

VÅR «VANNSKJEBNE»

GUNNAR AKSNES

Det er mange millioner år siden våre forfedre i dyreverden steg opp av havet og ble landkrabber. Men selv om vi har utviklet oss til vesener med lunger, og skaffer oss det livgivende oksygen fra luften, bærer vi likevel i oss vår «vannskjebne». For i virkeligheten er vår biologiske fremtoning noe nær en 20 %-ig vannløsning lukket inne i en forholdsvis vanntett hudsekk. Et vandrende akvarium! Og i forbausende grad har vi beholdt havets saltinnhold. Konsentrasjonen av ioner i blodet minner sterkt om havets, både i sammensetning og mengde.

Når kjemikeren gir seg i kast med å analysere stoffer er de første spørsmål han stiller: Hvilke elementer inneholder stoffet? I hvilke molekylformer foreligger disse? Spør vi

Gunnar Aksnes er professor ved Kjemisk institutt, Universitetet i Bergen. Arbeidet som forsker ved Forsvarets forskningsinstitutt på Kjeller 1952–60 med nervegasser som spesialitet. Professor i organisk kjemi siden 1966. Har engasjert seg i undervisning, opplysningsvirksomhet og forskning på det miljøkjemiske området siden 1967.

etter livsformers sammensetning, selv av så forskjellig natur som maneter, maur, mennesker og mygg, blir svaret likevel det samme: Livets bestandeler er trefoldige: vann, ioner og organiske molekyler. Levende vesener består av strukturer satt sammen fra en til milliarder celler, hvor sistnevnte utgjør selvstendige nettverk av organiske kjempemolekyler der vann, salter og små molekyler er på hvileløs vandring. I organismenes myriader av vannveier, gjennom og mellom cellene, foregår all materiell transport, ja selv nerveimpulser overføres vannveien via ioner.

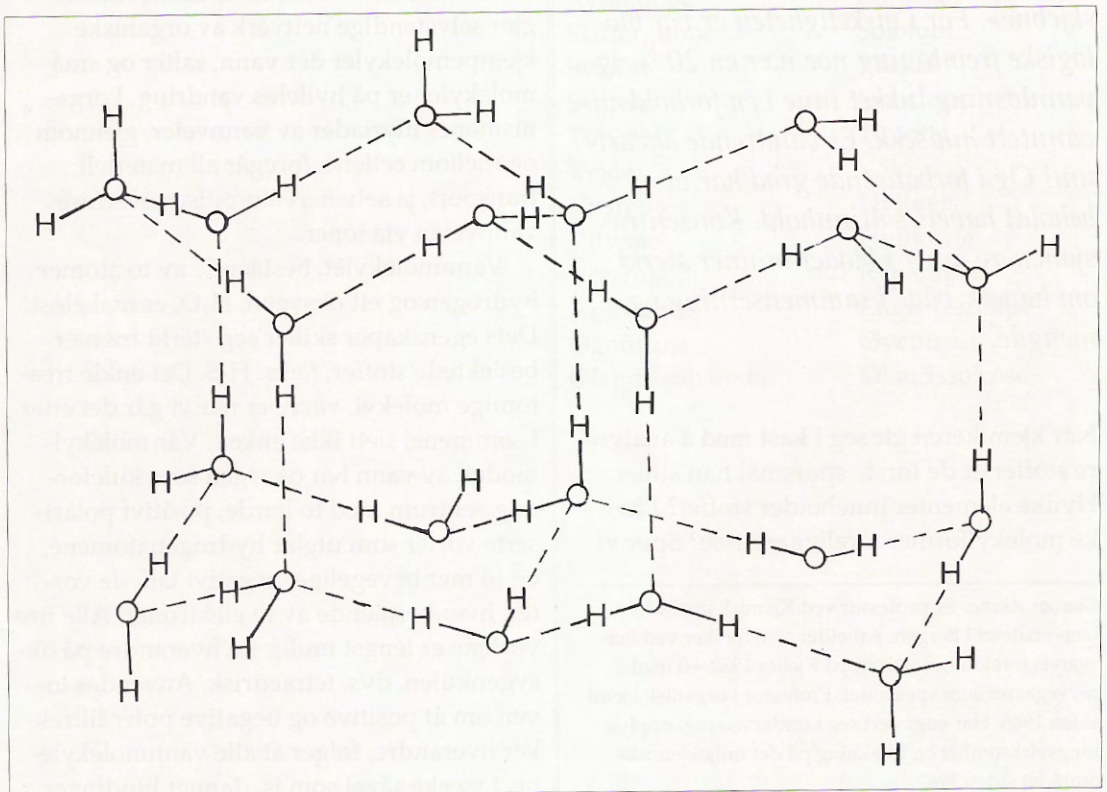
Vannmolekylet, bestående av to atomer hydrogen og ett oksygen, H_2O , er makeløst. Dets egenskaper skiller seg sterkt fra nær beslektede stoffer, f.eks. H_2S . Det enkle treatomige molekyl, vann, er når vi går det etter i sømmene, slett ikke enkelt. Vår molekylmodell av vann har oksygen som kuleformig sentrum med to harde, positivt polariserte vorter som utgjør hydrogenatomene, og to mer bevegelige, negativt ladede vorter, hver bestående av to elektroner. Alle fire vortene er lengst mulig fra hverandre på oksygenkulen, dvs. tetraedrisk. Anvendes loven om at positive og negative poler tiltrekker hverandre, følger at alle vannmolekylerne, i væske såvel som is, danner bindinger

med sine nabomolekyler ved at hydrogenatomet i det ene molekyl orienterer seg mot elektronparet hos sin nabo. Da hvert vannmolekyl har to hydrogenatomer og to elektronpar fører dette til at det danner seg et tredimensjonalt nettverk av hydrogenbindinger (H-bindinger). Den største styrke hos H-bindingen oppnås når oksygen- og hydrogenatomet i det ene molekyl ligger på samme akse som oksygenatomet og det ene elektronparet i det andre molekyl (O-H...O). Denne måte å lage H-bindinger skjer med geometrisk presisjon når vann fryser til is ved 0°C. Et utsnitt av et slikt isnettverk er vist i Figur 1.

Fordi avstanden mellom oksygenatomene i is er stor (2,76 Å) blir isstrukturen svært åpen slik at små molekyler lett lar seg fryse

inn i isgitteret. Når is smelter klapper isstrukturen delevis sammen. Derfor har vann ved 0°C ca 8 % mindre volum enn is, og den flyter følgelig lett på vannet. Hva er det som skjer når is smelter? Brytes alle H-bindingene? Nei, bare ca 13 %. Dette kan vi indirekte slutte oss til ved å sammenlikne den energi som skal til for å fordampe is direkte til vanddamp (sublimere, det samme som skjer når vi tørker klær i kulden) med den energi som trengs til å smelte is til vann, og etterpå overføre til damp. Det viser seg da at smeltevarmen utgjør bare ca 13 % av sublimeringsvarmen, som må forstås slik at bare en tilsvarende prosentdel bindinger blir brutt når is smelter. Hva er da årsaken til de store forskjeller i egenskaper mellom is og vann? Den mest påfallende forskjell er

Fig. 1 Molekyloppbygningen hos is.



isens høye gitterorden i forhold til vann. Når isen smelter bryter isgitteret sammen til et uordnet vanngitter hvor vannmolekylene skifter plass i gjennomsnitt 10^{11} ganger pr sekund. Likevel kan vi ikke snakke om frie vannmolekyler. Det er riktigere å betrakte vann som et bevegelig nettverk (gel) som holder sammen den stadig skiftende tredimensjonale strukturen. På denne måten eksisterer det ikke bare nærkontakt til nabomolekyler, men også direkte kommunikasjonslinjer til mer fjerntliggende vannmolekyler. Det er dette vi forstår med kooperative krefter som knytter vannstrukturen sammen, noe som får enorm betydning for masse- og informasjonstransport i vann. Det best kjente fenomen er vandringen av protoner (H^+ -ioner) fra molekyl til molekyl hvor H^+ nytter hydrogenbindingene som broforbindelse.

VANN OG BIOLOGI

Egenskapene hos vann som bidrar til hurtig fjernkontakt er en absolutt forutsetning for at organiske biostrukturer kan stå i energi- og informasjonskontakt med hverandre, selv om biostrukturene i levende celler i mikroskopisk målestokk er adskilt av tykke vannskikt. Vann er derfor i biologisk sammenheng en ekstraordinær væske, i virkeligheten livets forutsetning og navle, en pulserende gelé som fungerer som et relé for energi- og informasjonsoverføring. Se for eksempel på samspillet mellom vann og hemoglobin, transportøren i blodet som bringer oksygen fra lungene til alle kroppens levende celler. Aktivt hemoglobin er sammensatt av 4 molekylenheter, 2 identiske α -kjeder og 2 β -kjeder i perfekt samspill med omgivende vann. For at hemoglobin skal kunne motta oksygenet i lungene må det forandre strukturen slik at oksygen kan bli bundet til heminenheten. Det må faktisk åpnes et hull i hemoglobinmolekylet som betinger

at vannstrukturen av det omgivende vann samtidig blir reorganisert. Vanligvis eksisterer det et meget høyt indre trykk i væsker, av størrelsesorden 4–6 000 atm., som motsetter seg hulldannelse. I vekselvirkningen mellom hemoglobin og vann tyder beregninger på at det indre trykk som betinger volumkontraksjon av vannet bare er rundt 1 % av væskers indre trykk. Det har til følge at prosessen kan skje praktisk talt reversibelt.

Vann i og omkring levende celler er i intim vekselvirkning med alle dens spesialiserte strukturer (kjerne, cellemembraner, centrioler, mitokondrier, Golgiapparat, reticulum). Vann utgjør derfor masse- og informasjonsveiene for alle de sammenkoblede prosesser som er en forutsetning for liv. Den russiske forsker Trincher gjør en interessant sammenlikning mellom en menneskebygget maskin og en arbeidende celle betraktet som en molekylmaskin. Figur 2 er en skisse over hvordan Trincher tenker seg en arbeidssyklus i en reversibelt arbeidende celle:

Venstresiden i skissen antyder øverst en cellestruktur i avslappet hviletilstand i kontakt med avslappet vannstruktur (lav orden). Tilføres cellestrukturen energi, f.eks. ved enzymatisk spaltning av adenosintrifosfat (ATP) innenfor strukturen, kan energien opptas ved at proteinstrukturen inntar en «superordnet» tilstand vist til høyre i skissen. Denne forandring induserer en strukturtransformasjon i det omgivende vann, fra en uordnet til en ordnet, krystallinskliknende tilstand. Etter denne energiutveksling vender supercellestrukturen tilbake til sin opprinnelige hviletilstand som påny induserer en uordnet struktur i det omgivende vann. Energiutvekslingen skjer i energikvanta som «ringer i vann», og en ny reversibel arbeidssyklus kan begynne. Etter Trinchers beregninger er sammenhengen mellom tiden i hver syklus, τ , en funksjon

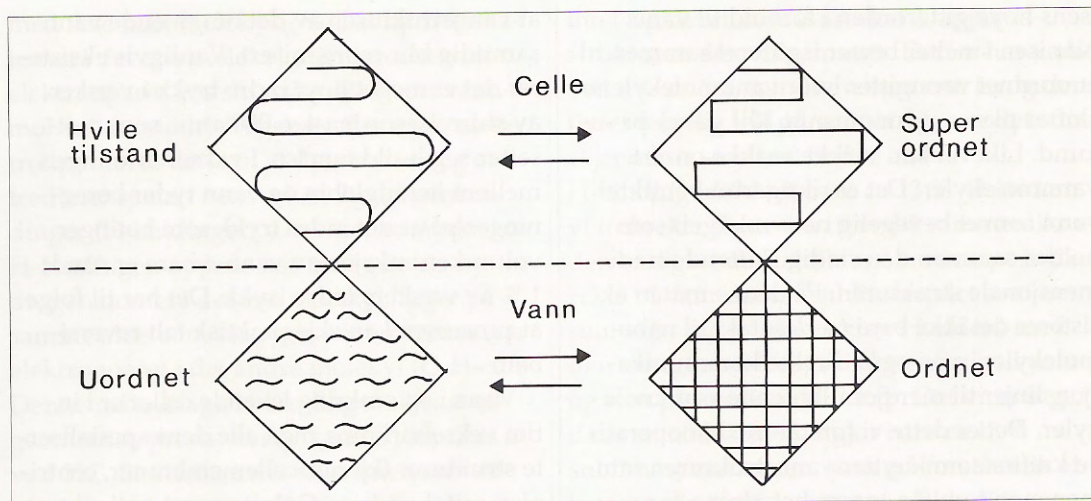


Fig. 2 Skisse av en arbeidssyklus hos en aktiv cellestruktur i vekselvirkning med omgivende vann.

av de universelle konstanter, h (Planck) og k (Boltzmann), samt temperaturdifferansen, ΔT , mellom cellen og dens ytre miljø:

$$\tau = h/k\Delta T = 4,7 \cdot 10^{-15} \text{S} / \Delta T$$

Ligningen viser at ved nær isoterme arbeidsbetingelser vil τ være av samme størrelsesorden som tiden som trengs for reorganisering av vannmolekyler ved biologiske temperaturer, bestemt ved dielektriske relaksasjonsmålinger. Dette synes å være en rimelig betingelse så lenge vann må ansees som en forutsetning for at livsprosesser har kunnet oppstå og videreutvikle seg. Og Trincher hevder at den lovmessige sammenheng mellom cellemetabolisme og de universelle konstanter, h og k , er blitt dokumentert eksperimentelt ved måling av impulsoverføring i nervefibrer.

MER OM VANNETS FYSISKE OG KJEMISKE EGENSKAPER

Det har vært og er fremdeles stor uenighet om vannets mikroskopiske strukturer. Flere titalls teorier er blitt fremsatt, men ingen kan sies å gi svar på alle vannets spesielle egenskaper. Nylig skrev strukturspesialis-

ten Dore: «Det synes ofte som at dess mer vi lærer fra eksperimentelle studier, dess mindre forstår vi av de mikroskopiske egenskaper til dette viktige stoff».

Det er et faktum at strukturen til vann forandrer seg med temperatur og trykk. Det er nok å minne om det velkjente, men uvanlige fenomen at vannets volum fortsetter å avta ved videre energitilførsel selv etter at all is har smeltet ved 0°C . Først når temperaturen har nådd $3,98^{\circ}\text{C}$ får vannet sitt minste volum. Ved videre oppvarming stiger volumet inntil kokepunktet er nådd. Mindre kjent er det at underkjøling av vann (til nå er det lykkes å nå ned til -41°C) også fører til volumutvidning. Ved -40°C er volumet hos vann omtrent lik volumet ved $+70^{\circ}\text{C}$. Det er forholdsvis stor enighet om at dette eiddommelige fenomen skyldes at ved underkjøling har vannet en sterk tendens til å danne isliknende åpne strukturer, men at disse ikke har høy nok orden til at de kan danne kime for krystalldannelse. Når temperaturen stiger foregår det normalt i alle væsker en volumutvidelse på grunn av den termiske bevegelse hos molekylene. Over $+4^{\circ}$ i vann vil denne effekten dominere, føl-

gelig får vi et minimum nett i dette temperaturområdet. Rester av isliknende strukturer antas likevel å overleve helt til ca 30°C. Dette kan en indirekte slutte seg til ved studier av vannets viskositet ved forskjellige trykk. Det viser seg da at viskositeten avtar med trykket, igjen et helt uvanlig fenomen hos væsker hvor viskositeten ved stigende trykk alltid øker. Viskositeten hos vann avtar opp til et trykk på 1 500 atm, men bare så lenge temperaturen i vannet er lavere enn 30°C. Dette kan forklares ved at den voluminøse isstruktur overlever til denne temperatur, men at trykk bryter den åpne isstruktur ned til en strukturform med lavere viskositet.

At viskositeten hos væsker avtar vil si at flyteevnen tiltar. Ved 2°C og 1 500 atm trykk er flyteevnen til vann ca 10 % høyere enn ved 1 atm. En interessant konsekvens er at trykkøkningen på store havdyp øker istedenfor å senke flyteevnen til vann. På denne bakgrunn er det lett å forstå at dypvannsstrømmene i havet kan foregå med store hastigheter.

Økende flyteevne hos vann under høyt trykk bidrar også til den gode glideevne mellom en skarptslipt skøyte og is. Når vekten av personen blir fordelt på skøyteeggen blir trykket pr flateenhet så høyt at isstrukturen i overflaten bryter sammen og et vannlag med lav viskositet, dvs god glideevne oppstår.

Idag kjenner vi stoffer som i meget små mengder reduserer friksjonen mellom rørvegg og vann i bevegelse. Et slikt stoff er polyetylenglykoll (PEG) som i ppm mengder gir en sterk økning av flyteevnen til vann. Dette har vært benyttet i tynne brannslanger for å øke gjennomstrømningshastigheten. Tilsetninger av 30 g PEG pr m² vann er vanlig.

Cellesaften hos planter som overvintrer inneholder forbindelser som hindrer frysing og sprenging av cellene. Effekten er uten

tvil forbundet med egenskaper som motvirker dannelse av krystallisasjonskim, dvs stoffer som interferer med den åpne voluminøse isstruktur i vann.

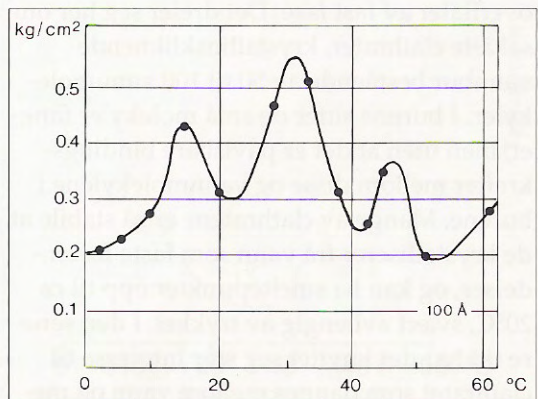
Leddene i skjelletet hos pattedyr benytter seg av vann som «smøremiddel» for å oppnå minst mulig friksjon. Det samme er tilfelle med veggene i blodårene.

Mindre glad er vi når kvikkleire gir oss det «glatte lag». Her er det leirpartiklene som binder vann til overflaten som medfører at friksjonen mellom leirpartiklene praktisk talt forsvinner.

Blir derimot vannskiktene mellom planslipte flater, f.eks. glassplater meget tynne (mindre enn 0,0005 mm) fører dette til en motsatt virkning, nemlig adhesjon. Flere forskere har studert temperaturinnflytelsen på adhesjonskreftene hos vann som befinner seg mellom planslipte flater. Figur 3 viser en eiendommelig bølgeformig sammenheng mellom den kraft som behøves for å separere flatene og temperaturen til vannet.

Adhesjonsevnenes temperaturavhengighet hos tynne vannskikt bringer meg over til et av de mer kontroversielle tema når det gjelder vannstrukturer. Dette dreier seg om

Fig. 3 Kraften (negativt trykk) som trengs for å skille to vannplater som holdes fra hverandre med et 100 Å tykt vannskikt. Kraften blir målt loddrett på platene.



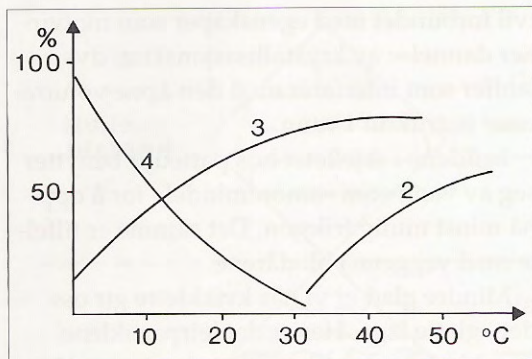


Fig. 4 Hypotetisk fordeling av 4-, 3-, og 2-koordinerte hydrogenbindingsstrukturer i vann som funksjon av temperaturen.

hvorvidt det foreligger mer og mindre distinkte strukturer i forskjellige temperatur-områder, og om det er tegn til faseoverganger mellom disse. Figur 3 kan tolkes på en slik måte. Drost-Hansen har i mer enn 30 år studert forskjellige fysikalsk-kjemiske fenomener i tynne vannskikt. Han mener at bølgeformige sammenhenger mellom forskjellige parametere hos reaksjoner og temperaturen i vannet er en generell effekt begrenset til de innerste molekylære vannskikt mellom vann og fast fase. Men det er en kjensgjerning at små molekyler også har en spesiell evne til å omgi seg med vann i ordnete strukturer på samme måte som vann mot overflater av fast fase. Det dreier seg her om såkalte clathrater, krystallinskliknende vannbur bestående av 50 til 100 vannmolekyler. I burene sitter de små molekyler fangnet, men uten at det er påvisbare bindingskrefter mellom disse og vannmolekylene i burene. Mange av clathratene er så stabile at de krystalliserer fra vann som faste forbindelser, og kan ha smeltepunkter opp til ca 20°C, svært avhengig av trykket. I den senere tid har det knyttet seg stor interesse til clathratet som dannes mellom vann og me-

tan. Metan som koker ved -161°C er som gass svært lite løslig i vann, men kan når den bringes til clathratdannelse utgjøre opp til 12,5 % av totalvekten. Interessen i den senere tid knytter seg til muligheten for å bruke denne lagringsform i drivstofftanker på båter og biler. Da ville en slippe å anvende trykkflasker av stål slik rent metan krever. Det er videre satt frem en teori at det kan være store metanreserver av metan i form av clathrater i tundra og under de store verdenshav. Dette kunne i tilfelle bli en ny energikilde. Men kan samtidig føre til en forverring av drivhuseffekten hvis klimaforandringer fører til temperaturstigning slik at clathratene i tundraen smelter.

Vannet i clathratene har åpen isstruktur, men strukturen avviker fra vanlig is. La oss diskutere om det er mulighet for ennå andre strukturer hos vannmolekyler. Vi kan her ta utgangspunkt i vannets spesifikke varme. Denne er definert som 1 cal/grad ved oppvarming av vann fra $14,5$ til $15,5^{\circ}\text{C}$. Vannets spesifikke varme gjennomløper et svakt minimum ved 34°C . Et slikt minimum er meget uvanlig, men kan la seg forklare dersom H-bindingsstyrken mellom vannmolekylene varierer. Vi har i det foregående flittig henvist til en isliknende åpen struktur i vann. I en slik strukturform vil hvert molekyl til enhver tid være knyttet til 4 naboer, 2 H-bindinger utgående fra hvert H-atom, og 2 inngående til hvert elektronpar. Når H-bindinger brytes ved oppvarming (blir tilført termisk energi) vil det dannes strukturelementer hvor 3, senere bare 2 H-bindinger er forbundet med hvert vannmolekyl. Vanligvis antas det at det foregår en gradvis overgang fra 4- til 3- og 2-koordinerte hydrogenbundne vannmolekyler. Men en slik enkel betraktning gjør det nesten umulig å forklare vannets minimum i spesifikk varme ved $+34^{\circ}\text{C}$. Postulerer en derimot at styrken i H-bindingene blir noe forskjellig når en går fra

4- til 3- og 2-koordinerte vannstrukturer, vil dette kunne forklares. Og hvis det i tillegg eksisterer en viss kooperativ stabilisering av disse 3 hovedtyper av vannstrukturer, vil det kunne forekomme en viss tregghet i overgangen mellom hver av disse (transisjoner av høyere orden) som ville fremtre som temperaturfunksjoner hvor noen områder har karakter av vendepunkter (høyere ordens strukturoverganger). Mulige bidrag av 4-, 3- og 2-koordinerte strukturers er antydnet i figur 4, side 166.

Brytningsindeksen til vann målt med 6 desimalers nøyaktighet ved hver grad mellom 0 og 50°C kan fremstilles ved en empirisk funksjon med 4 konstanter med samme nøyaktighet som målingene. Hvert sett av konstanter gjelder bare for en bestemt temperatur, og må derfor tilpasses påny for hver måling med andre temperaturer. Sammenhengen mellom brytningsindeks, n_t , ved en bestemt temperatur, målt ved en bestemt bølgelengde, λ , og de 4 konstanter, a_t , k_t , l_t og m_t er følgende:

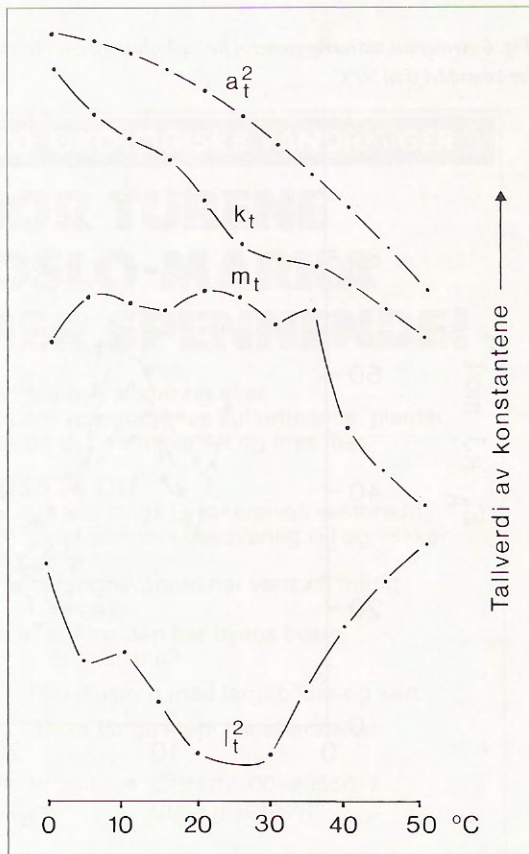
$$n_t^2 = a_t^2 - k_t^2 \lambda + m_t / (\lambda^2 - l_t^2)$$

Temperaturavhengigheten til de 4 konstanter i ligningen er vist i figur 5. Konstanten a_t opptar i seg den monotone forandring av brytningsindeksen. De 3 andre konstanter som er nødvendige korreksjoner for å oppnå overensstemmelse med de målte n_t verdier til en nøyaktighet $\pm 10^{-6}$ viser utpregede bølgeformige forløp. Konstanten k_t som bidrar til de viktigste korreksjoner har to vendepunkter som er mulig å tolke som tegn på høyere ordens faseoverganger mellom dominerende strukturelementer i vann, som tidligere antydnet fra 4- til 3- og 2-koordinativt assosierte vannmolekyler.

Ved Kjemisk institutt, Universitetet i Bergen har vi forsøkt å finne eksperimentell dokumentasjon for om reaksjoner i vann blir

influert av strukturforandringene i vann i temperaturområdet 0–50°C. Vi har studert hydrolytiske reaksjoner som syre- og basekatalysert hydrolyse av acetalder og estere i temperaturintervaller på 1–2 grader i hele områder mellom 0 og 50°C. Figur 6 fremstiller aktiveringsenergiens temperaturavhengighet for basekatalysert esterhydrolyse når denne regnes ut i forskjellige intervaller. Selv om en tar hensyn til målefeil er vi tvunget til å akseptere at aktiveringsenergien har en bølgeformig variasjon med temperaturen i området 0 til 50°C. Denne konklusjon

Fig. 5 Temperaturavhengigheten til konstantene a_t , k_t , m_t , og l_t i den empiriske ligning for brytningsindeksen, n_t : $n_t^2 = a_t^2 - k_t \lambda^2 + m_t / \lambda^2 - l_t^2$, hvor λ = lysets bølgelengde



sjon forsterkes ved at om vi foretar samme reaksjon i vann/alkoholblandinger hvor den spesifikke vannstruktur blir brutt ned får vi en aktiveringsenergi som er uavhengig av temperaturen i området 0 til 50°C.

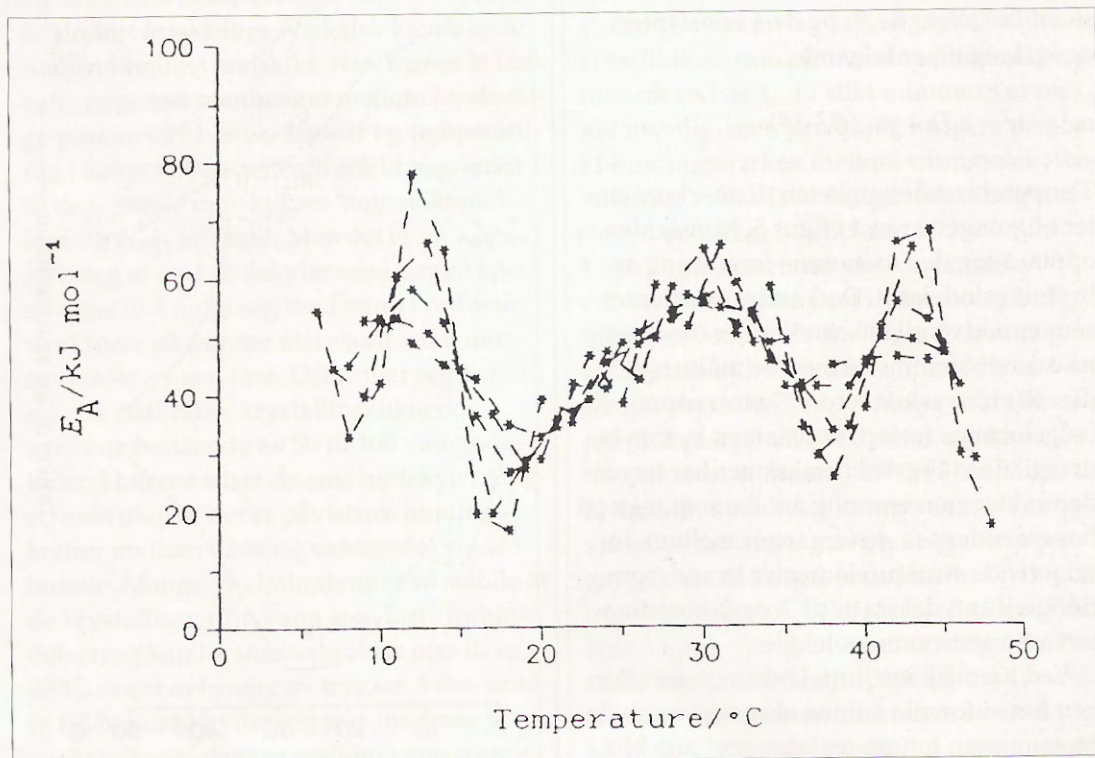
Det har lenge vært kjent at ensymatiske reaksjoner i vann oppviser hurtige forandringer i aktiveringsenergi i visse temperaturområder. I tilknytning til foregående betraktninger over fenomener i vann er det nærliggende å tillegge effekten vekselvirkningen mellom ensymstrukturen og den temperaturvariable vannstruktur. En interessant konsekvens av forskjellige vannstrukturer i forskjellige temperaturområder, er at dette kan ha hatt innflytelse på utviklingen av de forskjellige livsformer på en

slik måte at disse fungerer optimalt bare innenfor snevre temperaturgrenser. I bakterieverden skiller vi således mellom psykrofile bakterier som fungerer i området -20+20°, mesofile i området 20-45°, og termofile ved temperaturer over 45°C.

Nobelprisvinneren Albert Szent-Györgyi skriver i sin populære bok «The Living State»: «Life is water dancing to the tune of solids». At biologer har lett for å overse vannets enorme betydning for livsprosessene finner han ganske naturlig, og siterer i den forbindelse Sir Oliver Lodge: «The last thing a deep sea fish could discover is water.»

Her får jeg slutte denne lille oppdagelsesreise i vår verdens forskjellige «vannskjebner». Mens jeg klør i fingrene etter en passe-

Fig. 6 Arrhenius aktiveringsenergi for hydrolyse av ester (etylacetat) i vann beregnet for varierende korte temperaturintervaller i området 0 til 50°C.



lig avslutning svinser en flisete sylkvass pekefingernegl over håndbaken og etterlater seg en hvit stripe i huden. Noen sekunder er den synlig, men forsvinner fort uten å etterlate seg spor, for hud som er seig og solid, er også myk og smidig, takket være vann. I tillegg til eggehvitestoffet keratin finnes det et stort antall vannmolekyler i huden som danner et elastisk flettverk av H-bindinger. Det hvite risp i huden forteller at vannstrukturen et øyeblikk er blitt brutt, men finner etter få sekunder tilbake til sin stabile tilstand. Ennå er jeg heldigvis ikke så gammel at hånden er blitt inntørket og uelastisk. Det er å håpe at ånden som har sitt tilhold i de vandige hjerneregioner også en stund kan unngå en slik «vannskjebne».

ANBEFALT LITTERATUR

- Franks, F. Water. A Comprehensive Treatise. Volumes I–IV, Plenum Press, 1972–1979, London.
- Dore, J.C. Water Science Reviews, 1 (1985)77.
- Drost-Hansen, W. Chemistry and Physics of Interfaces, Symposium American Chemical Society, 1968, June 11–12.
- Breitschwerdt, K.G., Structure of Water and Aqueous Solutions. ed. Luck, W.P., Verlag Chemie, 1974, p. 473.
- Sloan, E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, 1990 New York.
- Aksnes, G. and Asaad, A.N. The Influence of the Structure of Water on Reactions in Water. Acta Chem. Scand. 43(1989)726.

*Trincher, Karl. Google internet
Willkommen in der Planckwelt*