

**Hydrotermisk omdanning av medisinerester i bioest fra Bergen
biogassanlegg og analyse av sammensetningen av HTL-oljene ved
hjelp av gasskromatografi-massespektroskopi**

Av

Usanee Kongjampee



Masteroppgave i kjemi – fornybare drivstoff

Kjemisk institutt

Universitetet i Bergen

August 2020

Forord

Arbeidet med denne masteroppgaven ble påbegynt høst 2019, og er utført ved kjemisk institutt, Universitetet i Bergen.

Jeg ønsker å takke alle som har bidratt og hjulpet meg gjennom hele perioden. Først vil jeg rette en stor takk til veilederen min, Tanja Barth for gode veiledninger. Jeg er veldig takknemlig for å ha en slik omtensksom og kunnskapsrik person som veileder. Jeg vil også gi en stor takk til biveilederen min, Solmaz Ghoreishi for korrekturlesing og gode råd angående laboratoriearbeidet og oppgaveskriving. Du har alltid vært hjelpsom og detaljorientert, noe som jeg er kjempetakknemlig for. Andre personer som fortjener en stor takk er Stian Hersvik Hegdahl (stipendiat) for opplæring i opparbeiding av biooljer, tillaging av GC-MS prøver og bruken av ChemStation til tolking av dataene og mye annet. En stor takk går til Cecilie Sævdal Dybsland for opplæring i bruk av UHPLC og GC-MS instrumentet, og Beate Halsvik (stipendiat) for gode forslag til reaksjonsklassifisering av nedbrytningsprodukter fra medisiner. Tusen takk for at dere har vært tilgjengelige og tålmodige med meg gjennom studiet. Til slutt vil jeg takke min familie og mine kjære for all den støtten og oppmuntringen de har gitt meg.

Tusen takk

Usanee Kongjampee

Bergen, august 2020

Sammendrag

Den enorme økningen i verdens befolkning og den globale etterspørselen etter fossile energikilder har ført til flere miljømessige bekymringer slik som økning av klimagassutslipp og global oppvarming som fører til mange negative effekter, inkludert klimaendringer, smelting av isbreer og økning i havnivå. Alle de nevnte perspektivene har styrket interessen for alternative energikilder som er fornybare, bærekraftige og økonomisk levedyktige. Som følge av dette har bioavfall nylig fått økende oppmerksomhet som en attraktiv erstatning for de fossile energikildene siden bioavfall har stort potensial for å bli konvertert til en rekke verdifulle kjemikalier og biodrivstoffer.

Hydrotermisk omdanning (HTL) av organiske materialer er et av de pågående forskningstemaene ved Kjemisk institutt, UiB, hvor omdanning av lignin til bioolje (LtL-prosess) er en av de mest interessante temaene. Denne prosessen har gitt lovende resultater ved omdanning av ulike lignin typer under ulike reaksjonsbetingelser. Derfor ble denne metoden også valgt til å bli undersøkt for omdanning av biorest som er et restmateriale fra anaerob nedbrytning av avløpslam. Det er en viss usikkerhet knyttet til bruk av avløpslam og biorest som gjødselvarer og jordforbedringsmiddel ettersom i undersøkelser gjort av Norsk Vann ble det identifisert og rapportert mange typer organiske miljøgifter både i avløpsvannet og avløpslammet.

Denne oppgaven går ut på å undersøke om fem utvalgte medisiner (karbamazepin, citalopram hydrogenbromid, sertralin hydrogenklorid, telmisartan og koffein) kan bli nedbrutt ved hjelp av hydrotermisk omdanning med vann som reaksjonsløsemiddel. I de to første forsøksseriene, hvor det ble testet effekt av tilsatt maursyre viste resultatene at maursyre bidro til større grad av degradering av alle medisiner. Resultatene for koffein oppnådd i forsøksserie 1 og 2 kan ikke sammenlignes på grunn av manglende resultater fra GC-MS analyse. I tillegg viste at tilsetning av maursyre førte til en økning av den organiske fasen produsert ved omdanningen av citalopram hydrogenbromid og telmisartan, mens omdanning av resten av medisinene ga lavere utbytter av den organiske fasen. I de to siste forsøksseriene ble medisinene kombinert med biorest, men i den ene forsøksserien (forsøksserie 4) ble det også tilsatt maursyre. Resultatene fra GC-MS analyse viste at en rekke av nedbrytningsprodukter som var til stede i den organiske fasen fra de to første forsøksseriene hadde forsvunnet eller hadde umålbare

mengder i forsøksserie 3 og 4, noe som tyder på at disse nedbrytningsproduktene reagerte videre med komponenter fra biorest. I motsetning til de to første forsøksseriene viste maursyre å ha generelt mindre betydning for omdanning av medisinene når biorest var til stede. Det høyeste oljeutbyttet var på 59,2 % og ble oppnådd ved omdanningen av biorest tilsatt sertralin hydrogenklorid ved 360°C med vann som reaksjonsløsemiddel og maursyre som hydrogendonor.

Alt i alt, under de reaksjonsbetingelsene som ble brukt i denne oppgaven ble det observert fullstendig nedbrytning av karbamazepin, citalopram hydrogenbromid og telmisartan i alle forsøksseriene. Sertralin hydroklorid ble delvis nedbrutt i forsøksserie 1, men medisinrester forsvant i kombinasjon med biorest. Koffein ble delvis nedbrutt i forsøksserie 1 og hadde fortsatt målbare mengder i alle de andre forsøksseriene.

Resultatene viser at biorest kan være et aktuelt råstoff til å produsere bioolje fra fornybare ressurser siden biooljen viser å ha et godt potensial til å erstatte drivstoff produsert fra petroleum. Dette vil bidra til å redusere utslipp av CO₂, samtidig som innholdet av organiske miljøgifter blir redusert.

Forkortelse

BSTFA	Bis(trimetylsilyl)trifluoracetamid
DAF	Tørr askefri basis
FA	Maursyre
GC-MS	Gasskromatografi-massespektroskopi
UHPLC	Væskekromatografi (Ultra-High-performance liquid chromatography)
HTL	Hydrotermisk omdanning til væske (Hydrothermal liquefaction)
IR	Infrarød
IS	Indre standard
LC-MS	væskekromatografi-massespektroskopi
LtL	Lignin-to-Liquid
M1	Karbamazepin
M2	Citalopram hydrogenbromid
M3	Sertralin hydrogenklorid
M4	Telmisartan
M5	Koffein
NIST	Nation Institute of Standards and Technology
NMR	Kjernemagnetisk resonans
PCA	Prinsipalkomponentanalyse
PLS	Delvis minste kvadraters metode
TCI	Tokyo Chemical Industry
TS	Tørrstoff
VS	Brennbart faststoff

Innholdsfortegnelse

1. Innledning.....	1
1.1 Bakgrunn.....	1
1.2 Biomasse som energikilde	3
1.2.1 Direkte forbrenning	3
1.2.2 Gassifisering	4
1.2.3 Pyrolyse.....	4
1.2.4 Hydrotermisk omdanning til væske (HTL)	5
1.3 Generell om bigassproduksjon	6
1.4 Hydrotermisk omdanning av avløpslam og bioest	9
2. Mål for oppgaven	13
3. Metode og eksperimentelt.....	14
3.1 Råstoff.....	14
3.2 Definisjoner og formler.....	15
3.3 Eksperimentelt.....	17
3.3.1 Soxhlet ekstraksjon av bioest	17
3.3.2 Eksperimentell HTL-omdanning.....	18
3.4 Gasskromatografi-Massespektrometri (GC-MS)	20
3.4.1 Massepektrometerdetektor (MSD)	21
3.4.2 Eksperimentell GC-MS analyse	22
4. Forsøksplanlegging.....	24
5. Resultat og diskusjon.....	25
5.1 GC-MS analyse av bioest ekstrakt og biolje produsert uten tilsetning av medisin.....	25
5.2 Kvantitative utbytter fra HTL-omdanning	27
5.3 Resultater fra GC-MS analyse	35
5.3.1 Karbamazepin (M1).....	35
5.3.2 Citalopram hydrogenbromid (M2).....	40
5.3.3 Sertralin hydrogenklorid (M3)	44
5.3.4 Telmisartan (M4).....	50
5.3.5 Koffein (M5)	53
6. Konklusjon	57
7. Videre arbeid	58
Litteraturliste.....	60

Appendix A: Medisinrester fra Norsk Vann rapport 2017/18.....	63
Appendix B.1: GC-kromatogram for ekstrakt av biorest.....	64
Appendix B.2: Identifiserte forbindelser i ekstrakt av biroest.....	65
Appendix C: GC-kromatogram for forsøksserie 1 og 2	67
Appendix D: GC-kromatogram for forsøksserie 3 og 4	72
Appendix E: Identifiserte forbindelser i HTL-oljene	77

1. INNLEDNING

1.1 Bakgrunn

Den drastiske økningen i produksjon og bruk av fossilt drivstoff har ført til flere miljømessige bekymringer knyttet til økning av klimagassutslipp, global oppvarming og forurensning. Tradisjonelt har det vært en tydelig sammenheng mellom økende produksjon og forbruk av energi og den raske utvikling av urbanisering og befolkningsvekst.^[1]

Siden 1970-tallet har det totale primærenergiforbruket (TPES) doblet seg, og over 80 % av forbruket var fortsatt dekket av fossile energikilder, vesentlig i form av olje, kull og naturgass.^[2] I 2018 økte energiforbruket med 2,3 % i forhold til året før og dette er den raskeste økningen siden 2010. Blant fossile energikilder økte forbruket av naturgass raskest (4,6 %) som følge av brukserstatning av kull, og de største bidragene kom hovedsakelig fra USA og Kina. Overgangen til naturgass bidro til langsommere økning av forbruket av kull (0,7 %) i 2018 sammenlignet med gjennomsnittet av forbruket i periode 2000 – 2010 (4,5 %). Til tross for reduksjonen var kull fortsatt den viktigste energikilden til produksjon av elektrisitet, og den nest største energikilden til primærenergi. Det var også en økning i forbruket av petroleum (1,3 %) i 2018 med USA og Kina i spissen av de største forbrukerne, mens forbruket falt i Japan og Korea, og var stillestående i Europa. Som et resultat av høyere energiforbruk økte CO₂-utslipp med 1,7 % til 33,1 Gigatonn (Gt) i 2018^[3] og FNs klimapanel mener at menneskeskapt klimagassutslipp forårsaker den raske økningen i den globale temperaturen.^[4]

Ifølge United Nations var verdenspopulasjon på 7,6 milliarder i 2017. Det er forventet at populasjonen kan øke opptil 8,6 milliarder i 2030, 9,8 milliarder i 2050 og 11,2 milliarder i 2100.^[5] Det vil være en stor utfordring å produsere nok mat og energi til verdens befolkning på en bærekraftig og klimavennlig måte. Klimaproblemet forsterker utfordringene siden matproduksjon avhenger av at naturkretsløpene er i balanse.^[4] Derfor er det viktig å redusere det totale energibruket i verden og erstatte de fossile energikildene med nye fornybare og bærekraftige energikilder. Fornybar energi er av økende interesse for å løse utfordringer knyttet til energiforsyninger og miljømessige bekymringer.^[6] Bioavfall er en av de mange fornybare kilder som har nylig fått økende oppmerksomhet som en attraktiv energiressurs for produksjon av fornybart biodrivstoff og verdifulle kjemikalier. Bioavfall inkluderer biologisk

nedbrytbart avfall fra jordbruk og agroindustri, skogbruk industri, papir industri, mat industri, kloakk og avløpsslam og avfall fra husholdninger og restauranter.^[7]

Avløpsslam har lenge blitt brukt som gjødsel og jordfordringsmiddel i Norge, men dette forutsetter at innholdet av miljøfarlige stoffer blir kontrollert og bruk av avløpsslammet skal ikke føre til miljø- eller helsemessige ulemper. Strategien man har er å skaffe kunnskap om innhold av disse uønskede stoffene for å vurdere om slammet er trygt for jordbruket. Norsk avløpsslammet er blitt analysert for en rekke organiske miljøgifter og tungmetaller på 18 rense-/biogassanlegg i vintersesongen 2017/2018. Denne type undersøkelsen ble gjennomført med ca. fem års mellomrom siden 1996/97. Undersøkelsene gir en oversikt over forbruk i husholdningene og i industrien, og fungerer da som et hjelpemiddel for kontroll om tiltak som f.eks. utfasing eller substitusjon av stoffer ble fulgt opp.^[8]

I den nyeste undersøkelsen (2017/18) ble det påvist høye konsentrasjoner av organiske forurensninger som finnes i dagligvare produkter som ftalator (mykgjørere i plast, bindemidler til maling og lim), muskforbindelser (syntetiske luktstoffer), siloksaner (kosmetikk), fosfororganiske flammehemmere og klorparafiner (myknere og brannhemmere). Undersøkelsen har også vist at slammet inneholder polysykliske aromatiske hydrokarboner (asfalt og utslipp via ufullstendig forbrenning), bisfenoler (plastbeholdere, elektroniske apparater og bilutstyr) og nonylfenol (vaskemidler og kosmetikk). I tillegg ble innholdet av medisinrester undersøkt, noe som ikke hadde blitt gjort i de tidligere undersøkelsene. Det viser seg at en del av de organiske stoffene er tungt nedbrytbare og bioakkumulerte, noe som øker farer ved å bruke avløpsslammet siden disse kan spres i naturen og oppkonsentreres i næringskjeden.^[8]

Tradisjonelle behandlingsmetoder som anaerob og aerob nedbrytning er ikke tilstrekkelig for å fjerne alle miljøgiftene fra avløpsvannet og avløpsslammet. Dette fører til at man må benytte andre rensemetoder som membranfiltrering, omvendt osmose og aktiv karbon i kombinasjon med de tradisjonelle metodene.^[9]

1.2 Biomasse som energikilde

Biomasse er en fellesbetegnelse for organisk materiale som har lagret solenergi i form av kjemisk energi gjennom fotosyntesen ved å omdanne vann, karbondioksid og mineraler til biologiske materiale. Biomasse er en energirik og fornybar energikilde. Fornybare energikilder er av økende interesse for å løse utfordringer med hensyn til energiforsyninger.^[10] Biomasse er den fjerde største energiressursen på jorda og er den eneste fornybare kilde til fiksert karbon og derfor har stort potensial til å dekke deler av samfunnets energibehov.^[11] Biomasse fra planter består av både komponenter med lav molekylvekt og komponenter med høy molekylvekt som cellulose, hemicellulose og lignin. Det finnes mange ulike måter å utnytte biomasse på. Energi fra biomasse, også kalt for bioenergi, anses som menneskets første energikilde for å produsere lys og varme. Bruk av biomasse i produksjon av elektrisitet, flytende drivstoff, biogass og kjemikalier kan erstatte bruk av de fossile energikildene. Biodrivstoff som er et drivstoff fremstilt av biomasse er et lovende alternativ til fossilt drivstoff. Bioetanol produsert fra planter, biodiesel fremstilt av planteoljer og biogass produsert gjennom anaerob omdanning av våt organisk avfall er noen eksempler på biodrivstoff. I dag anses ressurser som kloakkslam og biorest fra biogassproduksjon som fornybare og bærekraftige energikilder for produksjon av biogass og drivstoff og/eller kjemikalier.^[10]

1.2.1 Direkte forbrenning

Forbrenning er den eldste konverteringsmetoden av biomasse. Forbrenning skjer i nærvær av oksygen og frigjør energi ved at den lagrede energien i biomasse konverteres til varme. Faktorer som påvirker graden av forbrenning, er for eksempel konstruksjonen av ovnen, askeinnhold og de fysiske egenskapene til biomasse som fuktighet og fastmasseandel. Nær 2/3 av verdens befolkning har biobrensel som den eneste eller den mest brukte energibæreren. Ufullstendig forbrenning av biomasse kan danne betydelig mengder miljøgifter som NO_x, SO₂, støv og dioksiner.^[12, 13]

1.2.2 Gassifisering

Gassifisering er en metode for konvertering av organisk materiale til brennbare gasser ved bruk av høye temperaturer (800 – 900°C) og begrensende oksygentilgang. Under prosessen blir det produsert en gassblanding av CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂ og andre hydrokarboner med lav molekylvekt. Disse gassene benyttes til oppvarming, produksjon av elektrisitet og biodrivstoff. Produsert gassblandingen består hovedsakelig av CO og H₂ og kalles for syntesegass. Syntesegass kan benyttes som grunnlag for produksjon av biodrivstoff (biodiesel) og kjemikalier via polymeriseringsreaksjoner og for produksjon av metan via Fischer-Tropsch syntese.^[6, 13]

Karbon-vann-reaksjon: $C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$ (syntesegass)

Fischer-Tropsch syntese: $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$

1.2.3 Pyrolyse

Pyrolyse er en termisk nedbrytning av biomasse i fravær av oksygen, der det dannes koks-, olje- og gassprodukter. Faktorer som påvirker konvertering av biomasse er blant annet oppvarmingshastighet, reaksjonstid, temperatur og tilsetningsstoffer. Ulike reaksjonsforhold fører til ulik proporsjon av produktene. Basert på dette kan pyrolyse deles inn i tre ulike prosesser som langsom, rask og flash pyrolyse.^[6]

I langsom pyrolyse utsettes biomasse for en lav temperatur med lav reaksjonshastighet. Den egner seg for dannelse av koks. I rask pyrolyse utsettes biomasse for en moderat temperatur (400 – 600°C) bare i en kort tidsperiode. Her dannes høyere væskeutbytte enn langsom pyrolyse. Den gir 60 - 75 % flytende olje, 15 - 25 % koks og 10 - 20 % ikke-kondenserbare gasser, avhengig av råmaterialet og reaksjonsforhold. I flash pyrolyse utsettes biomasse for svært høy oppvarmingshastighet på få sekunder. Denne type konvertering har imidlertid vist høyest oljeutbytte, opptil 70 % av råstoff input. Utfordringen knyttet til pyrolyseolje er at den har høyt oksygeninnhold og er derfor ikke blandbar med petroleumsolje. I tillegg har pyrolyseolje høyt viskositet, lav pH og er kjemisk ustabil over tid.^[6]

1.2.4 Hydrotermisk omdanning til væske (HTL)

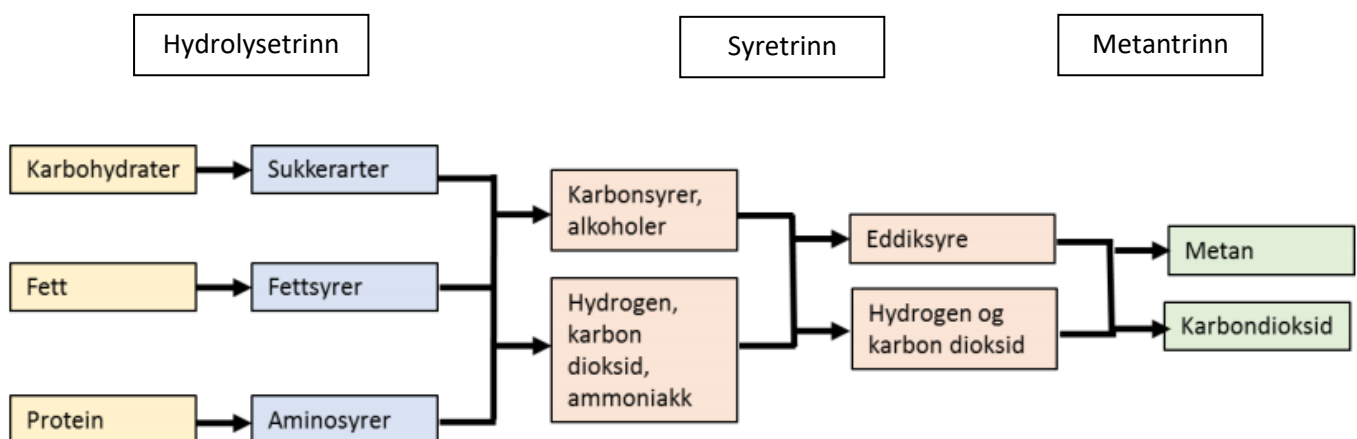
Omdanningen foregår ved høyt trykk og temperatur i et løsemiddel medium som vann i de fleste tilfeller. Høyt trykk vil hjelpe til å opprettholde vann i væskefase under reaksjonen, mens kombinasjon av høyt trykk og temperatur bidrar til å øke ioneaktiviteten i systemet. Dette fører til at organiske forbindelser blir mer vannløselige og begynner å reagere og danne nye produkter. Reaksjoner som finner sted under prosessen, er dekomponering og andre typer polymerisering. Produkter er bioolje, vandige oppløste forbindelser, faststoff rester og gass.^[14]

HTL-omdanning er også kjent som vannholdig pyrolyse. Likevel er det signifikante forskjeller mellom disse to metodene. I HTL er råstofftørking ikke nødvendig i motsetning til pyrolyse, noe som reduserer kostnad og energi i drivstoffproduksjonen i stor grad. Videre er bruk av katalysator mer foretrukket i HTL, noe som bidrar til høyere kvalitet av produkter. Til slutt har HTL-produktene lavere oksygen- og fuktighetsinnhold, samt høyere brennverdi sammenlignet med pyrolyseprodukter, noe som gjør HTL til en mer konkurransedyktig metode for konvertering av biomasse. Likevel er det utfordrende å håndtere så høyt trykk i et system og det kan bli bemerket høye investeringskostnader for ulike HTL-enheter.^[14]

1.3 Generell om biogassproduksjon

Det er blitt beregnet at omtrent 111 700 tonn slamtørrstoff (TS) ble fjernet fra avløpsvann i Norge i 2018. Av den totale slammengden ble mesteparten disponert til jordforbedring i jordbruket og på grøntarealer. En liten andel av slammengden ble brukt som dekkmasse på avfallsfyllinger. I tillegg er det estimert at omtrent 35 800 tonn TS ble utnyttet i biogassanlegg til produksjon av drivstoff eller elektrisk kraft og varm.^[15]

I et biogassanlegg konverteres nedbrytbart organisk materiale til biogass ved hjelp av anaerob nedbrytning. Prosessen er sammensatt av tre viktige trinn: hydrolysetrinn, syretrinn og metantrinn som vises i figur 1.1. I det første trinnet blir makromolekyler som proteiner, fett og polysakkarider (f.eks. stivelse, cellulose, hemicellulose, pektin og glykogen) omdannet til mindre molekyler som aminosyrer, fettsyrer og forskjellige typer sukker. Disse molekylene blir ytterligere nedbrutt til mindre molekyler i det andre trinnet. Det blir dannet organiske syrer (blant annet maursyre, melkesyre, propionsyre og smørsyre), mindre alkoholer, ammoniakk, karbondioksid og hydrogen. Deretter foregår det anaerob oksidasjon, hvor ulike fettsyrer, alkoholer, noen aminosyrer og aromater (f.eks. benzosyre, fenoler og visse aminosyrer) blir omdannet til acetat og karbondioksid. I det siste trinnet blir metan dannet vanligvis fra nedbrytningen av acetat, men metan kan også bli dannet fra metanol og metylamin. Dessuten kan metandannelse skje ved reaksjon mellom karbondioksid og hydrogen som gir vann som et biprodukt. I tillegg kan maursyre og karbonmonoksid også benyttes som substrater. Dette er avhengig av hvilke mikroorganismer som inngår i metanproduksjonen.^[16]



Figur 1.1: Et forenklet flytskjema for de biologiske prosessene i en biogassprosess.

Det er mange faktorer som påvirker mikrobiell aktivitet, blant annet temperatur og surhetsgrad (pH). I hydrolyse- og syretrinnene foregår biogassprosessen ved to optimale temperaturområder, såkalte mesofil (20 – 45°C, vanligst rundt 37°C) eller termofil (45 – 70°C, vanligst rundt 55°C), mens i metantrinnene kan prosessen foregå ved lavere temperaturer. Når det gjelder surhetsgrad er det gunstig å ha lavere pH i de to første trinnene sammenlignet med i metantrinnene som foregår gjerne ved nøytral surhet (pH 6,5 – 7,5) med langsommere reaksjonshastighet. Basert på at disse trinnene fungerer ulikt ved forskjellige reaksjonsbetingelser gjør at de to første trinnene noen ganger blir separert ut i et eget forbehandlingstrinn.^[16]

Mikrobiell aktivitet er i tillegg avhengig av sammensetning av råstoffer. Det viser seg at jern, sink, nikkel, kobber og molybden er blant de viktigste elementene for metandannelse. Mangel på ett eller flere av disse kan føre til at oppstart av prosessen blir forsinket. Nitrogen er også et viktig næringsstoff, og for maksimal metanproduksjon bør C/N-forholdet være i intervallet 20:1 – 30:1. For høyt innhold av nitrogen medfører for høy konsentrasjon av ammonium/ammoniakk, noe som kan ha inhiberende effekt i prosessen. Det er ammoniakkformen som er mest skadelig, og likevekt mellom de to forbindelsene er forskjøvet mot ammoniakk ved høyere temperaturer eller høyere surhetsgrad (pH > 7). Nitrogenrike råstoffer kan derfor måtte balanseres med karbonrike råstoffer. Ved nedbrytning av karbonrikt materiale dannes korte fettsyrer, mens ved hydrolyse av fett dannes langkjede fettsyrer og glyserol. For raske omdanninger av disse langkjedete fettsyrene i forhold til metandannelsen fører til lavere pH, noe som kan også inhibere prosessen. En rask økning på langkjedete fettsyrer kan i tillegg medføre skumproblemer i biogassproduksjonen.^[16]

I utgangspunktet kan biogass produseres fra alle typer organiske materialer, men råstoffer med et lavt tørrstoffinnhold egner seg best for produksjonen siden mikroorganismene har behov for stabil surhet og høy fuktighet. Likevel er det kun energiinnholdet (organiske materiale) i tørrstoffet som bidrar til biogassutbytte. Råstoffer som mat- og slakteriavfall har et høyt innhold av protein og fett og har derfor høyere energipotensial enn for eksempel husdyrgjødsel. Derimot kan husdyrgjødsel tilby en mer stabil produksjon siden den er allerede delvis nedbrutt og dermed mer tilgjengelig for mikroorganismene.^[17, 18] For optimalisering av produksjon har man kombinert ett eller flere av råstoffene sammen, og resultatene viser økende gassutbytter fra 25 % til 400 % høyere i forhold til mono-nedbrytning av de samme

råstoffene. Andre viktige fordeler er blant annet økende prosess stabilitet, fortynning av hemmende stoffer, forbedrende næringsbalanse, tilstrekkelig fuktighetsinnhold, redusert utslipp av klimagasser og høyere økonomiske fordeler med tanke på felles kostnader og fellesbruk av apparater og areal.^[19]

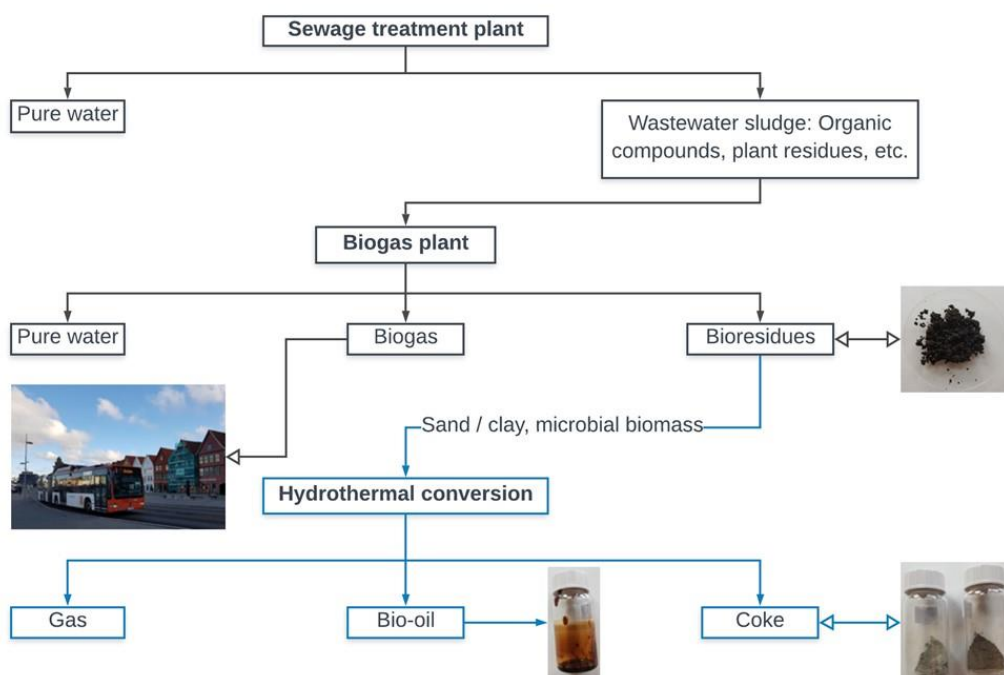
1.4 Hydrotermisk omdanning av avløpslam og biorest

Restprodukt etter biogassproduksjon kalles biorest og den brukes som råstoff i denne oppgaven. Biorest har høyt væskeinnhold (60 – 85 %) og er godt egnet til hydrotermisk omdanning til væske (HTL) fordi vann kan benyttes som reaksjonsmedium, noe som er mindre egnet i andre termokjemiske prosesser (HTP) som pyrolyse eller gassifisering. I en HTL-behandling utsettes det organiske materialet for akkurat høy nok temperatur og trykk (vanligvis ved 300 – 350°C og 200 bar) slik at omdanningsprosessen kan foregå i vann fase. Dette er hovedsakelig en kontinuerlig prosess av dekomponering og repolymerisering uten tilførsel av eksterne luft eller oksygen i systemet. Hovedproduktet er en væskeblanding av organiske forbindelser som kalles for bioolje.^[14, 20]

Hydrotermisk behandling av ulike organiske rester (rester fra som for eksempel bioetanol produksjon, papir industri, biogassproduksjon og skogbruk) er en av de pågående aktivitetene i denne forskningsgruppen, hvor hovedfokuset har vært omdanning av lignin til bioolje. I 2008 rapporterte Kleinert og Barth en innovativ konverteringsmetode av lignin som ble kalt for lignin til væske (LtL).^[21] Lignin er et forgrenet polyfenolisk stoff og er den mest stabile polymeren i plantematerialet. Lignin består av hydrokso- og metoksy-substituerte fenylpropan enhetene, *p*-kumarylalkohol, koniferylalkohol og sinapylalkohol.^[7] I denne prosessen ble det brukt maursyre som hydrogen donor og ulike alkoholer blant annet metanol og etanol som reaksjonsmedium. Denne omdanningsmetoden (LtL) gav lovende resultater når ulike lignin typer og reaksjonsbetingelser ble testet. Omdanningen av ulike lignin typer gav oljeutbytter mellom 82 og 99 %.^[21] Løhre et al. (2017) utførte LtL-omdanning på lignin fra gran og furu (320 – 360°C, maursyre, vann) som resulterte i oljeutbytter på 69 – 94 % av lignin input.^[22] Holmelid et al. (2017) utførte LtL-omdanning på lignin dannet fra etanolproduksjon (320 – 380°C, 8 – 20 timer, maursyre, vann) og fikk oljeutbytter på 40 – 50 % på lignin vekt basis.^[23] Ghoreishi et al. (2019) utførte LtL-omdanning på en ligninrik eukalyptusrest fra etanolproduksjon ved forskjellige reaksjonsbetingelser på 5 L skala og fikk en høyest oljeutbytte på 79 %.^[6] Med utgangspunkt i resultatene oppnådd fra lignin konvertering er det nyttig å undersøke om denne metoden kan også være egnet for konvertering av biorest til bioolje. Bioresten som brukes i denne oppgaven er mottatt fra Bergen biogassanlegg i Rådalen, og er hovedsakelig restmateriale fra anaerob nedbrytning av avløpslam, septik, mat- og fiskeavfall og glykol.^[24]

Bruk av avløpsslam og biorest til produksjon av bioolje er ganske nytt forskningstema, og det er få publiserte artikler angående dette. Vardon et al. (2011) utførte HTL-omdanning av biorest dannet ved anaerob nedbrytning av slam (300°C, 10 – 12 MPa og 30 minutter) og fikk oljeutbytter på 9,4 %.^[25] Dimitriadis et al. (2017) utførte HTL-prosess på avløpsslam uten bruk av noe katalysator (300 – 350°C) og omdanningen gav oljeutbytter på 36 – 45 %, hvor det høyeste utbyttet ble oppnådd ved 300°C.^[14] Marrone et al. (2018) utførte HTL-omdanning av avløpsslam fra primær- og sekundærrensing (300 – 350°C, 20 MPa) og fikk oljeutbytter på 25 – 37 %.^[20] Badrolnizam et al. (2019) utførte HTL av avløpsslam (250 – 400°C, 1 time) og fikk det høyest oljeutbyttet på 52 % ved 350°C.^[26] Til tross for at omdanning av avløpsslam og biorest ga generelt lavere oljeutbytte enn lignin, har resultatene stort potensial til å bli optimalisert.

Figur 1.2 viser en oversikt over de ulike trinnene som inngår i behandlingen av kloakk for å produsere biogass gjennom anaerob nedbrytning av avløpsslam ved biogassanlegget i Bergen og bioolje gjennom hydrotermisk omdanning av biorest ved Universitetet i Bergen.



Figur 1.2: Skjematisert illustrasjon av de ulike trinnene i produksjon av biogass fra avløpsslam, inkludert hydrotermisk omdanning av biorest til bioolje (av Stian Hersvik Hegdahl).

To tidligere masterstudenter i denne forskningsgruppen undersøkte omdanningen av biorest ved hjelp av LtL-metoden, hvor det ble brukt maursyre som hydrogen donor og vann som reaksjonsmedium. Målet i oppgavene var å undersøke om tilsetning av vann og årstidsvariasjon av råstoff har noe å si for utbytte og sammensetningen av bioolje og koks.

Tabell 1.1: Reaksjonsbetingelser undersøkt i oppgavene til Ødegaard og Paulsen (2019)

Oppgave	Forsøksserie	Mottatt biorest	Biorest [g]	Vann [mL]	Maursyre [mL]	Temperatur [°C]	Ovnstid [Timer]
1	1	Mar 18	4,0	-	1,0	280 – 380	2
	2	Nov 18	4,0	-	1,0	280 – 380	2
2	1	Mar 18	4,0	2,5	1,0	280 – 380	2
	2	Nov 18	4,0	2,5	1,0	280 – 380	2

I forsøksserie 1 har de kommet fram til at økende temperatur gav høyere olje- og lavere koksutbytte, men den trenden varte fram til 360°C i forsøk med tilsatt vann. Begge oppgavene hadde lave H/C og (O+N)/C forhold ved høyere temperaturer som betyr bedre deoksygenering ved høyere reaksjonstemperatur. En av de viktigste forskjellene mellom de to oppgavene var at et lavere gjennomsnittlig (O+N)/C forhold ble oppnådd i forsøkene utført uten tilsatt vann. Det ble brukt en annen biorest i forsøksserie 2 som resulterte i små variasjoner i både utbytte og kvalitet av oljene grunnet ulike sammensetninger av råstoffene, men trendene var fortsatt den samme. I begge oppgavene ble det høyest oljeutbyttet oppnådd ved 360°C.^[27, 28]

I oppgave 1 ble det i tillegg satt opp en fraksjonert forsøksdesign på 2 nivåer hvor effekten av temperatur (280 og 340°C), tid (2 og 6 timer), maursyre (0 og 1 mL) og katalysator (0 og 0,2 g Ru/Al₂O₃) ble undersøkt. Resultatene viste at biooljer produsert i forsøkene med tilsatt maursyre hadde lavere H/C verdi sammenlignet med biooljer produsert uten tilsatt maursyre. Dette tydet på at maursyre ikke har fungert bra som hydrogendonor for dette systemet. Ved hjelp av delvis minste kvadraters metode (PLS) ble det funnet ut at reaksjonstid var tilnærmet ukorrelert med oljeutbytte, og at det var sterk positiv korrelasjon mellom reaksjonstemperatur og oljeutbytte, mens katalysatoren som ble brukt har vist å være negativ korrelert med oljeutbytte.^[28]

Den fraksjonert forsøksdesign i oppgave 2 gikk ut på å undersøke effekten av temperatur (280 og 340°C), fyllingsgrad av bioest (4 og 8 g), maursyre (0 og 1 mL) og katalysator (0 og 0,2/0,4 g Pd/C avhengig av fyllingsgrad av bioest). Alle forsøkene hadde 2 timer reaksjonstid. Forsøk utført ved høy temperatur med lav fyllingsgrad av bioest og tilsatt maursyre uten bruk av katalysator gav høyest olje- og lavest koksutbytte. Dette tydet på at reaksjonstemperatur og maursyre var positivt korrelerte med oljeutbytte, mens fyllingsgrad av bioest og katalysator var negativt korrelerte med oljeutbytte. [27]

I denne oppgaven ble det bestemt å utføre HTL-prosessen ved et temperaturintervall på 300 – 360°C. Det ble brukt 4 g bioest siden høy fyllingsgrad er negativt korrelert med oljeutbytte. Vann skal tilsettes som reaksjonsmedium for å sikre at det er tilstrekkelig med vannfase ved oppvarming siden HTL-prosessen forgår i den flytende fraksjonen. Det er en klar sammenheng mellom mengde tilsatt maursyre og mengde produsert gass, men sammenhengen mellom maursyre og sammensetningen av oljer er ikke tydelig. Nedbrytning av medisin skal undersøkes ved begge betingelsene, det vil si både uten og med tilsatt maursyre. Det vil være mer miljøvennlig og økonomisk sett mer gunstig dersom tilsetning av maursyre kan utelukkes ved manglende hydrogen-donerende effekt i konverteringsprosessen. Alle forsøk i denne oppgaven skal utføres uten tilsatt katalysator for å minimere mengde tilsatt reaktanter og redusere kostnader relatert til katalysator bruk. Det er best å unngå tilsetning av noe til bioest som kan forurense koks som i utgangspunktet kan brukes til jordbruk.

2. MÅL FOR OPPGAVEN

Denne oppgaven går ut på å undersøke hvilke medisinrester som er igjen i en biorest etter produksjon av metan. Det blir utført HTL-prosess av biorest med tilsatt medisin, og biooljen som dannes analyseres for å se om tilsatt medisin brytes ned under prosessen. Resultatet skal sammenlignes med resultatet av HTL-prosess av medisin uten tilsatt biorest. I tillegg skal det undersøkes effekt av maursyre og temperatur på omdanning av medisiner ved å finne ut om det er målbare mengder igjen av utgangsmolekylene eller om de blir fullstendig nedbrutt.

3. METODE OG EKSPERIMENTELT

3.1 Råstoff

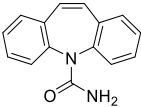
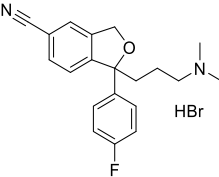
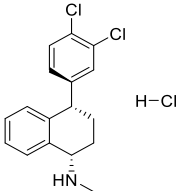
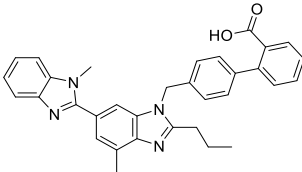
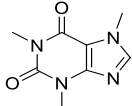
Biorest som ble brukt i denne oppgaven ble mottatt ved tre forskjellige tidspunkter, se tabell 3.1. TS-innhold ble funnet av Stian Hersvik Hegdahl (stipendiat ved Kjemisk institutt, UiB) ved å beregne vektforskjellen av biorest før og etter avdamping av fuktighet til en konstant vekt. VS-innhold ble oppgitt av biogassanlegget. Elementanalyse til biorest (B1) ble utført av to tidligere masterstudenter Ødegaard og Paulsen (2019).

Tabell 3.1: Oversikt over dato biorest ble mottatt og egenskaper til biorest.

	Dato	TS (%)	VS (%)	H/C	(O+N)/C
B1	08.11.18	28,9	58,1	1,908	0,687
B2	21.02.20	28,7	56,6	-	-
B3	27.04.20	27,6	59,2	-	-

Biorest mottatt i 2018 (B1) ble brukt til alle forsøk ved temperaturene 300 og 330°C i forsøksserie 4. Biorest mottatt i februar 2020 (B2) ble brukt til alle forsøk ved 360°C i forsøksserie 4. Biorest mottatt i april 2020 (B3) ble brukt til forsøksserie 3.

Tabell 3.2: Oversikt over de fem medisinene som ble brukt i denne oppgaven, samt noen av de kjemiske og fysiske egenskapene til disse medisinene

Navn	Struktur	MW [g/mol]	Løselighet i vann	Kokepunkt [°C]
M1 Karbamazepin C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O >97,0%		236,27	Tungt løselig	515,08
M2 Citalopram hydrogenbromid C ₂₀ H ₂₁ FN ₂ O · HBr >98,0%		405,31	Tungt løselig	-
M3 Sertralin hydroklorid C ₁₇ H ₁₇ Cl ₂ N · HCl >98,0%		342,69	Tungt løselig	-
M4 Telmisartan C ₃₃ H ₃₀ N ₄ O ₂ >98,0%		514,63	Tungt løselig	-
M5 Koffein C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂		194,19	Løselige	-

3.2 Definisjoner og formler

- Koks: den faste fasen som gjenvinnes etter at HTL-prosessen er fullført. Denne fasen inneholder rester av ikke-konvertert biorest, en viss andel aske, og rester fra medisiner og filtreres vekk under opparbeidingen.
- Koksutbytte: den samlede faste fasen som blir tørket og veid etter hvert forsøk. Koksutbytte blir oppgitt som prosentandel av mengde tilsatt biorest og medisin. Ligning (1) blir beregnet ut ifra andel tørrstoff i biorest og medisin. Ligning (3) blir beregnet ut ifra andel organisk materiale i biorest og medisin.
- Oljeutbytte: den organiske fasen etter avdamping av løsemiddel. Oljeutbytte indikerer hvor mye av biorest og medisin som er blitt omdannet til bioolje, og oppgis som olje [%] og olje DAF [%], se ligning (2) og (4). Ved utregningene blir det tatt hensyn til noen antagelser;

- Medisin er vannfritt og inneholder kun organisk materiale.
- All medisin blir inkorporert sammen med biorest, og omdannes til bioolje.
- Alt uorganisk materiale i biorest ender opp i koks etter fullført reaksjon.

$$Koks [\%] = \frac{m_{tørr}(koks)}{m_{tørr}(biorest + medisin)} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$Olje [\%] = \frac{m_{tørr}(olje)}{m_{tørr}(biorest + medisin)} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$Koks DAF [\%] = \frac{m_{tørr}(koks) - m_{tørr}(uorganisk materiale i biorest og medisin)}{m_{tørr}(organisk materiale i biorest og medisin)} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$Olje DAF [\%] = \frac{m_{tørr}(olje)}{m_{tørr}(organisk materiale i biorest og medisin)} \cdot 100\% \quad (4)$$

- Massegjenvinning: summen av koks- og oljeutbytte oppgitt som [%] og DAF [%]. Massegjenvinning indikerer mengden av biorest og medisin som blir gjenvunnet i form av olje og koks.
- Massebalanse: den totale mengden av produkter (gass, vann og bioolje) som prosentandel av den totale mengden av reaktanter (biorest, medisin, vann og maursyre).
- Utbytter av organisk fase og koks dannet ved HTL-omdanning av medisin uten tilsatt biorest ble beregnet ved hjelp av formlene (5) og (6).

$$Organisk fase [\%] = \frac{m_{tørr}(organisk fase)}{m_{tørr}(medisin)} \cdot 100\% \quad (5)$$

$$Koks [\%] = \frac{m_{tørr}(koks)}{m_{tørr}(medisin)} \cdot 100\% \quad (6)$$

3.3 Eksperimentelt

3.3.1 Soxhlet ekstraksjon av biorest

Biorest (B1) ble ekstrahert ved å bruke Soxhlet ekstraksjon med vannseparator for å se etter medisinrester i ekstraktet. Ekstraksjonen ble gjort to ganger med forskjellige løsemidler. Til den første ekstraksjon ble en blanding av diklormetan og metanol (93:7) brukt som løsemiddel. Til den andre ekstraksjonen ble det brukt toluen som er et upolart løsemiddel.



Figur 3.1: Oppsett av Soxhlet apparatur med vannseparator

Soxhlet apparatur, hylse og bomull ble satt opp som vist på figur 3.1 og vasket tre ganger med løsemidlene på forhånd. Hylsen og bomullen ble avdampet i avtrekk til en stabil vekt. Til hylsen ble det overført 20 g biorest og bomullen ble lagt på som lokk før den ble satt i Soxhlet kolonnen. En ny porsjon av løsemiddel (300 mL) og kokstein ble overført til en trehalset rundkolbe (500 mL). Utstyret ble satt sammen og ekstraksjonen startet. Mens ekstraksjonen foregikk, ble vannfase fjernet og mer løsemiddel tilsatt. Etter 72 timer ble ekstraktet overført til en erlenmeyerkolbe og vannfri natriumsulfat ble tilsatt for tørking av vannrester. Saltet ble fjernet ved hjelp av vakuumfiltrering, mens løsemiddelet ble fjernet ved hjelp av rotavapor. Avdampet ekstrakt ble lagret i kjøleskap ved 4°C for videre analyser.

3.3.2 Eksperimentell HTL-omdanning

I denne oppgaven ble det brukt fire ulike 4742-reaktorer fra Parr Instrument Company. Disse har et indre volum på 25 mL og er laget av rustfritt stål. Reaktorene kan brukes opp til maks trykk på 585 bar ved 350°C eller 125 bar ved maks temperatur 540°C.



Figur 3.2: Bildet til venstre viser ulike deler av en reaktor; en dyp beholder, en overdel med ventileringshull, en metallskive og et topplokk med seks skruer. Bildet til høyre viser en lukket reaktor.

Reaktoren ble først pakket med en grafitt ring for å sikre at systemet ble helt tett ved lukking. Dette ble gjort ved å smøre sporet av forpakningen med smøreolje (WD-40) og plassere overdelen og metallskivet (som sikrer jevnt trykk på grafittpakningen ved lukking) over den dype beholderen i rekkefølge. Deretter ble topplokket plassert og skrudd fast med en momentstang (10 Nm, 20 Nm og 30 Nm). Etter noen få minutter med venting ble reaktoren åpnet igjen og da var reaktoren klar for bruk.

Til HTL-prosessen ble alle reaktantene (både fast og flytende reaktanter) veid inn og overført til reaktoren. De kvantitative mengdene av reaktantene er oppgitt i tabell 3.3. Reaktoren ble deretter lukket, veid inn og plassert i en ovn som var varmet opp på forhånd til en ønsket temperatur. Etter fullført reaksjon ble reaktoren satt på en steinplate for nedkjøling over natten. Reaktoren ble veid inn etter nedkjøling for å se om den har vært tett under prosessen. For å bestemme hvor mye gass som ble produsert under reaksjonen ble reaktoren veid inn før og etter ventilering av gass gjennom ventilhull. Mengde produsert gass ble notert.

For prøveopparbeiding ble etylacetat brukt som løsemiddel og alt glass utstyr brukt til prøveopparbeiding ble veid på forhånd. Produktet som gjensto i reaktoren, bestod av flytende og fast fraksjon. De ble overført til en Büchnertrakt og vakuumpapir. Reaktoren ble skylt godt med etylacetat for å få med all produktet. Den faste fraksjonen ble samlet i et filterpapir og avdampet i avtrekkskap i 48 timer til en konstant vekt. Rester av koks i den flytende

fraksjonen ble fjernet og samlet ved hjelp av en innebygd porøs glassfilterplate og et glassfiberfilter.

Den flytende fraksjonen som besto av olje- og vannfase, ble overført til en skilletrakt og ekstrahert med etylacetat for å separere oljefase fra vannfase. Vannfasen ble samlet opp i et prøveglass, veid inn og lagret ved 4°C. Rester av vann i oljefasen ble tørket med vannfri natriumsulfat (Na_2SO_4) under omrøring i en time. Deretter ble saltet filtrert vekk ved hjelp av vakuumbiltrering og løsemiddelet ble dampet av ved hjelp av rotavapor (230 mbar, 40°C). Det endelige oljeproduktet ble overført til et prøveglass og dampet av i avtrekk til en konstant vekt. Massen til oljen ble notert. Oljen ble lagret ved 4°C for videre analyse. Reaktoren ble vasket grundig med aceton etter hvert forsøk.

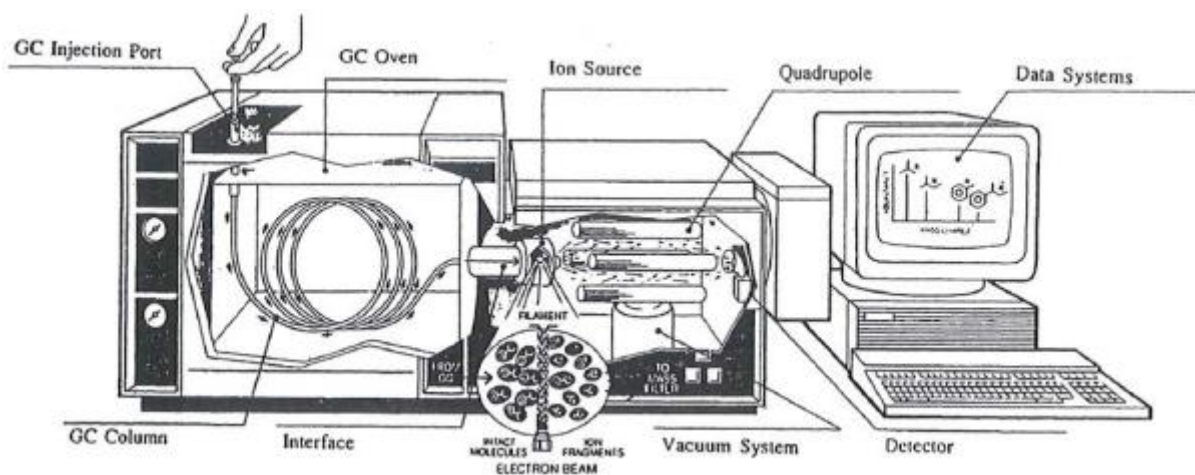
Prøver uten tilsatt biorest gav betydelig lavere mengde av den faste fasen. Derfor ble det brukt glassprøyte med tilhørende stempel og nylonfilter (Whatman Puradisc 25, 0,45 μm) til separasjon istedenfor vakuumbiltrering.

Tabell 3.3: Oversikt over de kvantitative mengdene av reaktantene og reaksjonsbetingelser undersøkt i hver forsøksserie.

Forsøksserie	Biorest [g]	Medisin [g]	Vann [g]	Maursyre [g]	Temperatur [°C]	Tid [timer]
1	-	0,1	4,5	-	300, 330, 360	4
2	-	0,1	4,5	1,0	330	4
3	4,0	0,1	1,0	-	330	4
4	4,0	0,1	1,0	1,0	300, 330, 360	4

3.4 Gasskromatografi-Massespektrometri (GC-MS)

GC-MS er en analysemetode som benytter gasskromatograf til separasjon og massespektrometer til fragmentering og identifisering av analytter. Separasjon av forbindelser ved gasskromatografi (GC) baserer seg på at analyttene fordeler seg ulikt mellom to faser, en mobilfase og en stasjonærfase. Årsaken til dette er at analyttene har ulike kjemiske og fysiske interaksjoner med de to fasene, noe som gjør at de eluerer gjennom kolonnen på forskjellige tidspunkter. Et skjematisk oppsett av GC-MS vises i figur 3.3 [29]



Figur 3.3: Skjematisk oppsett av et GC-MS system [29]

Gasskromatografi (GC) egner seg best for flyktige og termisk stabile forbindelser som har kokepunkt under 500°C. I denne metoden blir analyttene i gassfase transportert gjennom en lang kapillær kolonne ved hjelp av en mobilfase. Den mobile fasen som er en gass kalles for bæregass. Helium (He) er den vanligste bæregassen som brukes, men også hydrogen (H₂) og nitrogen (N₂) benyttes. De har ulike optimale hastighet, og kan dermed gi forskjellige totale tidsbruk på en analyse. Det er viktig at bæregassen har høy renhet og er inert for å unngå interaksjon med analyttene og den stasjonære fasen. [29] Den stasjonære fasen er ofte en ikke-flyktig væske som er bundet til innsiden av kolonnen. Separasjonen av forbindelsene i analytten avhenger av hvor løselige de er i stasjonærfasen, hvor flyktige de er, og ikke minst temperaturprogrammet som benyttes. [30]

Ved GC-MS analyse injiseres analytten gjennom en gummiseptum inn i en oppvarmet åpning hvor analytten fordampes. I denne oppgaven ble det benyttet en splittless injeksjon (lukket split-ventil). Denne injeksjonen går ut på at prøven blir fortynnet med et flyktig løsemiddel

før den blir introdusert til den varme injektorporten. Prøven blir fordampet og fraktet til kolonnen. Analytten i gassform bæres av bæregassen gjennom kolonnen og føres deretter inn i et massespektrometer hvor forbindelsene i analytten ioniseres og fragmenteres før separering i en masseanalysator og identifisering ved hjelp av en detektor.^[29] Det finnes mange forskjellige detektorer, men i denne oppgaven fokuseres kun på MS-detektor.

3.4.1 Massespektrometerdetektor (MSD)

Analyttene som kommer i gassform fra gasskromatografen, går inn i massespektrometeret. Analyttmolekylene ioniseres av massespektrometeret og de resulterende ionene separeres og detekteres. Det finnes flere ioniseringskilder i massespektrometri slik som kjemisk ionisering (CI), elektronspray ionisering (ESI) og elektronionisering (EI). I denne oppgaven ble det benyttet et massespektrometer med elektronionisering (EI) som ioniseringskilde og kvadropol som masseanalysator. I massespektrometeret blir molekylene bombardert med elektronstråler med høy energi (50 – 70 V). Dette fører til at analyttmolekylene mister et elektron og det dannes et molekylion ($M^{+\bullet}$). Det molekylære kationet inneholder så mye energi at det kan bli brutt ned til mindre ioner, radikaler og nøytrale molekyler. Etter ionisering blir strålen med ioner akselerert ved hjelp av et elektrisk felt og passerer inn i en masseanalysator. I masseanalysatoren separeres ionene etter masse/ladning (m/z) forholdet. Det finnes mange forskjellige masseanalysatorer. Kvadropol masseanalysator er den vanligste masseanalysatoren og er benyttet i denne oppgaven. Elektriske feltet i kvadropolen blir justert slik at det bestemte massetalområdet får stabile oscillasjoner slik at de kan bli detektert. Dermed ioner med for høy eller for lav m/z verdi får ustabil oscillering og blir ikke detektert. Det er kun positive ioner som blir påvist ved positiv EIMS. Til slutt blir signalet fra detektoren bearbeidet til et massespekter ved hjelp av en datamaskin.^[31, 32]

3.4.2 Eksperimentell GC-MS

▪ Tillaging av prøver

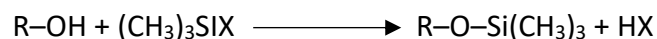
Oljeprøvene fra forsøksserie 1 og 2 ble analysert ved hjelp av GC-MS analyse. Det ble laget en stamløsning av etylacetat med squalan som indre standard (2 µL/L). Stamlløsningen ble brukt til å fortynne oljeprøvene til en konsentrasjon på 1 mg/mL. Denne stamløsningen ble også brukt til å lage GC-MS prøver av rene medisiner (10 – 50 µg/mL) som en kontroll på forurensning av startmateriale.

Konsentrasjonen av nedbrytningsproduktene ($C_{analytt}$) ble beregnet ved å dividere arealet under analytt toppen ($A_{analytt}$) i kromatogrammet med arealet under indre standard toppen (A_{IS}) i det samme kromatogrammet, og er oppgitt som konsentrasjon (µL/L).

$$C_{analytt} = \frac{A_{analytt}}{A_{IS}} \cdot C_{IS} \quad (7)$$

▪ Tillaging av silylerte prøver

Resultater fra tidligere masteroppgaver viste at olje produsert fra biorest ga dårlig separasjon mellom mange av toppene i kromatogrammet. Dette ble løst ved hjelp av silylering, som omdanner funksjonelle grupper med sure protoner til trimetyl-silyl-estere eller etere for å redusere dipol-dipol interaksjonene slik at flyktighet til analyttmolekylet øker. Oljeprøvene i forsøksserie 3 og 4 ble derfor silylert før GC-MS analyse.



Squalan (40 µL) ble overført til en 100-mL målekolbe og fortynnet med etylacetat til merket (0,32 mg/mL). 3,5 mL av Løsningen ble deretter overført en ny 100-mL målekolbe og fortynnet med etylacetat til merket. Den sistnevnte løsningen ble referert som «løsemiddel» i resten av prosedyren.

10 mg olje ble løst opp i 3 mL løsemiddel i et 20-mL prøveglass. 1 mL av oljeløsningen ble overført til et GC-prøveglass med blå kork som tåler trykkøkning under oppvarming. Pyridin (150 µL) og BSTFA (150 µL) ble tilsatt til prøven, varmet opp (70°C, 30 min) og kjølt ned til romtemperatur. Den silylerte prøven (700 µL) ble overført til et nytt GC-prøveglass, fortynnet med pentan (700 µL) og stått i kjøleskap over natten. Ved utfelling ble prøven filtrert gjennom nylonfilter (Whatman Puradisc 25, 0,45 µm) før GC-MS analyse.

Konsentrasjonen av nedbrytningsproduktene ($C_{analytt}$) i silylerte prøver ble beregnet på samme måte som nedbrytningsproduktene i ikke-silylerte prøver, men med ulik konsentrasjon av indre standard (4,36 $\mu\text{L/L}$.)

▪ Instrumentelt oppsett

Alle prøvene ble analysert på et 7890A GC system med et 5977 MSD massespektrometer fra Agilent Technologies. Helium ble brukt som bæregass. Injeksjon var i spiltless-moduler med 1 mL/min strømningshastighet inn på kolonnen. Prøveinnløpet holdt 280°C og 0,5 bar. Det ble benyttet en HP-5ms kolonne ((5%-fenyl)-metylpolysiloksan) fra Agilent Technologies med en lengde på 30 meter og en diameter på 0,250 millimeter. Den indre diameteren var lik 0,25 mikrometer. Ioniseringskilden i massespektrometer var elektron ionisering (EI). Masseanalysator var kvadropolen som var stilt inn for positive ioner. Metanol-diklormetanblanding (50:50 v:v), og etylacetat-isopropanol-blanding (50:50 v:v) ble brukt som vaskemidler til mikrosprøyten ved injeksjonsport. Temperaturprogrammet som ble benyttet i analysen er oppsummert i tabellen nedenfor.

Tabell 3.4: Temperaturprogrammet som ble benyttet ved GC-MS analyse

	Hastighet [°C/min]	Temperatur [°C]	Hold tid [min]	Run time [min]
Start		50	2	2
Trinn 1	10	200	0	17
Trinn 2	20	300	5	27

4. FORSØKSPLANLEGGING

Forsøksplanlegging ble utarbeidet i samarbeidet med veileder. Oppgaven ble delt i fire forsøksserier med hvert sitt fokus. Forsøksserie 1 gikk ut på å undersøke hvilke nedbrytningsprodukter fra medisiner dannes under HTL-prosess med vann som løsemiddel. Tre reaksjonstemperaturer ble undersøkt, nemlig 300, 330 og 360°C. Ut ifra konsentrasjonsanalyse ble det bestemt å fortsette med reaksjonstemperatur på 330°C i forsøksserie 2, der alle prøvene ble tilsatt maursyre. Målet var å se om nedbrytningsproduktene som finnes i forsøksserie 1 har fortsatt målbare mengder i produktene fra forsøksserie 2 eller om de blir helt nedbrutt i forsøksserie 2. I forsøksserie 3 ble medisiner kombinert med biorest og HTL-omdanningen ble utført ved 330°C. Resultatet ble deretter sammenlignet med de to første forsøksseriene for å undersøke effekten av biorest til stede. Hensikten med dette var å se om biorest påvirker konsentrasjonen av de nedbrytningsproduktene som ble identifisert i forsøksserie 1 og 2. I forsøksserie 4 ble medisin kombinert med biorest og maursyre, og undersøkt ved 300 – 360°C. Resultatet ved 330°C ble sammenlignet med resultater fra resten av forsøksseriene utført ved den samme temperaturen. Resultatet ved 300 og 360°C var til hjelp å få oversikt over hvordan reaksjonstemperatur påvirket olje- og koksutbytte. Reaksjonstiden som ble brukt i alle forsøksseriene var 4 timer.

5. RESULTAT OG DISKUSJON

5.1 GC-MS analyse av biorest ekstrakt og bioolje produsert uten tilsetning av medisin

Ekstraktene fra biorest ble analysert ved hjelp av GC-MS, og forslag på de ukjente forbindelsene ble oppgitt av et biblioteksøk i NIST. Det ble satt opp minimalgrense for likhet i standard massespektrene på 50 %. Forbindelser under denne grensen ble utelatt, og de ble dermed ikke ført opp i Appendix B.2.

Dersom det skulle være målbare mengder av medisinrester i en biorest, ville det være mulig å identifisere dem ved hjelp av GC-MS analyse siden noen av de som er oppgitt i rapporten fra Norsk Vann (2017/18) har kokepunkter som er innenfor temperaturintervallet som er egnet for GC-MS analyse. Likevel kan det være en utfordring å identifisere medisiner med høye molekylvekter og med kokepunkter over 500°C ved hjelp av gasskromatografi.

Resultatene fra GC-MS analyse viste at biorest ekstrakt inneholdt hovedsakelig mettede fettsyrer og benzen med korte side-grupper som for eksempel -OH, -CHO eller -COOH. I tillegg ble det identifisert forbindelser med amin og amid funksjonell gruppe. Dette kan tyde på at medisinene som hadde blitt funnet i avløpsslam og rapportert av Norsk Vann var blitt fullstendig nedbrutt under produksjon av biogass. En annen antagelse er at eventuelle medisiner som var til stede i biorest var allerede blitt nedbrutt under lagring over lengre tid siden biorest (B1) som ble benyttet i ekstraheringen var lagret i over ett år.

I denne oppgaven ble det ikke mulig å finne/identifisere medisinrester i biorest ved bruk av GC-MS analyse av ekstraktene. Derfor ble det bestemt å utføre HTL-omdanning av biorest (B1 – B3) for å se om noen medisinrester var å identifisere i biooljene. Resultatene fra GC-MS analyse av biooljene viste ingen spor av medisinrester. Det kan være stor usikkerhet knyttet til resultatene både fra ekstraktene og biooljene med tanke på om disse prøvene er representative, siden startmaterialet ikke var en homogen blanding i utgangspunktet og at det var kun en liten andel av den mottatte bioresten som ble undersøkt i denne oppgaven.

En av hovedårsakene for at det ikke var mulig å identifisere noen medisinrester i verken ekstraktene fra bioest eller biooljene fra HTL-omdanning kan være det at GC-metoden som ble benyttet i analysen ikke var egnet. En annen årsak kan være det at mange av medisinene som er oppgitt i Appendix A, har høye kokepunkter, noe som gjør at de ikke går gjennom kolonnen og dermed kan ikke identifiseres av detektoren.

En av årsakene for analyse av en bioest som var lagret i over ett år var å undersøke om lagring kan ha påvirket nedbrytningen av de tungt nedbrytbare medisiner til stede i en bioest. Siden ingen spor av medisinrester ble identifisert i de analyserte prøvene kan dette igjen tyde på at gasskromatografi ikke var den beste metoden å bruke for analyse av disse prøvene. Det ble forsøkt å analysere ekstraktene og biooljene på HPLC med UV/vis detektor. Denne metoden ga kromatogrammer med gode separasjoner. Det var planlagt å bruke MS detektor til identifisering på de ukjente forbindelsene, men arbeidet ble stoppet på grunn av manglende tid. Standardene (M1 – M5) ble heller ikke analysert på HPLC, noe som kunne være svært nyttig for å bekrefte eller avkrefte tilstedeværelse av medisinene i ekstraktene og biooljeprøvene.

Dermed ble fem medisiner (M1 – M5) som Norsk Vann hadde rapportert høye konsentrasjoner av valgt ut til HTL-omdanning i denne oppgaven. De fleste av medisinene som er oppgitt i Appendix A er tungt løselig i vann. Det ble utført HTL-omdanning av de fem utvalgte medisinene både med og uten tilsatt bioest.

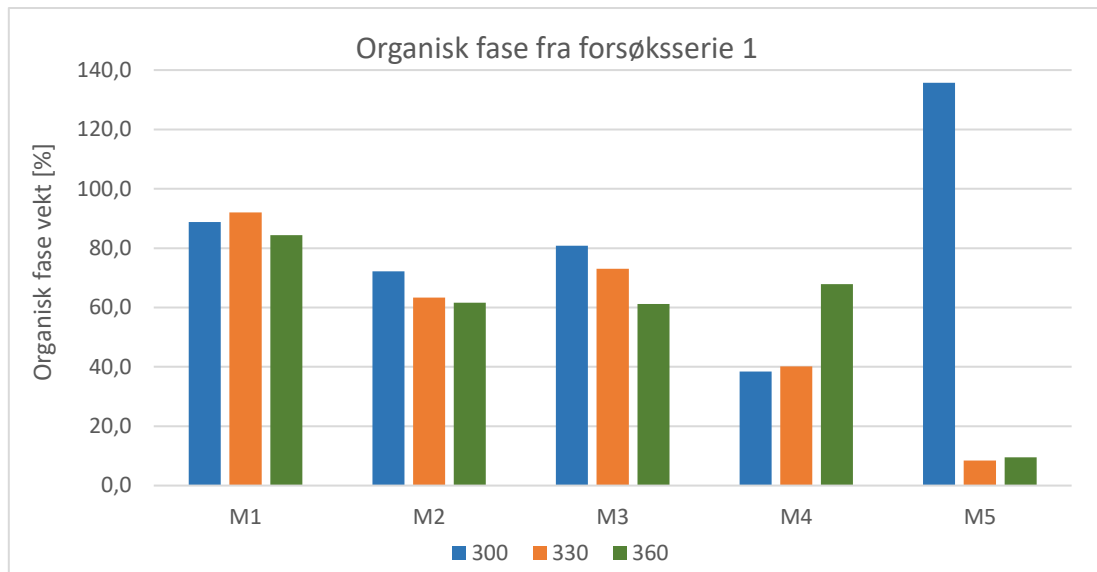
5.2 Kvantitative utbytter fra HTL-omdanning

Tabellene nedenfor viser utbytter fra HTL-omdanning fra forsøksseriene 1 til 4. Forklaring på begreper og utregningsformler ble oppgitt i kapittel «3.2 Definisjoner og formler». GC-kromatogrammer til de organiske fasene av medisinene ble oppgitt i Appendix C. GC-kromatogrammer til bioljene ble oppgitt i Appendix D, samt identifiserte forbindelser i Appendix E.

Tabell 5.1: Kvantitative utbytter fra HTL-omdanning av medisinene i forsøksserie 1 som % vekt av råstoff (medisin)

Forsøk	Organisk fase [%]	Koks [%]	Gjenvunnet masse [%]
M1.300	88,8	3,8	92,6
M1.330	92,0	3,1	95,1
M1.360	84,4	1,4	85,8
M2.300	72,2	8,5	80,7
M2.330	63,3	4,3	67,6
M2.360	61,6	4,4	66,0
M3.300	80,8	4,5	85,3
M3.330	73,0	3,5	76,5
M3.360	61,2	0,4*	61,6
M4.300	38,4	48,9	87,3
M4.330	40,2	46,7	86,9
M4.360	67,9	19,4	87,3
M5.300	135,7	3,0	138,7
M5.330	8,4	4,2	12,6
M5.360	9,5	5,9	15,4

* Det ble brukt glasspipette og fiberfilter under opparbeiding, men kun glasspipette som ble veid etter avdamping.



Figur 5.1: Utbytter av organisk fase fra forsøksserie 1 ved tre ulike reaksjonstemperaturer (300 – 360°C).

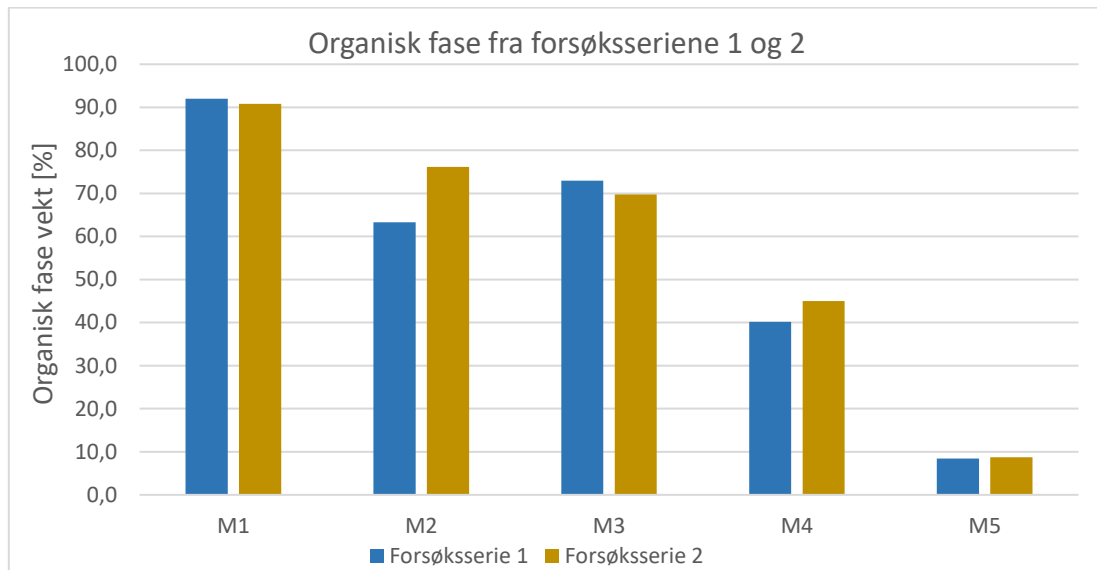
Figur 5.1 viser utbytter av den organiske fasen i forsøksserie 1. Til HTL-omdanningen i forsøksserie 1 ble det brukt medisin som råstoff og vann som løsemiddel. Resultatene viser at for M1 øker mengden av den organiske fasen med økende reaksjonstemperatur fra 300°C til 330°C og at det høyest utbyttet ble oppnådd ved 330°C før det igjen ble redusert ved 360°C til det lavest utbyttet i denne temperaturserien. Den organiske fasen fra M2 og M3 hadde minkende trend med økende temperatur. Den organiske fasen fra M4 hadde derimot økende trend med økende temperatur. M5 ga over 100 % utbytte av den organiske fasen ved 300°C. Dette skyldes trolig avvik/feilkilde under prøveopparbeiding blant annet oppveiling av tilsattmengde medisin eller prøveglass. Ut ifra figuren kan man se at den organiske fasen fra M5 er betydelig mindre enn de andre medisinene ved 330 og 360°C.

De kvantitative utbyttene fra forsøksserie 2 er oppgitt i tabell 5.2.

Tabell 5.2: Kvantitative utbytter fra HTL-omdanning av medisinene i forsøksserie 2 som % vekt av råstoff (medisin)

Forsøk	Organisk fase [%]	Koks [%]	Gjenvunnet masse [%]
M1.FA.330	90,8	17,2	108,0
M2.FA.330	76,2	14,5	90,7
M3.FA.330	69,8	5,8	75,6
M4.FA.330	45,0	54,7	99,7
M5.FA.330	8,7	10,8	19,5

Figur 5.2 viser en sammenligning av utbyttene av de organiske fasene i forsøksserie 2 med de tilsvarende utbyttene fra forsøk utført ved 330°C i forsøksserie 1.



Figur 5.2: Utbytter av den organiske fasen fra forsøksserie 1 og 2 ved 330°C.

Forsøksserie 2 skiller seg fra forsøksserie 1 ved at det ble tilsatt maursyre i alle forsøk. Mengden av den organiske fasen var høyest for HTL-omdanningen av M1 både i forsøksserie 1 og 2. M5 ga det minste utbyttet av organisk fase sammenlignet med de andre medisinene i begge forsøksseriene. Omdanningen av M2 og M4 ga høyere utbytter av den organiske fasen når maursyre ble brukt (forsøksserie 2). Utbyttet av den organiske fasen fra omdanningen av M3 har redusert som følge av maursyre tilsetning. Reduksjon i utbytte av den organiske fasen var ikke forventet siden det antas at maursyre skal bidra til en bedre nedbrytning av komponentene/medisinene og dermed føre til høyere utbytter av de organiske fasene.

Tabell 5.3: Kvantitative utbytter av olje, koks og gass fra forsøksserie 3 som % vekt av råstoff (medisin + biorest)

Forsøk	Olje [%]	Koks [%]	Olje DAF [%]	Koks DAF [%]	Gass [g]
B3.M1.330	31,0	54,2	49,5	27,0	0,13
B3.M2.330*	28,2	-	45,1	-	0,12
B3.M3.330	28,3	57,3	45,2	31,7	0,11
B3.M4.330	29,4	53,2	47,0	25,2	0,11
B3.M5.330	21,2	50,9	33,7	21,7	0,12

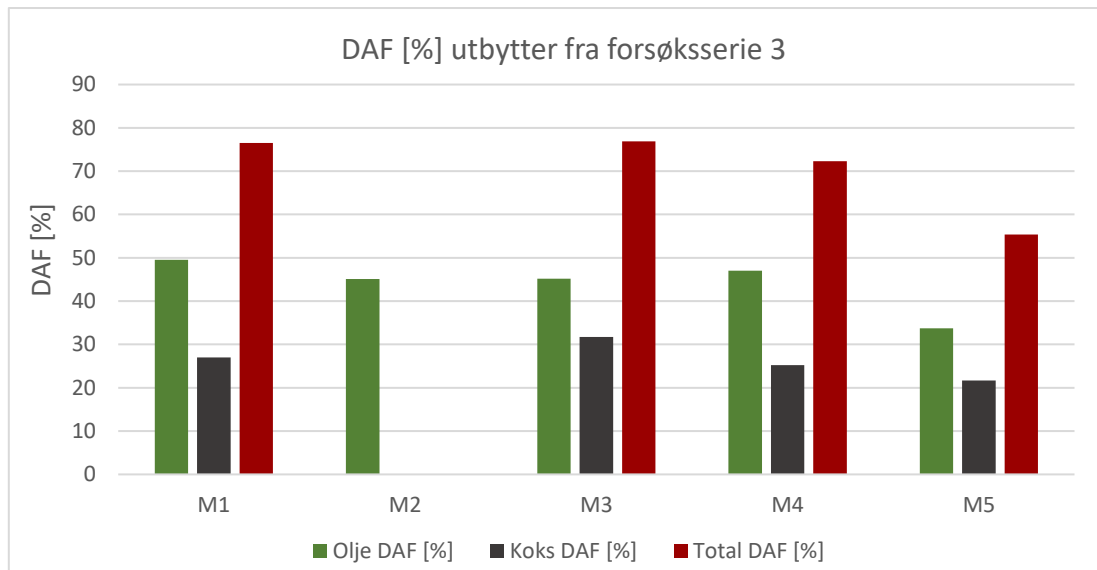
* Koks [%] og koks DAF [%] ble ikke ført opp pga. tap av produktet ved overføring.

Tabell 5.4: Massegjenvinning og massebalanse fra forsøksserie 3 som % vekt av råstoff (medisin + biorest) for massegjenvinning, og alle reaktanter (medisin + biorest + vann) for massebalanse

Forsøk	Massegjenvinning	Massebalanse	Massebalanse
	Total [%]	Total DAF [%]	[%]
B3.M1.330	85,3	76,5	22,8
B3.M2.330*	-	-	-
B3.M3.330	85,5	76,9	22,4
B3.M4.330	82,7	72,3	21,7
B3.M5.330	72,1	55,4	19,4

* Massegjenvinning og massebalanse ble ikke beregnet pga. manglende koksutbyttet i tabell 5.3.

DAF [%] utbytter av olje og koks i forsøksserie 3 er fremstilt som stolpediagram i figur 5.3. DAF [%] utbytter er av mer interesse siden de viser hvor stor andel av den organiske fraksjonen i biorest og medisin er blitt omdannet til bioolje.



Figur 5.3: DAF [%] utbytter fra forsøksserie 3 utført ved 330°C.

I alle forsøk utført i forsøksserie 3 ble det brukt bioest (B3) og medisiner som råstoffer, og vann ble brukt som løsemiddel. Denne forsøksserien gav oljeutbytter mellom 21,2 – 31,0 % som tilsvarer 33,7 – 49,5 olje DAF [%]. Koksutbytter var mellom 50,9 – 57,3 % som tilsvarer 21,7 – 31,7 koks DAF [%]. Massegjenvinning var mellom 55,4 – 76,9 DAF [%]. Man kan se at utbytter baser på andel tørrstoff gav høyere utbytter av koks enn olje, mens utbytter basert på askefritt tørrstoff (DAF) gav høyere utbytter av olje enn koks. Årsaken til dette er at det ble antatt at alt uorganisk materiale i råstoffene endte opp i koksen. Bioest (B3) innehold 40,8 % uorganisk materiale, og rene medisiner antas å ikke inneholde noe uorganisk materiale. Utbytter av gass fase var mellom 0,11 – 0,13 g.

Tabell 5.5: Kvantitative utbytter av olje, koks og gass fra forsøksserie 4 som % vekt av råstoff (medisin + biorest)

Forsøk	Olje [%]	Koks [%]	Olje DAF [%]	Koks DAF [%]	Gass [g]
B1.M1.FA.300	13,9	53,1	22,7	23,7	1,14
B1.M1.FA.330	24,1	42,7	39,1	7,0	1,17
B2.M1.FA.360	32,8	45,1	54,6	8,5	1,24
B1.M2.FA.300	18,2	47,3	29,6	14,4	1,15
B1.M2.FA.330	22,3	44,6	36,3	10,0	1,15
B2.M2.FA.360	30,2	50,7	50,2	17,9	1,20
B1.M3.FA.300	19,0	43,3	30,8	7,8	1,10
B1.M3.FA.330	23,5	77,7	38,1	63,7	1,19
B2.M3.FA.360	28,6	48,1	47,5	13,8	1,24
B1.M4.FA.300*	22,9	—	37,3	—	1,12
B1.M4.FA.330	28,4	50,3	46,1	19,3	1,16
B2.M4.FA.360	35,6	45,2	59,2	9,0	1,25
B1.M5.FA.300	20,7	57,2	33,7	30,4	1,16
B1.M5.FA.330	20,4	47,6	33,1	15,1	1,18
B2.M5.FA.360	26,1	43,7	43,4	6,5	1,26

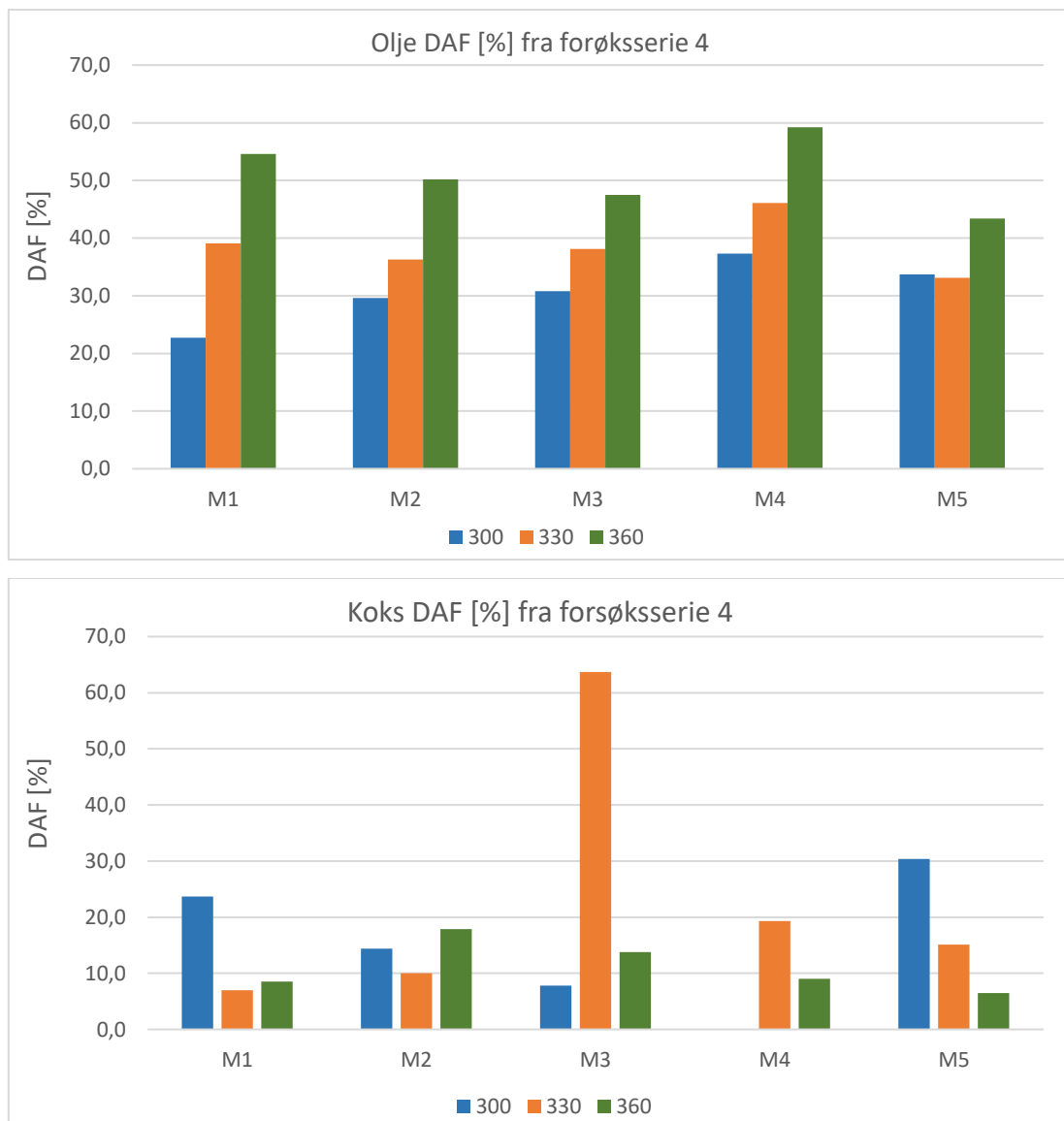
* Koks [%] og koks DAF [%] ble ikke ført opp fordi noe utstyr ikke ble veid på forhånd.

Tabell 5.6: Massegjenvinning og massebalanse fra forsøksserie 4 som % vekt av råstoff (medisin + biorest) for massegjenvinning, og alle reaktanter (medisin + biorest + vann + maursyre) for massebalanse

Forsøk	Massegjenvinning		Massebalanse
	Total [%]	Total DAF [%]	[%]
B1.M1.FA.300	67,1	46,4	31,5
B1.M1.FA.330	66,8	46,2	38,7
B2.M1.FA.360	77,9	63,1	34,7
B1.M2.FA.300	65,5	44,0	39,7
B1.M2.FA.330	66,9	46,3	33,7
B2.M2.FA.360	80,9	68,2	36,0
B1.M3.FA.300	62,2	38,6	35,1
B1.M3.FA.330	101,2	101,9	40,5
B2.M3.FA.360	76,7	61,4	34,5
B1.M4.FA.300*	—	—	—
B1.M4.FA.330	78,7	65,4	34,2
B2.M4.FA.360	80,8	68,2	37,5
B1.M5.FA.300	77,9	64,0	34,4
B1.M5.FA.330	68,1	48,2	32,3
B2.M5.FA.360	69,8	49,9	33,9

* Massegjenvinning og massebalanse ble ikke beregnet pga. manglende koksutbyttet i tabell 5.5.

DAF [%] utbytter av olje og koks i forsøksserie 4 er fremstilt som stolpediagram i figur 5.4.

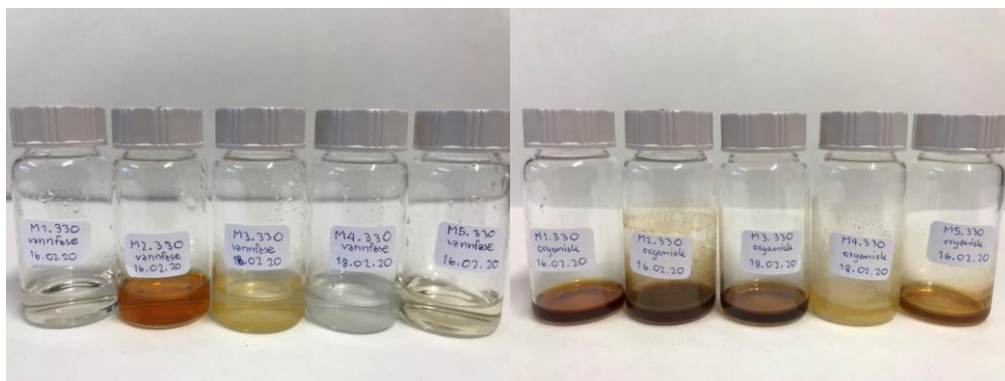


Figur 5.4: Olje og koks DAF [%] utbytter fra forsøksserie 4 utført ved tre ulike reaksjonstemperaturer (300 – 360°C).

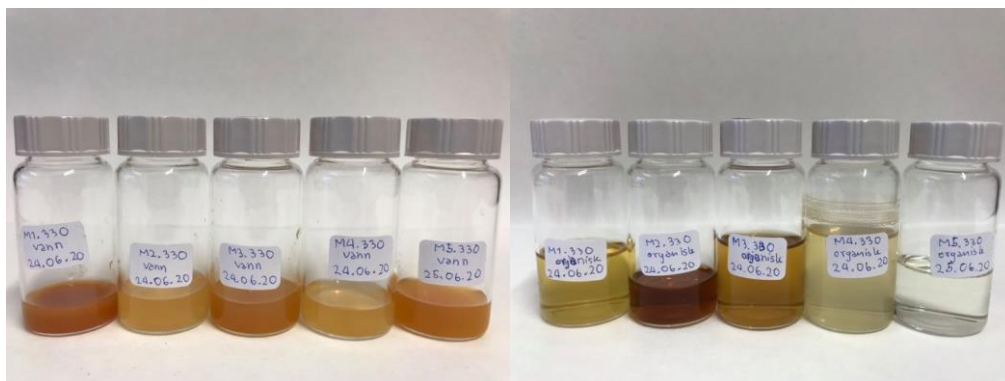
I forsøksserie 4 ble biorest kombinert med medisiner og maursyre og HTL-omdanning ble utført ved tre ulike temperaturer. Resultatene viste at medisinene hadde sannsynligvis lite betydning for oljeutbytter siden utbyttene økte generelt med økende temperatur, noe som også ble observert i to tidligere masteroppgaver (Ødegaard og Pulsen). Denne trenden ble observert i forsøkene utført ved bruk av M1 – M4. I denne forsøksserien også ser M5 til å være et unntak, siden økende trend i oljeutbytte ble ikke observert med økende temperatur fra 300 til 330°C. Dette skyldes enten et eksperimentelt avvik under prøveopparbeiding eller forskjeller i nedbrytningsevnen til medisinen under HTL-omdanning i sammenligning med de andre

medisinene. Basert på askefritt tørrstoff andel ga M4 det høyeste olje utbytte (37,7, 46,1 og 59,2 %) ved alle de tre temperaturne.

Det ble ikke observert en tydelig sammenheng mellom koks DAF [%] og reaksjonstemperatur (se figur 5.4). I tillegg var det en stor variasjon mellom koksutbyttene ved den samme reaksjonstemperaturen. Det høyeste koks DAF [%] utbytte i denne oppgaven ble oppnådd i forsøk med biorest kombinert med M3 og maursyre utført ved 330°C. Figurene 5.5 – 5.7 viser noen bilder tatt fra de ulike fraksjonene dannet ved HTL-prosessene utført i denne oppgaven.



Figur 5.5: Til venstre er vannfase fra forsøksserie 1. Til høyre er organisk fase fra tilsvarende eksperimenter.



Figur 5.6: Til venstre er vannfase fra forsøksserie 2. Til høyre er organisk fase fra tilsvarende eksperimenter.

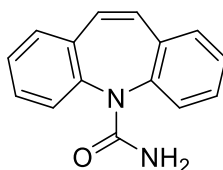


Figur 5.7: Olje og koks fra HTL-omdanning av biorest.

5.3 Resultater fra GC-MS analyse

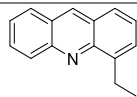
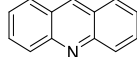
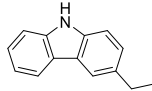
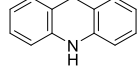
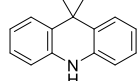
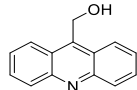
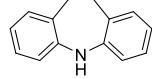
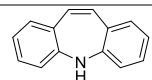
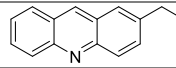
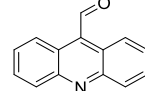
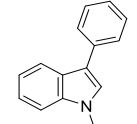
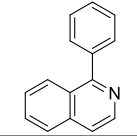
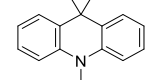
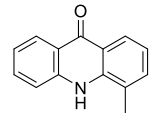
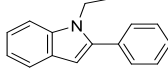
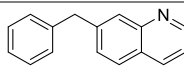
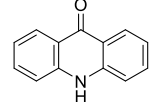
Alle oljeprøvene ble analysert ved hjelp av GC-MS analyse, og forslag på de ukjente forbindelsene ble basert på et biblioteksøk i NIST. Minimumsgrense for likhet i massespektrene ble satt på 50 % sannsynlighet. Forbindelser under denne grensen ble utelatt, og de ble dermed ikke ført opp i resultatene. Tabell 5.7 – 5.12 gir oversikt over nedbrytningsprodukter fra de utvalgte medisinene (M1 – M5) produsert under HTL-prosess med vann som løsemiddel. Tabell 5.13 viser oppsummering på sluttprodukter i forsøksserie 1. De kvantitative mengdene av reaktanter, samt reaksjonsbetingelser ble oppgitt i tabell 3.3 i kapittel 3. Mengde produktutbytter er oppgitt i kapittel 5.2. Konsentrasjonen til de identifiserte forbindelsene ble beregnet utfra konsentrasjonen til indre standard (squalan), se kapittel 3.4.2.

5.3.1 Karbamazepin (M1)



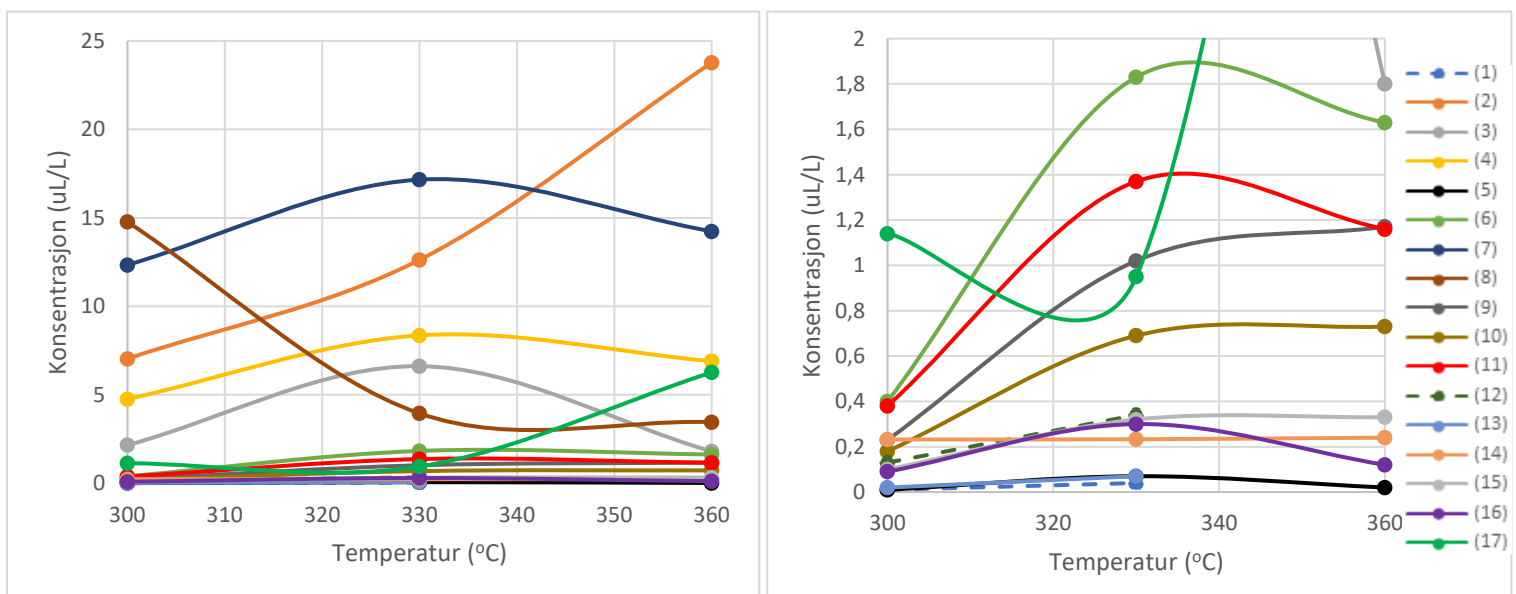
Figur 5.8: Karbamazepin molekylstruktur (M1)

Tabell 5.7: Identifiserte forbindelser fra nedbrytningen av karbamazepin

Navn	Struktur	Serie 1			Serie 2	Serie 3	Serie 4
		M1.300 [μL/L]	M1.330 [μL/L]	M1.360 [μL/L]	M1.FA.330 [μL/L]	B3.M1.330 [μL/L]	B1.M1.FA.330 [μL/L]
(1) 4-Ethylacridine		0,01	0,04	—	—	—	—
(2) Acridine		7,04	12,63	23,77	2,68	6,63	8,83
(3) 3-Ethylcarbazole		2,16	6,62	1,80	31,82	6,25	7,38
(4) 9,10-Dihydroacridine		4,76	8,36	6,90	13,66	6,02	0,69
(5) 9,9-Dimethylacridan		0,01	0,07	0,02	0,24	0,55	—
(6) 9-Acridinemethanol		0,40	1,83	1,63	0,60	—	2,66
(7) 10,11-Dihydrodibenz [b,f]azepine		12,34	17,16	14,24	84,65	34,41	42,48
(8) 5H-Dibenz[b,f] azepine		14,77	3,95	3,46	2,35	—	0,62
(9) 2-Ethylacridine		0,23	1,02	1,17	—	0,72	0,41
(10) Acridine-9- carbaldehyde		0,18	0,69	0,73	—	—	—
(11) 1-Methyl-3-phenyl- 1H-indole		0,38	1,37	1,16	—	3,08	—
(12) 1-Phenylisoquinoline		0,13	0,34	—	—	—	—
(13) 9,9,10-Trimethyl- 9,10-dihydroacridine		0,02	0,07	—	0,14	2,50	—
(14) 4-Methyl-9(10H)- acridinone		0,23(2)	0,23(3)	0,24	—	1,24	—
(15) 1-Ethyl-2-phenyl indole		0,10	0,32	0,33	—	—	—
(16) 7-Benzylquinoline		0,09	0,30	0,12	—	—	—
(17) 9-Acridanone		1,14	0,95	6,27	—	—	—

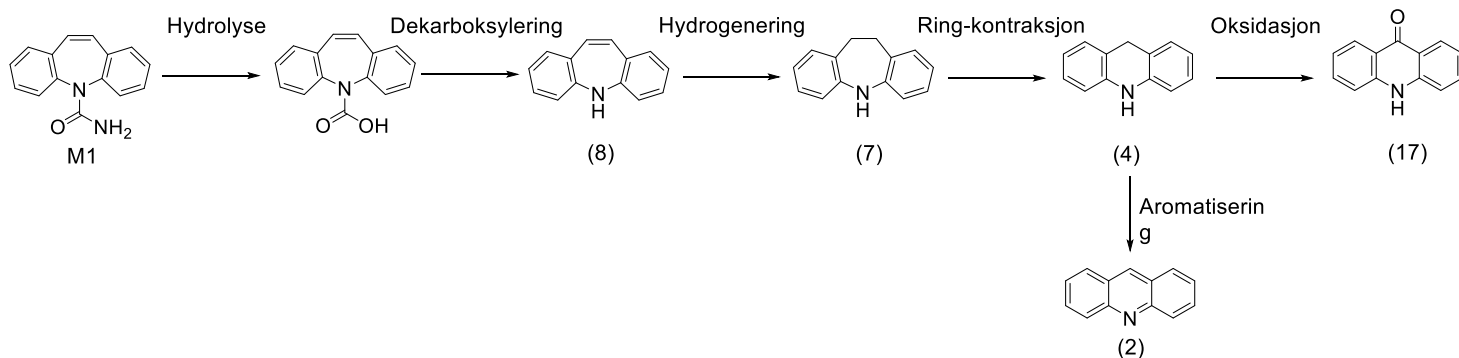
Resultatene fra GC-MS analyse viser at M1 ble allerede nedbrutt ved 300°C. Det var forventet å observere en topp i kromatogrammet ved 21,552 minutter dersom M1 var til stede i prøvene. Denne retensjonstiden (21,552 minutter) ble funnet ved å løse medisinen i det samme løsemiddelet (etylacetat) som ble brukt til laging av GC-MS prøvene, og analysert under de samme GC-betingelsene. Det ble også observert spor av forbindelse (8) i ren M1 prøve som kan enten tyde på forurensning eller at medisinen hadde allerede begynte å bryte ned ved GC-MS injeksjonsporten, der temperaturen var på 280°C.

I forsøksserie 1 kan man se tre ulike trender på konsentrasjonen til nedbrytningsproduktene. Den første trenden var at konsentrasjon økte med økende temperatur. De fleste av forbindelsene falt i denne trenden; (1), (2), (9), (10), (12), (13), (14) og (15). Av disse forbindelsene var (1), (12) og (13) ble betegnet som mellomprodukter siden de hadde umålbare mengder ved 360°C. Resten av forbindelsene ble derfor betegnet som sluttprodukter; (2), (9), (10), (14), (15). Den andre trenden var at konsentrasjonen avtok ved økende temperatur. Dette gjald for kun forbindelse (8). Den siste trenden var at forbindelser hadde maks konsentrasjon ved 330°C før den avtok ved høyere temperatur. Dette gjald for forbindelsene (3), (4), (5), (6), (7), (11) og (16) og disse ble betegnet som mellomprodukter. Forbindelse (17) var et unntak, der konsentrasjonen minket fram til 330°C og økte igjen ved 360°C. Relasjonen mellom reaksjonstemperatur og konsentrasjonen til de ulike produktene er oppsummert i figur 5.9.



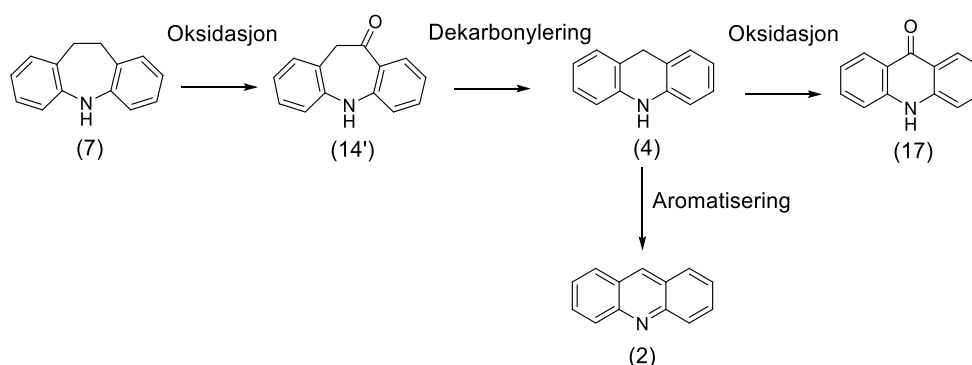
Figur 5.9: Figuren til venstre viser konsentrasjonen til de ulike nedbrytningsproduktene fra M1 ved 300 – 360°C. Figuren til høyre er en forstørrelse av konsentrasjonsområde 0 - 2 µL/L.

Det ble forsøkt å se på sammenhengen mellom produktene med høye konsentrasjoner, nemlig forbindelsene (2), (4), (7) og (8). Et forslag på reaksjon klassifisering er vist i figur 5.10. Dette ble funnet ut med hjelp fra Beate Halsvik (stipendiat ved Kjemisk institutt, UiB).



Figur 5.10: Dannelse av nedbrytningsproduktene fra startmaterialet M1 under hydrotermisk behandling.

Fra figur 5.10 vil forbindelse (2) være et av de to sluttproduktene, noe som stemmer godt overens med resultatet fra GC-MS analyse siden denne forbindelsen hadde målbar mengde ved 300°C og hadde høyest konsentrasjon ved 360°C. Fra figuren over vil forbindelse (17) også være et sluttprodukt som ikke stemmer overens med GC-MS resultatene i forsøksserie 1. Likevel tyder GC-MS resultatene på at forbindelse (17) er mindre foretrukket (lavere konsentrasjon) enn forbindelse (2) siden molekylet kan bli stabilisert ved hjelp av resonansstrukturer. Figur 5.11 viser et annet forslag på formasjon av forbindelse (2) og (17), hvor forbindelse (7) blir først oksidert til forbindelse (14') etterfølg med dekarbonylering til forbindelse (4) og oksidasjon til forbindelse (17).

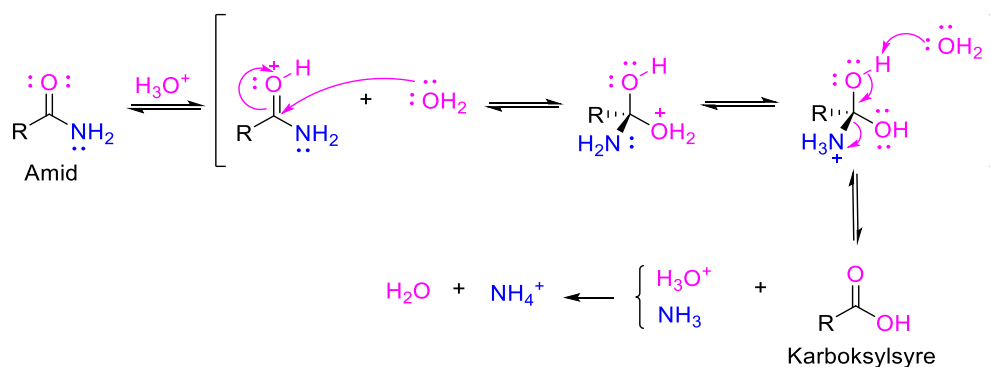


Figur 5.11: En altanativ reaksjonsvei til dannelse av forbindelse (2) og (17).

Forbindelse (14') er ikke en av de identifiserte forbindelsene som er oppgitt i tabell 5.7, men den er strukturisomer med forbindelse (14) (C₁₄H₁₁NO). Det er også veldig liten forskjell i kokepunktene til disse to forbindelsene. Forbindelse (14') har et kokepunkt på 437,9°C, mens

forbindelse (14) har et kokepunkt på 438,6°C. Kromatogrammene til prøvene M1.300, M1.330 og M1.360 ble derfor undersøkt på nytt og basert på NIST forslag var det ikke usannsynlig at forbindelse (14') var et av de nedbrytningsproduktene fra karbamazepin (hadde en sannsynlighet på 64 %).

Ut ifra konsentrasjonsanalyser ble det bestemt å undersøke nedbrytning av medisinen M1 ved 330°C i forsøksserie 2, der det ble tilsatt maursyre i alle forsøkene. Grunnen til det var at de fleste av produktene viste liten grad av nedbrytning ved 300°C, og at noen produkter (som (1), (12) og (13)) ble helt forsvunnet eller ble umålbare ved 360°C. Formålet med forsøksserie 2 var for å undersøke effekten av maursyre på konsentrasjonen til nedbrytningsproduktene. Resultatene viste at det oppstod større grad av degradering i forsøksserie 2 slik at produkter med lave konsentrasjoner i forsøksserie 1 (forbindelse (1), (9) – (12) og (14) – (17)) forsvant i forsøksserie 2. I tillegg ble det observert betydelig høyere konsentrasjon av forbindelse (7) og (4) i forsøksserie 2. Fra figur 5.12 kan man se at under syre forhold ble karbonylgruppe i medisinen først protonert, så skjedde addisjon av vann med følgende overføring av proton fra oksygen av maursyre til nitrogen av amid. Den siste nevnte prosessen gjorde at amid ion (-NH₂) ble til bedre leaving gruppe (⁺NH₃), og dermed lettere eliminasjon. Basert på denne mekanisme antas det at økende konsentrasjon av karboksylsyre derivater i forsøksserie 2 bidro til høyere konsentrasjon av forbindelse (8) slik at konsentrasjon av forbindelse (7) og (4) også økte, se figur 5.10.



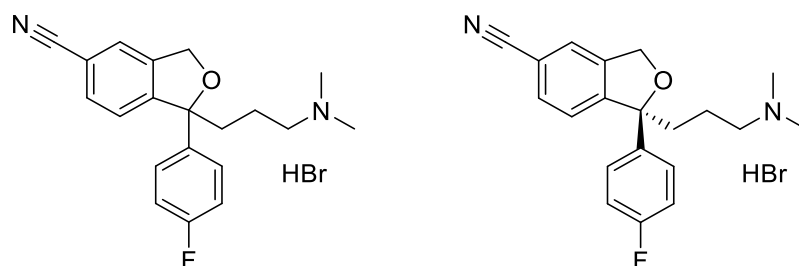
Figur 5.12: Konvertering av amid til karboksylsyre under syre forhold.^[33]

Hydrogenering kan skje i nærvær av en syre. Reaksjonen bryter binding mellom karbon og et mer elektronegativt atom til å formere C-H binding. Dette øker elektrontetthet på karbonet,

noe som karakteriserer reduksjon.^[33] Oksidasjonsvei i figur 5.11 var dermed ikke foretrukket når maursyre var til stede. Denne påstanden stemte overens med GC-MS resultatene siden forbindelse (14) og (17) forsvant i forsøksserie 2 og 4, der maursyre ble tilsatt.

I forsøksserie 3 og 4 hvor medisinen ble kombinert med bioest, ble ingen rester av medisinen observert. Det var også færre forbindelser som ble identifisert. Dette kan tyde på at ustabile nedbrytningsprodukter fra medisiner har reagert med komponenter fra bioest. I forsøksserie 4 tilsetning av maursyre førte til produksjon av færre forbindelser sammenlignet med forsøksserie 3. Det ble også observert at konsentrasjon av forbindelse (7) økte betydelig i forsøksserie 4 i likhet med forsøksserie 2. Den tydeligste forskjellen mellom forsøksserie 3 og 4 var at i forsøksserie 4 ble konsentrasjonen av forbindelse (4) betydelig redusert, samtidig som konsentrasjonen av forbindelse (2) økte, mens i forsøksserie 2 ble det motsatte observert.

5.3.2 Citalopram hydrogenbromid (M2)

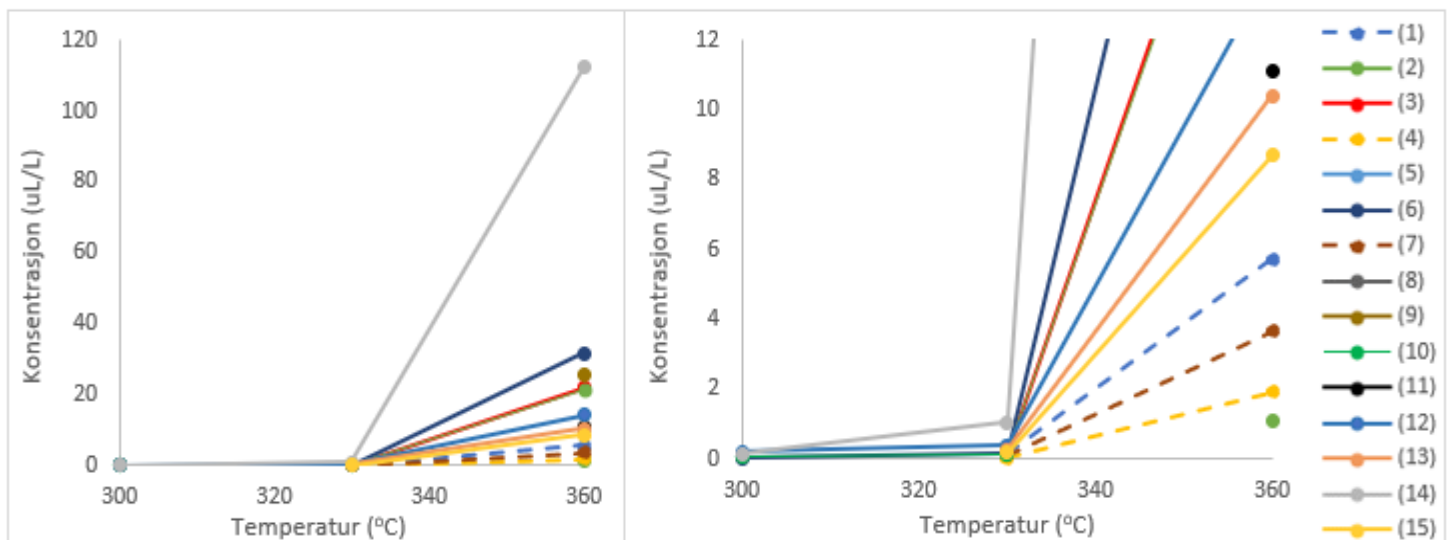


Figur 5.13: Citalopram hydrogenbromid (M2) er en racemisk blanding av (R)- og (S)-enantiomer. Til høyre er escitalopram - en S-sterioisomer.

Tabell 5.8: Identifiserte forbindelser fra nedbrytningen av citalopram hydrogenbromid

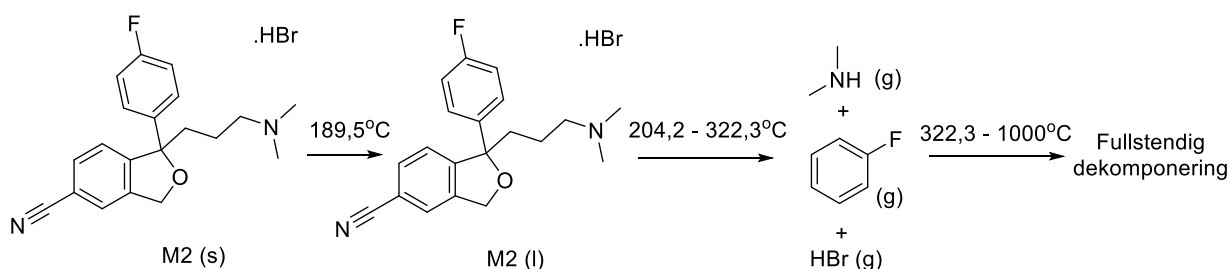
	Navn	Struktur	Serie 1			Serie 2
			M2.300 [μL/L]	M2.330 [μL/L]	M2.360 [μL/L]	M2.FA.330 [μL/L]
(1)	1-Methylindan-2-one		—	0,14	5,71	—
(2)	1-Benzyl-3-fluoro benzene		—	—	1,09	—
(3)	1-Fluoro-3-(1-phenyl ethyl) benzene		—	0,13	21,94	0,15
(4)	N4'-Propyl-biphenyl-4,4'-diamine		—	0,03	1,91	—
(5)	1-Ethyl-4-methoxy-9H-pyrido[3,4-b] indole		0,06	—	—	0,15
(6)	4-Propylbiphenyl-4'-carboxylic acid		0,02	0,17	31,53	0,34
(7)	3-Methoxy-2-phenyl quinoxaline 1-oxide		—	0,11	3,66	—
(8)	4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N,N-dimethylaniline		0,04	—	—	—
(9)	(Z)-3-(4-Fluorophenyl)-2-phenylacrylonitrile		—	—	25,75	—
(10)	(E)-2-(4-Fluorostyryl) phenol		0,07	0,13	21,64	0,09
(11)	(E)-2-(4-fluoro benzylidene)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one		—	—	11,09	—
(12)	6-Fluoro-7-methyl tetraphene		0,19	0,37	14,09	—
(13)	2,7-Diethoxy-fluoren-9-one		—	0,25	10,39	—
(14)	4-Methyl-N-phenyl-2-quinolinamine		0,15	1,05	112,38	0,78
(15)	1-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propan-1-one		—	0,16	8,68	—

Alle nedbrytningsproduktene som ble identifisert i de to første forsøksseriene var ikke målbare i forsøksserie 3 og 4 når medisinen ble kombinert med biorest. Derfor ble resultatene fra forsøksserie 3 og 4 eliminert fra tabell 5.8. Det ble kontrollert om medisinen kan elueres gjennom GC-kolonne ved å løse den i etylacetat og analysere under de samme betingelsene. Det viste at medisinen hadde en retensjonstid på 22,866 minutter og det ble ikke observert noe spor av andre forbindelser som kan tyde på forurensning eller degradering av medisinen under analysen. Det var få forbindelser; (5), (6), (8), (10), (12) og (14) som ble identifisert ved 300°C, og de hadde lave konsentrasjoner (0,02 – 0,19 µL/L). Forbindelse (5) og (8) ble allerede nedbrutt og umålbare ved 330°C, mens konsentrasjon av resten økte med økende temperatur. Ved 330°C ble det dannet flere forbindelser; (1), (3), (4), (7), (13) og (15) med lave konsentrasjoner (0,03 – 0,25 µL/L) og økte ved høyere temperatur. I tillegg begynte forbindelsene (2) og (9) og (11) å ha målbare mengder ved 360°C. Av denne temperaturserien ble forbindelsene (6), (10), (12) og (14) betegnet som sluttprodukter siden konsentrasjonen av de var målbare ved 300°C og økte med økende temperatur. Resten av forbindelsene som ble identifisert ved 330 og 360°C ble betegnet som mellomprodukter. Relasjonen mellom konsentrasjonen av forbindelsene og reaksjonstemperatur er vist i figur 5.14.



Figur 5.14: Figuren til venstre viser konsentrasjonen til de ulike nedbrytningsproduktene fra M2 ved 300 – 360°C. Figuren til høyre er en forstørrelse av konsentrasjonsområde 0 - 12 µL/L.

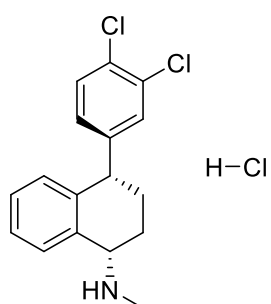
Ut ifra konsentrasjonsanalyser fra forsøksserie 1 vil 360°C være den beste temperaturen til å undersøke nedbrytningen av M2 siden det ble dannet flere nedbrytningsprodukter med høyere konsentrasjoner ved denne temperaturen. Likevel ble forsøksserie 2 utført ved 330°C siden denne temperaturen var den mest optimale med hensyn til omdanningen av de andre medisinene. I forsøksserie 2, hvor M2 ble kombinert med maursyre, ble færre forbindelser identifisert sammenlignet med forsøksserie 1, noe som var i likhet med M1. Forbindelsene (1), (4), (7), (12), (13) og (15) ble forsvunnet som følge av maursyre tilsetning. Konsentrasjonen til forbindelse (10) og (14) ble redusert, mens konsentrasjonen til forbindelse (3) og (6) økte. Det var store ulikheter mellom molekylstrukturen til selve medisinen og nedbrytningsproduktene, noe som gjorde det vanskelig å komme med forslag til reaksjonsklassifisering. Det ble derfor gjort litteratursøk på den termiske degraderingen av medisinen og den foreslåtte reaksjonen er vist i figur 5.15.



Figur 5.15: Foreslått termisk degradering av M2 viser at medisinen har smeltepunkt på 189,5°C, og begynner å koke ved 204,2°C før den blir dekomponert til dimetylamin, hydrobromid og fluorbenzen ved høyere temperatur.^[34]

Fra figur 5.15 kan man se at fluorbenzen er et av de sluttproduktene fra temperaturintervall 204 – 322°C og den blir nedbrutt ved høyere temperatur. Man kan se at det er ingen målbar mengde av fluorbenzen i tabell 5.8, men det er mange forbindelser som har fluorbenzen som en del av deres struktur; nemlig forbindelsene (2), (3), (9), (10) og (11). Det er mulig at fluorbenzen blir spaltet av og nedbrutt til umålbar mengde ved 330 og 360°C. Det vil være interessant å undersøke omdanning av M2 ved høyere temperatur for å se om det hadde blitt mindre av forbindelsene som inneholdt fluorbenzen, noe som kan tyde på at fluorbenzen er også et mellomprodukt i dette temperaturintervallet. Dessuten viser resultatene at selv om de fleste av forbindelsene vist i tabel 5.2 ikke inneholder amin gruppe, ble det likevel ikke observert dimetylamin i prøvene. Dette tyder på at dimetylamin ble allerede nedbrutt i temperaturintervallet 300 – 360°C.

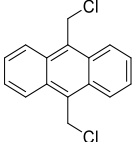
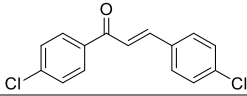
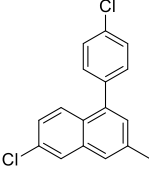
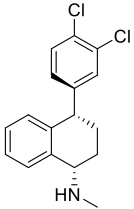
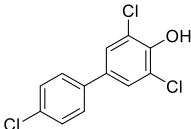
5.3.3 Sertralin hydroklorid (M3)



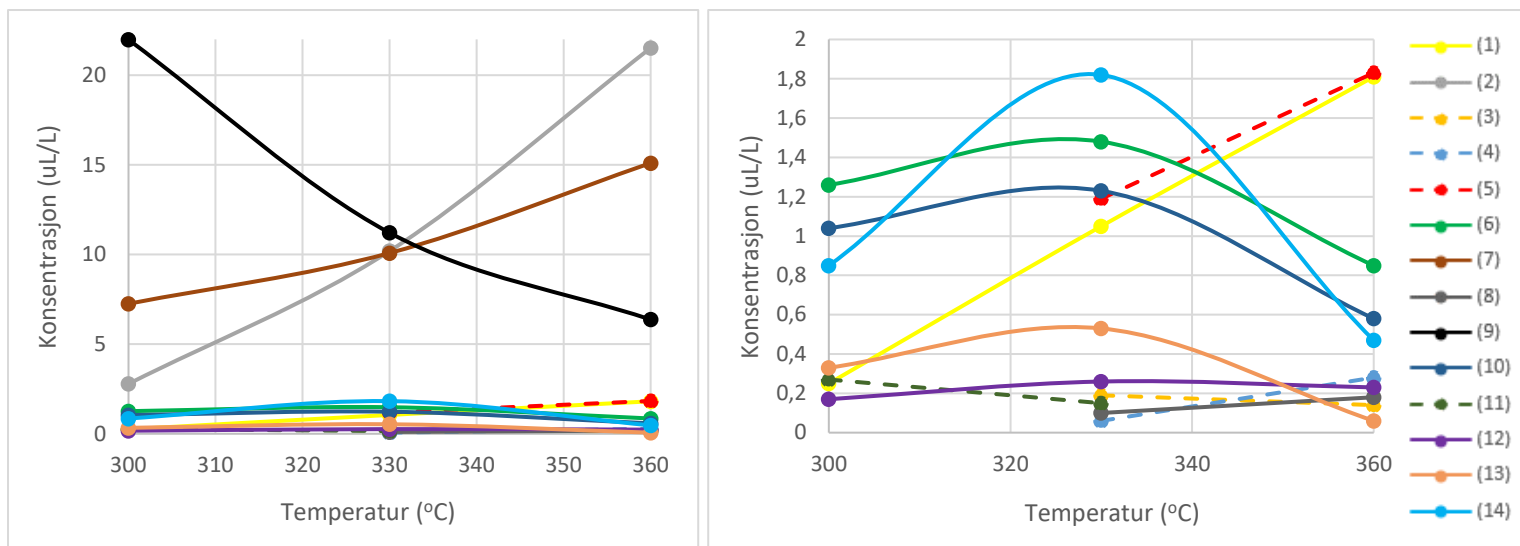
Figur 5.16: Sertralin hydroklorid molekylstruktur (M3)

Tabell 5.9: Identifiserte forbindelser fra nedbrytningen av sertralin hydroklorid

Navn	Struktur	Serie 1			Serie 2	Serie 3	Serie 4
		M3.300 [μL/L]	M3.330 [μL/L]	M3.360 [μL/L]	M3.FA.330 [μL/L]	B3.M3.330 [μL/L]	B1.M3.FA.330 [μL/L]
(1) 1-Phenyltetralin		0,25	1,05	1,81	62,63	0,35	11,78
(2) 1-Phenyl-naphthalene		2,78	10,19	21,52	11,81	0,53	2,70
(3) 1-Phenyl-1,2-dihydro naphthalene		—	0,19	0,14	—	—	—
(4) 1-Benzyl-naphthalene		—	0,06	0,28	—	—	—
(5) 4-phenyl-3,4-dihydro naphthalen-1(2H)-one		—	1,19	1,83	—	—	—
(6) Pyrrobutamide		1,26	1,48	0,85	1,06	—	0,58
(7) 10-Chloro-9-vinylanthracene		7,25	10,08	15,10	1,40	2,16	3,52
(8) 3-[4-Chlorophenyl]-1-methyl naphthalene		—	0,10	0,18	—	0,35	46,91
(9) Bulan		21,98	11,21	6,37	12,66	18,54	0,76

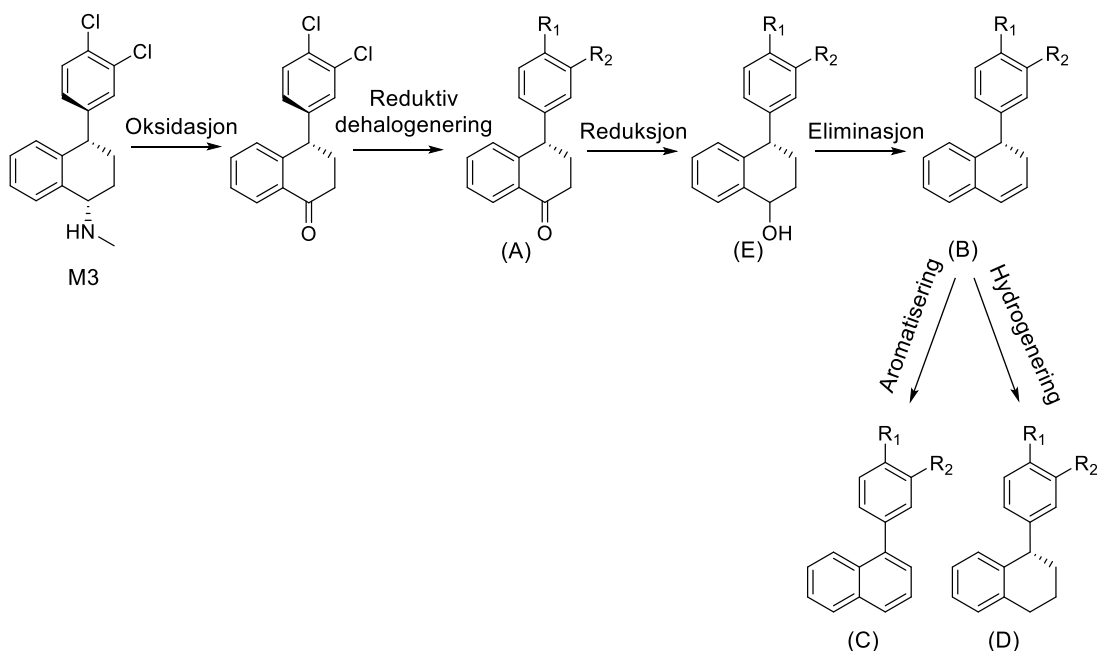
(10)	9,10-di (Chloromethyl) anthracene		1,04	1,23	0,58	0,15	0,62	—
(11)	(E)-1,3-bis(4-chloro phenyl) prop-2-en-1- one		0,27	0,15	—	—	—	—
(12)	6-Chloro-1-[4-chloro phenyl]-3-methyl naphthalene		0,17	0,26	0,23	—	—	—
(13)	Sertraline		0,33	0,53	0,06	—	—	—
(14)	3,4',5-Trichloro[1,1'- biphenyl]-4-ol		0,85	1,82	0,47	—	—	—

Tabell 5.9 viser at konsentrasjonen av M3 avtok med økende temperatur, men var fortsatt målbar ved 360°C i forsøksserie 1. De fleste av de identifiserte forbindelsene hadde målbare konsentrasjoner ved 300°C, men forbindelsene (3), (4), (5) og (8) først begynte å være målbare ved 330°C og hadde høyere konsentrasjoner ved 360°C. Disse forbindelsene ble altså betegnet som mellomprodukter. Fem av forbindelsene hadde maks konsentrasjon ved 330°C før den minket ved 360°C; nemlig forbindelsene (6), (10), (12), (13) og (14). Mens konsentrasjon til forbindelsene (9) og (11) minket med økende temperatur og forbindelse (11) var umålbar ved 360°C. Økende konsentrasjon av forbindelse (1), (2) og (7) indikerer at de var sluttprodukter i dette temperaturintervallet. Relasjonen mellom reaksjonstemperatur og konsentrasjonen til de ulike forbindelsene er oppsummert i figur 5.17.



Figur 5.17: Figuren til venstre viser konsentrasjonen til de ulike produktene fra M3 ved 300 – 360°C. Figuren til høyre er en forstørrelse av konsentrasjonsområde 0 - 2 µL/L.

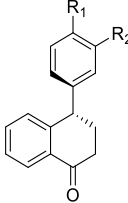
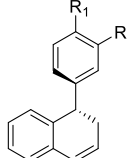
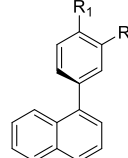
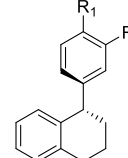
De fem første forbindelsene i tabell 5.9 skiller seg ut fra resten av de identifiserte forbindelsene ved at de har gjennomgått dehalogenering, hvor begge kloratomene er blitt spaltet av. En tydelig likhet mellom alle identifiserte forbindelsene er at de mangler amin gruppe som en del av strukturen, noe som indikerer oksidasjonsreaksjon. Med utgangspunkt i disse observasjonene har man kommet fram til noen forslag på reaksjoner som er vist i figur 5.18. Dette ble gjort med hjelp fra Beate Halsvik (stipendiat ved Kjemisk institutt, UiB).



Figur 5.18: Forslag på mulige konverteringsreaksjoner av M3 under hydrotermisk behandling.

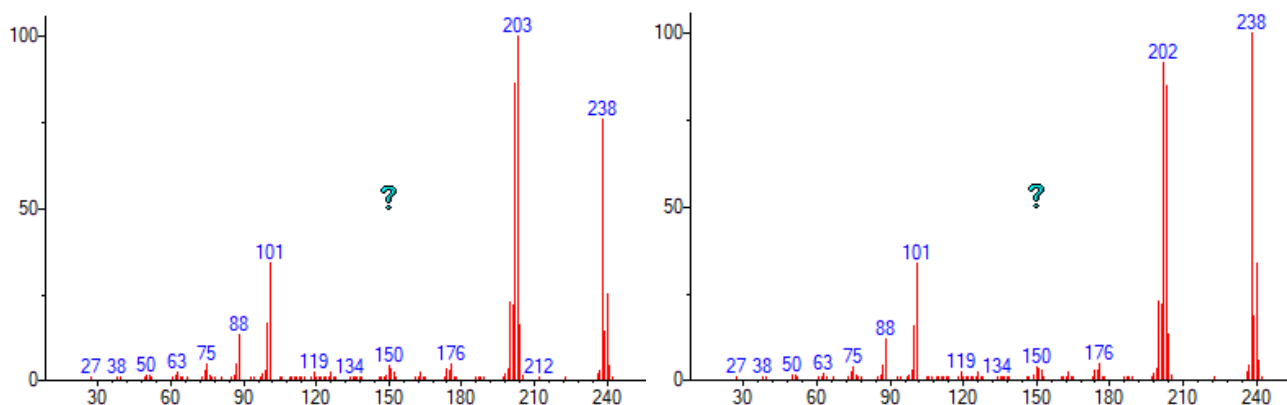
Fra figur 5.18 kan man se at nedbrytning/konvertering av M3 fører til dannelse av forbindelsene (A), (B), (C) og (D). Identifisering av disse strukturene ble oppgitt i tabell 5.10 med hensyn til nedbrytningsproduktene fra M3 som er vist i tabell 5.9.

Tabell 5.10: Identifikasjon av struktur (A) – (D) med hensyn til nedbrytningsproduktene fra M3

	(A)	(B)	(C)	(D)
				
R₁ og R₂ = H	(5)	(3)	(2)	(1)
R₁ og R₂ = Cl	—	(10')	—	—
R₁ = H, R₂ = Cl eller R₁ = Cl, R₂ = H	—	—	(7'), (7'')	—

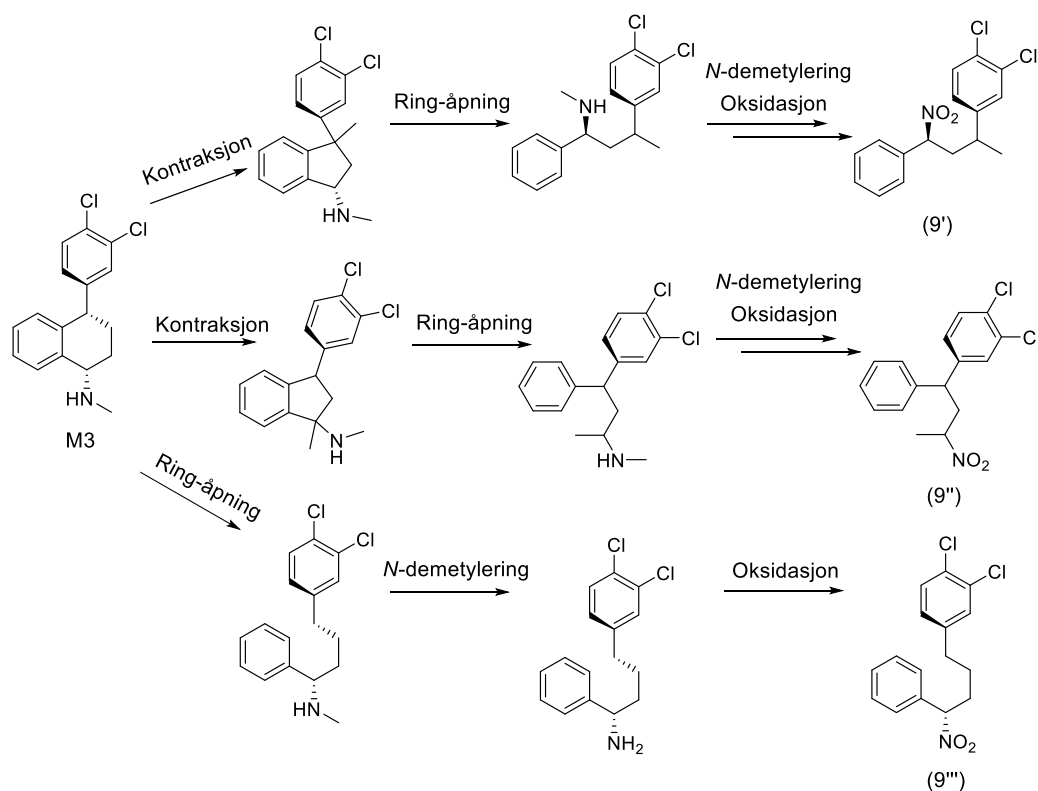
Tabell 5.10 viser at struktur (A) tilsvarer forbindelse (5), struktur (B) tilsvarer forbindelsene (3) og (10'), struktur (C) tilsvarer forbindelsene (2), (7') og (7''), og struktur (D) tilsvarer forbindelse (1). Struktur (C) er en resonansstruktur av forbindelse (2). Forbindelsene med merket, det vil si forbindelsene (7'), (7'') og (10'), ble ikke ført opp i tabell 5.9 fordi massespekteret til disse forbindelsene mangles i NIST database og foreslår derfor forbindelse (7) og (10) som de beste tilnærminger.

I GC-MS kromatogrammet ble det observert to toppe (ved 19,923 og 20,009 minutter) som ble foreslått til å være forbindelse (7) av NIST. Begge toppene hadde ganske like fragmenteringsmønster (se figur 5.19), noe som indikerer at de kan være isomerene (7') og (7''). Man kan også se tap av HCl fra M – 36. Dette vil være mer sannsynlig å skje for forbindelsene (7') og (7'') enn forbindelse (7) hvor kloratom har lengre avstand til hydrogenatomer. Siden disse forbindelsene er strukturisomere (C₁₆H₁₁Cl) og har en liten forskjell i kokepunkt, er det mulig at forbindelsene (7') og (7'') er også produkter fra nedbrytning av M3. Av denne samme grunn kan forbindelse (10') som er en strukturisomer av forbindelse (10) antas å være et av de nedbrytningsproduktene fra M3.



Figur 5.19: Massespektret til venstre hører til den ukjente forbindelsen som har en retensjonstid på 19,923 minutter. Massespektret til høyre hører til den ukjente forbindelsen som har en retensjonstid på 20,009 minutter i den samme prøven. Begge spektrene ble forslått til å høre til forbindelse (7) av NIST database (se tabell 5.9).

Forbindelse (9) er en av de tre forbindelsene som finnes i alle forsøksseriene med relativ høy konsentrasjon, unntatt i forsøksserie 4. Ut ifra utviklingen av konsentrasjon i forsøksserie 1 ble forbindelse (9) betegnet som startmaterialet, noe som ikke stemmer. Det ble forsøkt å finne mulige reaksjoner som kan lede til dannelse av denne forbindelsen. Reaksjonsforslagene som er vist i figur 5.20 ble funnet i samarbeid med Beate Halsvik (stipendiat ved Kjemisk institutt, UiB).

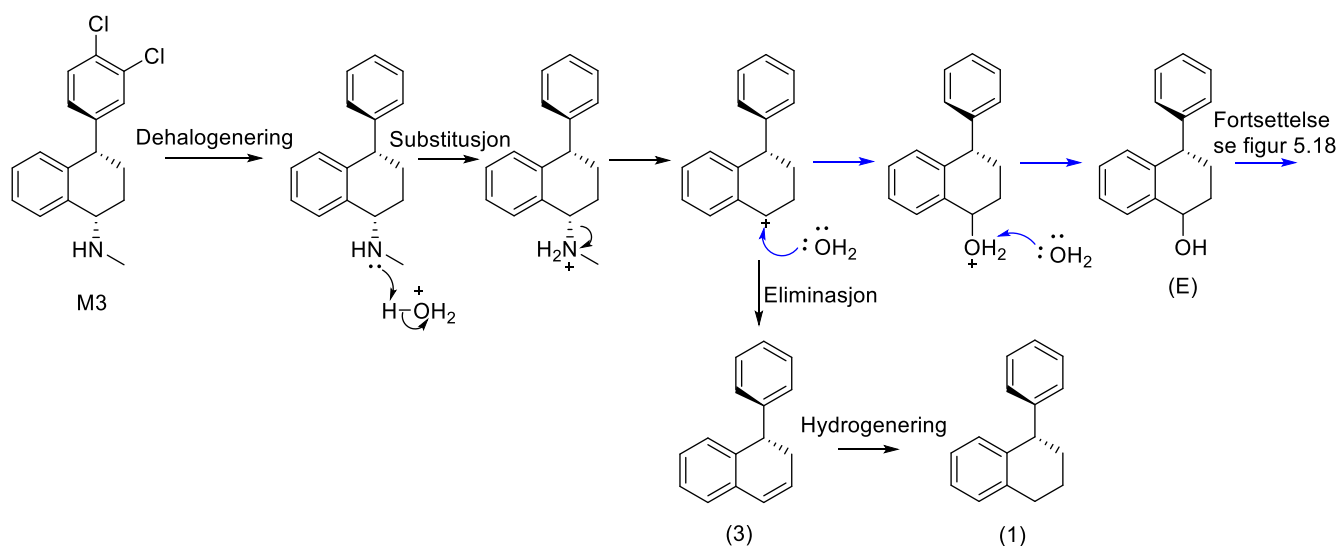


Figur 5.20: Forslag på reaksjoner som formerer forbindelse (8) fra nedbrytning av M3 ved HTL-behandling.^[35]

Reaksjonsmekanisme i figur 5.20 gir tre produkter (9'), (9'') og (9'''). Disse forbindelsene er strukturisomerer av forbindelse (9) ($C_{16}H_{15}Cl_2NO_2$), men de ble ikke ført opp i tabell 5.9 på grunn av manglende massespekter i NIST database. Koepunktet til de fire forbindelsene er ukjente. Det ble også kontrollert om startmaterialet M3 var forurenset ved hjelp av GC-MS, men resultatet viste ingen spor av andre forbindelser. Dette tydet på at disse strukturisomerene er sannsynligvis nedbrytningsprodukter fra M3, hvor de allerede begynte å dannes ved lavere temperaturer og har oppnådd plataområdet ved 300°C.

Det ble forventet at konsentrasjonen av M3 begynte å redusere når temperaturen økte, men den hadde en maks konsentrasjon ved 330°C før den ble tydelig minket ved 360°C. Det er vanskelig å si om dette skyldes noe avvik/feilkilde i forsøk M3.300 og M3.330. Det ble brukt to forskjellige reaktorer i disse to forsøkene, så vil den merkelige variasjonen i M3 konsentrasjon være mest sannsynlig forårsaket av dette faktumet. Dersom man bare tar hensyn til den totale mengden av de identifiserte produktene, kan man se at det ble dannet lavere produktmengde ved 300°C (35,85 $\mu\text{L/L}$) enn ved 330°C (39,01 $\mu\text{L/L}$) og 360°C (49,36 $\mu\text{L/L}$). Da skulle man forvente at rester av medisin M3 var høyere ved 300°C enn ved 330°C siden begge forsøkene ga ikke-målbare mengder av gassfraksjon.

Ved å sammenligne forsøk uten og med tilsatt maursyre kan man se at maursyre bidro til større grad av degradering, i likhet med resultatene fra M1 og M2. Det ble observert mange forbindelser som ble fullstendig nedbrutt eller hadde umålbare mengder; forbindelsene ((3) – (5), (8) og (11) – (14)). I tillegg kan man se reduserende konsentrasjon av forbindelse (6), (7) og (10). Forbindelse (1) hadde betraktelig økning i konsentrasjon, noe som bekrefter antagelsen om at forbindelse (1) kan bli dannet fra hydrogenering av forbindelse (3), se figur 5.18. Til dannelsen av forbindelse (1) ble det også foreslått en mulig reaksjon som ikke involverer oksidasjon som vist i figur 5.21.

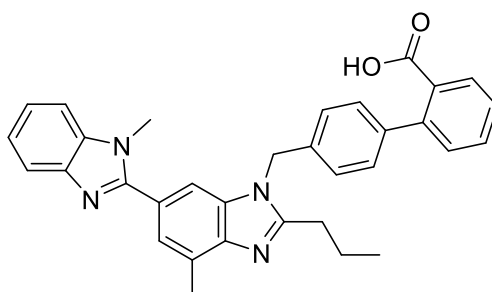


Figur 5.21: En altanativ reaksjon ti dannelse av forbindelse (1) og (3) fra M3 i forsøk med tilsatt maursyre.

Reaksjonen til struktur (E) kan fortsette videre som vist i figur 5.18 og gi struktur (C) og (D) som sluttprodukter, se tabell 5.10.

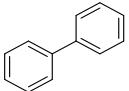
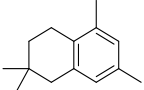
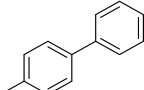
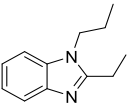
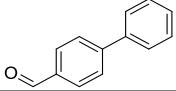
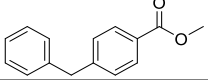
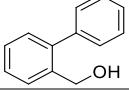
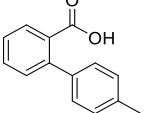
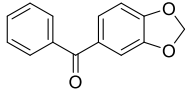
I de to siste forsøksseriene ble det identifisert færre produkter enn de to første forsøksseriene og viste ingen spor av medisinrester av M3.

5.3.4 Telmisartan



Figur 5.22: Telmisartan molekylstruktur (M4)

Tabell 5.11: Identifiserte forbindelser fra nedbrytningen av telmisartan

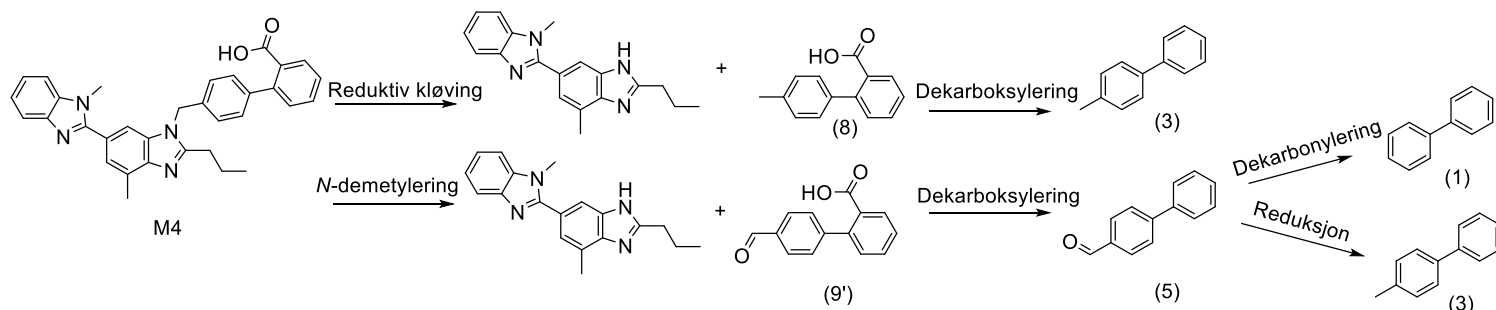
Navn	Struktur	Serie 1			Serie 2	Serie 3	Serie 4
		M4.300 [$\mu\text{L/L}$]	M4.330 [$\mu\text{L/L}$]	M4.360 [$\mu\text{L/L}$]	M4.FA.330 [$\mu\text{L/L}$]	B3.M4.330 [$\mu\text{L/L}$]	B1.M4.FA.330 [$\mu\text{L/L}$]
(1) Biphenyl		—	—	0,39	—	—	—
(2) 2,2,5,7-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro naphthalene		—	—	0,05	—	—	—
(3) <i>p</i> -Methylbiphenyl		0,93	2,90	9,73	7,50	4,01	6,83
(4) 2-Ethyl-1-propyl-1 <i>H</i> -benzimidazole		—	—	0,09	—	—	—
(5) 4-Biphenyl carboxaldehyde		0,21	1,67	—	—	—	—
(6) Methyl 4-benzyl benzoate		0,03	0,06	0,07	—	—	—
(7) 2-Biphenylmethanol		0,08	—	—	—	—	—
(8) 2-(4-Methylphenyl) benzoic acid		1,48	1,43	2,57	1,01	—	—
(9) 1,3-Benzodioxol-5-yl (phenyl)methanone		0,05	—	—	—	—	—

M4 har den høyeste molekylvekten av de fem medisinene som ble undersøkt i denne oppgaven, og ved direkte analyse på GC-MS var det ingen tegn på eluering av medisinen mest sannsynlig på grunn av høy molekylvekt og/eller dårlig flyktighet. Det ble ikke gjort GC-MS analyse av silylert løsnings av ren M4 på grunn av manglende tid.

I forsøksserie 1 kan man se at de fleste av produktene var enkelte deler av molekylstrukturen til startmaterialet; forbindelsene (1), (3), (4), (5) og (8). I tillegg kan man se at forbindelsene (3) og (6) er sluttprodukter siden de har økende konsentrasjon med økt temperatur. I likhet med de tre første medisinene (M1 – M3) hadde M4 også færre produkter i forsøksserie 2. Dette tyder på at maursyre er en effektiv hydrogenonor for medisinene i dette systemet.

I forsøksserie 3 og 4 var det kun forbindelse (3) som ble identifisert, mens forbindelsene (5), (6) og (8) reagerte videre med komponenter fra biorest. Sammenligningen av forsøksserie 3 og 4 utført med M4 med de tilsvarende forsøksseriene utført med M1 – M3 viser den samme

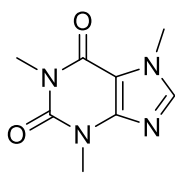
observasjonen at færre produkter blir dannet/identifisert ved bruk av biorest. Figur 5.23 viser noen forslag på dannelse av ulike produkter fra nedbrytningen av M4. Forslagene ble funnet i samarbeid med Beate Halsvik (stipendiat ved Kjemisk institutt, UiB).



Figur 5.23: Mulige reaksjoner som foregår under hydrotermisk behandling av M4.

Figur 5.23 viser at degradering av M4 kan oppstå på to forskjellige måter, enten ved reduktiv kløving eller *N*-demetylering for å danne henholdsvis forbindelse (8) og (9') etterfølg med dekarboksylering for å danne henholdsvis til forbindelse (3) og (5). Reaksjonen kan gå til forbindelse (5) som inneholder en karbonylgruppe og blir omdannet til de mer stabile forbindelsene (1) og (3) som sluttprodukter. Resultatene fra GC-MS analyse viste også at forbindelse (3) var et sluttprodukt, mens forbindelse (1) ble identifisert kun ved 360°C. Dette tydet på at reduktiv kløving av M4 var sannsynligvis den mest fortrukne reaksjonen enn *N*-demetylering, noe som førte til at det ble dannet betydelig mindre mengde av forbindelse (9) sammenlignet med forbindelse (8). Forbindelse (9) og (9') er strukturisomerer ($C_{14}H_{10}O_3$), men massespekteret til forbindelse (9') ikke finnes i NIST database. Siden kokepunktet til forbindelse (9') er 78,0°C høyere enn kokepunktet til forbindelse (9), ville de være godt separerte i GC-kolonnen dersom begge var til stede i prøven. Her var det tryggest å konkludere med at sluttproduktet (3) ble dannet fra reduktiv kløving av startmaterialet etterfølg med dekarboksylering. Det var en utfordring å finne en annen reaksjonsvei som viste dannelse av forbindelse (5).

5.3.5 Koffein



Figur 5.24: Koffein molekylstruktur (M5)

Tabell 5.12: Identifiserte forbindelser fra nedbrytningen av koffein

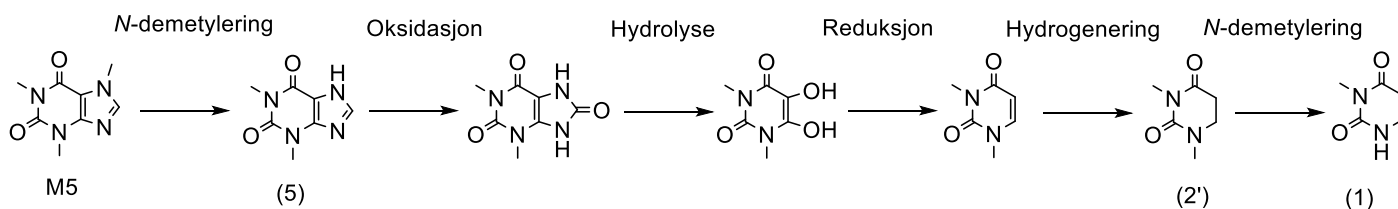
Navn	Struktur	Serie 1			Serie 2	Serie 3	Serie 4
		M5.300 [μL/L]	M5.330 [μL/L]	M5.360 [μL/L]	M5.FA.330 [μL/L]	B3.M5.330 [μL/L]	B1.M5.FA.330 [μL/L]
(1) 1-Methylhydrouracil		0,14	*	—	—	—	—
(2) Sarcosine anhydride		9,09	*	—	—	—	—
(3) Caffeine		10,35	*	42,63	4,41	3,90	6,71
(4) 8-Methylcaffeine		—	*	0,56	—	0,89	—
(5) Theophylline		—	*	0,73	—	—	—
(6) 1,4-Dimethyl-1,4,6,7-tetrahydroimidazo[4,5-E][1,4] diazepine-5,8-dione		—	*	0,30	—	—	—

* Resultatet av M5.330 ble ikke ført opp i tabellen over siden GC-kromatogrammet ikke var konsistent med M5.300 og M5.360 og viste ingen spor av koffein eller andre forbindelsene.

En løsning av ren koffein hadde elueringstid på 18,439 minutter fra GC-MS analyse. Fra tabell 5.12 kan man se at koffein ble delvis nedbrutt i temperaturintervallet (300 – 360°C) og at konsentrasjonen økte med økende temperatur. Dette var ikke forventet siden koffein ble brukt som startmaterialet. Avviket skyldes trolig den brede toppen i kromatogrammet til forsøk M5.360, hvor det var to toppe (ved 18,506 og 18,526 minutter) som overlappet med hverandre. Toppene hadde ganske like massespekter og NIST bibliotek database foreslo at begge toppene hørte til koffein med en sannsynlighet på 98 %. Konsentrasjonen av M5 som ble ført opp i tabell 5.12 er da summen av konsentrasjonen av disse to toppene. Det vil ikke endre trenden uansett om man velger kun en av toppene (30,7 og 12,0 μL/L).

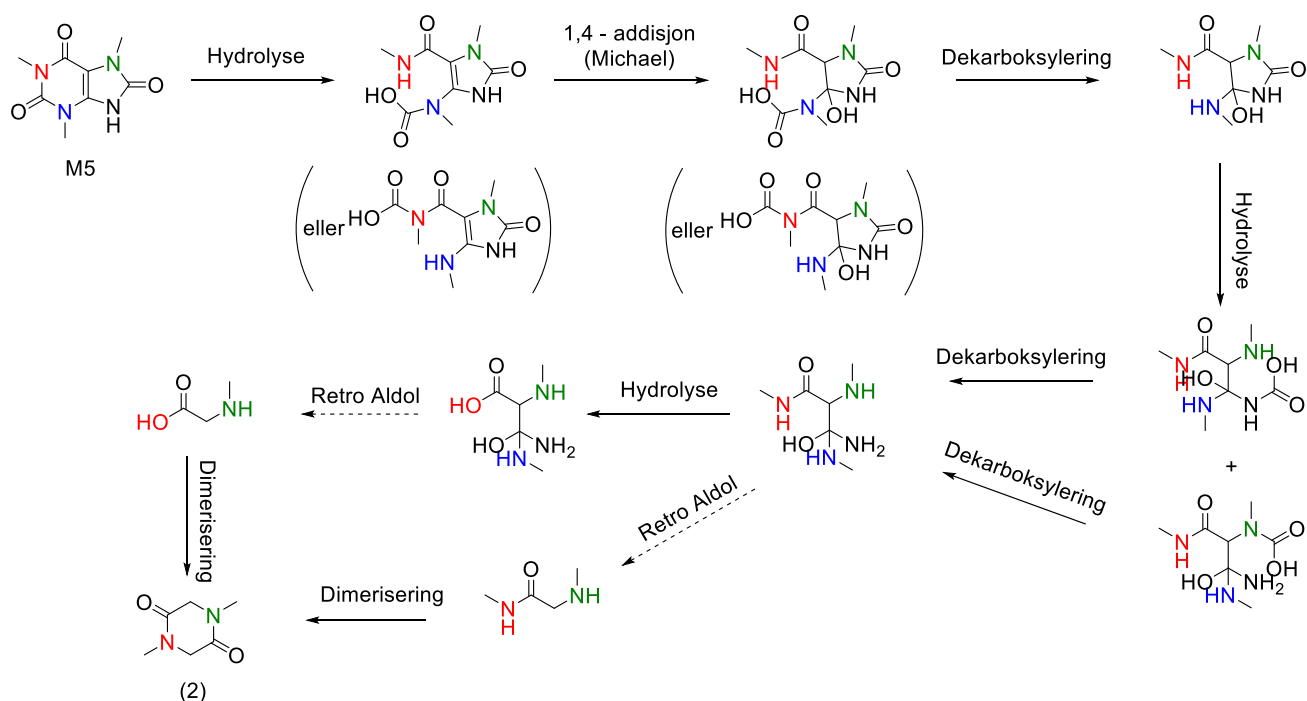
Nedbrytning av koffein i forsøksserie 1 gav forbindelsene (1) og (2) ved 300°C, og disse forbindelsene ble fullstendig nedbrutt ved 360°C samtidig som det ble dannet forbindelsene (4), (5) og (6). I forsøksserie 2, der maursyre ble tilsatt, hadde koffein fortsatt målbar mengde. Det ble også identifisert koffein i oljeprøvene fra de to siste forsøksseriene, der medisinen ble kombinert med biorest. I sammenligning med resten av medisinen (M1 – M4) var det mer uklart om maursyre var en effektiv hydrogenonor i nedbrytningen av M5, siden oppgaven manglet resultat fra GC-MS analyse av den organiske fasen fra forsøk M5.330 til å bli sammenlignet med GC-MS resultatene fra forsøk M5.FA.330. I tillegg kan man se at maursyre derimot bidro til høyere konsentrasjon av koffein i forsøksserie 4 sammenlignet med forsøksserie 3, noe som ikke var forventet. En antagelse er at det var allerede en viss andel av koffein i bioresten som ble brukt i forsøksserie 4, noe som gjorde forsøksseriene 3 og 4 ikke-sammenlignbare. Denne antagelsen kan være lite relevant når man tar hensyn til tidligere GC-MS analyser fra de andre medisinen og ekstraktene av biorest (B1), der det ikke er noe spor av koffein i prøvene.

Figur 5.25 viser et forslag på nedbrytningsreaksjoner av koffein som gir forbindelse (1) som sluttprodukt. Denne reaksjonsveien ble funnet med hjelp fra Beate Halsvik (stipendiat ved Kjemisk institutt, UiB).



Figur 5.25: Mulige nedbrytningsreaksjoner av koffein under hydrotermisk behandling.

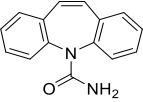
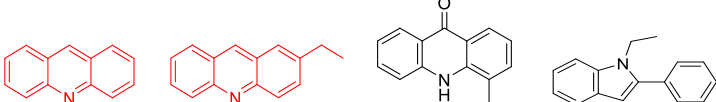
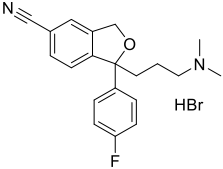
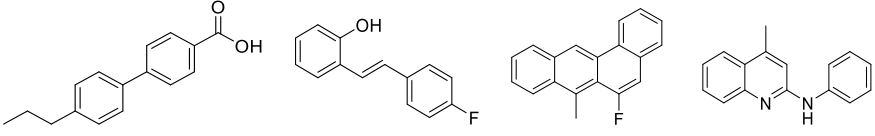
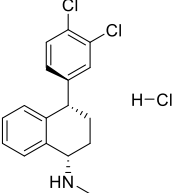
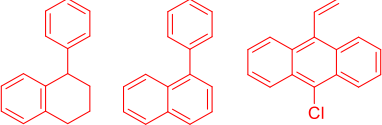
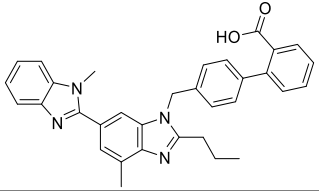
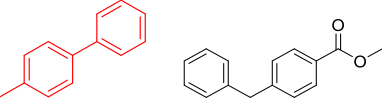
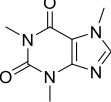

Massespekter til forbindelse (2') som er en strukturisomer av forbindelse (2) (C₆H₁₀N₂O₂) finnes ikke i NIST database. Disse to forbindelsene har 11,7°C forskjell i kokepunkt, og dermed ville de være godt separerte fra hverandre hvis begge var til stede i en prøve. I tillegg foreslo NIST den ukjente forbindelsen til å være forbindelse (2) med en sannsynlighet på 97 %. Derfor er det lite sannsynlig at forbindelse (2') var et av nedbrytningsproduktene fra koffein i dette tilfelle. Det ble forsøkt å finne en forklaring på hvordan forbindelse (2) ble dannet fra koffein med hjelp fra Beate Halsvik (stipendiat ved Kjemisk institutt, UiB), se figur 5.26.



Figur 5.26: Dannelse av forbindelse (2) fra nedbrytning av koffein under hydrotermisk behandling.

I tabell 5.13 viser en oppsummering på sluttproduktene fra HTL-omdanning av de utvalgte medisinene i temperaturintervall 300 – 360°C basert på de kvantitative GC-MS resultatene.

Tabell 5.13: Sluttproduktene fra HTL-omdanning av medisinene i forsøksserie 1

Startmateriale	Sluttprodukt
	
	
	
	
	

Sluttproduktene som ble fremhevet i rødt, hadde fortsatt målbare mengder i kombinasjon med biorest (forsøksserie 3 og 4).

6. KONKLUSJON

Hydrotermisk omdanning av medisinene i temperaturintervallet 300 – 360°C med vann som reaksjonsløsemiddel ga en rekke nedbrytningsprodukter som viste det seg til å bli ytterligere nedbrutt når maursyre ble tilsatt. Resultatene viste også at ustabile nedbrytningsprodukter kan reagere videre med komponenter fra biorest, noe som fører til fravær eller lavere målbarmengder av nedbrytningsproduktene når medisinene kombineres med biorest. De undersøkte reaksjonsbetingelsene i denne oppgaven resulterte i fullstendig nedbrytning av karbamazepin (M1), citalopram hydrogenbromid (M2) og telmisartan (M4) i alle forsøksseriene, mens sertralin hydroklorid (M3) ble delvis nedbrutt i forsøksserie 1, og medisinrestene ble forsvunnet når sertralin hydroklorid ble kombinert med biorest. Koffein (M5) ble delvis nedbrutt i forsøksserie 1 og hadde fortsatt målbarmengde når den ble kombinert med maursyre og/eller biorest.

GC-MS resultatene viste også høyere grad av degradering av medisinene når maursyre ble tilsatt. Bruken av maursyre som hydrogen donor førte til høyere utbytter av den organiske fasen ved omdanning av M2 og M4, mens ved omdanningen av resten av medisinene med tilsatt maursyre ble de observert lavere utbytter av den organiske fasen. Når det gjelder oljeutbytter basert på askefritt tørrstoff andel ga M1 det høyeste oljeutbyttet (49,5 %) ved 330°C i forsøksserie 3, og biorest tilsatt M4 ga det høyeste oljeutbyttet (59,2 %) ved 360°C i forsøksserie 4. Det viser altså at tilsetning av medisin til biorest ved en HTL-omdanning har lite betydning for oljeutbytter siden utbyttene økte generelt med temperatur for alle tilsatte medisinene, unntatt koffein.

Alt i alt, resultatene som ble oppnådd i denne oppgaven var positive med tanke på at store deler av medisinene i biorest kan bli degradert under hydrotermisk behandling. Likevel er det stor usikkerhet knyttet til for eksempel i hvilken grad disse ustabile nedbrytningsproduktene kan påvirke sammensetning av oljene.

Resultatene viser også at biorest kan være et aktuelt råstoff til å produsere bioolje fra fornybare ressurser siden biooljen viser å ha et godt potensial til å erstatte drivstoff produsert fra petroleum. Dette vil bidra til å redusere utslipp av CO₂, samtidig som innholdet av organiske miljøgifter blir redusert.

7. VIDERE ARBEID

- Det vil være interessant å undersøke nedbrytningen av medisinene karbamazepin (M1), citalopram hydrogenbromid (M2) og telmisartan (M4) som ble fullstendig nedbrutte ved det undersøkte temperaturintervallet i denne oppgaven ved lavere temperaturer for å finne den laveste temperaturen som gir fullstendig nedbrytning av disse medisinene.
- Det vil være interessant å undersøke nedbrytningen av medisinene sertralin hydroklorid (M3) og koffein (M5) som ble delvis nedbrutte under de undersøkte betingelsene i denne oppgaven ved høyere temperaturer for å finne ut den mest optimale temperaturen for fullstendig nedbrytning av disse medisinene.
- Det vil være interessant å undersøke betydningen som forskjellige reaksjonsfaktorer (som reaksjonstid, temperatur, katalysator, fyllingsgrad og løsemiddel) kan ha for HTL-omdanning av disse medisinene (M1 – M5). Det vil hjelpe til å optimalisere nedbrytningsprosessene av disse medisinene. Videre kan andre typer medisiner bli testet med denne optimaliserte metoden.
- Det vil være nyttig å anvende analysemetoder som væskekromatografi med massedetektor (LC-MS) til identifisering av tungt nedbrytbare medisinrester i biorest ekstrakt og bioolje. Dette vil også hjelpe til å bekrefte resultatene fra GC-MS analyse med tanke på at medisinrester som ble rapportert av Norsk Vann kan bli forsvunnet etter biogassproduksjon. LC-MS analyse kan også være en god hjelp til å redusere usikkerheten knyttet til resultatene fra GC-MS analyse med tanke på om fravær av medisiner i biooljene skyldes av HTL-omdanning eller av at medisinrester ikke kan elueres gjennom GC-kolonnen.
- Det vil være interessant å utføre HTL-omdanning av biorest med tilsetning av flere medisiner om gangen. Dette vil gi en bedre tilnærming av «det virkelige innholdet av biorest» siden hoved antagelsen er at biorest ikke inneholder kun en type medisin.
- Det vil være interessant å undersøke effekten av lagringstid på konsentrasjon av medisinrester i den samme biorest. Ved å se på endring i konsentrasjon av medisinrestene kan hjelpe til å skaffe oversikt over tungt nedbrytbare forbindelser som videre kan bli undersøkt på HTL-omdanning.

- Det vil være interessant å undersøke vannfasene som ble dannet i de to første forsøksseriene for å skaffe en bedre oversikt over nedbrytningsprodukter fra medisinene slik at man kan mer være sikker på at HTL-omdanning er en god metode til å redusere/fjerne medisinrester.
- Det vil være nyttig å undersøke om nedbrytningsproduktene fra de utvalgte medisinene kan påvirke sammensetning av oljene ved hjelp av forskjellige analysemetoder som elementanalyse, IR og NMR.

LITTERATURLISTE

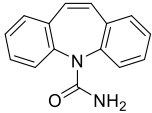
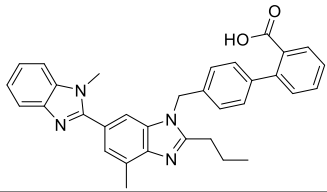
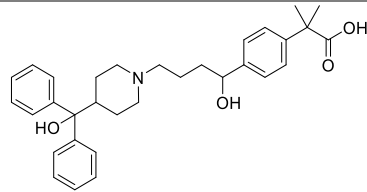
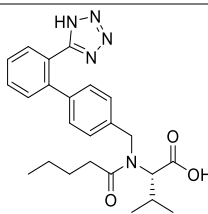
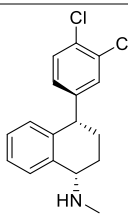
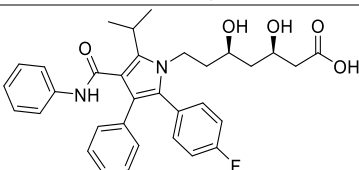
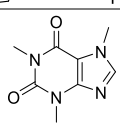
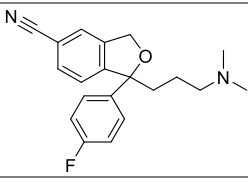
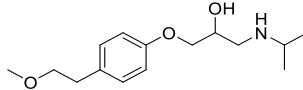
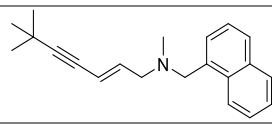
1. N. Vo, D.-V., S. Nanda, and P.K. Sarangi, *Biorefinery of alternative resources : targeting green fuels and platform chemicals*. 2020, Springer: Singapore.
2. International Energy Agency. *Key world energy statistics 2019*. <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2019>. (Lastet ned 21.03.20)
3. International Energy Agency. *Global energy & CO₂ status 2019*. <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>. (Lastet ned: 21.03.20)
4. Det kongelige landbruks- og matdepartement. *Klimautfordringene - landbruket en del av løsningen*. <https://www.regjeringen.no/no/dokumenter/stmeld-nr-39-2008-2009-/id563671/>. (Lastet ned 10.04.20)
5. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. *World Population Prospects: The 2017 Revision*. <https://www.un.org/development/desa/publications/world-population-prospects-the-2017-revision.html>. (Lastet ned 11.08.20)
6. Ghoreishi, S., *Large-scale conversion of lignin to liquid through formic acid assisted solvolysis in aqueous and ethanolic reaction media: comparison of yields and product compositions*. 2020, The University of Bergen.
7. Jin, F., *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*. 2014, Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer: Berlin, Heidelberg.
8. Blytt, L.D. og Stang, P. *Organiske miljøgifter i norsk avløpslam - Resultater fra undersøkelsen i 2017/18*. <https://norsk vann.no/index.php/12-kompetanse/rapporter/2028-stor-undersokelse-av-miljogifter-i-avlopslam>. (Lastet ned 02.07.19)
9. Deegan, A.M., et al., *Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies*. *International Journal of Environment Science and Technology*, 2011. **8**(3): p. 649-666.
10. Schobert, H., *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. Cambridge series in chemical engineering. 2013, Cambridge: Cambridge: Cambridge University Press.
11. International Energy Agency. *Renewables Information: Overview.2019* <https://www.iea.org/reports/renewables-information-overview>. (Lastet ned 21.03.20)
12. Soma, M., Wilhelmsen, G., Noreng, K., Martinsen, A.K., Sørensen, H., Finden, P., Lunnan, A., *Bioenergi Miljø, teknikk og marked*. 2001: ENERGIGÅRDEN. 390.
13. Brown, R.C., *Thermochemical processing of biomass : conversion into fuels, chemicals and power*. Wiley Series in Renewable Resource. 2011, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. xiv, 330 pages.
14. Dimitriadis, A. and S. Bezergianni, *Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review*. *Renewable & sustainable energy reviews*, 2017. **68**: p. 113-125.
15. Statistisk sentralbyrå. *Kommunale avløp 2018 - Ressursinnsats, utslipp, rensing og slamdisponering 2018*. *Gebyrer 2019*. <https://www.ssb.no/natur-og-miljo/artikler-og-publikasjoner/attachment/407302?ts=16f0e9121b0>. (Lastet ned 01.08.20)
16. Morken, J., Briseid, T., Hovland, J., Lyng, K.A. og Kvande, I.. 2017 *Veileder for biogassanlegg - mulighetsstudie, planlegging og drift* - REALTEK Rapport versjon 091017, 53 s. <https://www.innovasjon Norge.no/globalassets/finansieringstjenester/bioenergiprogrammet/praktisk-veileder-for-biogassanlegg.pdf>. (Lastet ned 01.08.20)

17. Ålund, I. og Weeghel, E.V..2020 *Husdyrgjødsel til biogass - gjennomgang av virkemidler for økt utnyttelse av husdyrgjødsel til biogassproduksjon*.
<https://www.regjeringen.no/no/dokumenter/husdyrgjodsel-til-biogass/id2690796/>. (Lastet ned 10.04.20)
18. Ellingsen, J. og Filbakk, T..2016 *Opplegg for formidling av erfaringer fra bruk av biorest*.
https://www.landbruksdirektoratet.no/no/miljo-og-okologisk/jordbruk-og-miljo/husdyrgjodsel-til-biogass/_attachment/67836?ts=160c65a16a8&download=true. (Lastet ned 10.04.20)
19. Hagos, K., et al., *Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives*. Renewable & sustainable energy reviews, 2017. **76**: p. 1485-1496.
20. Marrone, P.A., et al., *Bench-Scale Evaluation of Hydrothermal Processing Technology for Conversion of Wastewater Solids to Fuels*. Water Environ Res, 2018. **90**(4): p. 329-342.
21. Kleinert, M. and T. Barth, *Towards a Lignin-cellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel*. Energy Fuels, 2008. **22**(2): p. 1371-1379.
22. Løhre, C., H.V. Halleraker, and T. Barth, *Composition of Lignin-to-Liquid Solvolysis Oils from Lignin Extracted in a Semi-Continuous Organosolv Process*. Int J Mol Sci, 2017. **18**(1): p. 225.
23. Holmelid, B., et al., *Production of monomeric phenols by formic acid assisted hydrous liquefaction of lignin*. Biomass and Bioenergy, 2017. **105**: p. 298-309.
24. Akervold, K. *Disipline manager wastewater treatment - Water & Sewerage Works*.
https://www.uib.no/sites/w3.uib.no/files/attachments/akervold_biogasplant_in_bergen.pdf. (Lastet ned 06.04.20)
25. Vardon, D.R., et al., *Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of Spirulina algae, swine manure, and digested anaerobic sludge*. Bioresour Technol, 2011. **102**(17): p. 8295-8303.
26. Badrolnizam, R.S., et al., *Sewage sludge conversion via hydrothermal liquefaction (HTL) – A preliminary study*. Journal of physics. Conference series, 2019. **1349**: p. 12108.
27. Paulsen, M., *Hydrotermisk omdanning av biorest fra biogassanlegget i Rådalen og analysing av produkter ved EA, GC-MS, IR og SPE*, in *Kjemisk Institutt*. 2019, Universitetet i Bergen: Bergen. p. 143.
28. Ødegaard, M.L., *Hydrotermisk omdanning av biorest fra Bergen biogassanlegg og analyse av produkt ved EA, GC-MS, IR og NMR*, in *Kjemisk Institutt*. 2019, Universitetet i Bergen: Bergen. p. 135.
29. *Chromatography: concepts and contrasts*. 2nd. ed. Choice: Current Reviews for Academic Libraries, 2005. **42**(11/12): p. 2015-2015.
30. Harris, D.C., *Quantitative chemical analysis*. 7th ed. ed. 2007, New York: Freeman.
31. Pavia, D.L., *Introduction to spectroscopy*. 4th ed. 2009, Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning. xv, 656, 48, 8, 15 p.
32. Smith, R.M., *Understanding mass spectra : a basic approach*. 2nd ed. 2004, Hoboken, N.J.: Wiley Interscience. xviii, 372 p.
33. McMurry, J., *Organic chemistry*. 8e. ed. 2012, Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning. xxiii, 1262, 54, 36 p.
34. Pinto, B.V., A.P.G. Ferreira, and E.T.G. Cavalheiro, *Thermal degradation mechanism for citalopram and escitalopram*. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2018. **133**(3): p. 1509-1518.

35. Piccolo, L., et al., *Mechanism of Tetralin Ring Opening and Contraction over Bifunctional Ir/SiO₂-Al₂O₃ Catalysts*. ChemSusChem, 2012. 5(9): p. 1717-1723.

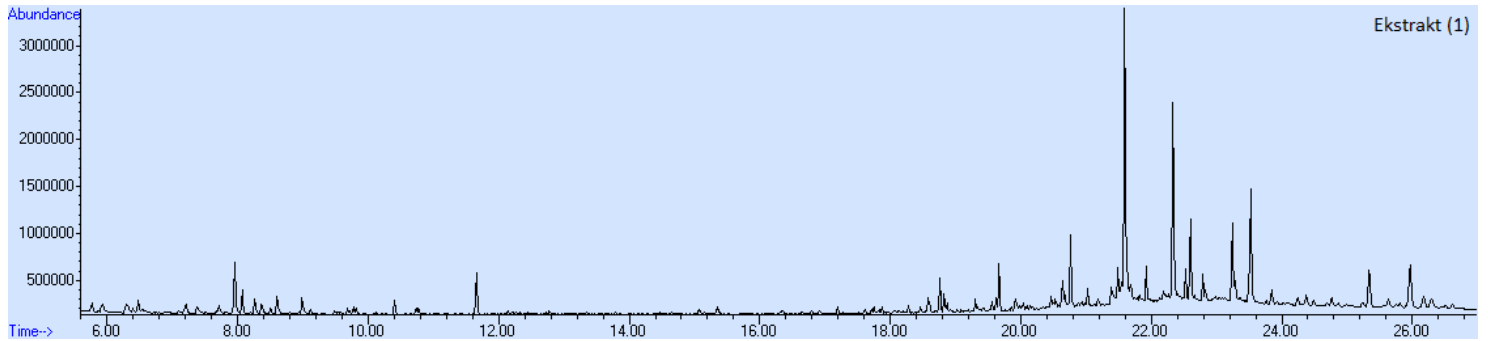
Appendix A: Medisinrester fra Norsk Vann rapport 2017/18

Tabell A: Medisinrester som ble påvist med høye konsentrasjoner i avløpslam 2017/18

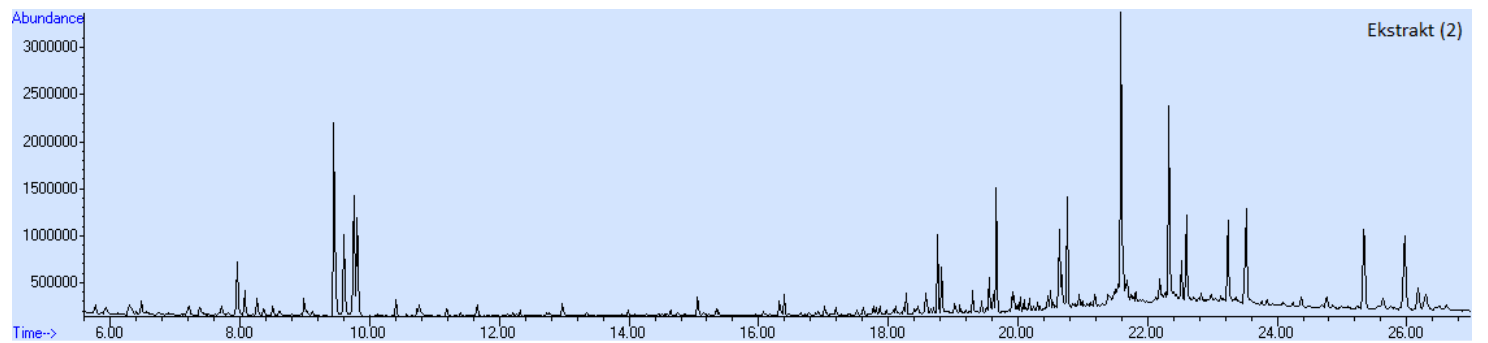
Navn	Struktur	MW [g/mol]	Konsentrasjon [µg/kg TS]	Løselighet i vann	Kokepunkt [°C]
1 Karbamazepin C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O		236,27	3695,0	Tungt løselig	478
2 Telmisartan C ₃₃ H ₃₀ N ₄ O ₂		514,62	1913,9	Tungt løselig	-
3 Fexofenadin C ₃₂ H ₃₉ NO ₄		501,66	1263,6	Tungt løselig	1094
4 Varsartan C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₃		435,52	577,5	Tungt løselig	1036
5 Sertralin C ₁₇ H ₁₇ Cl ₂ N		306,23	283,1	Tungt løselig	515
6 Atorvastatin C ₃₃ H ₃₅ FN ₂ O ₅		558,65	254,1	Tungt løselig	-
7 Koffein C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂		194,19	206,3	Vannløselig	-
8 Citalopram C ₂₀ H ₂₁ FN ₂ O		324,40	158,5	Tungt løselig	600
9 Metoprolol C ₁₅ H ₂₅ NO ₃		267,37	114,9	Tungt løselig	488
10 Terbinafin C ₂₁ H ₂₅ N•HCl		291,44	111,6	Tungt løselig	480

Appendix B.1: GC-kromatogram for ekstrakt av bioest


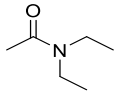
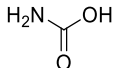
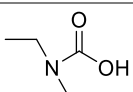
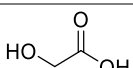
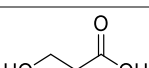
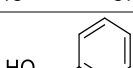
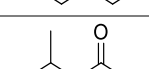
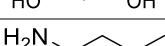
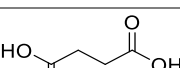
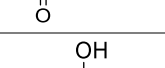
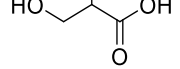
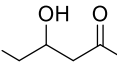
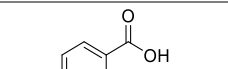
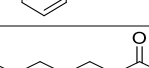
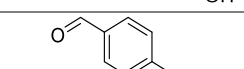
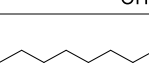
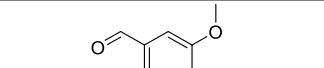

Ekstrakt av bioest ved bruk av diklormetan-metanol blanding som løsemiddel

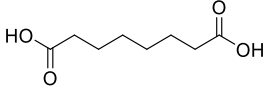
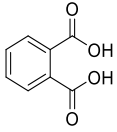
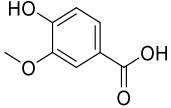
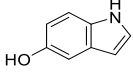
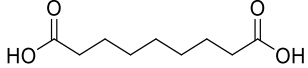
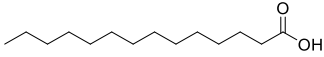
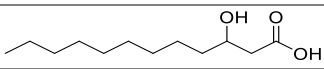
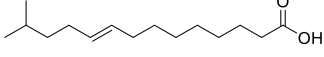
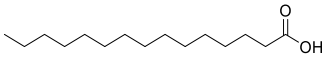
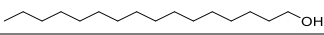
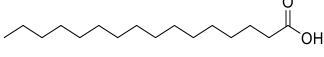
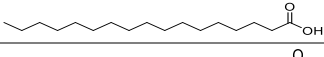
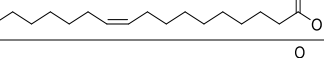
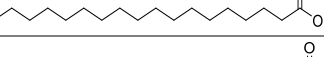
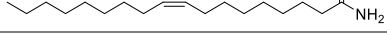
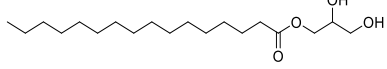
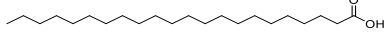
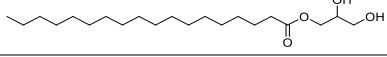
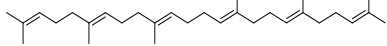
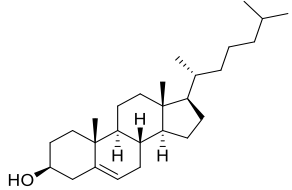


Ekstrakt av bioest ved bruk av toluen som løsemiddel



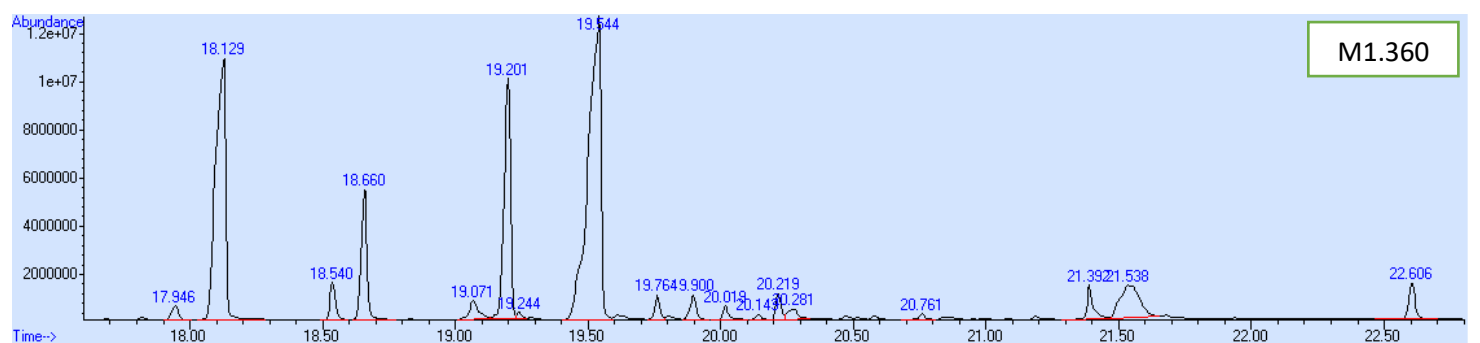
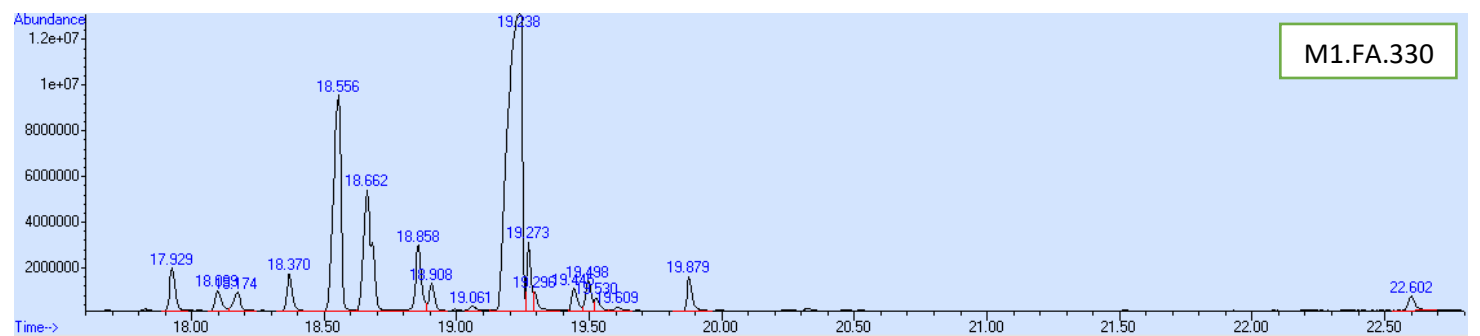
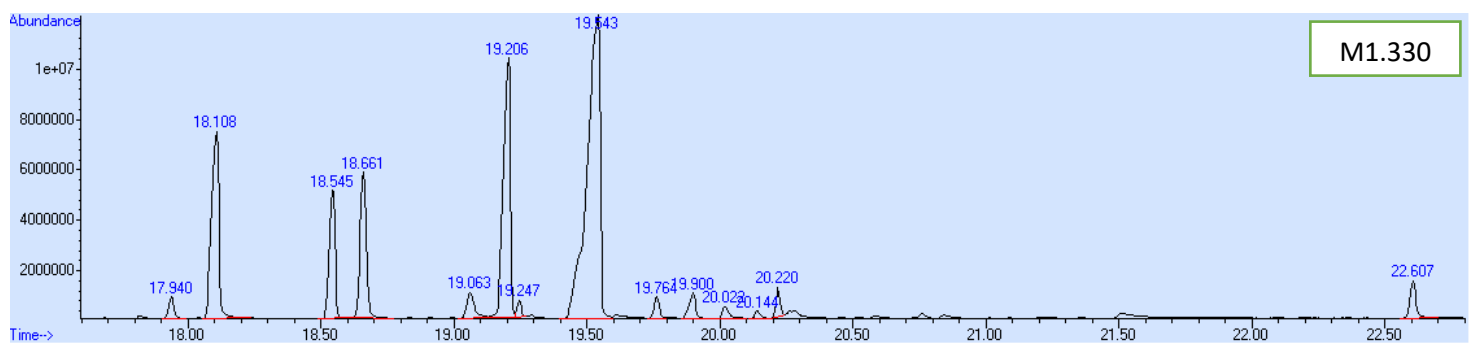
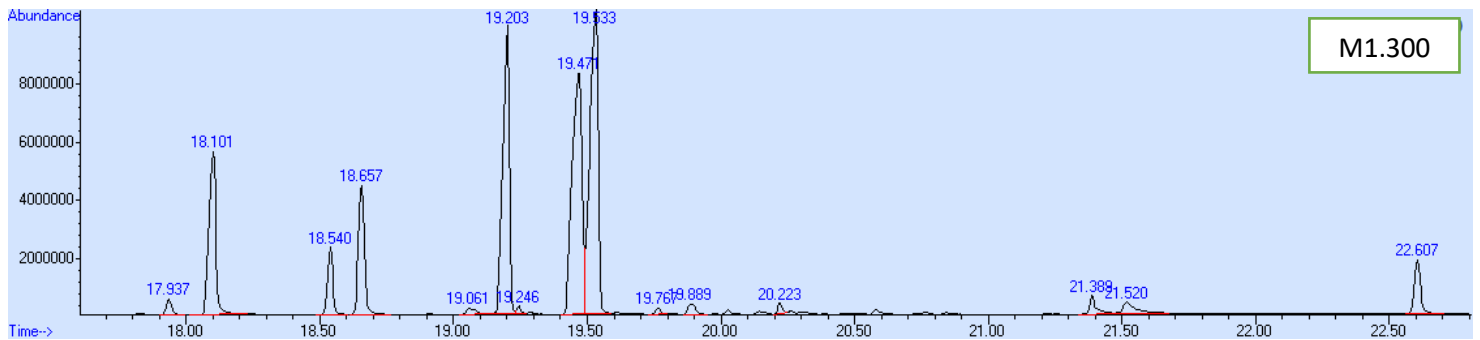
Appendix B.2: Identifiserte forbindelser i ekstrakt av biorest

Navn	Retensjonstid [min]	Struktur	M ⁺	Ekstrakt (1)	Ekstrakt (2)
Ethanamine	6,479		45	+	+
<i>N,N</i> -Diethylacetamide	7,370		115	+	+
Carbamic acid	7,956		61	+	+
Diethylcarbamic acid	8,262		117	+	+
2-Hydroxyacetic acid	8,607		76	+	+
3-Hydroxypropanoic acid	9,683		90	+	+
Phenylmethanol	9,817		108	+	-
3-Hydroxybutanoic acid	9,945		104	+	-
Butan-1-amine	10,772		73	+	+
Succinic acid	12,140		118	+	-
2,3-Dihydroxypropanoic acid	12,454		106	+	-
3,4-Dihydroxybutanoic acid	13,788		120	+	-
Benzoic acid	11,191		112	+	+
Octanoic acid	11,403		144	+	+
4-Hydroxybenzaldehyde	12,975		122	-	+
Decanoic acid	13,990		172	+	+
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	15,061		152	+	+
Dodecan-1-ol	15,347		186	+	+
Dodecanoic acid	16,323		200	+	+

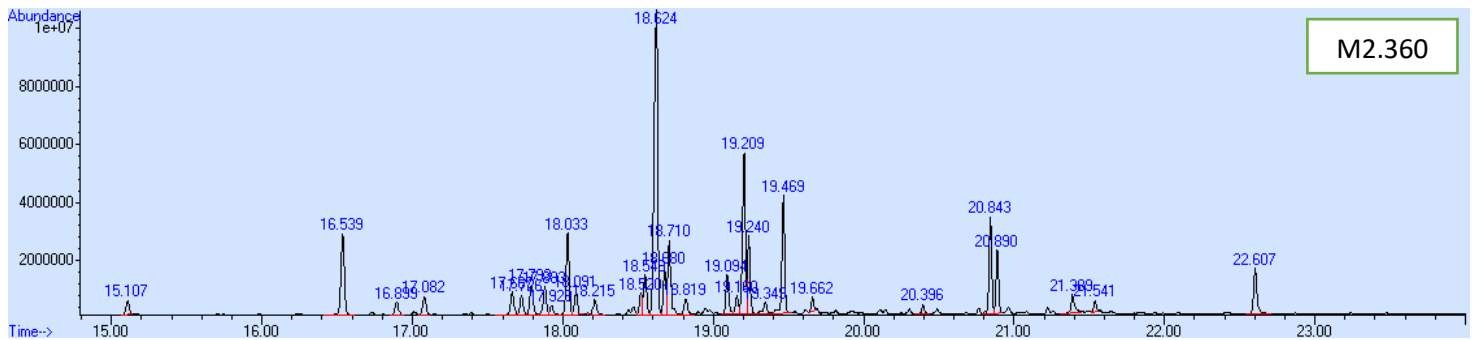
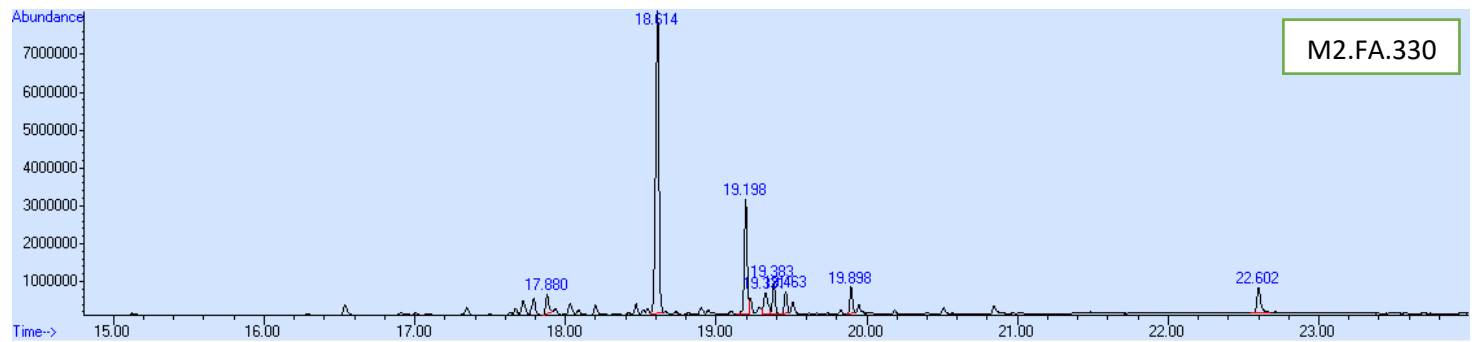
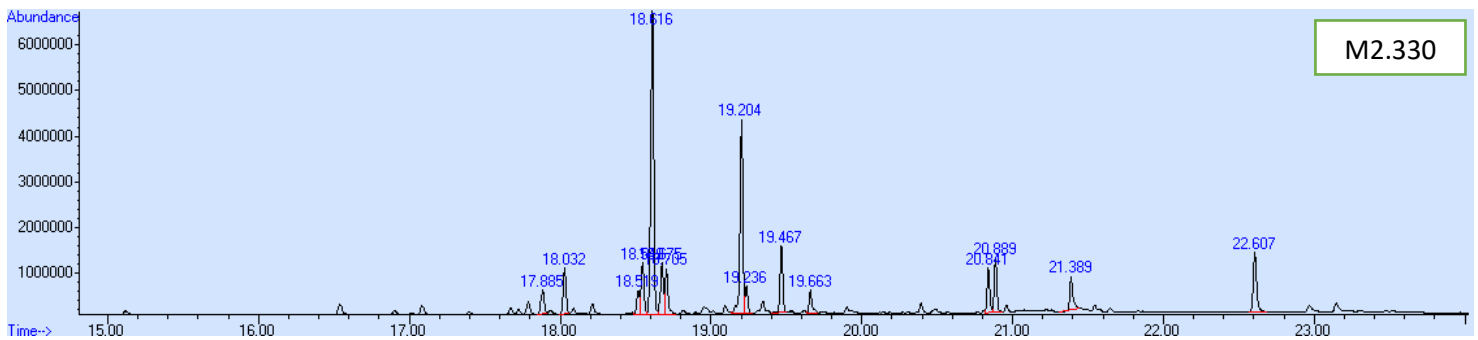
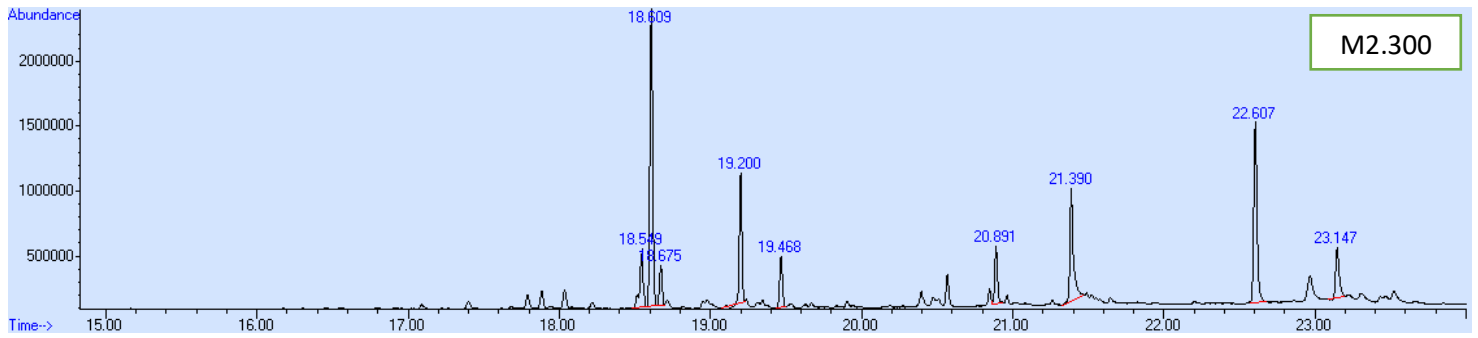
Octanedioic acid	16,885		174	+	+
Phthalic acid	16,924		166	+	+
4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid	17,619		168	+	+
1 <i>H</i> -indol-5-ol	17,815		133	-	+
Nonanedioic acid	17,827		188	+	+
Tetradecanoic acid	17,972 18,280		228	+	+
3-Hydroxydodecanoic acid	18,245		216	-	+
(<i>E</i>)-13-methyltetradec-9-enoic acid	18,603		240	+	+
Pentadecanoic acid	18,828		242	+	+
Hexadecan-1-ol	19,111		242	+	+
Palmitic acid	19,444 19,672		256	+	+
Heptadecanoic acid	20,040		270	+	+
(<i>Z</i>)-heptadec-10-enoic acid	20,127		268	-	+
Stearic acid	20,762		284	+	+
Oleamide	21,594		281	+	+
2,3-Dihydroxypropyl palmitate	22,333		330	+	+
Docosanoic acid	22,524		340	+	+
2,3-Dihydroxypropyl stearate	23,240		358	+	+
Squalene	23,526		410	+	+
Cholesterol	26,178		386	+	+

Appendix C: GC-kromatogram for forsøksserie 1 og 2

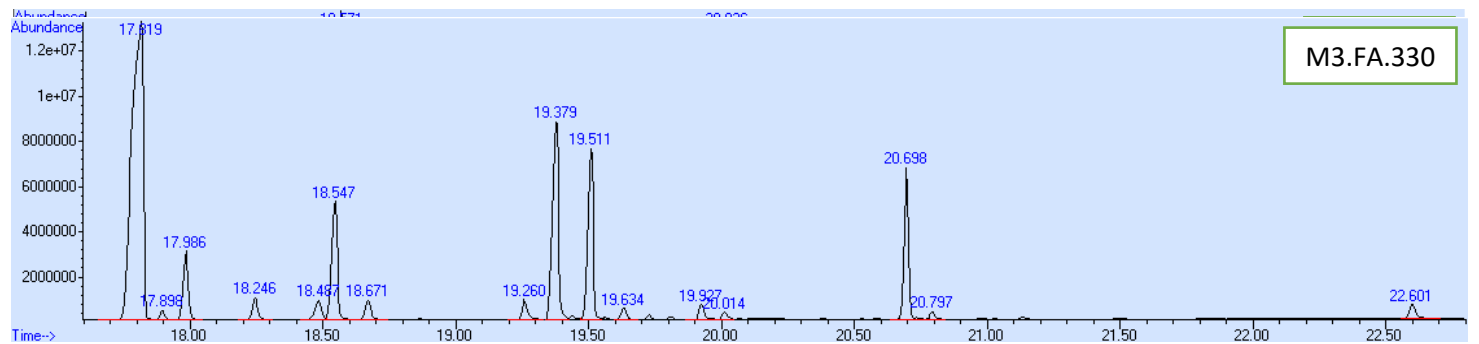
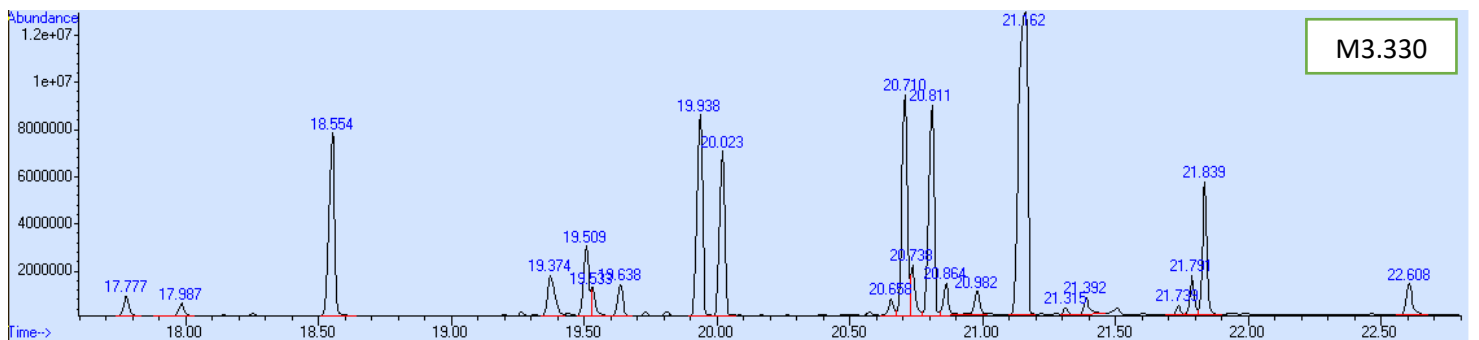
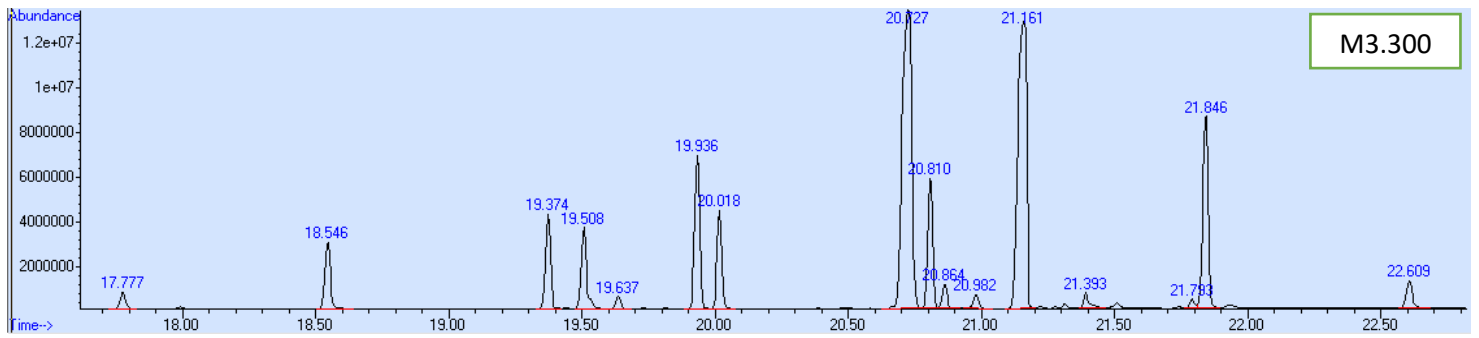
Karbamazepin



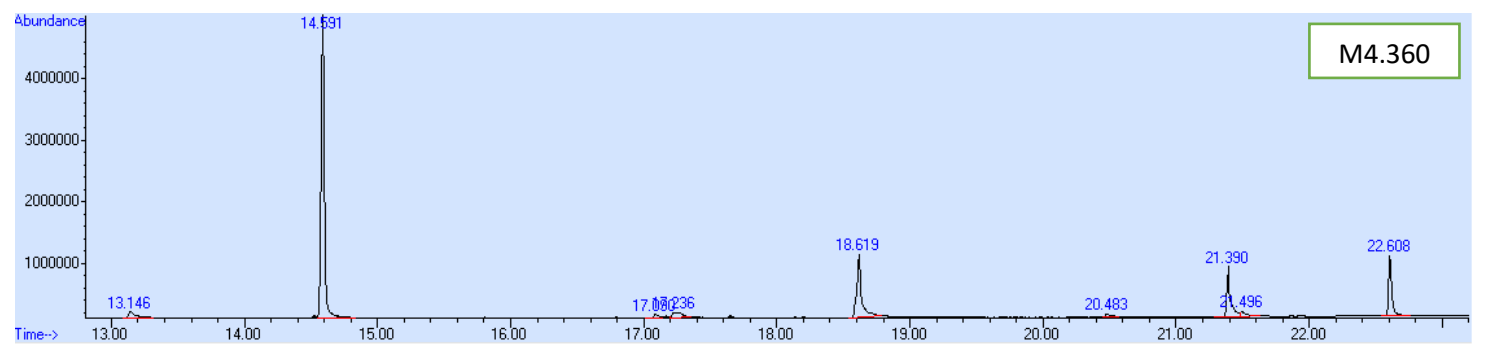
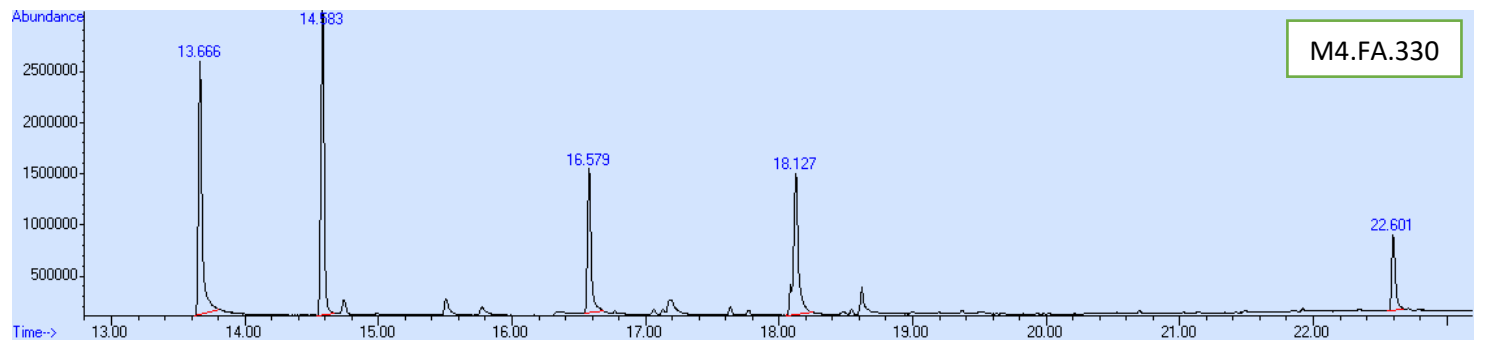
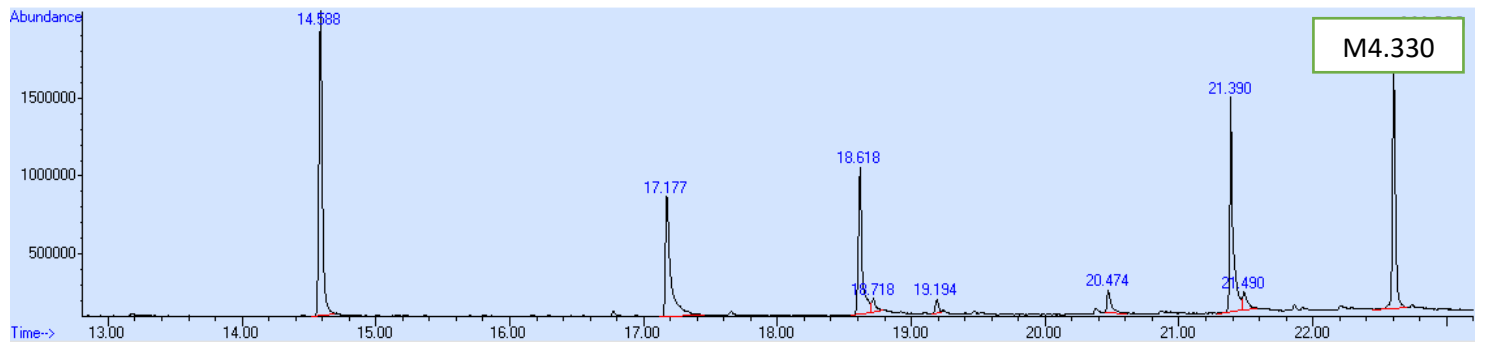
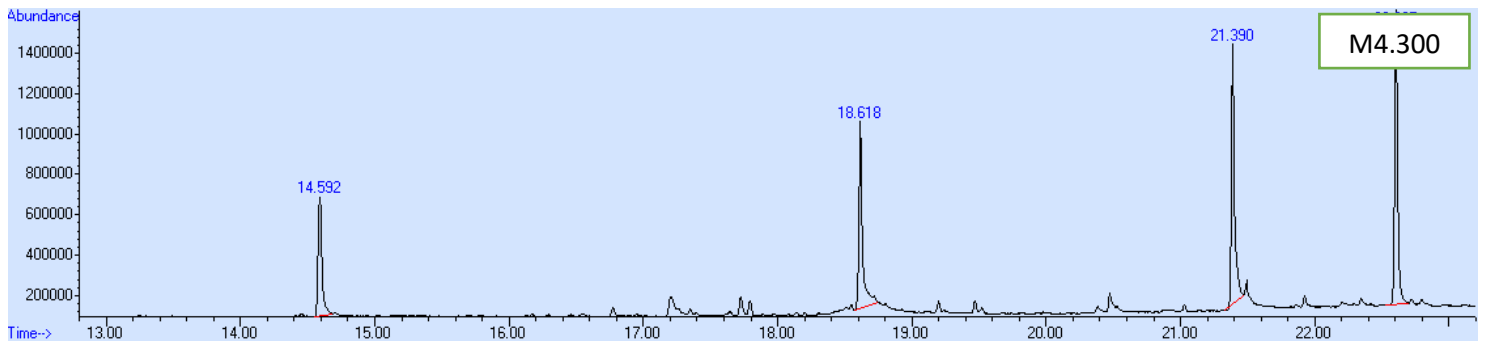
Citalopram hydrogenbromid



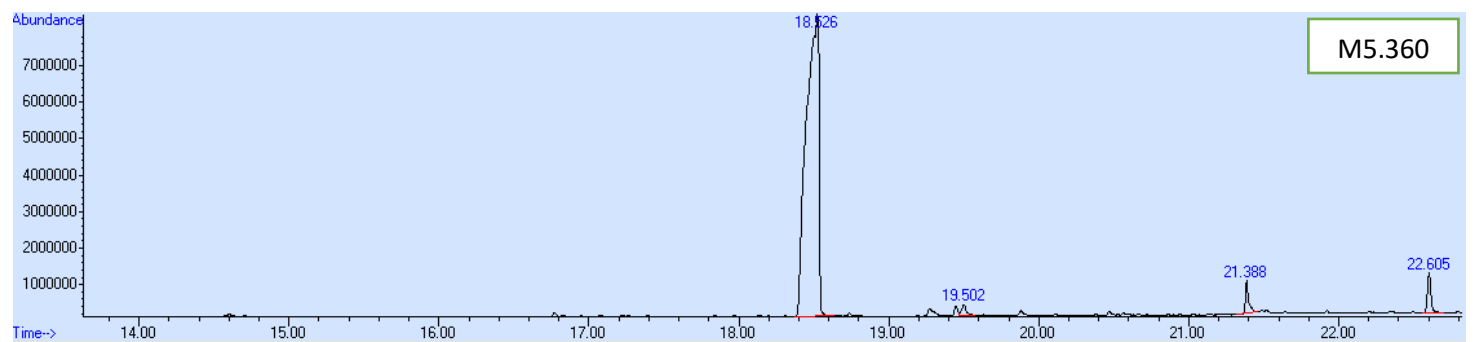
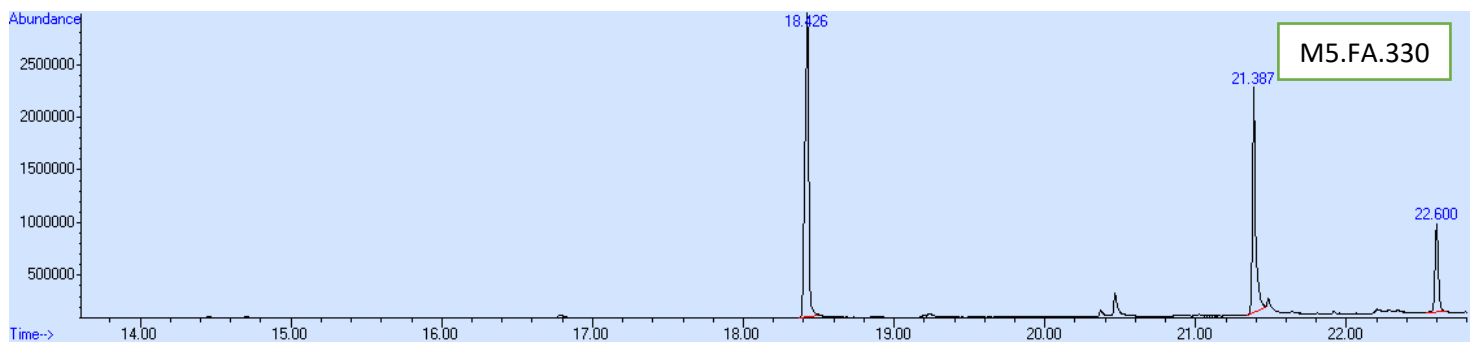
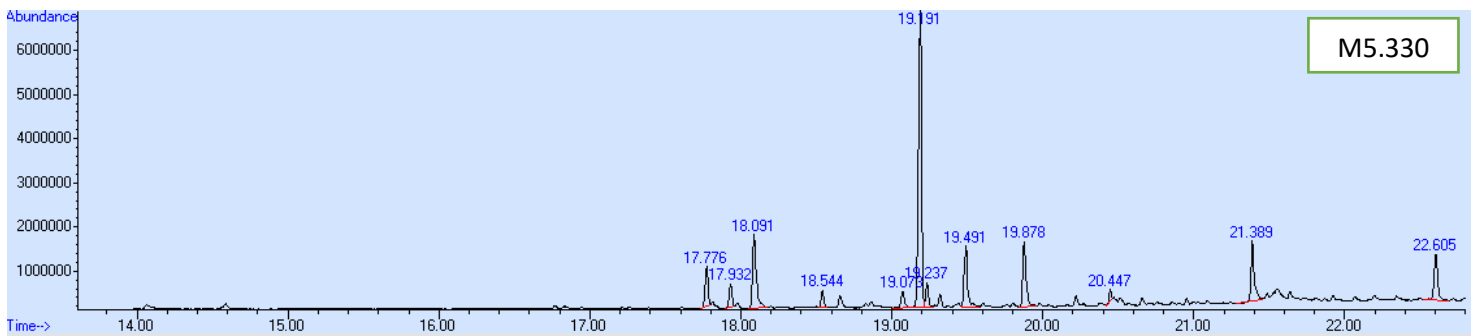
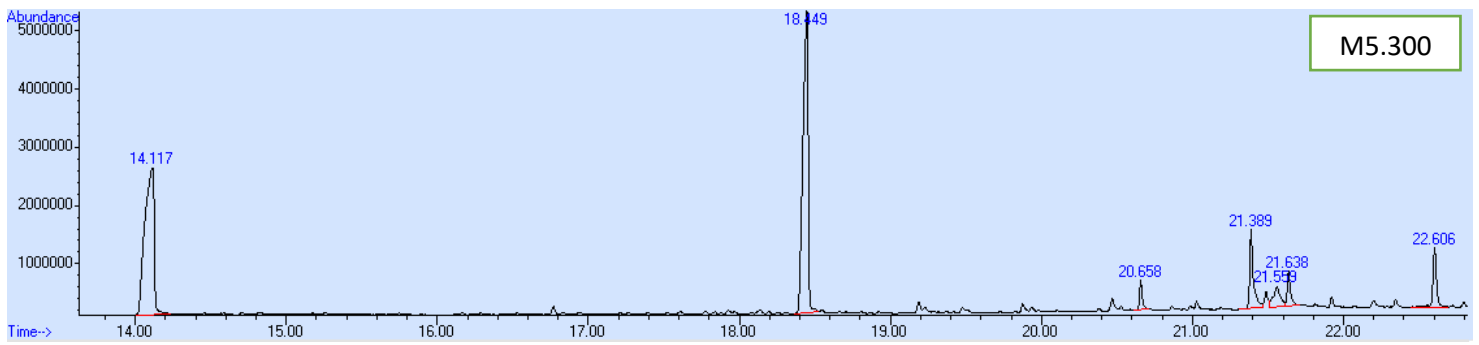
Sertralin hydroklorid



Telmisartan

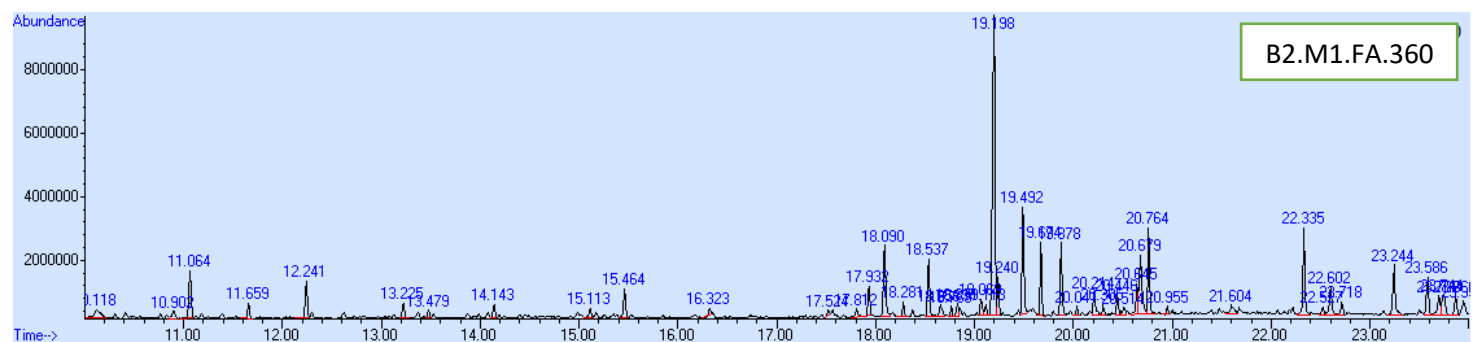
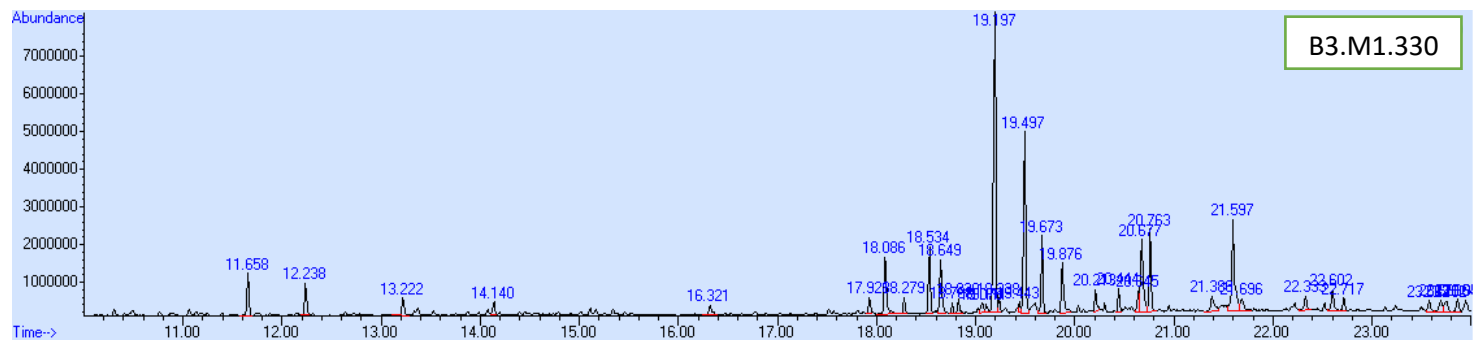
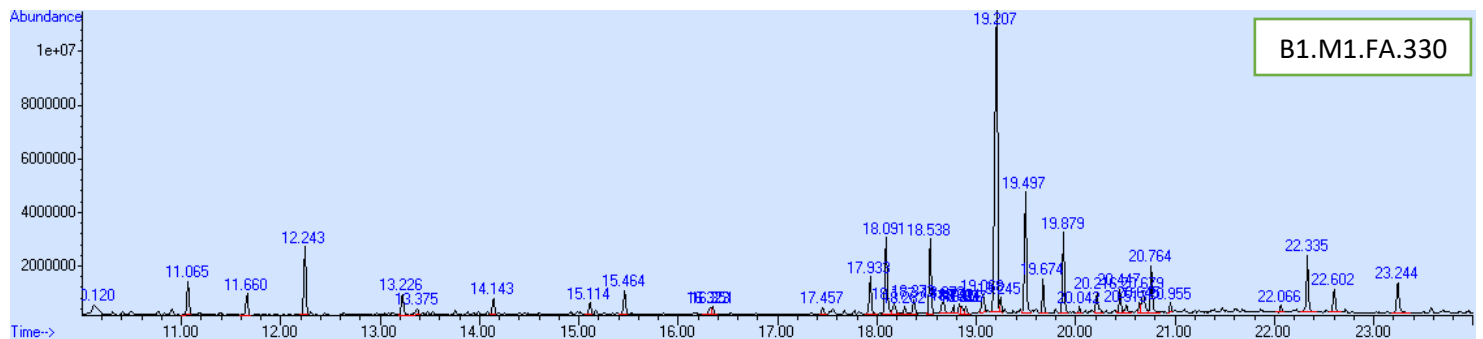
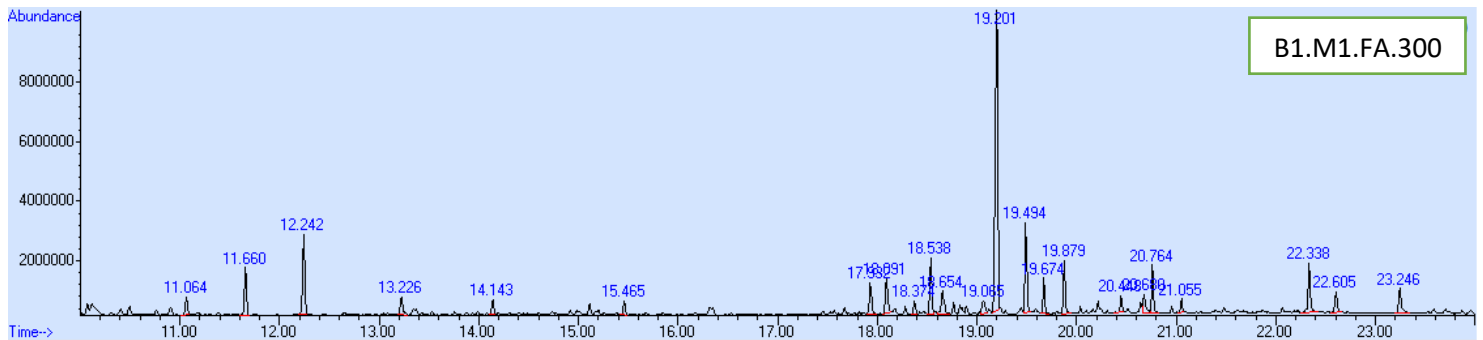


Koffein

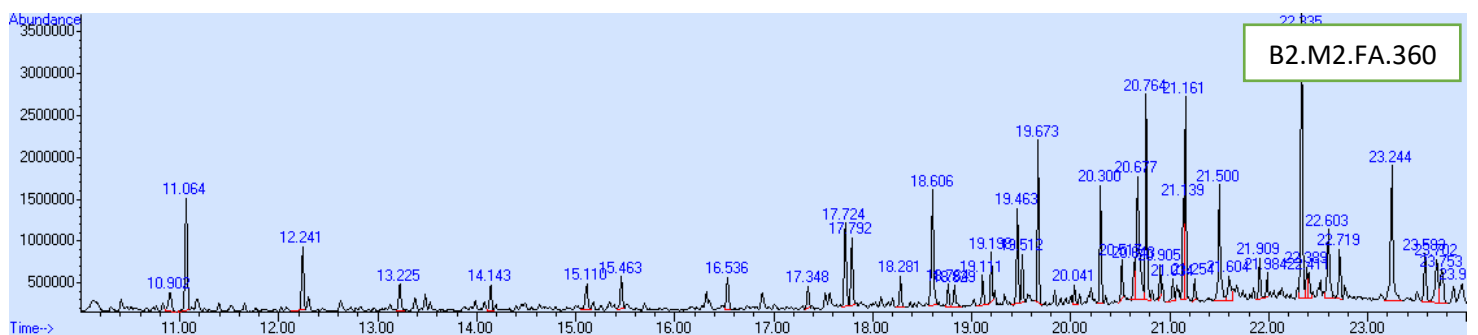
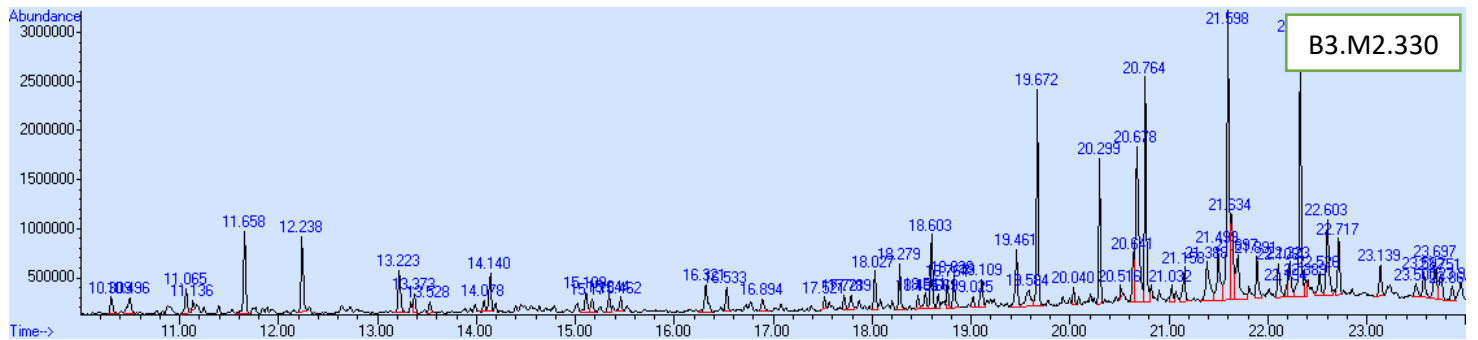
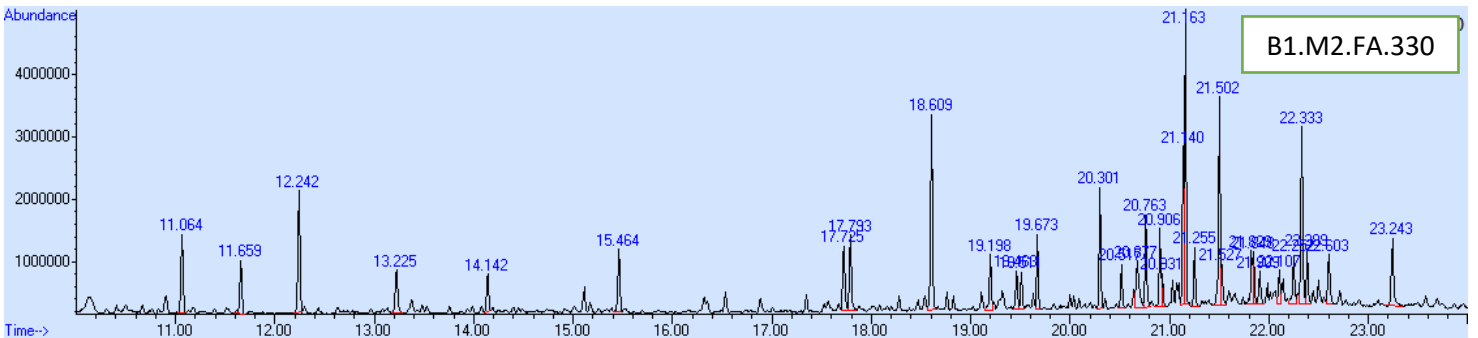
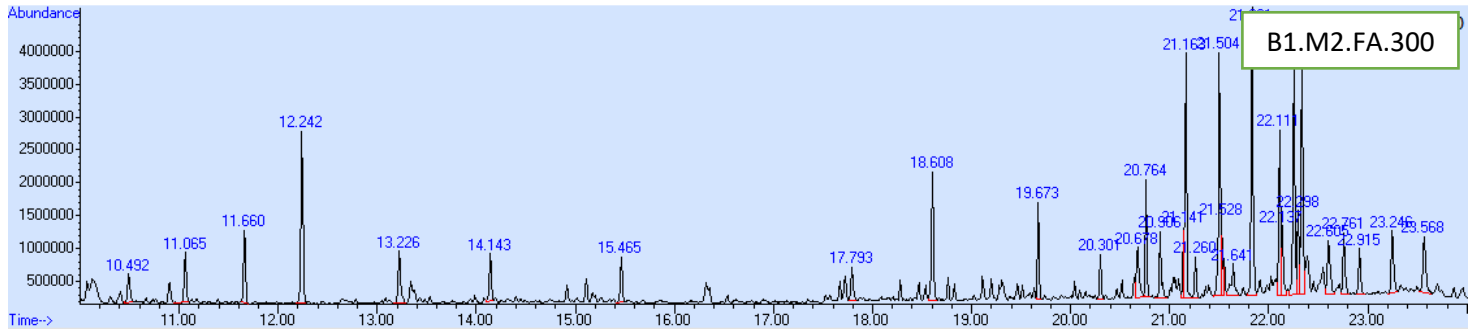


Appendix D: GC-kromatogram for forsøksserie 3 og 4

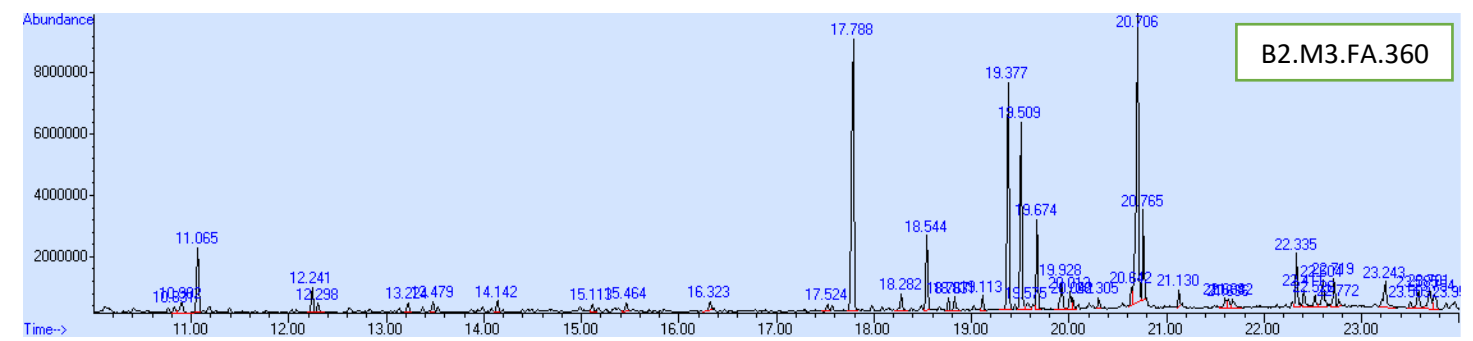
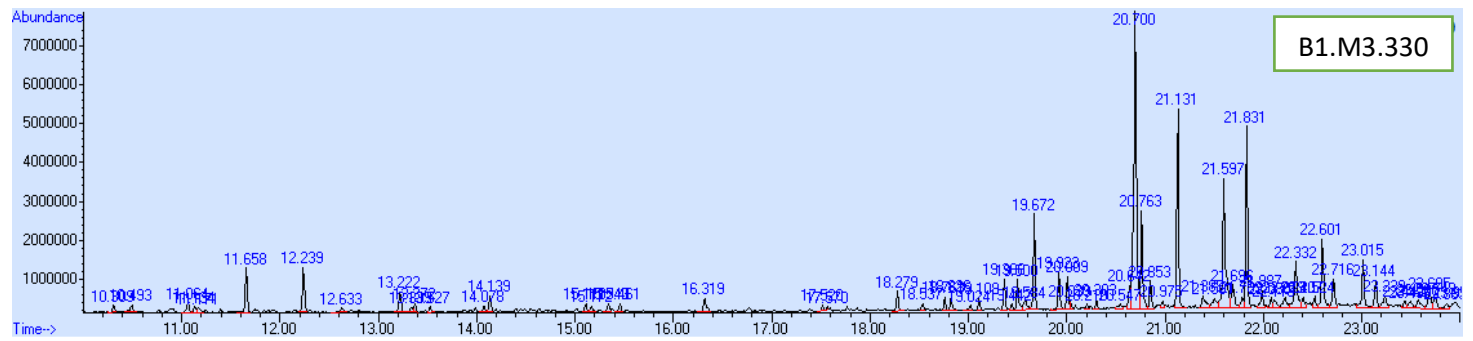
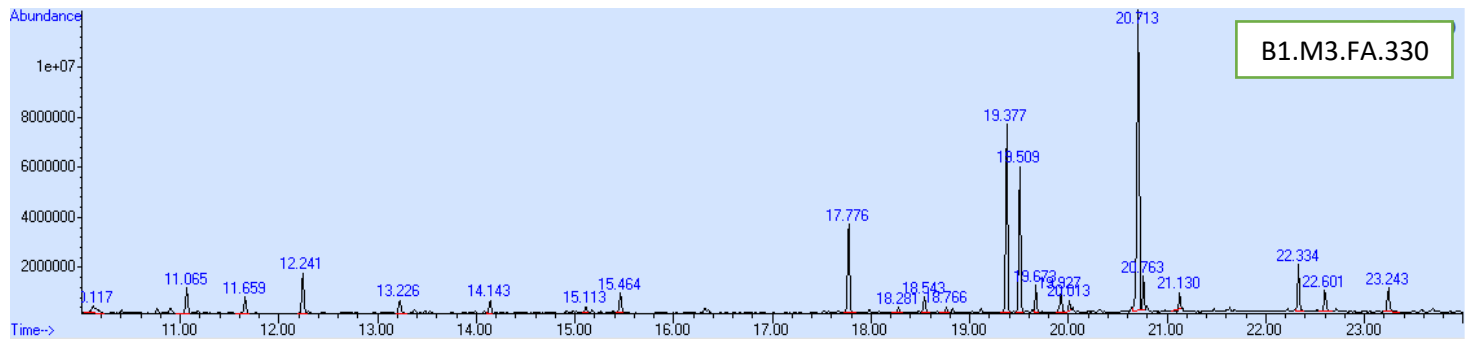
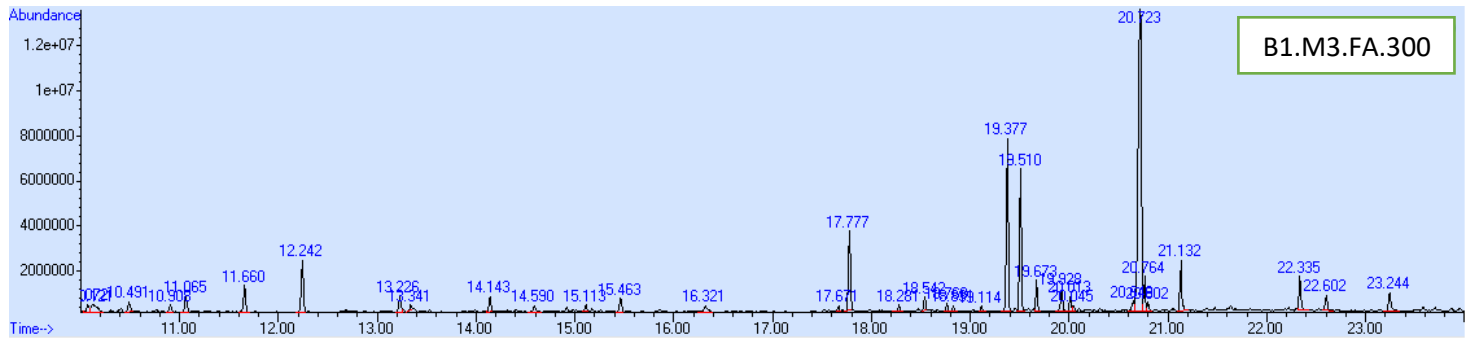
Karbamazepin



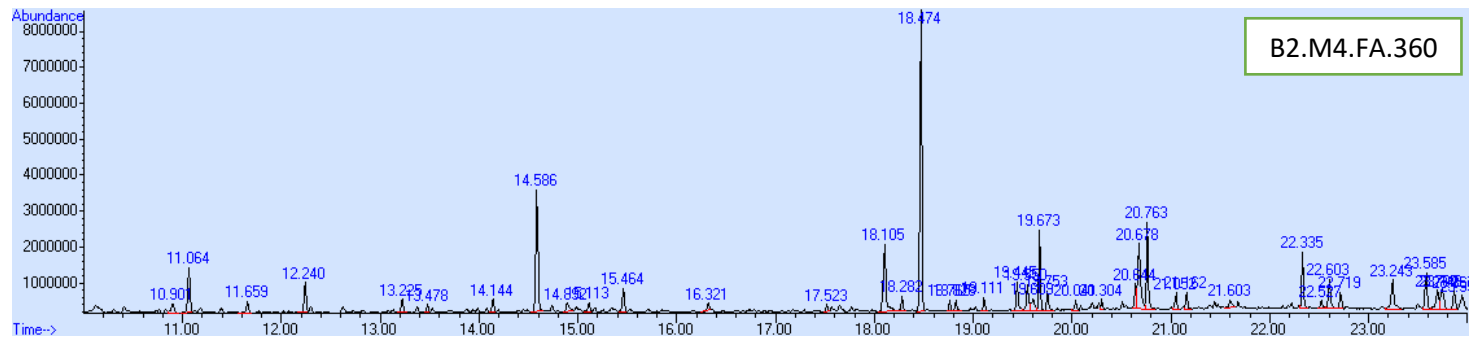
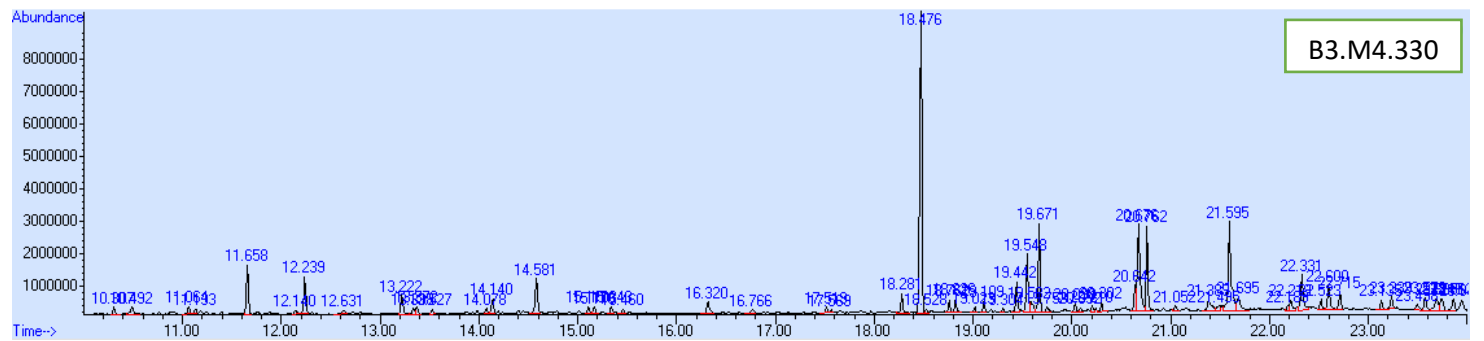
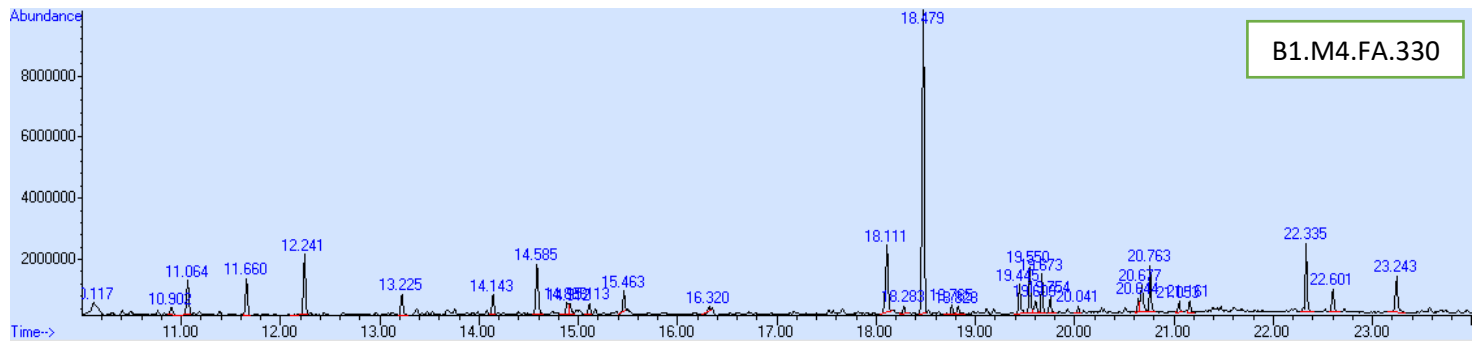
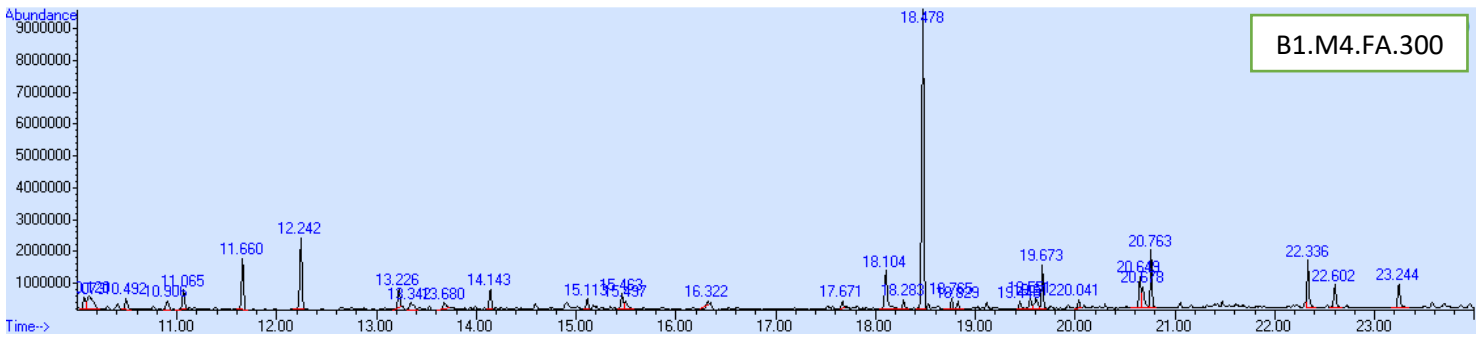
Citalopram hydrogenbromid



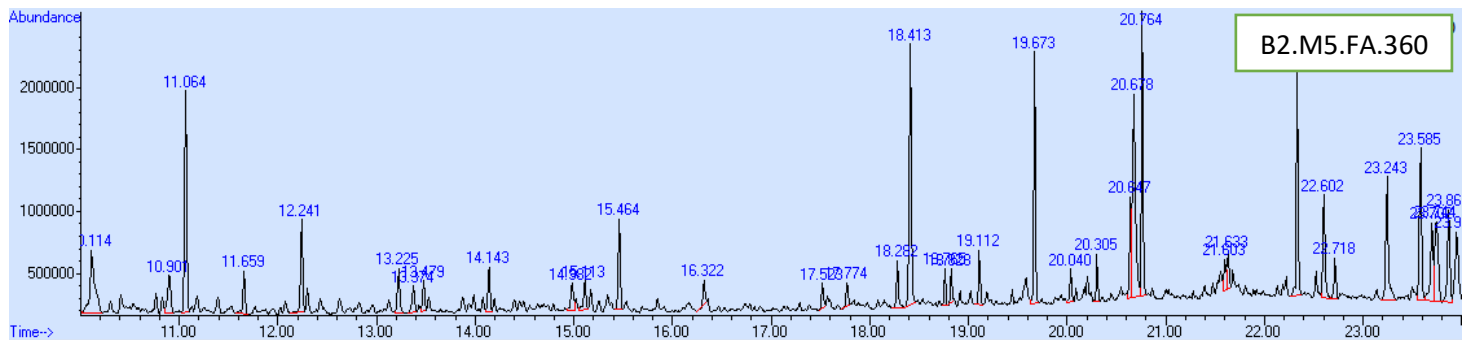
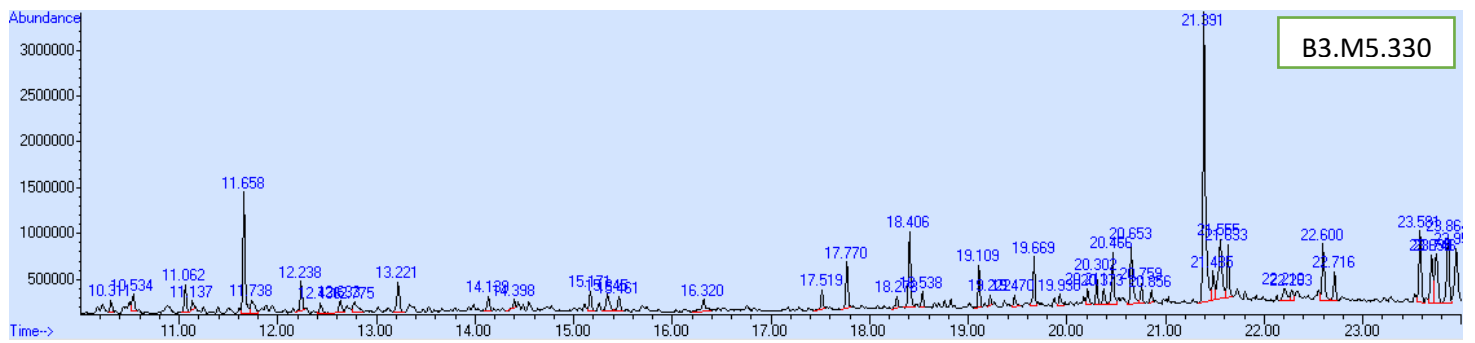
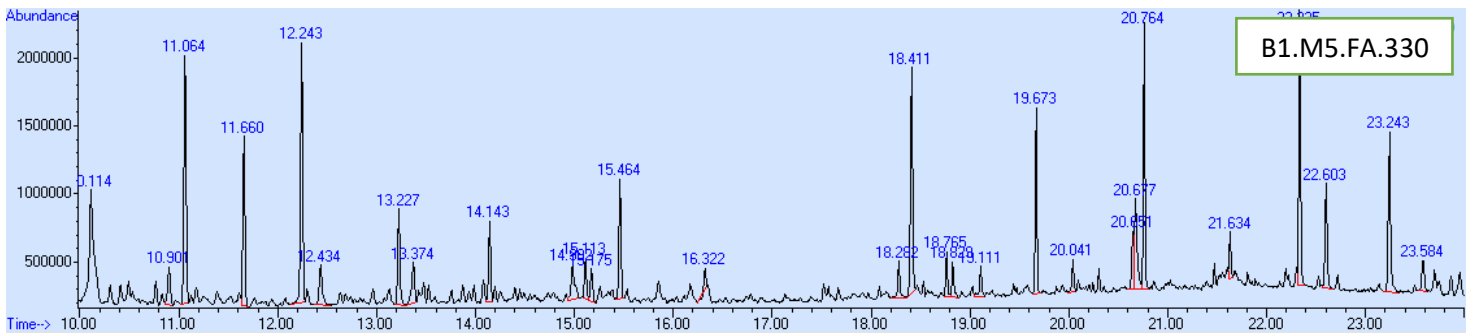
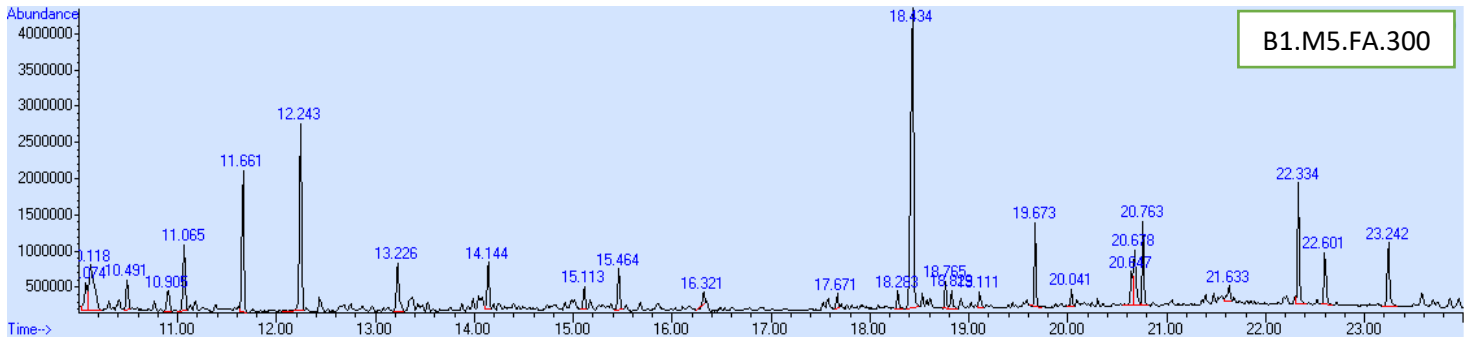
Sertralin hydroklorid



Telmisartan

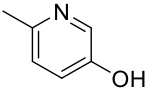
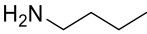
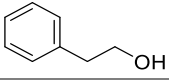
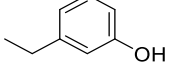
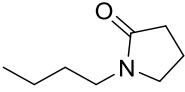
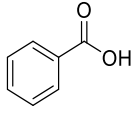
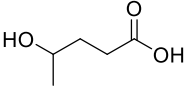
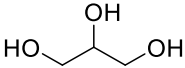
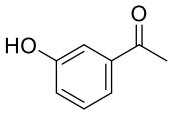
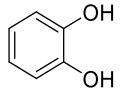
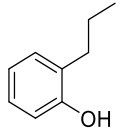
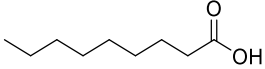
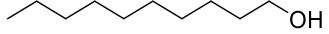
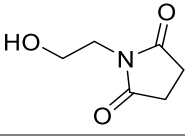
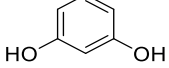
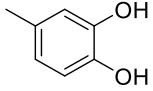


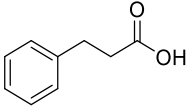
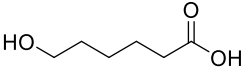
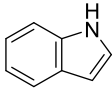
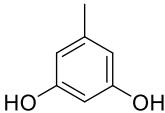
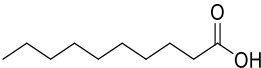
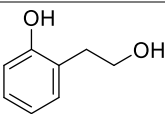
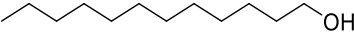
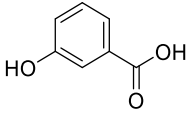
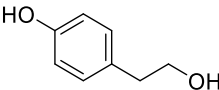
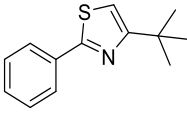
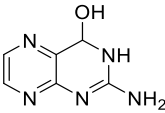
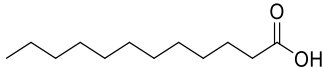
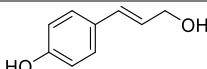
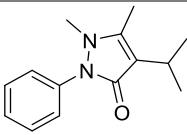
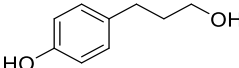
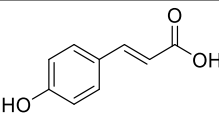
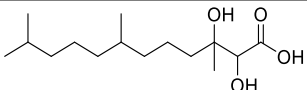
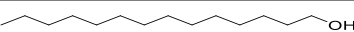
Koffein

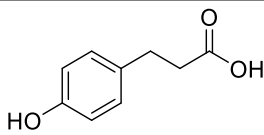
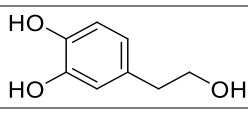
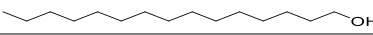
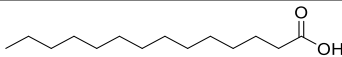
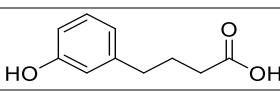
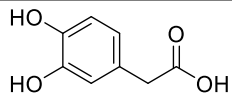
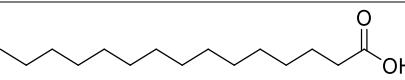
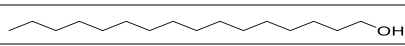
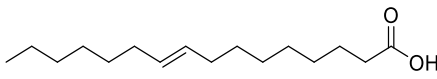
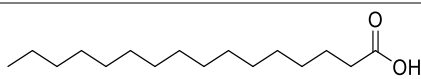
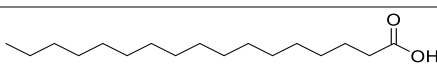
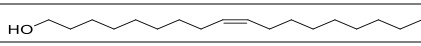
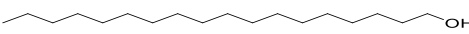
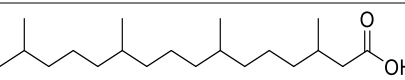
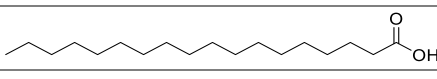
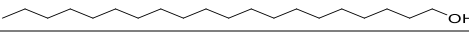
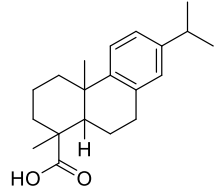
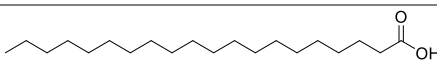
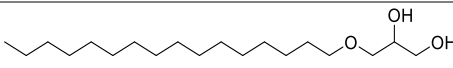
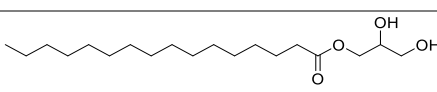
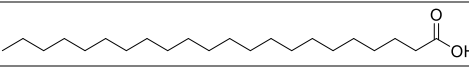
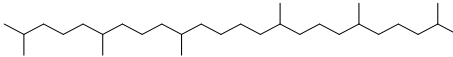


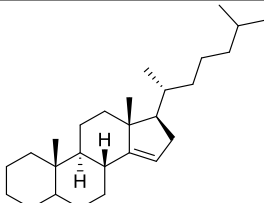
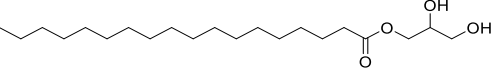
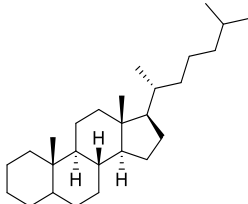
Appendix E: Identifiserte forbindelser i HTL-oljene

Tabell E: Identifiserte forbindelser i olje uten tilsatt medisin (B1.330, B2.360 og B3.330) og i olje med tilsatt medisin i forsøksserie 3

Navn	Retensjonstid [min]	Struktur	M ⁺
6-Methylpyridin-3-ol	10,305-10,309		109
Butan-1-amine	10,766-10,769		73
2-Phenylethan-1-ol	10,901-10,908		122
3-Ethylphenol	11,064-11,065		122
N-Butyl-2-pyrrolidinone	11,118-11,133		141
Benzoic acid	11,172-11,186		122
4-Hydroxypentanoic acid	11,390-11,397		118
Propane-1,2,3-triol	11,659-11,661		92
1-(3-Hydroxyphenyl) ethan-1-one	12,028-12,034		136
Benzene-1,2-diol	12,240-12,243		110
2-Propylphenol	12,298-12,303		136
Nonanoic acid	12,726-12,734		158
Decan-1-ol	12,906-12,910		158
N-[2-Hydroxyethyl] succinimide	13,040-13,047		143
Resorcinol	13,082-13,086		110
4-Methylbenzene-1,2-diol	13,225-13,227		124

3-Phenylpropanoic acid	13,527-13,530		150
6-Hydroxyhexanoic acid	13,649-13,653		132
1 <i>H</i> -Indole	13,869-13,877		117
5-Methylbenzene-1,3-diol	13,938-13,942		124
Decanoic acid	13,987-13,990		172
2-(2-Hydroxyethyl) phenol	14,080-14,083		138
Dodecan-1-ol	15,343-15,348		186
3-Hydroxybenzoic acid	15,383-15,388		138
4-(2-Hydroxyethyl) phenol	15,463-15,465		138
4- <i>tert</i> -Butyl-2-phenyl-1,3-thiazole	15,846-15,850		217
2-Amino-3,4-dihydropteridin-4-ol	16,169-16,176		165
Dodecanoic acid	16,320-16,323		200
(<i>E</i>)-4-(3-Hydroxyprop-1-en-1-yl) phenol	16,351-16,358		150
Propyphenazone	16,668-16,679		230
4-(3-Hydroxypropyl) phenol	16,733-16,748		152
(<i>E</i>)-3-(4-Hydroxyphenyl) acrylic acid	17,131-17,136		164
2,3-Dihydroxy-3,7,11-trimethyldodecanoic acid	17,390-17,395		274
Tetradecan-1-ol	17,523-17,528		214

3-(4-Hydroxyphenyl) propanoic acid	17,568-17,576		166
4-(2-Hydroxyethyl) benzene-1,2-diol	17,671		154
Pentadecan-1-ol	18,084-18,086		228
Tetradecanoic acid	18,281-18,283		228
4-(3-Hydroxyphenyl) butanoic acid	18,485-18,490		180
2-(3,4-Dihydroxyphenyl) acetic acid	18,532-18,538		168
Pentadecanonic acid	18,764-18,772		242
Hexadecan-1-ol	19,111-19,114		242
(E)-Hexadec-9-enoic acid	19,585-19,589		254
Palmitic acid	19,673-19,674		256
Heptadecanoic acid	20,040-20,045		270
(Z)-Octadec-9-en-1-ol	20,173-20,177		268
Octadecan-1-ol	20,300-20,308		270
3,7,11,15-Tetramethyl hexadecanoic acid	20,546-20,550		312
Stearic acid	20,763-20,765		284
Icosan-1-ol	21,280-21,284		298
7-Isopropyl-1,4a-dimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene-1-carboxylic acid	21,601-21,608		300
Icosanoic acid	21,680-21,683		312
3-(Hexadecyloxy) propane-1,2-diol	21,890-21,893		316
2,3-Dihydroxy propyl palmitate	22,333-22,338		330
Docosanoic acid	22,525-22,529		340
Squalane	22,601-22,605		422

Cholest-14-ene	22,715-22,722		370
2,3-Dihydroxypropyl stearate	23,243-23,246		358
Coprostane	23,698-23,703		372