

Dansk Kemi

Nummer 6 - November 2022 / 103. årgang

Kemisk Forening - Kemiingeniørgruppen

Så mange
stoffer afgiver
plastikdrikkedunke

Frontfigur styrker
dansk forskning
inden for
pollens DNA

Fælles
EU-patentdomstol
på vej

NYHED!

LONGER
Effektiv slangepumpe til
biopharma og industri



SIKKER | PRÆCIS | INTUITIV

HAR DU BRUG FOR PRÆCIS DOSERING?

STORT UDVALG AF PUMPER OG LABORATORIEUDSTYR TIL ATTRAKTIVE PRISER

info@drifton.dk
Telefon 3679 0000



Se hele udvalget på webshoppen www.drifton.dk

DRIFTON
THE SCIENCE OF DISPENSING



Performance
Innovation
Reliability



JASCO are producing the highest quality circular dichroism instrumentation

The J-1000 series is the result of many advances in technology

In Denmark sold with factory trained local support and service from Biolab A/S



Biolab A/S
Sindalsvej 29
DK-8240 Risskov

+45 8621 2866
sales@biolab.dk
www.biolab.dk

INDHOLD



1 Forside:
Professor Morten Meldal fra Københavns Universitet har modtaget den prestigefyldte Nobelpris i kemi. Læs mere herom på side 23. Foto: Nils Meilvang.

6 Nu tror jeg på, at EU-patentet kommer!
EU patentaftalen har været længe undervejs, men nu mangler kun Tysklands godkendelse af aftalen.

9 Migration af kemiske stoffer fra genanvendelige plastikdrikkeflasker til drikkevand
Gaskromatografi koblet med massespektrometri (GC-MS) afslører, at genanvendelige plastikdrikkedunke afgiver et væld af kemiske stoffer til vandet.

12 Manden der jagter pollens DNA
Professor Carsten Ambelas Skjødt, der ved mere om pollen og bioaerosoler end de fleste, etablerer forskergruppe i Danmark.

14 Fem kopper om dagen holder diabetes på bagen?
Hvad ved vi om kaffe, dens indholdsstoffer og indvirkning på vores sundhed?

16 Emissioner og nedbrydningsprodukter i amin-baserede carbon capture anlæg
Anvendelse af aminsolventer er en udbredt teknologi i de anlæg, der introduceres til CO₂-fangst. Få et overblik over mulige emissioner og nedbrydningsprodukter.

20 Grønnere plastikproduktion
Opfanget CO₂ kan erstatte råmaterialer udvundet fra fossile ressourcer til plastikproduktion.

24 Tycho Brahes kemi - del II
Tycho Brahe dyrkede alkemi og fremstillede lægemidler, læs forsættelsen om hans virke på området.

27 ACEX-platform på KU
I denne artikel, der er en del af en serierække om forskningsinfrastrukturkonsortiet ACTRIS-DK, kan du læse om infrastruktur til kammersimuleringer, overvågning og feltstudier på Københavns Universitet.

28 DiaLabXpo 2022
DiaLabXpo 2022 blev en succes.

29 Er der bananer i øl?
Bananolie, der er trivialnavnet for 3-methylbutyl(ethanoat) findes også i øl.

30 Foreningsnyt fra IDA Kemi

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
(Kemiingeniørgruppen)
Lektor, civilingeniør, ph.d.
Merete Norsker Bergsøe
Vibeke Richter Foersom
(Næstformand, Kemilærerforeningen)
Chefkonsulent Helle Westphal
Gruppeleder, 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 2023 her!
Scan med kameraet
på din smartphone.



Nobelprisen i kemi 2022 gik til Morten Meldal

Det er forhåbentlig ikke forbigået læserne af dette blads opmærksomhed, at Nobelprisen i kemi i år gik til den danske kemiingeniør, ph.d., professor Morten Meldal, Københavns Universitet. Tillykke!

Prisen er givet for opdagelsen af den kemiske klik-reaktion, der, som det muligvis er bekendt for mange, er en kobberkatalyseret reaktion (cycloaddition) mellem en alkyn og en azid. Meldal deler prisen med Barry Sharpless, Scripps Research, La Jolla, Californien, USA, der opdagede den samme klik-

kemi-reaktion stort set samtidigt som Morten Meldal. Det er så særligt imponerende, at det er anden gang, Barry Sharpless vinder prisen, første gang i 2001.

Den tredje del af årets Nobelpris i kemi går til Carolyn Bertozzi, Stanford University, Palo Alto, Californien, USA. Bertozzi får Nobelprisen for at have ført klik-kemien ind i biologien, hvorved hun har skabt det felt, hun kalder bioorthogonal kemi. Bertozzi er især kendt herhjemme for glycochemi. Med kombination

af klik-kemi og biologi kan der skabes helt nye muligheder, særligt inden for det medicinske område.

Tildelingen af Nobelprisen til disse tre topforskere er således en anerkendelse af, at den kemiske klik-reaktion har vist sig at være opdagelsen af et værktøj med næsten uendelige anvendelsesmuligheder.

Det er glædeligt og inspirerende, at en dansker får Nobelprisen. Til DR har Morten Meldal udtalt, at han håber, at det, at han nu er Nobelprismodtager kan opfordre flere unge til at læse kemi.

Det håber vi også!

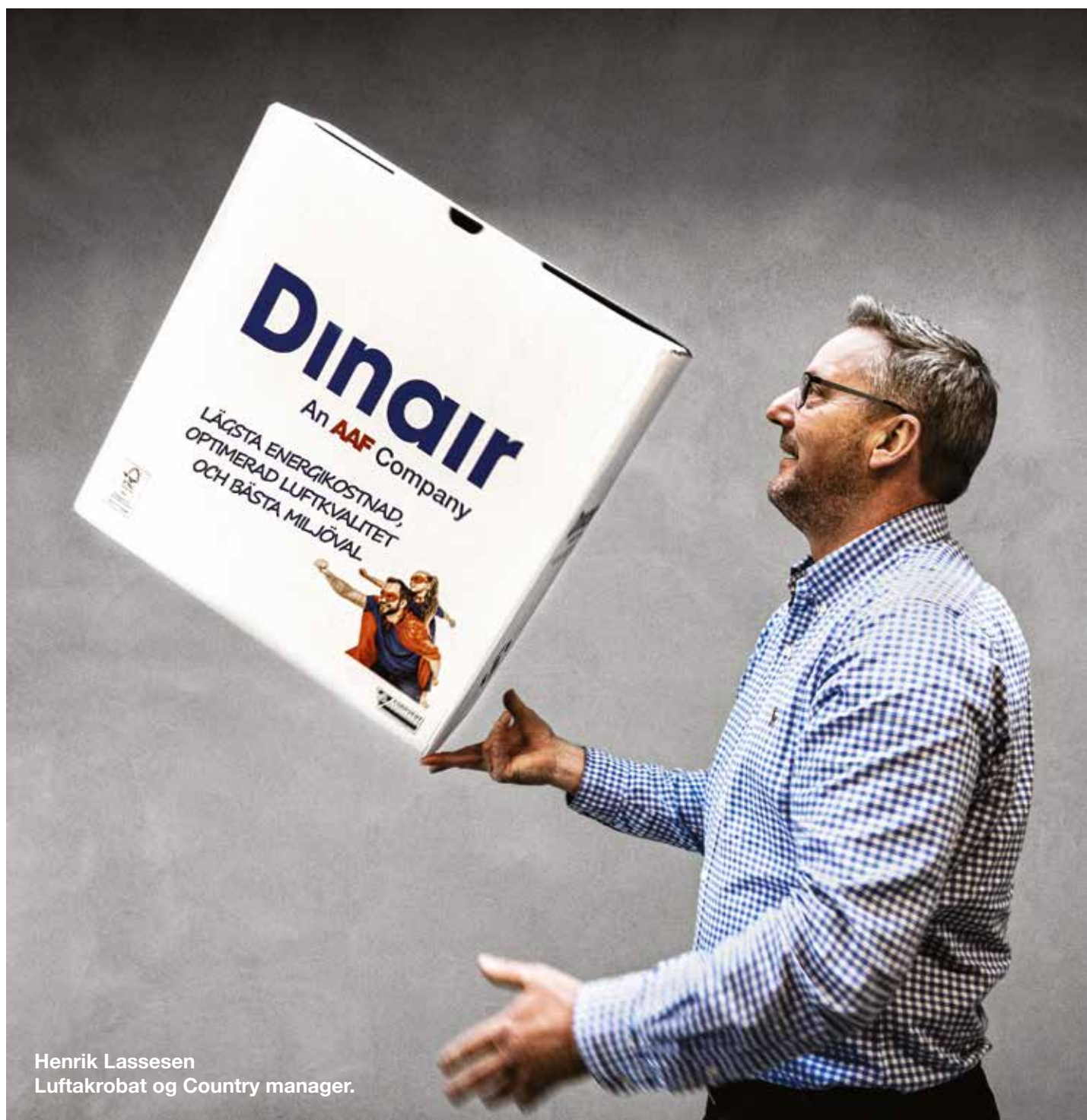
Tillykke til Morten Meldal fra Dansk kemi.

Anne S. Meyer

Tildelingen af Nobelprisen
til disse tre topforskere er
således en anerkendelse af, at
den kemiske klik-reaktion har
vist sig at være opdagelsen et
værktøj med næsten uendelige
anvendelsesmuligheder



Kilde: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2022>



Henrik Lassen
Luftakrobat og Country manager.

Mød nogle af ventilationsbranchens mest erfarne luftakrobater.

AAF/Dinair er en af verdens førende producenter af luftfiltre. Koncernen har flere end 3.000 ansatte i 22 lande. Vi har over 100 års erfaring og en vision om til stadighed at være verdens førende inden for luftfiltre og luftfilterløsninger. Vores produkter produceres bæredygtigt med fokus på energibesparelser og effektivitet iht. ISO16890 og EN1822. Vores eFRM HEPA filtre (membran filtre) er godkendt til pharma og renrum m.m. og kan give besparelser på op til 50%. Disse historier og mange andre, uddyber vi gerne ved lejlighed.

Kontakt en af luftakrobaterne i AAF Danmark på tlf.: 70 26 01 66 eller check: aafeuropa.dk



Nu tror jeg på, at EU-patentet kommer!

Nu mangler kun Tysklands godkendelse af EU-aftalen om en fælles patentdomstol, men enhedspatentsystemet vil træde i kraft i starten af det nye år.



Foto: Pixabay

Af Anders Heebøll-Nielsen,
Senior European Patent Attorney,
AWA Denmark A/S

I 2014 stemte vi for, at Danmark skal tilslutte sig EU-aftalen om en fælles patentdomstol, og sidenhen synes ingenting at være sket. Efter folkeafstemningen døde al snak om det europæiske enhedspatent ud i de danske medier, men sagen ligger naturligvis ikke stille, og

vi venter nu på udviklingen uden for Danmark. I denne artikel sammenfatter jeg status, og hvad der er sket siden folkeafstemningen.

Udgangspunktet for enhedspatentet

Lissabontraktaten åbnede for, at grupper af EU-lande kan arbejde mod ønskede mål (under et "forstærket samarbejde"), og i 2011 berettede jeg i Dansk Kemi

om, at de første skridt var taget mod et EU-patent med forslag til to forordninger [1]. Forordningerne (Europa-Parlamentets og Rådets Forordninger om gennemførelse af et forstærket samarbejde om indførelse af enhedspatentbeskyttelse, nr.: 1257/2012, og om indførelse af enhedspatentbeskyttelse for så vidt angår gældende oversættelsesordninger, nr. 1260/2012) blev vedtaget i 2012 for alle EU-lande bortset fra Spanien og Italien.

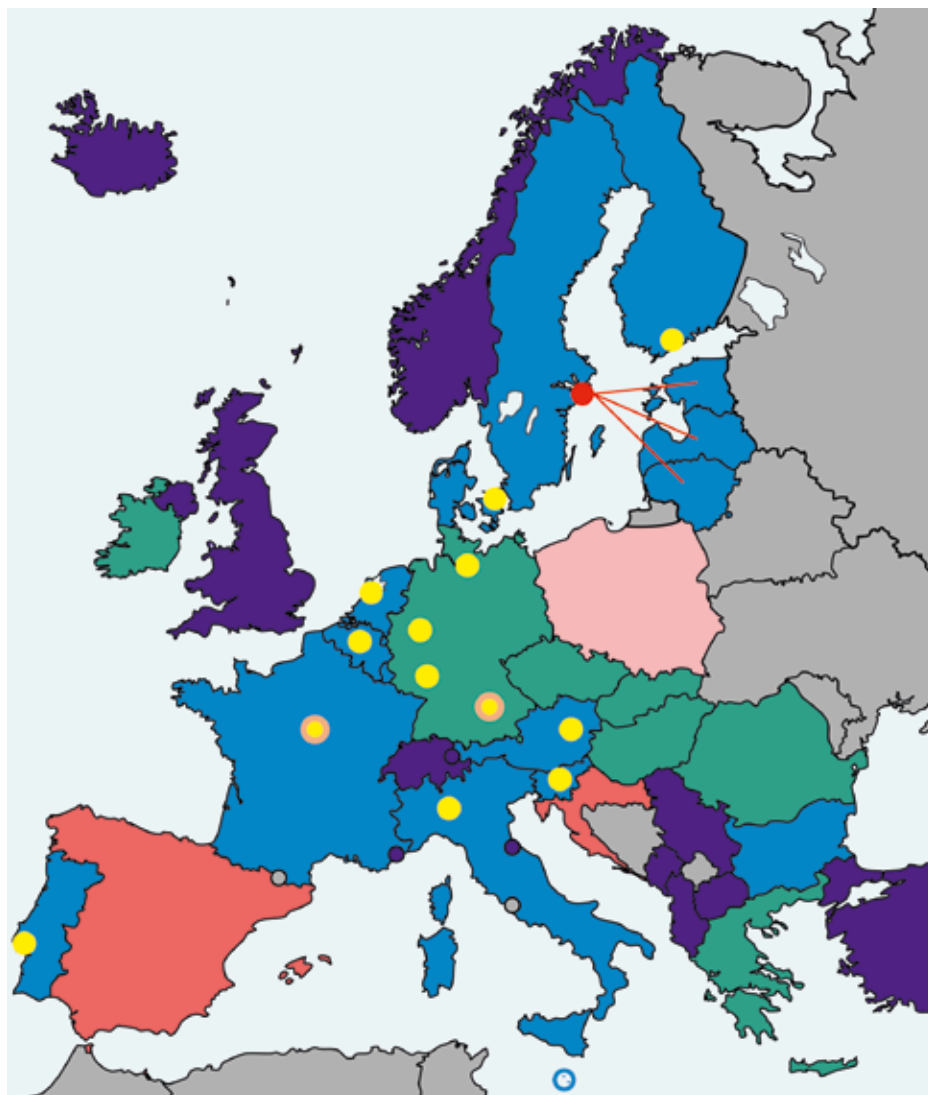
Da jeg igen skrev om EU-patentet i Dansk Kemi i 2013 [2], var den nødvendige aftale om en fælles patentdomstol (2013/C 175/01, "Aftalen") offentliggjort i EU-Tidende og lagt ud til ratifikation hos EU-landene. Det var Aftalen, vi stemte om ved folkeafstemningen. Danmark var blandt de første fem lande til at ratificere Aftalen, men Aftalen kan først træde i kraft, når 13 lande har ratificeret den, herunder de tre lande, hvor flest europæiske patenter er i kraft. I dag har 16 EU-lande ratificeret Aftalen, men Tyskland er endnu ikke blandt landene.

Hvorfor er vi ikke nået videre?

I 2013 spåede jeg, at enhedspatentsystemet kunne træde i kraft i 2015. Jeg var for optimistisk om forløbet for et komplekst internationalt system, men ikke desto mindre er det kun to hændelser, som især har forsinket systemet. Vigtige hændelser i forløbet er sammenfattet i tidslinjen, som kan ses på side 8.

Da Danmark stemte om Aftalen, var de tre lande med flest europæiske patenter Frankrig, Storbritannien og Tyskland. Storbritannien ratificerede tidligt Aftalen, men idet Aftalen er en mellemstatslig aftale og ikke EU-lov, blev det uklart, om Storbritannien kunne være med, da de ved Brexit-afstemningen stemte sig ud af EU. Aftalen er kun åben for EU-lande og angiver ikke, hvad der sker, hvis et land forlader EU. Et halvt år efter Brexit-afstemningen udtrykte Storbritanniens minister for intellektuel ejendomsret, at Storbritannien ville være med i Aftalen, da de ønskede at spille en aktiv rolle, så længe de er EU-medlem. Storbritannien trak sig sidenhen fra Aftalen og løste derved problemet.

Tysklands Forbundsdag stemte for Aftalen 10. marts 2017. Den tyske advokat Ingve Björn Stjerna har længe været en udtalt modstander af en fælles patentdomstol, og han anlagde tre uger senere en retssag ved Tysklands forfatnings-



Figur 1. De europæiske landes tilslutning til EU, patentsamarbejdet og enhedspatentet (venligst udlånt af Wikipedia).

domstol om, at Aftalen stred imod den tyske forfatning. Dermed blev projektet låst, og forfatningsdomstolen kunne tvinge hele projektet til at starte forfra, hvis Stjerna fik ret i sin påstand.

Godt tre år senere fastslog forfatningsdomstolen, at Aftalen ikke stred mod forfatningen. I et tilsyneladende tilfælde af politisk arrogance var Aftalen stemt igennem Forbundsdagen med langt færre end det nødvendige antal medlemmer i forhold til forfatningens krav. Dermed måtte Aftalen retur til Forbundsdagen, som endnu engang stemte for den, denne gang med tilstrækkelig deltagelse fra medlemmerne, for blot at se yderligere sagsanlæg ved forfatningsdomstolen. Stjernas to yderligere sagsanlæg blev dog hurtigt afvist.

Med den tyske præsidents accept blev Tysklands tilslutning en simpel formalitet, og dermed kunne Tyskland påtage sig en portvogterrolle, så de kan sætte systemet i kraft, når alle praktiske detaljer omkring den fælles patentdomstol er

på plads. De praktiske detaljer omfatter sekundær lovgivning, ordninger omkring dommernes ansættelse og pension, systemer til sagshåndtering samt meget andet.

Når enhedspatentsystemet er i kraft, vil europæiske patenter kunne registreres som enhedspatenter for de deltagende lande, eller de kan valideres, som det gøres i dag. Et patent kan dog ikke både valideres og eksistere som enhedspatent for det samme land. For lande som ikke er med i Aftalen, skal et patent fortsat valideres for at kunne håndhæves.

Patentdomstolens afdelinger

Aftalen definerer, at den fælles patentdomstol omfatter centrale afdelinger og nationale eller regionale afdelinger, og den definerer også, ved hvilken afdeling en retssag skal føres. Som en simpel huskeregel skal man indlede retssager om ens eget patent ved en national/regional afdeling, og retssager mod andres patenter indledes ved en central afdeling. Det vil sige, at retssager om krænkelse indle-

1. april 2023	Forventet ikrafttræden af enhedspatentsystemet
19. oktober 2022	85 dommere (herunder fem danskere) udpeget til UPC
6. oktober 2022	<i>UPC Preparatory team offentliggør forventet plan for ikrafttræden</i>
7. august 2021	Tysklands præsident accepterer Aftalen
23. juni 2021	BvR 2217/20 og BvR 2216/20 afvises af forfatningsdomstolen
18. december 2020	To nye sagsanlæg (BvR 2217/20, BvR 2216/20) ved Tysklands forfatningsdomstol
26. november 2020	Tysklands Forbundsdag stemmer for Aftalen med tilstrækkelig deltagelse
20. juli 2020	Storbritannien trækker sig fra Aftalen
13. februar 2020	Forfatningsdomstolens fastslår, at afstemningen i Forbundsdagen var ulovlig (BvR 739/17)
31. marts 2017	Sagsanlæg (BvR 739/17) ved Tysklands forfatningsdomstol
10. marts 2017	Tysklands Forbundsdag stemmer for Aftalen
28. november 2016	Storbritanniens IP-minister udtrykker, at Storbritannien vil tilslutte sig Aftalen
18. oktober 2016	Italiens senat stemmer for Aftalen
23. juni 2016	Storbritannien stemmer for at forlade EU
12. marts 2016	Storbritannien stemmer for Aftalen
25. maj 2014	Danmark stemmer for Aftalen ved en folkeafstemning
19. februar 2013	24 EU-lande underskriver aftalen om en fælles patentdomstol (2013/C 175/01, "Aftalen")
17. december 2012	Rådet vedtager forordningerne 1257/2012 og 1260/2012

Tidslinje for enhedspatentet.

des ved en national/regional afdeling, og retssager om ugyldighed indledes ved en central afdeling.

De tre centrale afdelinger var planlagt i London, Paris og München, hvor afdelingen i London var tiltænkt at håndtere sager om kemipatenter og lignende. Storbritannien trak sig fra Aftalen, og der skal findes et andet sted til kemiafdelingen, men dens placering er ikke besluttet endnu. Milano har foreslået sig selv, men flere andre byer synes også, de er det rette sted, og denne beslutning vil næppe blive truffet inden Aftalens ikrafttræden. Kemisager vil blive fordelt i de centrale afdelinger i Paris og München, indtil en erstatning for London er fundet.

Figur 1, side 7, viser de europæiske lande og deres tilknytning til EU og det europæiske patentsamarbejde. EU-lande er grønne eller blå, hvor de blå lande har ratificeret Aftalen, og de grønne lande har udtrykt at ville ratificere den. De røde lande vil ikke ratificere Aftalen (men kan når som helst gøre det), og de lilla lande er med i patentsamarbejdet, men ikke i EU. Figuren viser også placeringen af den fælles patentdomstols afdelinger - de gule mærker er nationale afdelinger, og de to orange ringe viser centrale afdelinger. Den eneste regionale

afdeling (rød) findes i Stockholm og er for Sverige og de baltiske lande. Det vil sige, at Malta og Bulgarien endnu ikke har planlagt nationale afdelinger.

Man kan vælge patentdomstolen fra

Når Aftalen er trådt i kraft, vil alle sager om europæiske patenter skulle føres ved den fælles patentdomstol, også sager om patenter der allerede er i kraft, eller fremtidige patenter, der valideres i stedet for at blive registreret som enhedspatenter. Aftalen har dog en overgangsordning på syv år, hvor en patenthaver kan vælge, at retssager fortsat skal føres ved nationale domstole. Denne mulighed betegnes "opting out", og valget skal træffes for hvert patent, som ønskes holdt udenfor den fælles patentdomstol. Patenthaver kan omgøre *opting out*-valget, men ellers gælder valget i patentets levetid, og *opting out* kan vælges, så længe der ikke er indledt en retssag ved den fælles patentdomstol.

Opting out-valget må baseres på en afvejning af tabet ved at miste et patent i alle lande på én gang eller i enkelte lande (efter en ugyldighedssag), i forhold til værdien af at stoppe en formodet krænker i alle lande på én gang

eller i enkelte lande (efter en krænkelsessag). Dermed synes *opting out* mest relevant for værdifulde patenter, for eksempel om lægemidler og lignende.

Afsluttende bemærkninger

På den første dag af den fjerde måned efter Tyskland har afsluttet sin ratificering vil Aftalen træde i kraft, og europæiske patenter vil kunne registreres som enhedspatenter. *Unified Patent Court (UPC) Preparatory team* har netop offentliggjort en plan for forløbet, og de forventer, at enhedspatentsystemet vil træde i kraft 1. april 2023. Læs mere på: www.unified-patent-court.org/ og www.epo.org/applying/european/unitary/upc.html.

E-mail:
Anders Heebøll-Nielsen:
anders.heeboll-nielsen@awa.com

Referencer

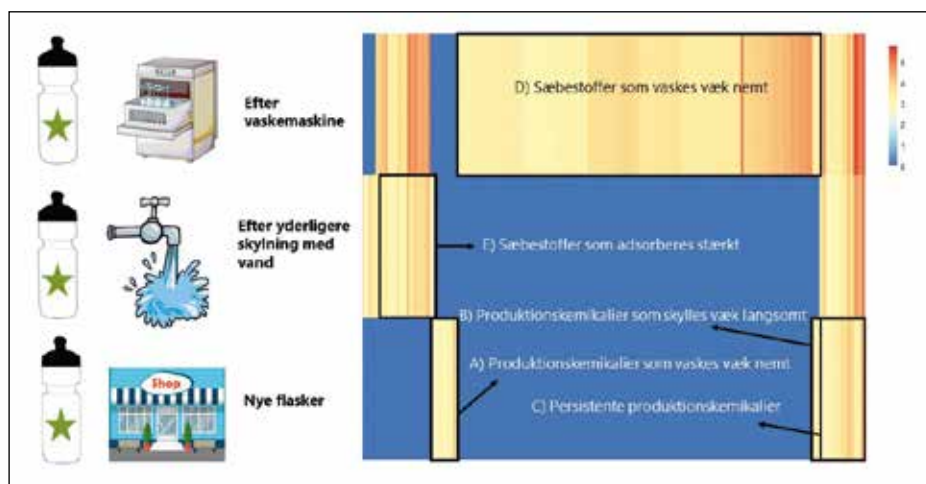
1. Heebøll-Nielsen, A. EU-patentet rykker nærmere. Dansk Kemi, 92, nr. 3, 2011, side 16-17.
2. Heebøll-Nielsen, A. Fremtidens EU-patentsystem. Dansk Kemi, 94, nr 11, 2013, side 16-17.

Migration af kemikalier fra genanvendelige plastdrikkedunke til drikkevand

Kemiske fingeraftryksanalyser afslører tusindvis af kemikalier, som kan migrere ind i drikkevandet.

Af Selina Tisler (adjunkt) og Jan H. Christensen (professor), Analytisk Kemi-gruppen, Institut for Plante og Miljøvidenskab, Københavns Universitet

Genanvendelige plastdrikkedunke er populære, især under sport, da de er lette, fleksible og ikke nemt går i stykker under brug. Der kan ske migration af kemiske stoffer fra plasten ud i drikkevandet, men det er vanskeligt at forudsige, hvilke stoffer som vil være mest relevante at monitorere. Dette skyldes, at information om ingredienser, der er blevet anvendt i produktionen, og stoffer, som tilføres uforståelig til plasten, er



Figur 1. Oversigt over de mere end 2.000 kemiske stoffer som blev detekteret i drikkevand opbevaret i nyindkøbte plastflasker, flasker vasket i opvaskemaskinen og i flasker efter efterfølgende skylning med postevand. Hver lodret linje repræsenterer ét kemisk stof; blå = ikke detekteret, jo mere rød farven er jo højere var indholdet af stoffet i drikkevandet.

yderst begrænset. Kemiske stoffer som bisphenol A (BPA) analyseres regelmæssigt, og der er regler for indhold af disse stoffer i materialer til fødevarerbrug. Der er dog et stort behov for mere bredspektrede screeninger efter stoffer, som der ikke er reguleret for, og som ikke er i databaser.

I dette studie undersøgte vi migration af kemiske stoffer fra plastdrikkedunke til drikkevand opbevaret i 24 timer i nye flasker, brugte flasker og flasker vasket i opvaskemaskinen. Vi anvendte en bredspektret analysemetode (såkaldt non-target screening, NTS) baseret på væskechromatografi og højt opløst massepektrometri til detektion og identifikation af stoffer, som er migreret over i drikkevandet. Studiet var designet til at være så tæt som muligt på typisk forbrugradfærd. Den kemiske sammensætning

af drikkevandet blev undersøgt efter de forskellige behandlinger, og stoffer som ikke fjernes efter maskinopvask eller yderligere vask, eller som dannes ved øget brug af flaskerne, blev prioriteret til yderligere undersøgelser. Studiet er publiceret i det internationale tidsskrift Journal of Hazardous Materials [1].

NTS til prioritering af kemikalier

Vi fandt hundredvis af kemiske stoffer i drikkevandet, som er migreret ud af plastikken fra nye og brugte sportsplastflasker. Efter maskinopvask detekterede vi derudover tusindvis af sæbestoffer i drikkevand opbevaret i 24 timer i nyvaskede flasker. Figur 1 viser en oversigt over kilderne til de cirka 2.000 forbindelser, der blev detekteret i de nye flasker. Omkring 100 plastrelaterede stoffer fra de nyindkøbte



flasker fjernes ved maskinopvask (A). 50 kemiske stoffer (B) var til stede i drikkevandet efter maskinopvask, men fjernes efter yderligere skylning med vand, mens 175 kemiske stoffer migrerer ud i vandet uanset behandling (C), selv efter gennemskylning af flaskerne. Det er bemærkelsesværdigt, at tilstedeværelsen af nogle af disse stoffer var højere i drikkevandet, efter flaskerne var blevet vasket i opvaskemaskine sammenlignet med indholdet før maskinopvask (indikeret med røde streger på figuren "efter opvaskemaskinen"). De fleste af de påviste stoffer er sæberelaterede og stammer fra opvaskemaskinen (D) - men blev fjernet efter yderligere skylning af flaskerne. Sæbestofferne ser ud til at adsorbere så hårdt til plastmaterialet, at det ikke kan skylles, selv efter omfattende skylning med postevand (E).

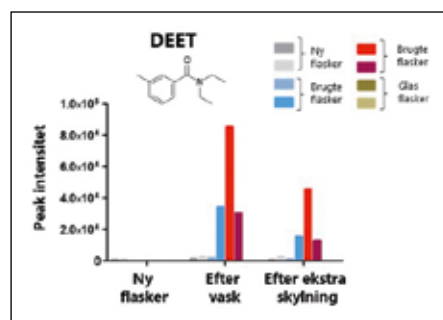
Opvaskesæbe klæber mere til plast end til glas

I studiet fandt vi, ikke overraskende, at omkring 90 procent af de overfladeaktive sæbestoffer, som tilføres drikkevandet under maskinopvask, blev fjernet igen efter grundig skylning med vand. Hvad der dog var mere overraskende og foruroligende var, at omkring 200 stoffer fortsatte med at migrere til drikkevandet selv efter den omfattende skylning med vand. Blandt de 60 stoffer med størst signal var en homolog serie af polyoxyethylen lauryl (C₁₂) ether og polyoxyethylen C₁₄ ether. Udvaskning af de homologe serier viste sig at afhænge af stoffernes polaritet, således at de mest polære stoffer blev udvasket hurtigst. Den mest polære homolog med den højeste masse og flest ethoxygrupper (C₁₂H₂₆O)+(C₂H₄O)₁₃ var næsten fuldstændig fjernet (99 procent fjernelse af den oprindelige intensitet tilbage), hvorimod den mest hydrofobe homolog (C₁₂H₂₆O)+(C₂H₄O)₄ viste i gennemsnit mindre end 30 procent fjernelse efter grundig skylning med vand.

DEET - insektmiddel i plastik?

Detektion af insektmidlet DEET i drikkevandet var ved første øjekast overraskende. DEET blev påvist i vandet fra alle plastflasker, men den højeste tilstedeværelse i vand opbevaret i brugte flasker. DEET blev også detekteret i vand opbevaret i de nye plastflasker, men i langt lavere niveauer; og stoffet blev ikke detekteret i vand opbevaret i glasflasker. Vores hypotese er, at DEET, som findes overalt i miljøet [2], også har en anden oprindelse end brugen som insektmiddel. DEET har egenskaber, som gør, at det kan anvendes

som plastblødgører som en substitut for ftalater [3]. Om hvorvidt det er tilført plasten under produktion, eller stoffet dannes under brug ved nedbrydning af andre kemikalier, er indtil videre uvist. I studiet fandt vi en god korrelation mellem indholdet af DEET og blødgøreren laurilactam, som har den kemiske formel C₁₂H₂₃NO og kun 6 brintatomer mindre end DEET. Dannelse af DEET ud fra laurilactam er derfor en mulighed. DEET kunne dog også være blevet dannet ud fra laurilactam under opvaskeprocessen på grund af tilstedeværelsen af katalyserende forbindelser i plasten som anthraquinon.



Figur 2. Kromatografisk top intensitet af DEET i drikkevand opbevaret i nye plastflasker (grå), gennemsigtige brugte plastflasker (blå) og ensfarvede røde brugte plastflasker (røde). Brun indikerer drikkevand opbevaret i glasflasker, hvor DEET ikke blev detekteret.

Detektion af andre stoffer og stoffernes giftighed

Vi fandt i alt >400 plastrelaterede stoffer såvel som >3.500 stoffer relateret til maskinopvask. Det er indtil videre lykkedes os fuldt at identificere den kemiske struktur af omkring 50 stoffer. De fleste plastrelaterede forbindelser var blødgørere, antioxidant og fotoinitiatører. De højeste kromatografiske toppe blev målt for oligomerer. Vi mistænker, at disse oligomerer er nedbrydningsprodukter af den bionedbrydelige polyesterpolycaprolacton. Identificeringen af en række fotoinitiatører er bekymrende, blandt andet på grund af deres negative effekter på mennesker: Irgacure 369 er en amin-co-initiator; en gruppe, der er velkendt for deres hormonforstyrrende effekter. Stoffet 4-methylbenzophenon har vist sig at være kræftfremkaldende og skadeligt på reproduktionssystemet. Anthraquinon giver anledning til bekymring på grund af dets nedbrydningsprodukter, som kan være giftige og kræftfremkaldende. Dog er toksicitetsdata for materialer i kontakt med fødevarer generelt begrænsede, og det er også tilfældet for stofferne, som er påvist i denne undersøgelse.

I studiet estimerede vi derfor toksiciteten af de identificerede stoffer med basis i deres kemiske struktur (ved den såkaldte Cramers regel). Vi fandt, at maskinopvask forøger migrationen af blødgørere, antioxidant og fotoinitiatører til drikkevandet. Vi fandt derfor, at den højeste estimerede toksikologiske effekt blev beregnet for de brugte plastflasker efter maskinopvask, mens ekstra skylning reducerede giftigheden.

En af de store begrænsninger med NTS i øjeblikket er manglen af kvantitativ information (koncentrationen af de identificerede stoffer), da der ikke altid findes analytiske standarder, og yderligere er kvantificering af hundredvis af stoffer omkostningstungt. Estimering af koncentrationer uden brug af standarder er dog et aktivt forskningsområde, som er vigtigt for brugen af NTS i fremtiden. Om der er en reel risiko for at drikke vand fra de undersøgte genanvendelige plastdrikkedunke, er derfor på nuværende tidspunkt uvist. Mere forskning er nødvendig for at identificere og kvantificere flere af de ukendte forbindelser, der blev påvist, samt toksikologiske tests for at vurdere relevansen og risikoen af disse stoffer. Studiet rejser spørgsmålet, om sportsdrikkedunke af denne type er egnede til genbrug, især når de er mærket som bionedbrydelig plast. Undersøgelsen understreger, at produktionen af bionedbrydelige plastflasker ikke betyder, at flaskerne nødvendigvis er lavet af naturligt forekommende stoffer. I stedet kan det spekuleres i, at blødgørere vil migrere lettere ind i forbrugernes drikkevand, når de biologisk nedbrydelige plastflasker langsomt nedbrydes under brug.

E-mail:

Selina Tisler: seti@plen.ku.dk

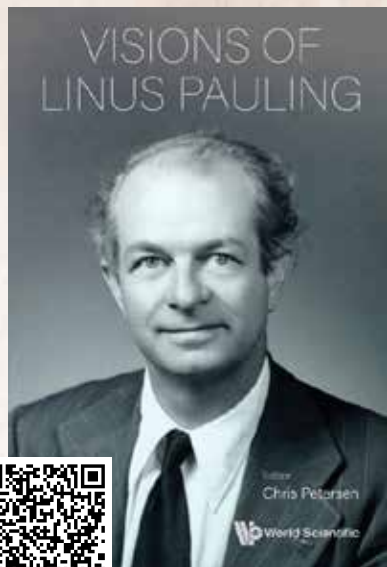
Jan H. Christensen: jch@plen.ku.dk

Referencer

1. Tisler, S., & Christensen, J.H. (2022). Non-target screening for the identification of migrating compounds from reusable plastic bottles into drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 429. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128331>.
2. Merel, S., & Snyder, S.A. (2016). Critical assessment of the ubiquitous occurrence and fate of the insect repellent N,N-diethyl-m-toluamide in water. *In Environment International* (Vol. 96, pp. 98-117). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.004>.
3. di Lorenzo, M.L., & Longo, A. (2019). N,N-Diethyl-3-methylbenzamide (DEET): A mosquito repellent as functional plasticizer for poly(L-lactic acid). *Thermochimica Acta*, 677, 180-185. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.02.004>.

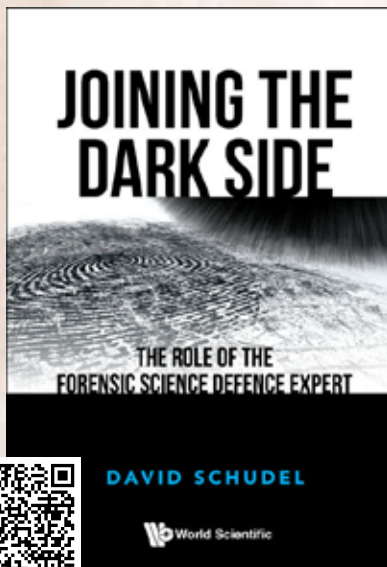
RECOMMEND TO YOUR LIBRARY

available in print & digital



edited by **Chris Petersen**

Hardcover ISBN 978-981-126-075-9



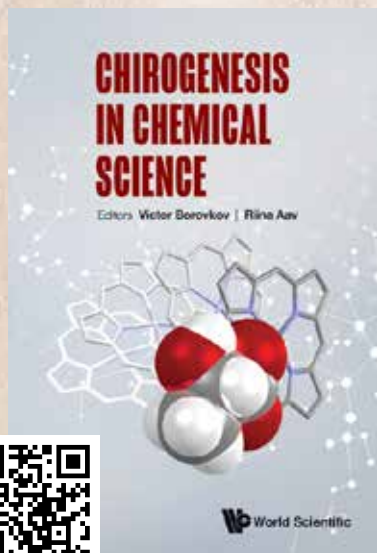
by **David Schudel**

Hardcover ISBN 978-1-80061-244-0



by **Pierre Vogel**

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



edited by **Victor Borovkov**
and **Riina Aav**

Hardcover ISBN: 978-981-125-921-0



edited by **Angela Marinetti**

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



by **Duncan Seddon**

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

eBook package available for institutions.
Contact World Scientific Europe for more information.
Email: sales@wspc.co.uk

 **World Scientific**
Connecting Great Minds

AD/SL/09/22/02

Manden, der jagter pollens DNA

Professor Carsten Ambelas Skjøth, som er en af verdens førende forskere i bioaerosoler og luftbårne allergener, etablerer nu sin forskningsgruppe ved Aarhus Universitet.

Af Hanne Christine Bertram, hcb@techmedia.dk

Hen over sommeren er professor Carsten Ambelas Skjøth og hans familie flyttet fra Worcester i England til Roskilde og flyttekasserne er efterhånden pakket ud. Baggrunden for flytningen er, at en såkaldt RECRUIT-bevilling fra Novo Nordisk Fonden har givet Carsten Ambelas Skjøth mulighed for at etablere en forskningsgruppe inden for bioaerosoler ved Aarhus Universitet i Roskilde. Hermed har vi fået en af de førende forskere, der banebrydende har været med til at koble specifikke græsarter til forekomsten af pollenallergi, på dansk jord.

Strømlinet mod atmosfærisk videnskab

Carsten Ambelas Skjøth uddannede sig oprindeligt fra Københavns Universitet, hvor han i 2000 først tog en bachelorgrad i fysik og derefter fulgte i 2004 en mastergrad i geofysik. Herefter fulgte et valg for Carsten Ambelas Skjøth, der ikke var i tvivl om, at hans fremtidige karriere skulle være inden for atmosfærisk videnskab, men valget stod mellem at fortsætte inden for studier af enten ammoniak eller pollen i luften.

- Jeg lider selv af pollenallergi, så jeg ved, hvor skoen trykker, forklarer Carsten Ambelas Skjøth, og derfor kastede han sig over et ph.d.-studie inden for modellering af pollen. Oven på dette fulgte en periode med forskningsaktiviteter ved det tidligere Danmarks Miljøundersøgelser (i dag Aarhus Universitet) og Lunds Universitet i Sverige. Perioden ved Lunds Universitet vurderer Carsten Ambelas Skjøth som skelsættende i hans karriere:

- Lunds Universitet er langt fremme på vegetationsmodeller, så her fik jeg tilegnet mig afgørende viden, som jeg ikke kunne få i Danmark.

I 2013 flyttede Carsten Ambelas Skjøth til Worcester Universitet i England, hvor han blev ansat som senior lecturer, og i 2017 modtog han et professorat i atmosfærisk videnskab.

- Det faglige miljø omkring bioaerosoler i Danmark var begrænset, så derfor gav det mig nogle helt unikke muligheder ved at tage til England i 2013 og jeg fik etableret en masse værdifulde kontakter, understreger Carsten Ambelas Skjøth.

Hvad er luftbåren pollen for en størrelse?

Når man hører ordet pollen, får mange associationer til løbende næser og kløende øjne, fordi vi umiddelbart forbinder det med pollenallergi. Men i virkeligheden er pollen en vigtig brik i planters reproduktion. Faktisk svarer pollen helt basalt til planternes sædceller. Således sikrer nogle planter deres fremtidige eksistens ved at sprede pollen. Pollen spredes via to forskellige strategier; der kan være tale om en luftbåren spredning eller en spredning, der foregår via insekter. Når planterne sætter deres lid til, at vinden vil bringe pollen frem, så det rammer en anden plante, satser de samtidig på en strategi med lav sandsynlighed for succes. Derfor er de planter, der benytter luftbåren spredning af deres pollen, nødt til at producere et gigantisk stort antal pollen for at øge chancerne for befrugtning. Størstedelen af de pollen, der giver anledning til allergi og dermed kan være generende, er netop luftbårne. En af de mest vanskelige og samtidig nok den vigtigste, set fra et sundhedsmæssigt perspektiv, er pollen fra græsserne. For at kunne forstå de ting, kræves der en ny type modeller og data - massevis af data som almindeligvis ikke er til rådighed. Her vil nye målemetoder blive afgørende.

DNA-indsamling og sekventering giver afgørende viden om allergipotential

Luftbårne pollenkorner har typisk en størrelse på 25 mikrometer, men de kan variere i størrelse fra cirka 10 og op til 200 mikrometer i diameter. De er opbygget af en hård og resistent skal, der rummer de fundamentale byggesten som proteiner, kulhydrater og fedt. Inderst inde i pollenkornerne ligger plantens arvemateriale. Det er dette DNA-materiale, som Carsten Ambelas Skjøth forfølger og forsøger at indfange og karakterisere. Karakteriseringen involverer sekventering for at fastlægge rækkefølgen af nukleotider i DNA'et. Fra forskningen i England ved Carsten Ambelas Skjøth allerede, at dette DNA kan afsløre vigtige detaljer. Sekventering af DNA fra forskellige græsarter og kobling af datene til sundhedsdata har nemlig kunnet pege på, hvilke græsarter der særligt er ansvarlige for at udløse allergiske reaktioner [1-3]. Ydermere kunne denne kobling af



Foto: Wikimedia



Efter adskillige år i udlandet med ansættelser i blandt andet Sverige og Storbritannien vender professor Carsten Ambelas Skjøth tilbage til Danmark.

pollens DNA-data til sundhedsdata afsløre, at den græsart, som man typisk bruger som model og til immunterapi, nemlig engrottehal, faktisk ikke blev indfanget i luften i Worcester.

Danmarks pollenprofil

Med flytningen til Danmark og Aarhus Universitet starter Carsten Ambelas Skjøth nu op på at indsamle pollen og sekventere dets DNA i dansk luft. Håbet er at kunne etablere tre indsamlingssteder i henholdsvis Aarhus, København og Odense. Carsten Ambelas Skjøth er spændt på at få viden om, hvilke græsarter der giver anledning til pollen i den danske luft. Denne viden kan på sigt bidrage til, at pollenvaccinationer gøres mere effektive ved at være rettet mod præcis den pollen, der reelt forekommer. Selv har Carsten Ambelas Skjøth oplevet, hvordan geografi synes at kunne spille ind på vacciners effektivitet. Som pollenallergiker, der har gennemgået et vaccinationsprogram i Danmark, har han nemlig kunnet konstatere, at hans pollenallergi er blussat op under ophold i England. Forklaringen kan sandsynligvis være, at græspollen i Danmark samt artssammensætningen er anderledes end i England. Ligesom alt andet levende, der tilpasser sig, kan græsserne også undergå mutationer.

Realtime måling af pollental

Traditionelt set er pollen blevet karakteriseret med langsomme mikroskopiske undersøgelser. Et vigtigt mål for Carsten Ambelas Skjøths forskningsteam er, udover at indfange og karakterisere pollens DNA, også at udvikle udstyr, der kan benyttes til at indsamle data på pollen og partikler i luften således, at der kan laves realtime varslinger.

I dag bestemmes dagens pollental ved, at der indsamles pollen fra en pollenfælde over 24 timer løbende fra kl. 12 middag til næste dag kl. 12. Herefter tælles pollenkornene i et mikro-

skop. Så dagens pollental afspejler sådan set det sidste døgn pollental, forklarer Carsten Ambelas Skjøth og fortsætter:

- Nyt udstyr med laserbaseret automatik og modellering kan formentlig give os en helt anden tidsopløsning, og hvem ved, måske kan vi i fremtiden få pollental ud på timeniveau frem for døgnniveau.

Dette mål med at etablere realtime målinger er meget ambitiøst og vil kræve en langsigtet indsats, der involverer udvikling af matematiske modeller baseret på kunstig intelligens. Der er dog samtidig mange spændende perspektiver i denne dataindsamling. For eksempel vil der også blive indsamlet svampesporer i luften.

- Svampesporer hører vi mere sjældent om end pollenallergi, men de kan give voldsomme reaktioner, fortæller Carsten Ambelas Skjøth. Svampesporer hører til blandt landbrugets og planteproduktionens fjender, og er blandt andet ansvarlige for, at træer af sorten almindelig ask (*Fraxinus excelsior*) er ved at uddø i Danmark. Ved at der indsamles data på svampesporers egenskaber og muligvis engang i fremtiden benytte denne viden i udviklingen af plantebeskyttelsesstrategier.

Grant fra Novo Nordisk Fonden baner vejen

Som forsker kan det være svært at skaffe ressourcer til at stable sin egen forskningsgruppe på benene, selv når man har opnået banebrydende resultater. Derfor ser Carsten Ambelas Skjøth det også som en unik mulighed, at Novo Nordisk Fonden har givet tilsagn om en støtte på 16,8 millioner DKK til, at han nu kan etablere sin egen forskningsgruppe ved Aarhus Universitet over de næste syv år. Bevillingen fra Novo Nordisk Fonden er et såkaldt RECRUIT grant. Formålet med RECRUIT-bevillingerne er at styrke danske universiteters muligheder for at rekruttere de dygtigste eller førende forskere inden for de natur- og tekniske videnskaber fra udlandet. RECRUIT-bevillingerne skal sikre muligheder for, at forskere, der kommer fra andre institutioner, bidrager med nye ideer, specialiseret viden og adgang til internationale netværk. Carsten Ambelas Skjøth er heller ikke i tvivl:

- De forskningsaktiviteter og den ekspertise, jeg har udviklet i både Sverige og England, ville ikke eksistere, hvis jeg var blevet i Danmark, men nu giver det helt enestående muligheder, at jeg kan tage min specialiserede ekspertise og et stort internationalt netværk med mig til Danmark - det er en win-win situation, forklarer han begejstret.

Referencer

1. Brennan, G.L., Potter, C., De Vere, N., Griffith, G.W., Skjøth, C.A., Osborne, N.J., Wheeler, B.W., McInnes, R.N., Clewlow, Y., Barber, A., Hanlon, H.M., Hegarty, M., Jones, L., Kurganskiy, A., Rowney, F.M., Armitage, C., Adams-Groom, B., Ford, C.R., Petch, G.M., Creer, S., 2019, Temperate airborne grass pollen defined by spatio-temporal shifts in community composition, *Nature Ecology and Evolution*, 3, 750-754, <https://doi.org/10.1038/s41559-019-0849-7>.
2. Kurganskiy, A., Creer, S., De Vere, N., Griffith, G.W., Osborne, N.J., Wheeler, B.W., McInnes, R.N., Clewlow, Y., Barber, A., Brennan, G.L., Hanlon, H.M., Hegarty, M., Potter, C., Rowney, F., Adams-Groom, B., Petch, G.M., Pashley, C.H., Satchwell, J., De Weger, L.A., Rasmussen, K., Oliver G., Sindt, Ch, Bruffaerts N., PollerGEN Consortium, Skjøth, C.A., 2021, Predicting the severity of the grass pollen season and the effect of climate change in Northwest Europe, *Science Advances*, 2021, 7, eabd7658, <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd7658>.
3. Rowney, F.M., Brennan, G.L., Skjøth, C.A., Griffith, G.W., McInnes, R.N., Clewlow, Y., Adams-Groom, B., Barber, A., de Vere, N., Economou, T., Hegarty, M., Hanlon, H.M., Jones, L., Kurganskiy, A., Petch, G.M., Potter, C., Rafiq, A.M., Warner, A., PollerGEN consortium, Wheeler, B., Osborne, N.J., Creer, S. 2021. Environmental DNA reveals links between abundance and composition of airborne grass pollen and respiratory health. *Curr Biol*. 2021, 10, 31, 1995-2003. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2021.02.019>.

Fem kopper om dagen holder diabetes på bagen?

Globalt set er kaffe en af de mest udbredte drikke, men et spørgsmål forbliver, om det at drikke kaffe er sundt eller ej.

Af Hanne Christine Bertram, Institut for Fødevarer, Aarhus Universitet

Kaffe er en populær drik, men gennem tiden er kaffe i nogen grad blevet forbundet med negative effekter på sundheden. Der har således været fokus på, at de høje temperaturer som bønnerne ristes ved, resulterer i dannelsen af akrylamid. Og sammen med pommes frites og andre kartoffelprodukter, der undergår høj varme, er kaffe den betydeligste kilde til akrylamid [1]. En dansk undersøgelse fandt, at vi gennemsnitligt drikker omtrent 0,75 liter kaffe om dagen, som betyder, at vi dagligt indtager 6,5 µg akrylamid fra kaffe. [1]. Indtag af 6,5 µg akrylamid overskrider faktisk den sikkerhedsmargen (Margins of Exposure [MoE]), som Det Europæiske Fødevarsikkerheds Agentur (EFSA) anbefaler på baggrund af dyreforsøg. En norsk undersøgelse rapporterede, at nordmænd fra deres mad samlet indtager gennemsnitligt 0,49 µg akrylamid/per kilo kropsvægt, og over en periode på 70 år vil dette estimeres at svare til, at seks ud af 10.000 vil udvikle kræft forårsaget af akrylamid [1].

Kaffe og diabetes

Hvad der ydermere har skabt bevågenhed omkring kaffe og vores helbred er, at undersøgelser peger på, at folk der regelmæssigt drikker kaffe, tilsyneladende har en reduceret risiko for at udvikle type 2-diabetes ("gammeldmandssukkersyge"). Det første studie, der kortlagde dette, var baseret på en hollandsk undersøgelse [2]. En efterfølgende metaanalyse, baseret på adskillige observationelle studier med sammenlagt data på over 1 million personer, konkluderede også, at indtag af kaffe reducerer risikoen for type 2-diabetes [3].

Studiet kunne også afsløre en dosis-respons-afhængighed, dvs. des flere kopper kaffe om dagen, des mindre risiko for at udvikle type 2-diabetes. Sammenlignet med risikoen for at udvikle type 2-diabetes ved ikke at drikke kaffe overhovedet, vil risikoen være reduceret cirka 20 procent, hvis man drikker tre kopper kaffe om dagen, mens risikoen for at udvikle type



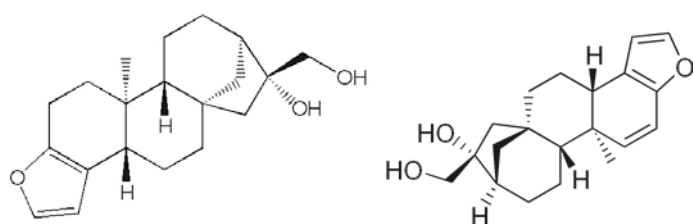
Foto: Anne Samozija, unsplash.com.

2-diabetes vil være reduceret med cirka 32 procent, hvis man drikker seks kopper kaffe om dagen [3]. Studiet konstaterede i øvrigt også, at der ikke var nogen statistisk signifikant forskel på, om det er almindelig eller koffeinfri kaffe, der indtages [3].

Kemien i effekterne

Det er oplagt, at man interesserer sig for, hvad der kan forklare den effekt, som kaffe potentielt har på både forebyggelsen af type 2-diabetes og sundhed generelt. Kaffe er rig på mange forskellige kemiske forbindelser, der kan bidrage til biologisk aktivitet. Afhængigt af brygningsmetode er over 100 forskellige aktive forbindelser blevet identificeret i kaffe ved GC-MS-analyser [4]. Blandt de kemiske forbindelser i kaffen findes der klorogensyre, fenoler, koffein og andre heterocykliske forbindelser, herunder furaner, pyrroler og maltol [5]. Melanoidiner er en anden gruppe af forbindelser i kaffen, der også udviser stærk antioxidant aktivitet [6]. Der er også data, der peger på, at koffein har gavnlige effekter. Når færdigbrygget kaffe er blevet undersøgt for antioxidantegenskaber, målt som DNA-beskyttelse gennem quenching af radikalgenererende systemer, er koffein og dens afledede metabolitter, theobromin og xanthin nemlig fundet at beskytte mod DNA-mutationer [7].

Mens der altså er identificeret adskillige forbindelser i kaffen, der formodes at have mulige sundhedsfremmende egenskaber, er det ikke nødvendigvis alle forbindelser, der er gavnlige. To diterpenoidalkoholer, cafestol og kahweol, findes i betydelige niveauer i kaffe [8] (figur 1). De er naturlige bestanddele i kaffebønner og frigives fra ristede og malede kaffebønner af



Figur 1. Kemisk struktur af cafestol (tv.) og kahweol (th.).

varmt vand. Disse diterpener er fundet at have hyperkolesterolemiske effekter, dvs. at de øger kolesterolniveauet (9). Mekanismerne hvorved, at diterpener øger blodets indhold af kolesterol udforskes stadig, men in vitro studier på celler og dyreforsøg har vist, at cafestol påvirker kolesterolmetabolismen og formentlig også syntese af galdesyre [10,11]. Det er rapporteret, at cafestol og kahweol i vid udstrækning reduceres i den færdigbryggede kaffe ved brug af et papirfilter i kaffetilberedningen [12]. Selvom en stor andel af diterpenerne tilbageholdes i filteret, er der dog sået tvivl om, hvorvidt indtagelse af filtreret kaffe stadig er forbundet med en øget risiko for hjerte-kar-sygdomme [13].

Spørgsmålet om mælk i kaffen

Hvad så hvis man foretrækker mælk i sin kaffe eller en anden variant af kaffe som en cappuccino, hvor der tilsættes mælk - har det betydning for de potentielt gavnlige effekter? Forskningen er ikke helt entydig i forhold til dette spørgsmål. Nogle studier peger på, at de antioxidative effekter nedsættes, når der tilsættes mælk til kaffen [14]. Teorien er, at det skyldes interaktioner mellem mælkenes proteiner og kaffens aktive komponenter, herunder kovalente bindinger mellem mælkenes proteiner og kaffens fenoler [15].

Imidlertid er der også andre studier, der konkluderer, at det ikke har nogen effekt på antioxidative egenskaber at komme mælk i kaffen [14]. Omvendt har et in vitro fordøjelsesstudie, dvs. et studie hvor processerne i mavetarm kanalen simuleres vist, at kaffens koffein vil oxidere mælkenes lipider, når kaffe og mælk indtages sammen, hvorfor det måske er bedre at vælge den koffeinfri kaffe, når man kommer mælk i, og vil undgå oxiderede lipider i mave-tarm-kanalen [16]. Hvem har sagt, at det skal være nemt at vælge den rette kaffevariant for måske at holde doktoren på bagen?

E-mail:

Hanne Christine Bertram: hannec.bertram@food.au.dk

Referencer

1. Granby, K., Fagt, S. Analysis of acrylamide in coffee and dietary exposure to acrylamide from coffee. *Anal. Chem. Acta.* 2004, 520, 177-182.
2. van Dam R.M., Feskens, E.J.M. Coffee consumption and risk of type 2 diabetes mellitus. *Lancet* 2002, 360, 1477-1478.
3. Ding, M., Bhupathiraju, S.N., Chen, M., van Dam, R.M. Hu, F.B. Caffeinated and Decaffeinated Coffee Consumption and Risk of Type 2 Diabetes: A Systematic Review and a Dose-Response Meta-analysis. *Diabetes Care*, 2014, 37, 569-586.
4. Zayed, A., Abdelwareth, A., Mohamed, T.A., Fahmy, H.A., Porzel, A., Wessjohann, L.A., Farag, M.A. Dissecting coffee seeds metabolome in context of genotype, roasting degree, and blending in the Middle East using NMR and GC/MS techniques. *Food Chem.* 2022. 373 article no. 131452.
5. Yanagimoto, K., Ochi, H., Lee, K. G., Shibamoto, T. Antioxidative activities of fractions obtained from brewed coffee. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 592-596.
6. Borrelli, R. C., Visconti, A., Mennella, C., Anese, M., Fogliano, V., Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 6527-6533.
7. Azam, S., Hadi, N., Khan, N. U., Hadi, S. M., Antioxidant and prooxidant properties of caffeine, theobromine and xanthine. *Med. Sci. Monit.* 2003, 9, BR325-BR330.
8. Ranheim, T., Halvorsen, B. Coffee consumption and human health - beneficial or detrimental? - Mechanisms for effects of coffee consumption on different risk factors for cardiovascular disease and type 2 diabetes mellitus. *Mol. Nutr. Food Res.* 2005, 49, 274-284.
9. Cai, L., Ma, D., Zhang, Y., Liu, Z., Wang, P. The effect of coffee consumption on serum lipids: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Eur. J. Clin. Nutr.* 2012, 66, 872-877.
10. Rustan, A. C., Halvorsen, B., Ranheim, T., Drevon, C. A., Cafestol (a coffee lipid) decreases uptake of low-density lipoprotein (LDL) in human skin fibroblasts and liver cells. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1997, 827, 158-162.
11. Post, S. M., de Roos, B., Vermeulen, M., Afman, L., et al. Cafestol

increases serum cholesterol levels in apolipoprotein E*3-Leiden transgenic mice by suppression of bile acid synthesis. *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* 2000, 20, 1551-1556.

12. Rendón, M.Y., dos Santos Scholzb, M.B., Bragagnolo, N. Physical characteristics of the paper filter and low cafestol content filter coffee brews. *Food Res. Int* 2018, 108, 280-285.
13. Thelle, D. S. Coffee, tea and coronary heart disease. *Curr. Opin. Lipidol.* 1995, 6, 25-27.
14. Rashidinejda, A., Tarhanb, O., Rezaeic, A., Capanoglud, E., Boostanie, S., Khoshnoudi-Niaf, S., Samborskag, K., Garavandh, F., Shaddeli, R., Akbari-Alavijehi, S., Jafar, S.M. Addition of milk to coffee beverages; the effect on functional, nutritional, and sensorial properties. *Crit. Rev. Food Sci.* 2021. Doi: 10.1080/10408398.2021.1897516.
15. Ali, M., Homann, T., Khalil, M., Kruse, H.-P., Rawel, H. Milk whey protein modification by coffee-specific phenolics: Effect on structural and functional properties. *J. Agric. Food Chem.* 2013, 61, 6911-6920.
16. Soares, J.M., Sampaio, G.R., Guizellini, G.M., Figueira, M.S., da Costa Pinaffi, A.C., Aparecida R., Freitas, M.S., Shahidi, F., de Camargo, A.C., da Silva Torres, E.A.F. Regular and decaffeinated espresso coffee capsules: Unravelling the bioaccessibility of phenolic compounds and their antioxidant properties in milk model system upon *in vitro* digestion. *LWT* 2021, 135, 110255.
17. Tareke, E., Rydberg, P., Karlsson, P., Eriksson, S., Tornqvist, M. Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 4998-5006.

En af de kemiske forbindelser, der dannes når kaffebønner ristes, er akrylamid. Akrylamid har bruttoformlen C_3H_5NO . Dets officielle, kemiske navn er 2-propenamid. Det er et hvidt, lugtløst og krystallinsk stof, der kan opløses i vand, ethanol, æter og kloroform. Denne opdagelse af, at der kan dannes akrylamid, når kulhydratholdige fødevarer udsættes for høj varme og bruningsprocesser, blev gjort af svenske forskere [17].

ET CENTRALT VAKUUMSYSTEM. UTALLIGE 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!

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

BUSCH
VACUUM SOLUTIONS

Emissioner og dannelse af nedbrydningsprodukter i amin-baserede carbon capture anlæg

Carbon capture and storage (CCS) indgår som en vigtig del af Danmarks klimaplan for at nå de klimapolitiske mål. For at undgå nye miljøproblemer er det vigtigt at måle og vurdere, hvilke emissioner der introduceres.

Af Christina Andersen, Frantz Bræstrup og Karsten Fuglsang, Force Technology A/S

Der installeres i disse år testanlæg på en række energiproducerende anlæg i Danmark. Der findes adskillige metoder til carbon capture. Den mest udbredte teknologi anvender aminosolventer til CO₂-fangst, idet denne metode er velafprøvet og har den højeste teknologimodenhed. Anvendelse af aminosolventer i carbon capture-anlæg kan resultere i atmosfæriske emissioner af solventaminen, samt en række nedbrydningsprodukter. Emissioner af nitrosaminer og nitraminer udgør den største bekymring på grund af deres carcinogene egenskaber. Det er derfor vigtigt at forstå, hvilke emissioner der kan opstå, og hvilke parametre der har indflydelse på emissionerne fra anlæggene. Denne artikel er baseret på et litteraturstudie af emissioner fra aminbaserede carbon capture-anlæg.

Nedbrydningsprodukter dannes ved nedbrydning af solventet, som kan foregå via 1) termisk nedbrydning i absorber/desorber eller 2) oxidativ nedbrydning, hvor solventet reagerer med urenheder i røggassen eller med urenheder, der opstår som følge af tæring af materialer på anlægget.

Den kemiske sammensætning af emissionerne afhænger i høj grad også af røggassammensætningen, hvordan anlægget opereres, samt af hvilket solvent der anvendes. Monoethanolamin (MEA) er det mest udbredte solvent, men der kan også anvendes andre aminer og blandinger af aminer, afhængig af kravene til solventets termiske stabilitet og kapacitet i forhold til reaktion med CO₂.

Emissioner fra absorberen kan både forekomme som gas- og som partikelformige emissioner [1], afhængig af solventets flygtighed og røggassens indhold af ultrafine partikler.

Emissioner af solventet og nedbrydningsprodukter

Ammoniak:

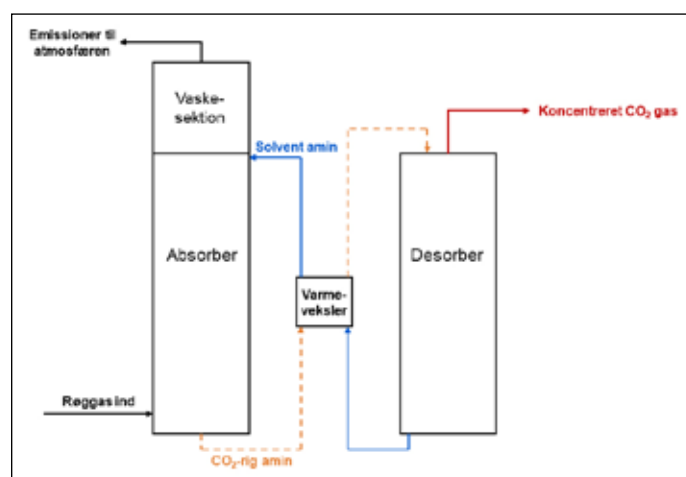
Ammoniak er blevet identificeret som den primære komponent i emissioner fra MEA-baserede CC-anlæg [2,3]. Et studie viste, at ammoniak-emissioner udgjorde 67 procent af den tabte MEA regnet som mol produceret ammoniak relativt til mol tabt MEA [3]. Ammoniak vil løbende blive dannet som et oxidationsnedbrydningsprodukt af MEA. Dannelsen af ammoniak har vist sig at stige med øget oxygenindhold i røggassen [2]. Det er

også blevet vist, at tilstedeværelsen af metalioner i solventet, såsom jern, kan øge emissionen af ammoniak gennem katalytisk dannelse af ammoniak [2]. Grundet ammoniaks høje flygtighed (høje damptryk), forekommer emissionen af ammoniak primært på gasform.

Monoethanolamin (MEA):

MEA har også vist sig at udgøre en væsentlig del af de samlede emissioner fra carbon capture-anlæg, hvor MEA anvendes som solvent [1,3], og har vist stor variation i emissionerne over tid, muligvis på grund af aerosoldannelse [1].

Røggassammensætningen, typen af solvent, og driften af anlægget - herunder temperaturen af den aminopløsning, der føres ind i toppen af absorberen (figur 1) - og graden af tæring på anlægget er alle faktorer, som har en stærk indflydelse på emissionerne. Derudover anvendes der typisk vand- og



Figur 1. Forenklet oversigt over et amin-baseret carbon capture-anlæg. Røggassen går ind igennem absorbertårnet, hvor den møder amin-solventet. Amin-solventet binder CO₂ fra røggassen og danner carbamationen (CO₂-rig amin). Den resterende røggas ledes igennem en vaskesection for at fjerne så mange urenheder som muligt, inden den udledes til atmosfæren. Den CO₂-rige amin opvarmes, hvormed CO₂-gassen frigives og solvent-aminen gendannes. Den koncentrerede CO₂-gas ledes ud af desorberen og opsamles, og solvent-aminen recirkulerer til absorbertårnet, hvor den genbruges til CO₂-fangst.

syrescrubbere efter absorberen for at reducere emissionerne til atmosfæren [3,4]. Emissionerne påvirkes yderligere af CO₂-koncentrationen i røggassen, som påvirker solvent pH-værdien [4].

Effekt af solventtemperaturen på MEA-emissionerne:

Der er udført flere studier på carbon capture testanlæg, hvor det testes, hvilken effekt temperaturen af MEA-solventet har på emissionerne af MEA ved tilstedeværelse af en given partikelantalskoncentration. Studierne har vist, at introduktion af partikler til den indgående røggas i absorberen øger MEA-emissionen, da MEA vil optages af partiklerne. Ved konstant solventtemperatur, men øget partikelantalskoncentration øges den samlede MEA-emission yderligere, som følge af øget partikelformig MEA. I disse studier observeres der også, at der ved en konstant partikelantalskoncentration i røggassen, aftager den samlede målte MEA gas- og partikelemmission ved øget solventtemperatur (fra 40°C op til 70-80°C) [4,5,6,7].

Et studie viste, at de samlede MEA-emissioner øgedes ved sænket temperatur fra 40°C til 30°C [5]. Dette forklares ved, at kondensationen af MEA på partiklerne nedsættes ved øgede temperaturer i toppen af absorberen. Gasfase MEA-emissioner øges ved øgede temperaturer, men i disse studier aftager MEA partikelkoncentrationen mere end gasfase MEA øges. Andre faktorer, som kan påvirke MEA-emissionerne, er pH-værdien af solventet og CO₂-koncentrationen i røggassen, som påvirker CO₂-loading af solventet.

På fuldskala-anlæg vil der være installeret en vaskesektion til at fjerne flest mulige emissioner, inden gassen udledes til atmosfæren. Gasfase-aminer fjernes mere effektivt i vaskesektionen end partikelformig MEA. For at forstå emissionerne af aminer og deres nedbrydningsprodukter, er det vigtigt at forstå gas-partikel interaktionen, og hvordan den influeres af forskellige parametre.

Dannelse af nitrosaminer og nitraminer

Primære aminer:

Nitrosaminer og nitraminer dannes via en reaktion imellem solventaminen og NO_x, som vil være til stede i røggasser fra forbrændingsprocesser. Øgede NO_x-koncentrationer kan forårsage øgede nitrosamin- og nitraminkoncentrationer i solventet for aminer som MEA [3], morpholine [8] og andre aminer [9].

Primære aminer som MEA danner ikke stabile nitrosaminer. Nitrosaminer



dannet fra primære aminer nedbrydes hurtigt efter dannelsen. Nitrosaminer dannet i MEA-solventet er altså dannet fra sekundære aminer, som dannes som følge af nedbrydning af MEA, såsom diethanolamin (DEA), N-(2-hydroxyethyl) glycine (HeGly) og hydroxyethyl-ethylenediamin (HEEDA) [10]. De resulterende nitrosaminer er henholdsvis N-nitrosodiethanolamin (NDELA), N-nitroso(2-hydroxyethyl)glycine (NO-HeGly) og N-methyl,N-nitroso-methanamine (NDMA). Disse er alle blevet detekteret i MEA solventet [3].

Sekundære, tertiære og sterisk hindrede aminer:

Tertiære aminer som MDEA (methyldiethanolamin) og sterisk hindrede aminer som AMP (aminomethylpropanol), kan også anvendes som solvent på carbon capture-anlæg. Grundet den tertiære struktur eller sterisk hindring danner de ikke carbamat-ionen ved reaktion med CO₂, ligesom primære og sekundære aminer gør. Carbamat-ionen har en katalyserende effekt på dannelsen af nitrosaminer. Ved fangst af CO₂ med tertiære og sterisk hindrede aminer dannes der i stedet for bicarbonat. Derfor forventes tertiære aminer at føre til mindre nitrosamin- og nitramindannelse. En ulempe ved tertiære aminer er den lavere reaktionshastighed med CO₂, og kapaciteten til at optage CO₂-molekyler er derved også lavere sammenlignet med pri-

mære og sekundære aminer. For at øge reaktionshastigheden er det derfor ofte nødvendigt at tilsætte en sekundær amin såsom piperazin. Piperazin er en sekundær amin med to aminogrupper, som danner stabile nitrosaminforbindelser.

I et laboratoriestudie er det blevet vist, at nitrosaminen N-mononitrosopiperazine (MNPZ) dannes i reaktionen mellem piperazin og NO_x under de betingelser, som forekommer i desorberen. MNPZ kan nedbrydes i desorberen ved øgede regenereringstemperaturer til for eksempel 150°C. Tertiære aminer i sig selv er dog mindre termisk stabile og vil derved nedbrydes ved øgede temperaturer [8].

Aldehyder:

Aldehyder, såsom formaldehyd og acetaldehyd, dannes i den oxidative nedbrydning af MEA, ligesom ammoniak, og er blevet målt som en del af de flygtige emissioner efter absorbertårnet. Formaldehyd og acetaldehyd kan reagere videre og danne carboxylsyrer, som ikke er flygtige. Carboxylsyrer kan reagere videre til andre ikke-flygtige stoffer og salte [11].

Alkylaminer:

Kortkædede alkylaminer som methylamin (MA) og dimethylamin (DMA) er mulige nedbrydningsprodukter fra MEA og andre aminer. Grundet deres høje flygtighed, er der øget sandsynlighed for, at de udledes efter absorbertårnet, hvis de dannes i absor-

ber-/desorberprocessen. De er primært problematiske, da de potentielt kan danne nitrosaminer efter udslip til atmosfæren [12].

Amider:

Amider som formamid og acetamid kan dannes i den oxidative nedbrydning af MEA og andre solventaminer. De dannes muligvis via reaktionen mellem formaldehyd og solventaminen ved tilstedeværelsen af ilt [13]. Andre større amider er blevet identificeret som nedbrydningsprodukter fra MEA [14].

Røggassammensætningen og dens indflydelse på emissionerne fra absorberen

Partikler i røggassen:

Emissioner fra absorbertårnet forekommer både i form af gasser og partikler. Udover de partikler, som er til stede i den røggas, som introduceres til absorberen, kan partikler dannes i absorberen via to forskellige mekanismer: 1) homogen nukleering, som er baseret på gaskondensationsprocesser og 2) heterogen nukleering, hvor gassen kondenserer på forud-eksisterende kondensationskerner (ultrafine og fine partikler). Heterogen nukleering er sandsynligvis den dominerende mekanisme, hvis den indgående røggas har en relativt høj koncentration af ultrafine og fine partikler og dermed indeholder kondensationskerner med en meget stor overflade [1,4].

Svovlsyrepartikler vil dannes i røggassen fra svovlholdige brændsler som ultrafine partikler ved reaktion imellem SO_3 og H_2O . Det er blevet observeret, at svovlsyrepartiklerne vil vokse til større partikler op igennem absorberkolonnen via optag af vand og aminsolvent [1]. Generelt vil ultrafine partikler i røggassen, såsom salt- og sodpartikler, fungere som kondensationskerner og føre til øgede emissioner fra absorbertårnet af solventaminen via partikelformige aminer. Derved vil en reduktion af ultrafine og fine partikler i den indkommende røggas kunne reducere de partikelformige emissioner af aminer og nedbrydningsprodukter.

Et studie af partikelmålinger efter absorbertårnet (uden scrubber) viste, at størstedelen af partiklerne (antalskoncentration) var under $1 \mu\text{m}$ i diameter. Det højeste vand- og aminindhold blev dog fundet i partiklerne med størrelsen $0,5 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$. Derved vil reduktion af disse partikelstørrelser efter absorbertårnet føre til den højeste reduktion i partikelformig amin og nedbrydningsproduktmissioner, hvorimod reduktion af ultrafine partikler efter absorbertårnet sandsynligvis ikke vil have nogen betydelig effekt på reduktion af aminer og nedbrydningsprodukter [1].

Metaller:

For MEA er det blevet vist, at kobberioner i solventet har en katalyserende effekt på dannelsen af nitrosaminer. Denne effekt øges ved stigende oxygenkoncentrationer. Effekten blev observeret for primære aminer med en hydroxyl- eller carboxylgruppe, men ikke for sekundære aminer, tertiære aminer, primære aminer med sterisk hindring og aminer uden en oxygenholdig funktionel gruppe [15]. Jernioner (Fe^{2+} og Fe^{3+}) kan ligesom kobberioner katalysere oxidationen af MEA [1,16]. Generelt kan metaller i rustfrit stål såsom jern, nikkel og chrom katalysere oxidationen af MEA og piperazin, med en større effekt på MEA [17].

NO_x , SO_2 og SO_3 :

Det er blevet observeret, at øgede NO_x -koncentrationer i røggassen resulterer i højere nitrosamindannelse for flere aminer som MEA [3], morpholin [8] samt andre aminer [9].

SO_2 har sandsynligvis en inhiberende effekt på dannelsen af nitrosaminer. Dette er observeret for aminen morpholin [18].

SO_3 kan ved køling af røggassen som nævnt danne ultrafine svovlsyrepartikler [1]. Højere partikelemissioner forventes at

resultere i højere emissioner af partikelbårne aminer og nedbrydningsprodukter [5].

Nedbrydningsprodukter målt i forskellige andre amin-solventer

Piperazin (PZ):

Som nævnt er nitrosaminen MNPZ blevet målt i solventet i en blanding af piperazin og MDEA, med negligerbare mængder af dinitrosopiperazine (DNPZ) [6]. Nitrosamindannelsen for den sekundære amin PZ er mindst en størrelsesorden højere end for den primære MEA og den tertiære MDEA. Ethylendiamin, formyl amider og myresyre er alle blevet detekteret som nedbrydningsprodukter fra piperazin [13]. Solventblandinger af tertiære aminer eller sterisk hindrede aminer med piperazin forventes at resultere i den højeste nitrosamindannelse [7].

Methyldiethanolamine (MDEA):

Nitrosaminen N-nitrosodiethanolamin (NDELA) er et muligt nedbrydningsprodukt, som kan dannes ud fra MDEA. Derudover er det blevet observeret, at diethanolamin (DEA) udgør en stor andel af solvent nedbrydningsprodukterne for MDEA. Yderligere er aminosyren bicine blevet observeret som nedbrydningsprodukt fra MDEA.

Diethanol formamid, ethanol-methanol-formamid og dimethanol formamide er alle blevet foreslået som atmosfæriske nedbrydningsprodukter fra MDEA.

Monoisopropanolamin (MIPA):

MIPA er en primær amin, som danner ustabile nitrosaminer. Nitrosamindannelsen sker derfor sandsynligvis fra sekundære aminer dannet ved nedbrydning af MIPA, ligesom for MEA [3].

Ved den termiske nedbrydning af MIPA forventes der at dannes 5-methyl-2-oxazolanone og 1-(2-Hydroxypropyl)-5-methyl-2-imidazolidinone [19].

2-amino-2methyl-1-propanol (AMP):

Acetone, 2,4-lutidine og 4,4-dimethyl-2-oxazolidinone er blevet observeret som de primære nedbrydningsprodukter fra oxidation af AMP [20].

Konklusion

Denne artikel beskriver mulige emissioner fra amin-baserede carbon capture-anlæg. Udover typen af amin-solvent afhænger dannelsen af nedbrydningsprodukter af en række faktorer, herunder sammensætningen af røggassen, for eksempel partikelkoncentrationen, CO_2 - og NO_x -indholdet, samt af driften af anlægget, herunder temperaturen af aminsolventet. Emissionerne vil både forekomme i gas- og partikelfase, og det er derved vigtigt at forstå, hvordan forskellige faktorer påvirker emissionerne af disse.

E-mail:

Christina Andersen: chan@forcetechnology.com

Referencer

1. ELPI+ measurements of aerosol growth in an amine absorption column: Mertens, J., Brachert, L., Desagher, D., Thielens, M. L., Khakharia, P., Goetheer, E., & Schaber, K. **2014**. International Journal of Greenhouse Gas Control, 23, 44-50.
2. Understanding ethanolamine (MEA) and ammonia emissions from amine based post combustion carbon capture: Lessons learned from field tests: Jan Mertens, Helene Lepaumier, Dominique Desagher, Marie-Laure Thielens, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2013** 13, 72-77, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.12.013>.
3. Degradation and Emission Results of Amine Plant Operations from MEA Testing at the CO2 Technology Centre Mongstad: Anne Kolstad Morken, Steinar Pedersen, Eirik Romslo Kleppe, Armin Wisthaler, Kai Vernstad, Øyvind Ullestad, Nina Enaasen Flø, Leila Faramarzi, Espen Steinseth Hamborg, *Energy Procedia* **2017** 114, 1245-1262, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1379>.

4. Understanding aerosol based emissions in a Post Combustion CO₂ Capture process: Parameter testing and mechanisms. Khakharia, P., Brachert, L., Mertens, J., Anderlohr, C., Huizinga, A., Fernandez, E. S., ... & Goetheer, E. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015** 34, 63-74.
5. Results from aerosol measurement in amine plant treating gas turbine and Residue Fluidized Catalytic Cracker flue gases at the CO₂ Technology Centre Mongstad: Lombardo, G., Fostås, B. F., Shah, M. I., Morken, A. K., Hvidsten, O. A., Mertens, J., & Hamborg, E. S. *Energy Procedia* **2017** 114, 1210-1230.
6. On-line monitoring and controlling emissions in amine post combustion carbon capture: a field test: Mertens, J., Knudsen, J., Thielens, M. L., & Andersen, J. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2012** 6, 2-11.
7. Investigation of aerosol based emission of MEA due to sulphuric acid aerosol and soot in a Post Combustion CO₂ Capture process: Purvil Khakharia, Leonie Brachert, Jan Mertens, Arjen Huizinga, Bernd Schallert, Karlheinz Schaber, Thijs J.H. Vlugt, Earl Goetheer *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2013** 19, 138-144, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.08.014>.
8. Effects of Flue Gas Compositions on Nitrosamine and Nitramine Formation in Postcombustion CO₂ Capture Systems: Ning Dai and William A. Mitch *Environmental Science & Technology* **2014** 48 (13), 7519-7526 DOI: 10.1021/es501864a.
9. Degradation of amine-based solvents in CO₂ capture process by chemical absorption: Vega, F., Sanna, A., Navarrete, B., Maroto-Valer, M.M., & Cortés, V.J. **2014** *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 4(6), 707-733, <https://doi.org/10.1002/ghg.1446>.
10. Human and environmental impact assessment of postcombustion CO₂ capture focusing on emissions from amine-based scrubbing solvents to air: Veltman, K., Singh, B., & Hertwich, E.G. *Environmental science & technology*, **2010** 44(4), 1496-1502.
11. Human and environmental impact assessment of postcombustion CO₂ capture focusing on emissions from amine-based scrubbing solvents to air: Veltman, K., Singh, B., & Hertwich, E.G. *Environmental science & technology*, **2010** 44(4), 1496-1502.
12. Effects of NO_x in the flue gas degradation of MEA: Fostås, B., Gangstad, A., Nenseter, B., Pedersen, S., Sjøvoll, M., & Sørensen, A.L. *Energy Procedia*, **2011** 4, 1566-1573.
13. Oxidative degradation of aqueous amine solutions of MEA, AMP, MDEA, Pz: A review: Fredriksen, S.B., & Jens, K.J. *Energy Procedia*, **2013** 37, 1770-1777.
14. Amine degradation in CO₂ capture. 3. New degradation products of MEA in liquid phase: amides and nitrogenous heterocycles: C. Guedard, A. Rey, V. Cuzuel, J. Brunet, B. Delfort, D. Picq, J. Dugay, J. Vial, V. Pichon, F. Launay, L. Assam, J. Ponthus, P.-L. Carrette *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2014** 29, 61-69.
15. Influence of Dissolved Metals on N-Nitrosamine Formation under Amine-based CO₂ Capture Conditions: Zimeng Wang and William A. Mitch, *Environmental Science & Technology* **2015** 49 (19), 11974-11981 DOI: 10.1021/acs.est.5b03085.
16. CO₂ capture with monoethanolamine: Solvent management and environmental impacts during long term operation at the Technology Centre Mongstad (TCM): Anne Kolstad Morken, Steinar Pedersen, Stein Olav Nesse, Nina Enaasen Flø, Kim Johnsen, Jane Karin Feste, Thomas de Cazenove, Leila Faramarzi, Kai Vernstad, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2019** 82 <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.12.018>.
17. Degradation of aqueous piperazine in carbon dioxide capture: Stephanie A. Freeman, Jason Davis, Gary T. Rochelle, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2010** 4 (5), 756-761 <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.03.009>.
18. Possible ways to minimize nitrosation reactions during post-combustion CO₂ capture process: Payal A. Chandan, Joseph E. Remias, Kunlei Liu, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2014** 31, 61-66, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.09.028>.
19. A study of thermal degradation of different amines and their resulting degradation products Eide-Haugmo, I., Lepaumier, H., da Silva, E.F., Einbu, A., Vernstad, K., & Svendsen, H.F. *1st Post Combustion Capture Conference* **2011** (p. 17-19).
20. A study of oxidative degradation of AMP for post-combustion CO₂ capture Wang, Tielin, and Klaus-J. Jens. *Energy Procedia* **2012** 23, 102-110.

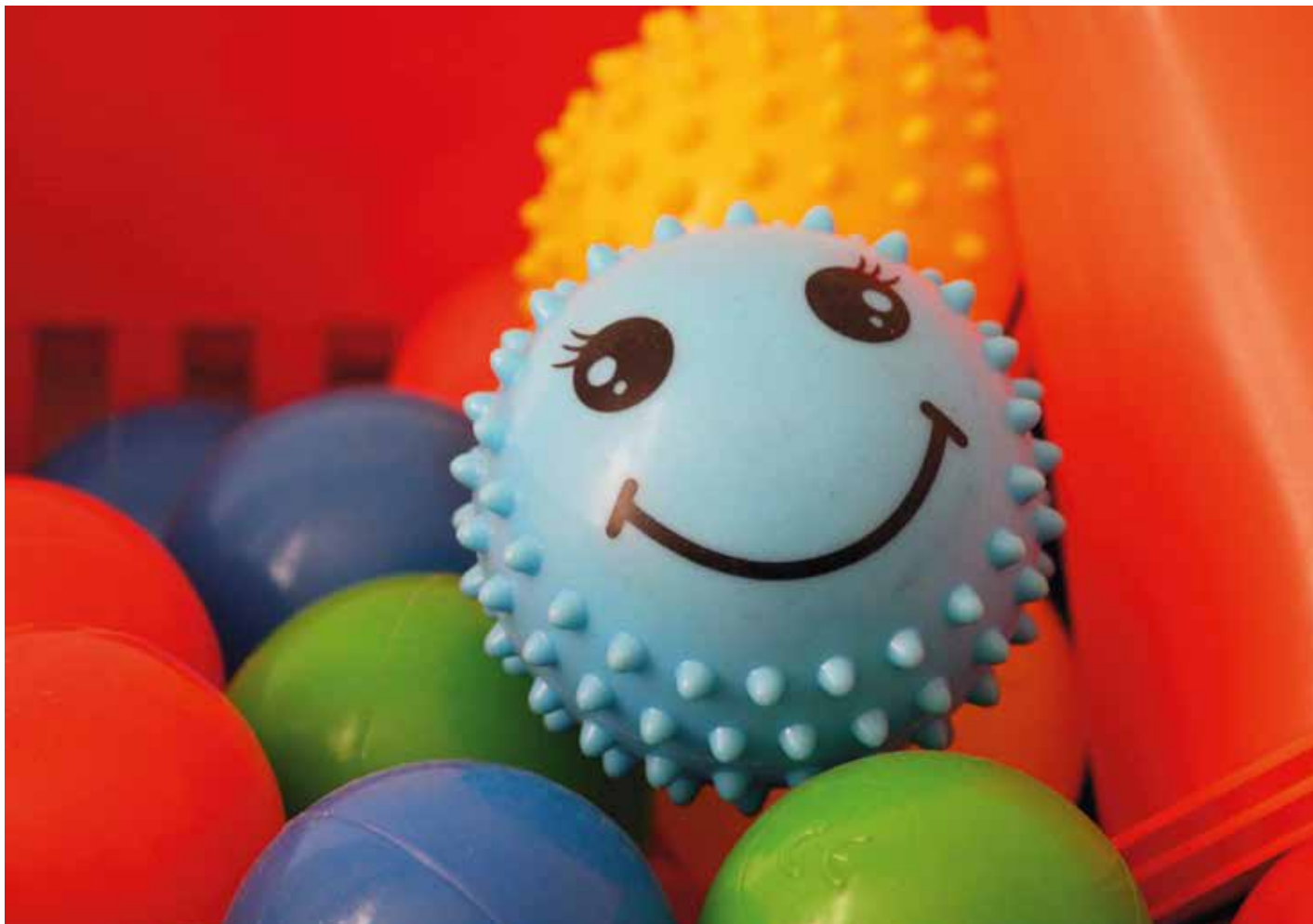
STRANDMØLLEN 

ESSENTIEL NÅR KVALITETEN SKAL TESTES

Hos Strandmøllen får du mere end bare gas. Du får løsninger på dine udfordringer i laboratoriet. Både de daglige og de mere langsigtede – uanset om det drejer sig om gaschromatografi, dokumentation, sporbarhed eller noget helt fjerde. Du møder fagfolk, som med omtanke, erfaring, viden og passion forstår kompleksiteten i din hverdag, og som med den sikreste hånd kan gøre en forskel og give dig den nødvendige kontrol.

STRANDMØLLEN – ESSENTIEL FOR FREMTIDEN





Grønnere plastikproduktion

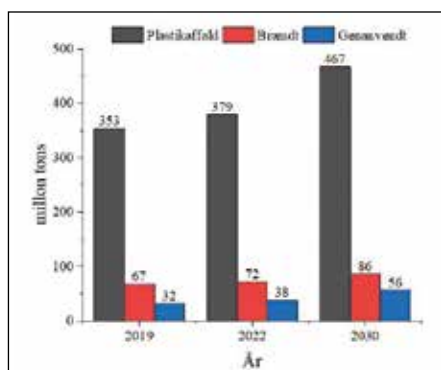
Opfanget CO₂ kan erstatte råmaterialer udvundet fra fossile ressourcer til plastikproduktion.

Af Michael T. Nikolajsen¹,
Jakob M. Christensen¹,
Martin Høj¹, Niels Christian
Schjødt² og Uffe Vie Mentzel²

¹ DTU Kemiteknik

² Topsoe A/S

Plastikmaterialer er alsidige, billige, holdbare og tilpasningsdygtige og spiller derfor en vigtig rolle i samfundets permanent skiftende behov og udfordringer. Årsproduktionen af plastik er siden 1950 steget fra omkring 2 til cirka 460 millioner tons verden over, og forventes at stige til 590 millioner tons per 2030 [1,2]. Grundstenene for hovedparten af



Figur 1. Den totale mængde plastikaffald genereret per år samt mængderne, der bliver brændt eller genanvendt, resten deponeres eller ender i naturen.

de plastikprodukter, der bliver fremstillet, er olefiner og aromatiske forbindelser, der produceres som et biprodukt fra olieaffinaderier gennem cracking af naturgas, nafta eller tung fuel olie [3].

Mange af disse plastikprodukter har en meget kort levetid, hvilket har medført enorme mængder plastikaffald, som skal håndteres. Direkte, mekanisk eller kemisk genanvendelse vil være at foretrække, men er desværre ikke muligt for alt plast, hvilket har forårsaget, at kæmpe mængder plastikaffald stadig bliver deponeret på lossepladser eller i naturen, hvor ingen værdi af plastikmaterialerne er genvundet [1]. Den sidste løsning er at brænde plastikaffaldet, hvor en del

af den energi, der gik til at fremstille plastikken, genvindes som el og varme. Grundet det fossile ophav af byggestene vil afbrændingen af plastikaffald have en betydelig negativ indvirkning på CO_2 -udledningen. De enorme mængder af plastikaffald genereret og som bliver brændt eller genanvendt, er afbilledet i figur 1.

Fremtidens grønnere plastikproduktion

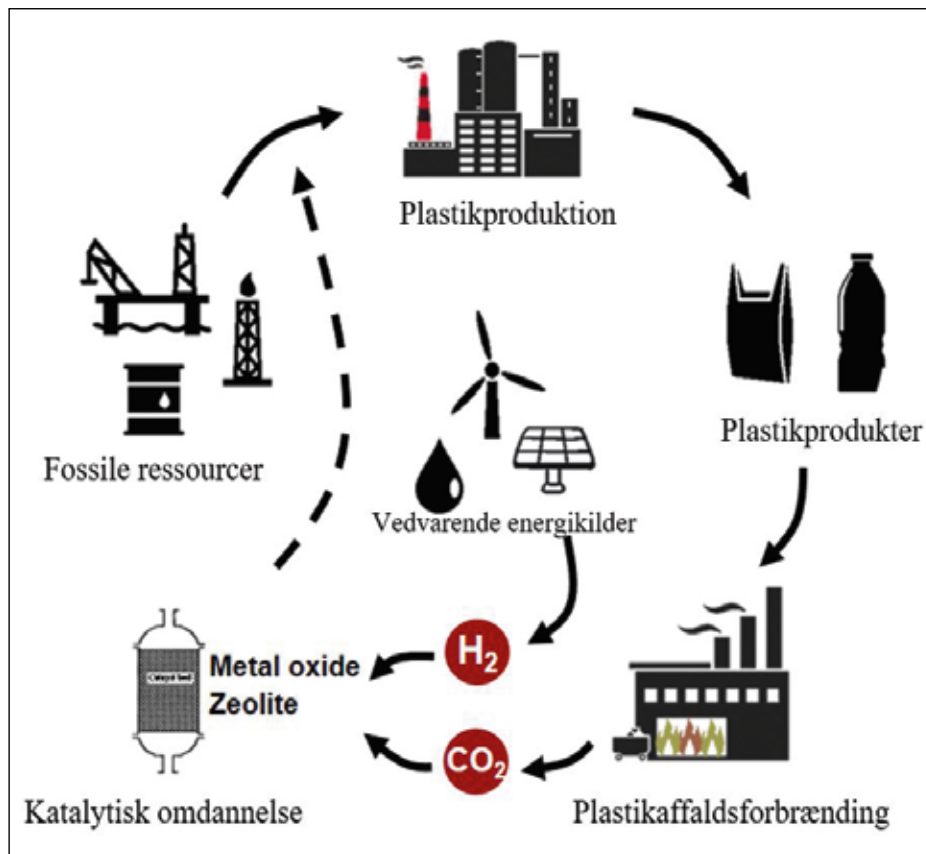
Figur 2 illustrerer princippet bag recirkulering af CO_2 fra affaldsforbrænding. CO_2 'en udledt fra forbrændingen kan opsamles og kombineres med brint produceret af vedvarende energi ved hjælp af elektrolyse. Disse føres sammen ind i en reaktor indeholdende to forskellige katalysatorer; et metaloxid og en zeolit. Herved kombineres metanolsyntese, som sker via metaloxidet, og metanol-til-kulbrinte-processen, som sker på syresites inde i de meget størrelsesspecifikke porer i zeolitten.

Ved at variere på porestørrelsen, mængden af syre-sites og driftsbetingelser kan produktionen af relevante produkter, såsom ethen, propen og aromater, delvist styres. Nævnte produkter er produkter, der kan gå videre i den cirkulære produktion af plastikprodukter. Tidligere har Henrik Wenzel, forsker i cirkulær økonomi fra Syddansk Universitet, udtalt, at plastikfremstilling af opfanget CO_2 og brint vil være en vigtig del af fremtidens grønne affaldssystem og genanvendelse af plast [4].

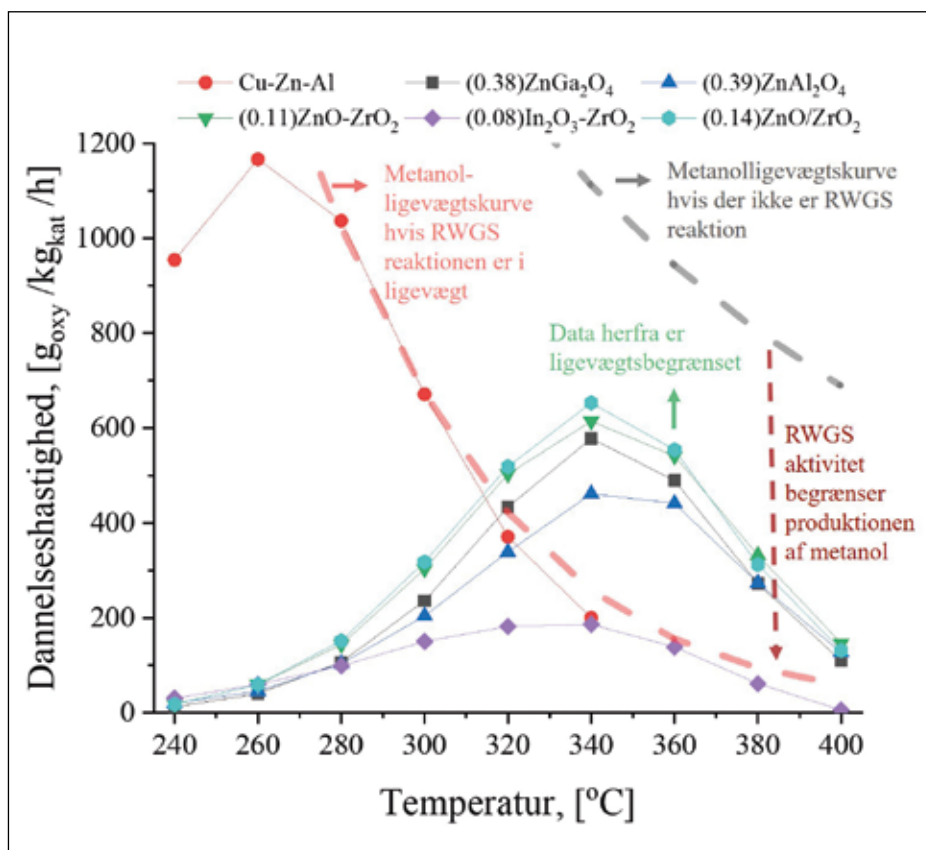
Katalysatorsystemet

Industriel produktion af metanol fra CO_2 og brint sker i dag ved højt tryk omkring 50-70 bar og temperaturer omkring 220-260°C, hvorved de optimale betingelser med hensyn til katalysator-aktivitet og kemisk ligevægt er opnået. Zeolitter omdanner metanol til kulbrinter ved 10-30 bar og temperaturer omkring 300-400°C, som er i stærk kontrast til de optimale metanolproduktionsbetingelser. Ved at kombinere de to katalysatorer i samme reaktor er det dog muligt at forskyde metanolligevægten gennem fjernelse af metanolen ved omsætning i zeolitten. Derved er det muligt at operere det kombinerede system ved lavt tryk og høj temperatur og her omdanne CO_2 til kulbrinter [5,6]. ISSN: 2155-4353; abstrakt: Transformation of syngas (H_2/CO).

De kobberbaserede metanolsyntese-katalysatorer, som i dag er den industrielle standard, kan dog ikke direkte blive brugt i disse kombinerede systemer. Det høje vanddamptryk, grundet dannelse af



Figur 2. CO_2 -neutral produktion af plastik baseret på CO_2 -emissioner og brint fremstillet af vandeledrolyse, som drives af vedvarende elektricitet.

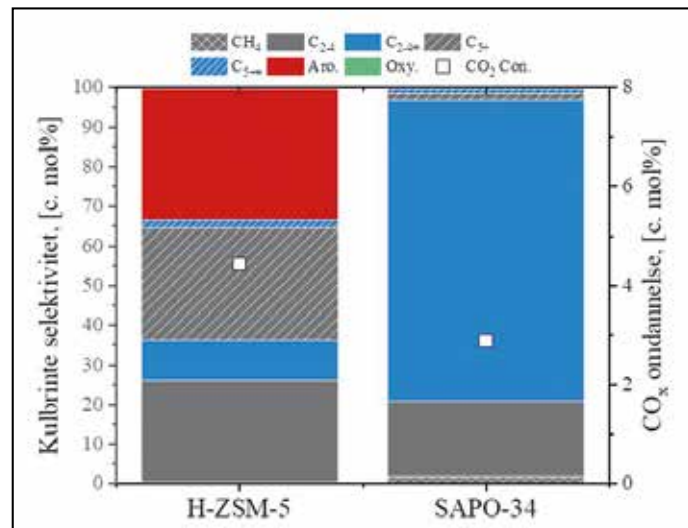


Figur 3. Metanoldannelseshastigheden for forskellige metaloxider ved temperaturer fra 240 til 400°C. Numrene i parentesen er molbrøk ($\text{Zn}/(\text{Me}+\text{Zn})$) af zink til den totale mængde metalatomer i katalysatoren (fundet ved ICP). RWGS står for reverse-water-gas-shift. Reaktionsbetingelser: 50 bar, 31,2 NL/h, katalysatormængde 0,75 g.

vand fra metanolsyntesen og fra metanol dehydrogenering til kulbrinter, og de høje temperaturer, reducerer overfladen af det aktive metalliske kobber markant hurtigere. Herudover har metallisk kobber også vist høj aktivitet for omdannelse af olefiner til paraffiner, som er et langt mindre værdifuldt produkt [7]. Det har derfor været nødvendigt at undersøge metaloxider for deres metanolaktivitet ved temperaturer fra 300 til 400°C for at finde gode kandidater for det kombinerede system. Metanoldannelseshastigheden for forskellige kandidater er afbildet i figur 3 på side 21.

Zink oxid på zirconia (ZnO/ZrO_2) har vist sig at være en lovende kandidat for metanolsyntesekomponenten i de kombinerede systemer, da den besidder høj metanoldannelseshastighed og stabilitet ved de højere temperaturer, hvor en zeolit kan katalysere den videre omdannelse af metanolen til kulbrinter.

Kombination af ZnO/ZrO_2 sammen med zeolitterne SAPO-34 eller ZSM-5 gør det muligt at producere henholdsvis lette olefiner som ethen og propen eller aromatiske produkter som benzen, toluen og xylene, som ses på figur 4. Der er dog stadig vigtige udfordringer, der skal overvindes. Udfordringerne er, at stabiliteten af zeolitten skal sikres, samt at selektiviteten til de ønskede produkter og CO_2 -omdannelsen skal øges, for at disse systemer bliver relevante for industrien. Dette forsøges optimeret ved hjælp af driftsbetingelser, blandingsforhold mellem metaloxidet og zeolitten, deres indbyrdes placering i reaktoren samt promotering af zeolitten.



Figur 4. CO_2 -omdannelsen til kulbrinter over kombinationer af ZnO/ZrO_2 med ZSM-5 og SAPO-34. CO_x -conversion beskriver den samlede omdannelse af CO_2 og CO til kulbrinter og er angivet med en hvid firkant. CH_4 , C_{2-4} og C_{3+} beskriver kulbrinteselektiviteten af metan, paraffiner med to til fire kulstofatomer og paraffiner med mere end fem kulstofatomer. Ligeledes beskrives olefinfraktionerne efterfulgt af tegnet =. Aromatiske forbindelser og oxygenater er angivet med Aro. og Oxy. Reaktionsbetingelser: 10 bar, 10 NL/h, katalysatormængde 2 g blandet 4:1 metaloxid:Zeolit ved temperatur på 320°C (HZSM-5) eller 380°C (SAPO-34).

Samarbejdet mellem DTU Kemiteknik og Topsoe A/S

Siden 2021 har DTU Kemiteknik og Topsoe A/S samarbejdet om projektet *CO₂ to Monomers* med det overordnede mål, at udvikle nye katalysatorer og katalytiske systemer som effektivt og selektivt kan omdanne CO_2 og brint til olefiner og aromater med et udbytte relevant for industriel anvendelse. Målet er at opnå cirka 15 procent CO_2 -omdannelse per katalysatorpas-sering (uomsat CO_2 , CO og H_2 føres tilbage til reaktoren) med en selektivitet på 80 procent til olefiner eller aromater blandt de dannede kulbrinteprodukter. Viden om sammenhængen mellem katalysatorstruktur og aktivitet vil være med til at guide fremtidige forbedringer for disse katalysatorer og katalytiske systemer.

E-mail:

Martin Høj: mh@kt.dtu.dk

Referencer

1. R. Geyer, J.R. Jambeck, and K.L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, pp. 25-29, 2017.
2. OECD, "Global Plastics Outlook: Plastics use by region - projections," *OECD Environment Statistics (database)*, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1787/913b14f3-en>. [Accessed: 22-Sep-2022].
3. M. Yang and F. You, "Process design and analysis of ethylene and propylene manufacturing from shale gas," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 61, pp. 1561-1566, 2017.
4. M.B. Kristensen, "Professor : Plastproduktion af opfanget CO_2 er vejen frem," *WasteTech PRO*, pp. 1-5, 2021.
5. X. Liu *et al.*, "Tandem Catalysis for Hydrogenation of CO and CO_2 to Lower Olefins with Bifunctional Catalysts Composed of Spinel Oxide and SAPO-34," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 15, pp. 8303-8314, 2020.
6. X. Liu *et al.*, "Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa_2O_4 and SAPO-34," *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 2, pp. 140-143, 2017.
7. D.L.S. Nieskens, J.D. Lunn, and A. Malek, "Understanding the Enhanced Lifetime of SAPO-34 in a Direct Syngas-to-Hydrocarbons Process," *ACS Catal.*, vol. 9, no. 1, pp. 691-700, 2019.



Foto: Wikimedia.

Når kemien klikker

Nobelpris til professor Morten Meldal på Kemisk Institut, Københavns Universitet.

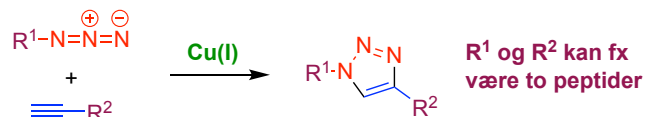
Af Mogens Brøndsted Nielsen, professor, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Det var med stor glæde, at mine kollegaer og jeg erfarede, at dette års Nobelpris i kemi tildeles professor Morten Meldal for hans bidrag til udvikling af den såkaldte "klikkemi"; en pris han deler med professor Barry Sharpless, *Scripps Research*, og professor Carolyn Bertozzi, *Stanford University*. Prisen viser, at vi i Danmark er helt fremme på den internationale scene i organisk kemi.

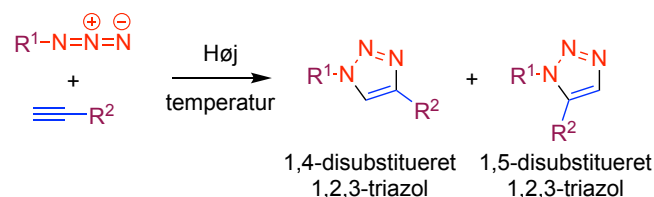
Den specifikke betegnelse "klikkemi" bruges inden for den organiske kemi om reaktioner, hvor molekyler hurtigt og effektivt reagerer med hinanden ("klikkes sammen") under dannelse af kun ét produkt - ligesom to legoklodser sættes sammen. Man kan sige, at reaktionen derved er "atom-økonomisk". Selvfølgelig måtte en sådan pris gå til en forsker fra legoklodsens hjemland!

Mortens banebrydende bidrag var opdagelsen (parallelt med Sharpless) af CuAAC-reaktionen, som står for "*Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition*". Det er en særligt effektiv reaktion til at danne triazoler fra et azid og en alkyne. I et bogkapitel [1] fra 2001 og en efterfølgende artikel [2] fra 2002 rapporterede Morten således sammen med Christian W. Tornøe og Caspar Christensen (alle dengang på *Carlsberglaboratoriet*), at to peptider kunne sættes sammen via en 1,4-disubstitueret 1,2,3-triazol under milde betingelser, som involverede kobber(I) som katalysator. Det ene peptid indeholdt en terminal alkyne-funktionalitet, mens det andet indeholdt en azid-funktionalitet (figur 1). Reaktionen kunne ikke blot udføres ved

Cu(I)-katalyseret Azid - Alkyn Cykloaddition (CuAAC)



1,3-Dipolær Cykloaddition iml. Azid og Alkyn



Figur 1. Øverst ses den Cu(I)-katalyserede "klik-reaktion" mellem et azid og en alkyne under milde betingelser (0-20°C). Der dannes kun ét triazolprodukt (regioselektiv reaktion) - og typisk i næsten kvantitativt udbytte. Nederst ses den ikke-katalyserede cykloaddition imellem et azid og en alkyne (*Huisgen-reaktion*). Der skal varmes op, og der dannes to isomere triazolprodukter.

stuetemperatur (eller under), den gav kun ét regioisomert produkt i næsten kvantitativt udbytte. I modsætning til CuAAC-reaktionen giver den oprindelige, ikke-katalyserede 1,3-dipolære cykloaddition (*Huisgen-reaktionen*; se figur 1) oftest både den 1,4-disubstituerede og den 1,5-disubstituerede 1,2,3-triazol som produkter, og denne reaktion forløber endvidere kun ved høj temperatur, hvilket mange alkyne- og azid-udgangsstadier ikke kan tolerere. Det snedige ved CuAAC-reaktionen er, at kobber(I) formentligt først virker som "samlestation" (*templat*) for de to reagenser og så derefter effektivt katalyserer deres omdannelse til triazol, selv i vand og i tilstedeværelse af alle naturens funktionelle grupper.

CuAAC-reaktionen har de sidste 20 år fundet anvendelse i næsten alle områder af den syntetiske kemi, hvad enten produkterne er af medicinal- eller materialekemi interesse. Mortens artikel har da også fået tæt på 6.900 citationer i *Web of Science*, siden den udkom i 2002. Reaktionen er så fundamental, at den også har fundet vej til det basale pensum for kemi- og medicinskemiuddannelserne på Københavns Universitet. På Kemisk Institut er den således en integreret del af undertegnede kursus i "Heterocyklisk kemi", hvor de studerende til eksamen er så heldige at blive udspurgt om mulige mekanismer af den interne censor og reaktionens ophavsmand - Morten Meldal. Stort tillykke til Morten og til dansk kemi!

E-mail:

Mogens Brøndsted Nielsen: mbn@chem.ku.dk

Referencer

1. C.W. Tornøe, M. Meldal, "Peptidotriazoles: Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions on Solid-Phase". Kapitel i *Peptides: The Wave of the Future* (Red. M. Lebl, R.A. Houghten), American Peptide Society, **2001**, pp. 263-264.
2. C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, "Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides". *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057-3064.



Foto: Jens-Christian Navarro Poulsen.

Foto af årets danske Nobelprismodtager i kemi, Morten Meldal, i gang med ny spændende kemi i synteselaboratoriet.

Tycho Brahes kemi - del II

Tycho Brahe og hans søster Sophie var fremtrædende iatrokemikere, som sendte opskrifter på pesteliksiren til Kejser Rudolf II hhv. Kong Christian IV. Men de publicerede ingenting. Alkemiske recepter skulle holdes hemmelige, så de ikke faldt i de forkerte hænder.

Af Curt Wentrup

I 1599 havde Tycho Brahe sendt en udførlig recept på et medikament mod epidemisk sygdom, "som nu findes alle steder" (dvs. pesten) til hans nye velgører, Kejser Rudolf II i Prag [1].

Som mange af datidens fyrster var Rudolf II overordentlig interesseret i alkemi [2], omend hovedsageligt med henblik på guldmageri. Han havde flere alkemister beskæftiget [3], som nok ville kunne have fremstillet pesteliksiren efter Tychos recept. Det kendte Guldmagistræde (Ziata ulicka) findes ved Hradschin palads i Prag.

En meget forenklet opskrift på pesteliksiren under navnet *Eliksir Pestilentialis Tychonis Brahe* [4] blev optaget af dr.med. Thomas Bartholin i Danmarks første farmakopé, *Dispensatorium Hafniense*, i 1658: "Tag 11 unse theriakessens, 1 unse svolvtinktur tilsat enebær og rav, 1/2 unse kvanekestrakt (fra rødderne), absinthsalt og essens af hvid havkrebs. Hæld det sammen, og i en retort hældes der så meget vinsprit tilsat theriak at det efter udtrækket af theriakessensen dækker fire fingersbredder. Anbring den godt lukkede retort i et varmt vandbad, så at massen kan udvikle sig i otte dage. Dernæst skal den filtreres gennem trækpapir. Den sieede masse hældes på ny i en retort og destilleres, indtil der i bunden bliver en indkogt saft tilbage, som ligner flydende beg. Det er den, der skal bruges til formålet". Der var også opskrifter fra Oswald Croll (se nedenfor) i dette *Dispensatorium*.

I *Cista medica hafniensis* (det medicinske fakultets brevkiste) gengav Thomas Bartholin samme opskrift, som Tycho også havde sendt til Henrik Rantzau 13.12.1597 under navnet *Pro morbo Epidemico pestilentiali vel aliis contagiis venenatis tam qvoad præser-*



Figur 1. *Species Tychonis Brahe*, Christianshavn Torv Apotek, 1985. Reproduceret fra [10] med tilladelse fra udgiveren og professor J. Shackelford. *Spec. Tych. Brahe* indeholdt Aloes confusae 480 g, Fungi Laricis concisi 80, Gummi-resinae Myrrhae contusae 60, Radicis Gentianae concisi 28, Rhizomatis (r.) Angelicae concisi 60, r. Calami 60, r. Galangae 30, r. Inulae 60, r. Rhei 30, r. Pimpinellae 60, r. Zedoariae 60, og Stigmatum Croci 12 [9].

vationem qvam curationem, med samt to andre: (i) *Pro Morbis Epidemicis et huc pertinentibus* og (ii) *Pro morbus cutem et sanguinem infestantibus; qvalis est scabies, Inveterata Lues veneris, Elephantiasis, et similes* [5]. De samme eller lignende opskrifter er publiceret af Dreyer [6] og Figala [7].

Ifølge Caspar Bartholin (søn af Thomas B. og professor, først i medicin, siden i teologi ved Københavns Universitet) blev Brahes eliksir anvendt til stor nytte under pestepidemien i 1654. Ole Worm (professor i medicin ved Københavns Universitet) skrev i 1653 til Pierre Gassendi (forfatteren af Tycho Brahes biografi [8]), at et stort antal

patienter havde haft nytte af Brahes pesteliksir. Andre præparater blev solgt på apoteker i Danmark og Norge helt op i det 20. århundrede, blandt andet *Species Tychonis Brahaei* (figur 1) og *Tycho Brahes Dråber* (figur 2) [9]. Det var i hovedsagen urteekstrakter, langt mindre komplicerede end pesteliksiren.

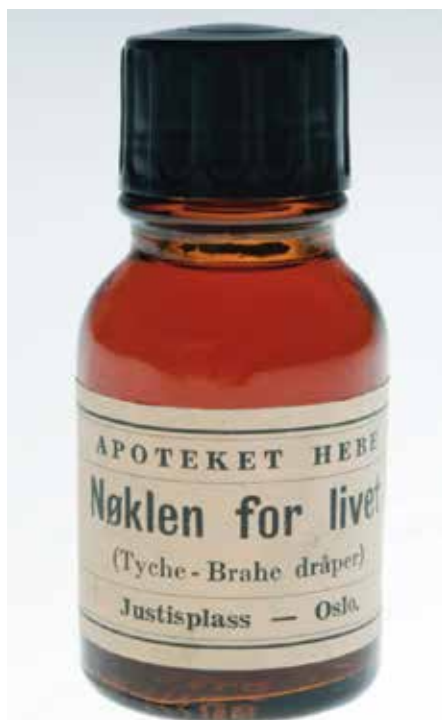
Hemmelighold de alkemiske recepter

Efter fremstillingen af pesteliksiren beskrev Tycho Brahe i sit brev til Kejser Rudolf II (7.9.1599) også et afføringsmiddel bestående af et hvidt antimonpulver, "som ikke var skadeligt og kun forårsagede moderat sved" [11]. Det blev fremstillet af "rent antimon metal" (det var dog muligvis det naturligt forekommende sulfid, stibnit, Sb_2S_3) tilsat alkohol i en lertøjs *cucurbita* ved høj varme, hvori det reverbereredes i seks uger. Højest sandsynligt var det hvide pulver ikke andet end antimonoxid, Sb_2O_3 , dannet ved luftoxidation under den lange ophedning, uanset at lertøjet var lukket. Tycho bad imidlertid kejseren om at hemmeligholde de tilsendte recepter. I modsætning til de astronomiske studier [12] publicerede Brahe intet om de alkemiske, og ingen laboratoriejournaler er bevaret. Selv om nogle opskrifter kom ud ved Sophies hjælp, var Tycho bestræbt på at holde lægemidlernes fremstilling hemmelig.

Det var på ingen måde usædvanligt at hemmeligholde alkemiske og iatrokemiske recepter, for at de ikke skulle falde i de forkerte hænder, men forbeholdes dem der var indviede i kunsten. Der var rigeligt med falsknere og kvaksalvere, som kunne have misbrugt dem. Johannes Hartmann, som af landgreve Moritz af Hessen-Kassel blev udnævnt til *professor publicus chymiatricae* i Marburg som den første kemiprofessor i verden i 1609, var en fremtrædende Pa-

racelst, som indrettede verdens første universitære undervisningslaboratorium. Her lærte både tyske og udenlandske studerende, deriblandt adskillige danskere, inklusive den ovennævnte Ole Worm, fremstillingen af mange uorganiske og organiske stoffer og medikamenter. Laboratoriereglerne fordrede, at de studerende gav forstanderen (Hartmann) en ed på underdanighed, loyalitet, og flid, og de skulle love ikke at afsløre noget til uværdige outsiders. I stedet skulle de beholde, hvad de havde lært, for sig selv og anvende det til gunst for medmennesker i nød. Kåber og sværd var under ingen omstændigheder tilladt i laboratoriet, og man måtte ikke drikke, sove, råbe, eller slå, og hvis de ikke overholdt reglerne, ville de få en bøde eller blive forvist fra fællesskabet [13]. Hartmanns receptsamling, *Praxis Chymiatricae*, blev først udgivet efter hans død [14].

Et tavshedspåbud for alkemikere blev påmanet af Johann Hartprecht, som i et brev fra København i 1656 tilskyndede den berømte tysker Johann Rudolph Glauber i Amsterdam (bekendt for Glaubersalt (Na_2SO_4), salpetersyre, alkemiske ("filosofiske") ovne osv.) til ikke at offentliggøre sine hemmelige



Figur 2. Tyche-Brahe dråper, Apoteket Hebe, Oslo, omkr. 1952. Reproduceret med tilladelse fra Norsk Folkemuseum, Oslo, foto: Anne-Lise Reinsfelt. Dråberne indeholdt Aloe gr. Pulv., Stigma croci, Rhiz. Zedoariae, Agaricus albus pulv., Extr. Rusticum, og Spir. Vini gallici [9].

heder (*hohe Secreten*), men være mere tilbageholdende og obskur. Glauber publicerede en mængde bøger, men i mange opskrifter blev vigtige detaljer udeladt, eller helt vildledende påstande blev fremført, så det faktisk er umuligt at eftergøre eksperimenterne med de påståede resultater [15]. Ikke forbavsende blev Glauber beskyldt for 100 løgne [16].

Formålet med alkemien - medicin, ikke guldsmageri

Tycho Brahe fulgte Paracelsus' dictum, at formålet med alkemien er ikke at fremstille guld, men derimod lægemidler. Et indblik i de medikamenter, der kunne have været fremstillet i Brahes laboratorium, kan fås ved indsigt i de talrige opskrifter publiceret posthum af Johannes Hartmann og Oswald Croll [17,18] (dr.med. fra Marburg, livlæge hos Christian af Anhalt-Bernburg, siden virksom i Prag som en af Rudolf II's læger) [2,19]. Mange af Crolls og Hartmanns recepter er baseret på Paracelsus' ofte vage beskrivelser, inklusive fremstilling af vitriolsprit (svovlsyre) og "den søde olie fra *oleum vitrioli*" (sandsynligvis diethylether), fremstillet ved behandling af ethanol (*spiritus*) ►

HUSK

Dansk Kemi kan også læses online

Få besked hver gang en ny udgave er tilgængelig.

**Tilmeld dig på
TechMedia.dk**



Nyttig viden fra TechMedia

vini) med svovlsyre (*oleum vitrioli*) og destillation [20]. Ethanol var siden det 12. århundrede blevet fremstillet ved destillation af vin [21]. Blandt andre præparater kan nævnes gult (HgO) og grønt kviksølvræcipitat (fra Hg + Cu 4 : 1 i salpetersyre, som skulle være virksomt mod gonorrhea og *Lue Gallica* (syfilis)), hvide og røde blomster af antimon (trioxidet og oxisulfidet), *aurum potabile* [22] (da kolloidt guld er antimikrobielt, kan det drikkelige guld faktisk have været til nogen nytte, især ved udvortes sårbehandling), kanelolie, kamferolie, fennikelbalsam, perikonbalsam, *laudanum opiatum* (opiumholdigt analgetikum), etc. Tilberedelsen af *laudanum opiatum* tog seks uger i øvelseslaboratoriet [12]. Først skulle et pund opium skæres i stykker og befris for "stinkende svovl" ved ophedning, så blev det ekstraheret med eddikesyre, filtreret og inddampet. Samtidig blev perler og koraller opløst i stærk eddikesyre og endelig fældet med vinstenssalt (kaliumkarbonat). Desuden blev *crocus martis* (jernoxider) ekstraheret med vinsprit i en uge og ekstraktet destilleret. Til sidst blev det hele blandet i varmen med det rensede opium.

Allerede Dioscorides [23] og Galen [24] brugte opium og mange planteolier og ekstrakter medicinsk i det 1. og 2. århundrede. Dioscorides beskrev også adskillige mineralske præparater, for eksempel *kadamela* (kalamín, Zn-carbonat-silikat), *molubdoeides* (magnetjernsten, magnetit), *stimmi* (antimonsulfid), *ios xustos* (ir), *chrusokolla* (malakit, Cu-carbonat-hydroxid), *kinnabari* (cinnober, HgS) og *udraguros* (kviksølv). Derimod tøvede "medicinens fader" Hippocrates med anvendelse af droger af enhver art, men brugte dog nogle vegetabiliske midler [25].

Sophie Brahes og Peter Payngks iatrokemi

Desværre døde Tycho Brahe i 1601, knap 55 år gammel. Men heldigvis havde han før sin død tiltrukket en ung mand fra Graz, Johannes Kepler, og ansat ham som astronomisk assistent. Straks efter Tychos død blev han udnævnt til kejserlig *matematicus*. Med fuld adgang til Tychos målinger kunne han nu formulere sit heliocentriske solsystem og (langsomt) færdiggøre de rudolfinske tabeller påbegyndt af Tycho. Kepler havde ingen interesse i kemien, men i Danmark fortsatte Sophie Brahe sandsynligvis de medicinske-alkemiske studier i sit eget laboratorium, først hos sin søn Tage Thott på Eriksholm i Skåne, og siden på hendes gård i Helsingør.

Efter Tychos død sendte hun Kong Chr. IV recepten på pesteliksiren skrevet i hendes egen hånd på et ejendommeligt dansk [26].

I 1609 ansatte Chr. IV dr. Peter Payngk som *Distilerer*, også omtalt som *hofchemicus* [27]. Han var en ivrig Paracelsist og havde været kemiker under Rudolf II i Prag, som havde adlet ham i 1601. Laboratoriet i destillerehuset i Kongens Have ved Rosenborg Slot var rigt udstyret med 15 ovne og forskellige vand- og askebade og destillationsapparater, ikke ulig det, Tycho Brahe havde haft på Uraniborg [1,12]. I Payngks righoldige receptbog findes også recepten på "Elixyr Tychonis", som kongen havde fået af Sophie Brahe og som "nest Guds Hielp wddriver och er krefftig imod den Sygdom Pest och alle morbis epidemicos".

Payngk tjente også den udvalgte Prins Christians hof på Nykøbing Slot på Falster; i 1633 fik han besked på at sende prinsen 10 flasker *spiritus vini*, en flaske af det gule *aqua vitae* og fire flasker eliksir til behandling af hans syge ben. Her ankom i 1638 prinsens nye livlæge og iatrokemiker, Helwig Dieterich, som i 1644-46 blev Chr. IV's livlæge. Om dr. Dieterich, og om kongerne Chr. IV's og Fr. III's alkemiske tiltag vil blive berettet nærmere i senere artikler [28].

E-mail:

Curt Wentrup: wentrup@uq.edu.au

Referencer

1. Tycho Brahe, Del 1, *Dansk Kemi*, **2022** (5) p. 22.
2. E. Trunz, *Wissenschaft und Kunst im Kreise Kaiser Rudolfs II. 1576-1612*, Wachholtz, Neumünster, **1992**.
3. R.J.W. Evans, *Rudolf II and his World*, Clarendon, Oxford, **1973**.
4. J.B. Andersen, *Nils Stensen*, Lindhardt og Ringhof, København, **2021**.
5. T. Bartholin, *Cista medica Hafniensis*, København **1662**, p. 89-106 (Google Book tilgængelig online).
6. I.L.E. Dreyer, *Tychonis Brahe Dani Opera*, København, **1913-29**, Vol. IX, 160-169.
7. K. Figala, Tycho Brahes Elixir, *Annals Sci.* **1972**, 28, 139-176.
8. (a) P. Gassendi, *Tychonis Brahei, Equitis Dani, Astonomorum Coryphaei Vita*, Paris, **1654**; (b) W. Norlind, *Tycho Brahe. Mannen och Verket*, Gleerup, Lund, **1951**.
9. G. Solheim, Tycho Brahe som alkymist, hans pestmedisin og livseliksir, *Cygnus*, **2016**, 148, 3-17.
10. J. Shackelford, *A philosophical Path for Paracelsian Medicine. The Ideas, Intellectual Context and Influence of Petrus Severinus: 1540-1602*, Museum Tusculanum Press, Copenhagen, **2004**.
11. P. Gassendi, *Tychonis Brahei, Equitis Dani*, 2. Udgave, Hagæ-Comitvm, **1655**.
12. Tychonis Brahe, *Astronomiae Instauratae Mechanica*, Wandsbek, **1598**.

13. C. Friedrich, C. Reichardt, *Historische Stätte der Chemie (Historical Site of Chemistry) in Marburg - Johannes Hartmann und sein Marburger „Laboratorium chymicum publicum“*, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt, **2015**.
14. J. Hartmann, *Praxis Chymiatricae* (posthum; Eds.: Johanna Michaelis, Georgio Everharto Hartmanno), Gottfried Gross, Leipzig **1633**.
15. J.R. Glauber, *Pharmacopoea Spagyrica*, *Dritter Theil*, Amsterdam, **1657**, p. 29; J.R. Glauber i C. Packe, *The Works of J. R. Glauber*, London, **1689**, p. 349.
16. Antiglauber (sandsynligvis J.J. Becker, Mainz), *Glaubeus Refutatus...*, *daß ist, Ein Hundert Lügen*, Amsterdam **1661**, pp. 1-96 (i C. Packe, *The Works of J.R. Glauber*, London, **1689**).
17. (a) O. Croll, *Basilica Chymica*, Gottfried Tampach, Frankfurt, **1608**; (b) Ioan. Hartmanno, O. Croll, *Basilica Chymica* (Eds.: Iohanne Michaelis, Georg Everharto Hartmanno), Samuel Chouët, Geneve **1658**.
18. For en forklaring af mange af Crolls recepter, se R. Multhaus, *Medical Chemistry and the Paracelsians*, *Bull. Hist. Med.* **1954**, 28, 101-126.
19. H. Hirai, *Le Concept de Semence dans les Théories de la Matière à la Renaissance*, Brepols, Paris, **2005**, kapitel 11.
20. Processen tilskrives også Valerius Cordus og 13. årh. Ramon Lull: (a) C.D. Leake, *Isis* **1925**, 7, 14-24; (b) C. Priesner, *Ambix* **1986**, 33, 129-152.
21. E.O. von Lippmann, *Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik*, Vol. 1, Springer, Berlin, **1923**, pp. 56-136.
22. Om drikkeligt guld, knaldguld m.m., se C. Wentrup, "Fulminating Gold and Silver", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14800-14808; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 14942-14951.
23. (a) R.T. Gunther, *The Greek Herbal of Dioscorides*, Hafner Publishing Co, New York, **1959**. (b) *Pedanius Dioscorides of Anazarbus, De materia medica*, Translated by L.Y. Beck, Olms, Hildesheim, **2017**.
24. *Galen on Pharmacology. Philosophy, History and Medicine. Proceedings of the Vth International Galen Colloquium, Lille, 16-18 March 1995*, Brill, Leiden, **1997**.
25. (a) H.E. Siegrist, *Große Ärzte - Eine Geschichte der Heilkunde in Lebensbildern*, J.F. Lehmanns Verlag, München, **1970**; (b) <https://en.wikipedia.org/wiki/Hippocrates>.
26. F.R. Friis, *Sophie Brahe*, Gad, København, **1905**.
27. A. Fjelstrup, *Dr. Peter Payngk, Kong Kristian IV's Hofkemiker*, A. Gieses Eftf., København, **1911**.
28. Se C. Wentrup, "Chemistry, Medicine and Gold-Making". *ChemPlusChem* **2022**, kommende publikation.

ACEX-platform på KU

Fysisk kemi af atmosfæriske kemiske transformationer.

Af Matthew S. Johnson,
Henrik G. Kjaergaard og
Ole John Nielsen, Kemisk Institut,
Københavns Universitet

I denne artikel, der er en del af en serierække om forskningsinfrastrukturkonsortiet ACTRIS-DK, beskrives atmosfærisk kemigruppe på Københavns Universitet, der arbejder med kammermodeller, overvågning og feltstudier.

Beskrivelse af ACEX-platformen

ACEX (Atmospheric Chemistry EXploratory) vil studere, hvordan forurening udvikler sig i atmosfæren under påvirkning af fotokemi, gasfase og heterogene reaktioner. Disse transformationer er afgørende for at forstå, hvor hurtigt forurening dannes og fjernes, og hvordan den er i stand til at danne sekundær forurening, som er kritisk for gasfase sammensætning og skyer. Dermed er disse transformationer også centrale for at forstå sammenhængen mellem atmosfærisk kemi og klima, og vil danne ramme for fortolkning af instrumentregistreringerne i atmosfæren.

ACEX vil anvende både statiske kamre og strømningsreaktorer. Den københavnske platform vil være dedikeret til byluftforurening og udføre eksperimenter, der kobles sammen med den tilhørende observationsplatform placeret på H.C. Ørsted Institutet for at overvåge luftkvaliteten i bybaggrund og vil tage en aktiv rolle i instrumentkalibrering. Derudover vil vi udnytte de muligheder, som Atmosfærisk Kemi "Rooftop" Laboratory i den nye Niels Bohr Bygning (NBB) giver. Resultaterne fra denne station vil supplere den landlige observationsplatform på Risø (beskrevet i Dansk Kemi 103, nr. 4).

Niels Bohr Bygningen er bogstaveligt talt tegnet med Atmosfærisk Kemi top på taget. Bygningens tag er designet og bygget til et atmosfærisk observatorium og et fotokemisk reaktionskammer med et eksperimentelt laboratorium direkte nedenunder. Desværre er flyttedatoen usikker og har bevæget sig frem år efter år. Oprindeligt skulle NBB have været centrum for ACTRIS-DK-programmet, men forsinkelserne har ændret på disse planer.



Det indre af ACTRIS-DK forsøgsplatformen på Kemisk Institut, Københavns Universitet. Aerosoler dannes inde i et teflon-reaktionskammer under påvirkning af ultraviolet lys i et temperaturkontrolleret rum.

Nyere forskning har undersøgt de globale opvarmingspotentialer af bedøvelsesgasser [1], ozonolysen af limonen [2], korrelationen af respireret CO₂ med bioaerosolproduktion [3], atmosfærisk kemi af CH₃OCF₂-CHF₂ [4] og dannelsen af biprodukter fra fotokatalytiske luftrensere [5]. Endelig har vores innovationspartner Airlabs gjort brug af den eksisterende målestation på taget af H.C. Ørsted Institutet til kalibreringer af lavprissensorer. Fremtidige planer omfatter bygning af næste generations atmosfæriske simuleringskammer for at studere dannelsen af atmosfæriske nanopartikler fra organiske forureninger, kontrol af klimagasser og undersøgelser ved hjælp af innovative lavprissensorer.

E-mail:
Matthew S. Johnson:
msj@chem.ku.dk

Referencer

1. Andersen, M.P.S., Nielsen, O.J. & Sherman, J.D., The Global Warming Potentials for Anesthetic Gas Sevoflurane Need Significant Corrections, 23 Jul 2021, In: Environmental Science & Technology. 55, p. 10189-10191 3 p.
2. Chen, J., Möller, K.H., Wennberg, P.O. & Kjaergaard, H.G., Unimolecular Reactions Following Indoor and Outdoor Limonene Ozonolysis, 21 Jan 2021, In: Journal of Physical Chemistry Part A: Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment and General Theory. 125, 2, p. 669-680 12 p.
3. N. Kappelt, H. Russell, S. Kwiatkowski, A. Afshari and M.S. Johnson, Correlation of Respiratory Aerosols with Metabolic Carbon Dioxide, Sustainability 13(21), 12203; doi.org/10.3390/su132112203, 2021.
4. Kjaergaard, E.R., Vogt, E., Möller, K.H., Nielsen, O.J. & Kjaergaard, H.G., Atmospheric Chemistry of CH₃OCF₂CHF₂, 14 Dec 2021, In: The Journal of Physical Chemistry Part A. 125, p. 10640-10648 9 p.
5. W. Yu, M. in 't Veld, R. Bossi, M. Ateia, D. Tobler, A. Feilberg, N. Bovet, and M.S. Johnson, Formation of formaldehyde and other byproducts by TiO₂ photocatalyst materials, Sustainability, doi.org/10.3390/su13094821, 2021.

Drøn på DiaLabXpo 2022

MCH Messecenter Herning dannede rammen for DiaLabXpo-messen, der blev afholdt sammen med FoodTech den 1.-3. november.



Brian Wohlert bød velkommen på Shimadzus stand. Shimadzu startede egen filial i Danmark for omkring to år siden og præsenterede på messen blandt andet Single Quadropole LC-MS-udstyr, der har et format, der betyder minimale pladskrav i laboratoriet.

Af Hanne Christine Bertram,
hcb@techmedia.dk

Der var masser af besøgende og det summede af liv på DiaLabXpo 2022, hvor 40 udstillere præsenterede deres

produkter og nyheder inden for laboratorieudstyr og diagnostik. Over de tre udstillingsdage besøgte 6918 de to messer.

For mange udstillere er en væsentlig del af DiaLabXpo-messen interaktionen



Salgsspecialist Sabine Köhler fra Dandiac A/S demonstrerede det sidste skud på stammen inden for automatisk pipettering, hvor der nu findes både enkeltkanal-pipette og pipetter med 4 eller 16 kanaler.

med eksisterende og nye kunder. Men DiaLabXpo bød også på et solidt fagligt program. Med udgangspunkt i temaet "Indkøbernes dag" var forskellige aktuelle emner på dagsordenen i messens faglige program. Bæredygtighed var i højsædet, og deltagere kunne høre om DSV's arbejde med grønne løsninger, der kan implementeres her og nu; hvordan der fokuseres på at reducere forbruget af varer og tjenesteydelser inden for sundhedssektoren var også blandt emnerne, ligesom deltagere kunne blive kloge på, hvordan virksomheden Stena Recycling arbejder med genanvendelse af affald fra hospitaler og farmaindustri.

Lektor Lars Wiking fra Aarhus Universitet og Simon Hvid fra Teknologisk Institut introducerede Foodhay, der har til formål at bidrage med laboratorie-analytisk infrastruktur til udviklingen af sunde og bæredygtige fødevarer. Foodhay inkluderer også procesudstyr, der kan anvendes i forskning og afprøvninger rettet mod at reducere madspild. Bag Foodhay-projektet står Aarhus Universitet, Teknologisk Institut, Københavns Universitet og DTU, mens Arla



Hos Ramcon kunne produktspecialist Nina Andersen præsentere et ægte flagskip: Biomek i7. Biomek i7 er en automatiseret arbejdsstation og blev et centralt redskab under coronapandemien, hvor Statens Serum Institut implementerede Biomek i7 til oprensning i forbindelse med PCR-tests.



En af de opsigtvækkende nyheder på DialabXpo var UVD-robotten, der kan programmeres til at køre rundt og desinficere og som finder anvendelse særligt på hospitaler og healthcare-området. UVD-robotten var at finde hos virksomheden Holm & Halby, der udstillede UVD-robotten sammen med Blue Ocean Robotics.



Virksomheden Kem-En-Tec præsenterede blandt andet en handy lille centrifuge til PCR-plader, der har vundet stor udbredelse under corona.

er strategisk partner og både Food & Bio Cluster Denmark og Dansk Industri bidrager aktivt som repræsentanter for de danske fødevarer- og kemivirksomheder.

Er der bananer i øl?

Hvordan et studie af esteres trivialnavne kan føre til et studie af øl.

Kært barn har som bekendt mange navne, og det gælder også visse estere. Et eksempel er *3-methylbutyl(acetat)** – eller om man hellere vil: *3-methylbutyl(ethanoat)*, som også går under trivialnavnene *pæreolie* og *bananolie*. Man kan så med rette spørge, om bananolie har noget med bananer at gøre. Svaret er ”ja”, men dykker man lidt længere ned i denne ester, viser det sig, at det ikke kun er bananer, der indeholder bananolie, men også øl!

I brygningsprocessen dannes *3-methylbutylacetat* under gæringen, og mængden afhænger af, hvilken gærtype der har været anvendt. Uanset gærtype er den færdige koncentration heraf dog ikke særlig stor, nemlig under en halv ppm [1], men der skal selvfølgelig også være plads til de flere tusinde [2] andre indholdsstoffer, der er med til at give de forskellige øltyper hver sin karakteristiske smag.

Estere hører typisk til de stoffer, der er med til at give lugt og smag, og *3-methylbutyl(acetat)* er langt fra den eneste ester, der dannes ved brygningsprocessen. Endnu højere koncentrationer, nemlig over 15 ppm, finder man af *ethyl(acetat)* med trivialnavnet *eddike-æter*, et navn som dog intet har at gøre med smagen, der i små koncentrationer beskrives som frugttagtig. *Ethyl(acetat)* finder man dog naturligt ikke kun i øl, men også i blandt andet bananer og vin. I lige så små koncentrationer som *3-methylbutyl(acetat)* finder man *ethyl(octanoat)*, som findes naturligt i en lang række frugter.

Nært beslægtet med *3-methylbutyl(acetat)* finder vi i øvrigt *pentyl(acetat)* med trivialnavnet *pæreæter*. Dette er nærmere beskrevet i Dansk Kemi nr. 9, 1995 [3].

Ud over estere vil man i øl også finde en række polyphenoler, højere alkoholer (altså ikke kun ethanol), aldehyder, carboxylsyrer m.m., komponenter der



Farven på øllet her skyldes ikke overmodne bananer, men derimod den temperatur, hvorved malten er tørret, og at øllet er ufiltreret.

alle er med til at give øllet karakter. Men det er en helt anden og frem for alt en betydeligt længere historie.

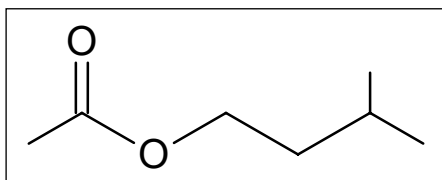
Erik Karlsen, Nomenklaturudvalget

Referencer

1. Bruno Vieira Humia m.fl.: *Beer Molecules and Its Sensory and Biological Properties: A Review*. *Molecules* 2019, 24, 1568.
2. Stefan A. Pieczonka m.fl.: *On the Trail of the German Purity Law: Distinguishing the Metabolic Signatures of Wheat, Corn and Rice in Beer*. *Front. Chem.*, 20 July 2021, Sec. Analytical Chemistry.
3. http://www.kemisknomenklatur.dk/DK_scans/Dansk%20Kemi%201995%209%20s34-35.pdf (Nomenklaturudvalgets artikelarkiv).

Ud over de nævnte referencer er der anvendt og sammenlignet en lang række artikler fra især tysk- og engelsksprogede sider på internettet.

* Her som i det følgende sættes parentes om syredelen af esternavnet som en ækvivalent til det mellemrum, man (herunder IUPAC!) har på engelsk i esternavne, altså f.eks. *3-methylbutyl acetate*. En længere diskussion af såvel esternavne som trivialnavne kan forventes fra Nomenklaturudvalget på et senere tidspunkt.



Bananolie eller *3-methylbutyl(acetat)*.

Interessegruppe for Gasanalyse

afholder i samarbejde med IDA Kemi temamøde om

Low-cost sensorer til monitorering af luftkvalitet – Anvendelse, udfordringer og fremtidsudsigter

Torsdag, den 8. december 2022 kl. 13:00-16:30

Auditoriet, NFA (Det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø), Lersø Parkallé 105, DK-2100 København Ø

Et stigende antal virksomheder er begyndt at kommercialisere low-cost sensorer (LCS), der siges at kunne overvåge luftforurening i udeluften. Fordelen ved brugen af LCS er den øgede rumlige dækning ved overvågning af luftkvaliteten i byer og fjerntliggende steder. I dag er der hundredvis af LCS kommercielt tilgængelige på markedet med priser, der spænder fra nogle hundrede til flere tusinde kroner. Samtidig rapporterer den videnskabelige litteratur om uafhængig

evaluering af LCS'ers ydeevne i forhold til referencemålinger for omkring 110 LCS. Disse undersøgelser rapporterer, at LCS er ustabile og ofte påvirket af atmosfæriske forhold, og har krydsfølsomhed fra interfererende forbindelser, der kan ændre LCS-ydeevnen afhængigt af placering. Vi vil med dette iGAS-møde belyse fordele og ulemper, samt fremtidsudsigter for brug af low-cost sensorer til monitorering af luftkvalitet.

13:00	Velkomst og introduktion	iGAS
13:10	Introduktion til sensorer og QC af data fra sensorer	Louise Frederickson, Aarhus Universitet
13:40	Sammenligning af sensorer med referencemetoder på danske målestationer	Thomas Ellermann, Aarhus Universitet
14:00	"Sensemaking of sensors" - how to provide data quality assurance, visualization, and extraction of meaning	Vinay Venkatraman, LeapCraft
14:20	Standardization of sensor networks and digital calibration certificates	Nikolaos Agianniotis, Force Technology/David Balslev-Harder, DFM
14:40	Kaffepause	
15:10	The Camden Clean Air initiative – brugererfaringer med Air Quality Sensor Network	Johan Schmidt, Københavns Universitet
15:30	Målinger af partikler fra grusgrave med low-cost sensorer over for referencemetode	Karsten Fuglsang, Force Technology
15:50	Mobil referencemålestation til validering af low-cost sensorer i felten	Thor-Bjørn Ottosen, Teknologisk Institut
16:10	Diskussion	
16:30	Afslutning	

**Alle er velkomne. Der er ingen mødeaftgift. Tilmelding foretages senest den 5. december 2022 til:
Jacob Mønster, Force Technology, e-mail: JMN@forcetechnology.com eller IDAs mødetilmelding:
<https://ida.dk/arrangementer-og-kurser> - søg på arrangementsnr.: 347124.**

Kan enzymer bekæmpe en enorm plastplage?

Produktionen af plastik fra fossile råstoffer er eksploderet i de sidste årtier, og stigende drivhusgasemissioner fra plastikpro-

duktionen truer EU's netto nulemissionsmål inden 2050. Derfor er jagten gået ind på alternative metoder til at genanvende plast.

12. januar 2023, København V

Læs mere: www.ida.dk/arrangementer/347011

Tak og på gensyn

29. - 31. oktober 2024



Stort tak til alle udstillere og besøgende for en fantastisk messe. Vi glæder os til at byde jer velkommen på FoodTech den 29. - 31. oktober 2024.

Tak og på gensyn til FoodTech 2024
– hvor hele fødevareindustrien mødes.

FOODTECH
MCH Messecenter Herning / 1.-3. november 2022

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

Nye tider kræver nye løsninger



PLOUGMANN VINGTOFT®



FIRM OF THE YEAR
2022



Plougmann Vingtoft
Recommended Firm 2022

Plougmann Vingtoft er en prisvindende rådgivningsvirksomhed, der er specialiseret i håndtering, beskyttelse, kommercialisering og strategisk anvendelse af IPR.

WWW.PV.EU