champion et al., "Wide-dynamical-range kinetic investigations of deep proton tunneling in proteins", NATURE Chemistry **8**, 874-880 (2016).
9. Kolesnikov, Alexander & Reiter, George & Choudhury, Narayani & Prisk, Timothy & Mamontov, Eugene & Podlesnyak, Andrey & Ehlers, George & Seel, Andrew & Wesolowski, David & Anovitz, Lawrence. (2016). "Quantum Tunneling of Water in Beryl: A New State of the Water Molecule". Physical Review Letters. 116. 10.1103/PhysRevLett.116.167802.
10. Richardson J.O., Pérez C., Lobsiger S., Reid A.A., Temelso B., Shields G.C., Kisiel Z., Wales D.J., Pate B.H., Althorpe S.C. Concerted hydrogen-bond breaking by quantum tunneling in the water hexamer prism. Science. 2016 Mar 18;351(6279):1310-3. doi: 10.1126/science.aae0012. PMID: 26989250.
11. M. Bache, K. Stibius et al. "Vibrational spectra and conformations for chiral opiates in changing solvents", Applied Spectroscopy Reviews, doi: 10.1080/05704928 (2020).
12. Saumyak Mukherjee, Sayantan Mondal, and Biman Bagchi, "Distinguishing dynamical features of water inside protein hydration layer: Distribution reveals what is hidden behind the average", J. Chem. Phys. **147**, 024901 (2017) doi.org/10.1063/1.4990693.
13. Anna Kuffel, "How water mediates the long-range interactions between remote protein molecules", Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **19**, issue 7, pp. 5441-5448.
14. A. Krin, C. Perez, P. Pinacho et al. Structure Determination, Conformational Flexibility etc. Chemistry- a European journal, **24**(3), 721-729 (2018).
15. Päslock, Christopher; Schäfer, Lars V., Heyden, Matthias; Atomistic characterization of collective protein-water-membrane dynamics; 2019 Phys. Chem. Chem. Phys. https://dx.doi.org/10.1039/C9CP00725C.
16. Alexei A. Kananenka, J.L. Skinner. "Unusually strong hydrogen bond cooperativity in particular (H₂O)₂₀ clusters" Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, **22**, 18124-18131; https://doi.org/10.1039/D0CP02343D.



DSK Hackathon 2022

A 2-day hackathon organized by the Danish Chemometric Society in collaboration with the Danish Data Science Academy and IDA Kemi. Participants must be BSc, MSc, PhD students or Postdocs - and a data science/AI related study background is highly recommended.

1st and 2nd of October 2022, Lyngby

Read more: www.ida.dk/arrangementer/345635.

dsk.2022

As a participant to dsk.2022, you have the possibility to listen to interesting lectures on all levels from applications to advanced chemometrics. This year, we will focus on design of experiments, machine learning and applied chemometrics. And, of course, dsk.dating, where you will have the opportunity to speed date other chemometricians - getting to know them, increase your network, and maybe initiate a new project.

3rd and 4th of November 2022, Middelfart

Read more: www.ida.dk/arrangementer/345633.

Ingeniørforeningen, IDA | Kalvebod Brygge 31-33 | 1780 København V
Tlf.: 33 18 46 34, Anne Dalgaard | website: ida.dk | e-mail: ada@ida.dk



Nyttig viden fra TechMedia

HUSK

**Dansk Kemi
kan også
læses online**

Få besked hver gang
en ny udgave er
tilgængelig.

**Tilmeld dig på
TechMedia.dk**

Afsender: TechMedia A/S, Naverland 35, DK-2600 Glostrup

Intelligent Chemistry Biolab A/S Automation Specialist

Biolab A/S Custom Solutions

Liquid dispensing - Vial handling - Measurement of weight- pH - and a lot more...

JASCO

Advanced Spectroscopic & Purification Solutions

SP Scientific

Automated Sample Concentration - Freezedrying

Gilson and Hudson Robotics Inc.

Advanced Automation solutions.



The only limitation is your imagination

Besøg os på

LabDays, København - Øksnehallen, 7 - 8 september



Biolab A/S
Sindalsvej 29
DK-8240 Risskov
+45 8621 2866
sales@biolab.dk
www.biolab.dk