

Vrije vetzuren in olijfolie

Olijfolie bestaat voornamelijk uit glyceryltri-esters. Dit zijn esters van glycerol en vetzuren. De oudste manier om olie uit olijven te winnen, is via mechanische weg. Het sap wordt door zware granieten maalstenen uit de vruchten geperst. Er wordt dan een mengsel verkregen dat voornamelijk uit olie en water bestaat. Het water wordt in een centrifuge vervolgens afgescheiden. De temperatuur tijdens deze zogenoemde "koude persing" wordt vaak niet hoger dan 40 °C.

Tegenwoordig wordt olijfolie industrieel vaak via een ander proces gemaakt.

Ook dan worden de olijven geperst, maar nu in aanwezigheid van onder andere stoom om zoveel mogelijk olie uit de olijven te halen. Bij dit proces is de temperatuur veel hoger dan bij de koude persing. In het vervolg van deze opgave wordt dit proces "warme persing" genoemd.

De olie die na de warme persing overblijft, heeft een mindere kwaliteit dan die uit de koude persing, onder andere omdat het gehalte aan vrije vetzuren veel hoger is. Een te hoog gehalte aan vrije vetzuren beïnvloedt de smaak nadelig.

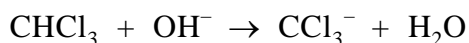
- 1p **1** Geef de naam van het type reactie dat optreedt wanneer vrije vetzuren uit glyceryltri-esters worden gevormd.
- 2p **2** Leg uit hoe het komt dat bij de warme persing relatief meer vrije vetzuren ontstaan dan bij de koude persing. Noem in je uitleg twee oorzaken.

Er is een methode ontwikkeld om met behulp van een titratie het gehalte aan vrije vetzuren in een vet of een olie te bepalen.

Bij deze methode wordt een bekende hoeveelheid olie gemengd met propanon en een klein beetje chloroform (CHCl₃). Het mengsel wordt vervolgens getitreerd met een oplossing van kaliumhydroxide in 2-propanol. Direct nadat de toegevoegde hydroxide-ionen hebben gereageerd met alle zure bestanddelen uit de olie, zal een reactie tussen propanon en chloroform optreden. Deze reactie is exotherm. De hierdoor veranderende temperatuur is te gebruiken als eindpuntbepaling van de titratie.

De reactie die na het eindpunt van de titratie optreedt, verloopt in twee stappen. Bij deze reactie treedt OH⁻ als katalysator op.

In de eerste stap reageert chloroform als volgt met hydroxide:



In de tweede stap reageren de reactieproducten van stap 1 met propanon, waarbij 1,1,1-trichloor-2-methyl-2-propanol als enig organisch reactieproduct ontstaat.

- 4p **3** Geef de reactievergelijking van de tweede stap. Gebruik daarin structuurformules voor propanon en 1,1,1-trichloor-2-methyl-2-propanol.

Eerste kwaliteit olijfolie wordt aangeduid met de kwalificatie “extra vergine”. Eén van de eisen die aan olie worden gesteld om aan deze kwalificatie te voldoen, is dat het gehalte aan vrije vetzuren, berekend als oliezuur, maximaal 1,00 gram per 100 gram olie bedraagt.

Van een bepaalde soort olijfolie wordt op de hiervoor beschreven manier het gehalte aan vrije vetzuren bepaald. Daartoe wordt 5,542 g olijfolie gemengd met 25 mL propanon en 2 mL chloroform. Het ontstane mengsel wordt getitreerd met een 0,102 M oplossing van KOH in 2-propanol.

Omdat bij deze titratie olijfolie niet de enige vloeistof is waar stoffen in zitten die met OH^- reageren, moet eerst een zogenaemde blanco bepaling worden uitgevoerd.

- 2p **4** Beschrijf hoe deze blanco bepaling moet worden uitgevoerd.

Bij de uiteindelijke bepaling bleek dat 2,572 mL 0,102 M KOH oplossing nodig was om te reageren met de vrije vetzuren in de olijfolie.

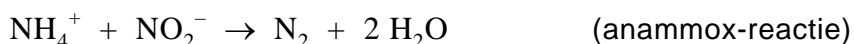
- 3p **5** Ga na of het gehalte aan vrije vetzuren in de onderzochte olijfolie voldoet aan de genoemde kwaliteitseis voor “extra vergine”. De massa van een mol oliezuur is 282,5 gram.

Anammox

In deze opgave staat een bacteriële omzetting van ammoniumionen met nitrietionen centraal, de zogenoemde anammox-reactie.

Bij deze opgave hoort tekstfragment 1 dat is afgedrukt in de bijlage die bij dit examen hoort. Lees dit tekstfragment.

De vergelijking van de anammox-reactie is:

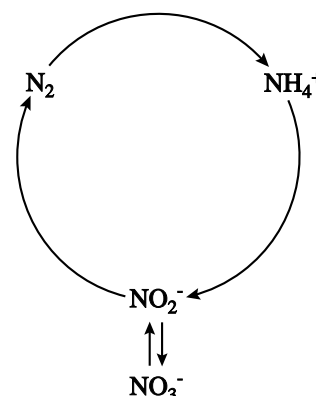


In de regels 9 t/m 14 worden de hoofdlijnen van de stikstofkringloop, zoals die rond 1900 bekend was, beschreven. De beschrijving is een vereenvoudiging van de werkelijke stikstofkringloop. In veel artikelen over de anammox-reactie wordt de stikstofkringloop weergegeven met behulp van het schema dat hiernaast staat.

Ook deze weergave is een vereenvoudiging.

Bovendien is dit schema een onvolledige weergave van de beschrijving die in de regels 9 t/m 14 van tekstfragment 1 wordt gegeven.

Op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort, is dit schema nogmaals weergegeven, zonder de gebogen pijlen erin.



- 4p **6** Maak op de uitwerkbijlage de schematische stikstofkringloop zo af, dat die in overeenstemming is met de beschrijving in de regels 9 t/m 14 van tekstfragment 1. Zet in het schema de namen van de omzettingen die in het tekstfragment worden genoemd op de juiste plaats.
- 2p **7** Geef op de uitwerkbijlage ook aan waar de anammox-reactie, waarover dit artikel gaat, moet worden ingetekend. Gebruik daarvoor (een) onderbroken pijl(en): -->

In de regels 20 t/m 24 wordt een methode beschreven om het optreden van de anammox-reactie aan te tonen; het nitriet dat daarbij wordt gebruikt, bevat stikstofatomen zoals die in de natuur voorkomen. De daar beschreven conclusie is gebaseerd op het feit dat het ontstane stikstofgas voornamelijk bestaat uit moleculen met massa 29 u. In het ontstane stikstofgas komen geen moleculen voor met massa 28 u; moleculen met massa 30 u komen er wel in voor, maar slechts heel weinig.

- 2p **8** Leg uit waarom stikstofmoleculen met massa 28 u niet in het ontstane stikstofgas zullen voorkomen en stikstofmoleculen met massa 30 u wel. Noteer je antwoord als volgt:
 Er komen geen moleculen met massa 28 u voor, omdat ...
 Er komen wel moleculen met massa 30 u voor, omdat ...

Anammox

tekstfragment 1

In Delft loopt sinds 1985 een onderzoek om een meer economische en milieuvriendelijke verwerkingsmethode te vinden voor het industrieel afvalwater van Gist-Brocades.

5 Brocades-onderzoeker Arnold Mulder onderzocht de stikstofhuishouding van de bacteriën die – in een bioreactor binnen het laboratorium – in het Brocades afvalwater tot groei kwamen en ontdekte een eigenaardige reactie: de vorming van vrije stikstof (N_2) uit een oxidatie van ammonium zonder dat er zuurstof voorhanden was. Een anaërobe ammoniumoxidatie dus: ‘anammox’.

10 Rond 1900 waren de hoofdlijnen van de stikstofkringloop in kaart gebracht: er is de N_2 fixatie door planten waarbij stikstofverbindingen ontstaan. Er is de omzetting van stikstofverbindingen uit plantenresten tot ammonium (ammonificatie), er is de vorming van nitriet en nitraat uit dat ammonium (nitrificatie) en een soort omgekeerd proces: de vorming van vrij stikstof (N_2) uit nitraat en nitriet: denitrificatie. Maar op theoretische grond is met enige
15 regelmaat aangevoerd dat er nog schakels ontbraken.

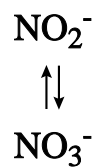
Het Kluyver Laboratorium kwam op zo'n schakel terecht. In de anammox-reactie van Brocades bleek het ammonium te worden geoxideerd in een reactie met nitriet (dat de rol van zuurstof in de gewone ademhaling overneemt). Met andere
20 woorden: twee verschillende stikstofverbindingen reageren onder zuurstofloze omstandigheden met elkaar tot vrij stikstof (N_2). In de onderzoekspraktijk wordt het optreden van de anammox-reactie aangetoond door ammonium aan te bieden waarin de stikstofisotoop ^{14}N is vervangen door de zwaardere isotoop ^{15}N . Als in de proef vrij stikstof wordt opgevangen waarvan de moleculen ^{14}N en ^{15}N ruwweg in 50/50 verhouding bevatten dan is het bewijs rond.

naar: NRC Handelsblad

uitwerkbijlage

Naam kandidaat _____ Kandidaatnummer _____

6 en 7



Ammonium uit afvalwater

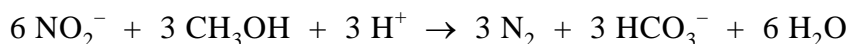
Bij methodes om met behulp van bacteriën ammonium uit afvalwater te verwijderen, spelen reacties uit de stikstofkringloop een belangrijke rol. In de zogenoemde klassieke methode wordt ammonium eerst met behulp van zuurstof omgezet tot nitraat. Dit nitraat wordt vervolgens omgezet tot stikstof. In een ander proces, het SHARON-proces, wordt het ammonium eerst omgezet tot nitriet, dat vervolgens wordt omgezet tot stikstof. Bij de omzettingen van nitraat tot stikstof en van nitriet tot stikstof treden het nitraat en het nitriet als oxidator op. Voor deze reacties is een reductor (koolstofbron) nodig; vaak wordt daar methanol voor gebruikt. Op de website van het Energie en Milieu Informatiesysteem voor het Vlaamse Gewest wordt de klassieke methode voor de verwijdering van ammonium uit afvalwater vergeleken met het SHARON-proces. Een gedeelte van de tekst van deze website is als tekstfragment 2 in de bijlage bij dit examen opgenomen. Lees dit tekstfragment.

- 4p **9** Bereken hoeveel dm^3 zuurstof (298 K, $p = p_0$) per liter afvalwater in het SHARON-proces nodig is om de genoemde vermindering van het stikstofgehalte te bewerkstelligen. Ga ervan uit dat ammoniumionen de enige stikstofbevattende deeltjes in het afvalwater zijn.

Zowel de nitrificatiereacties als de denitrificatiereacties zijn redoxreacties. In de nitrificatiereacties treedt het NH_4^+ als reductor op.

- 4p **10** Geef de vergelijking van de halfreactie van NH_4^+ in de nitrificatie die bij het SHARON-proces optreedt. In deze vergelijking komen onder andere ook H_2O en H^+ voor.

De gegeven reactievergelijkingen voor de denitrificaties bevatten meerdere fouten. Zo staat er bijvoorbeeld ten onrechte dat er waterstof ontstaat. Dit moet water zijn. De andere formules in de reactievergelijkingen staan er wel terecht. De genoemde besparing van 40% op de koolstofbron die met het SHARON-proces kan worden verkregen, is wel juist. In tekstfragment 2 had voor de denitrificatie in het SHARON-proces het volgende moeten staan:



- 3p **11** Geef de reactievergelijking van de denitrificatie die in het klassieke proces plaatsvindt. In deze reactievergelijking komt ook H^+ voor.
- 3p **12** Ga na of in het SHARON-proces het verzurende effect van de nitrificatie volledig is gecorrigeerd na afloop van de denitrificatie. Gebruik daarbij onder andere de reactievergelijking voor de nitrificatie van het SHARON-proces en bovenstaande reactievergelijking voor de denitrificatie. Betrek in je uitleg ook de HCO_3^- die in de vergelijking van de denitrificatie staat.

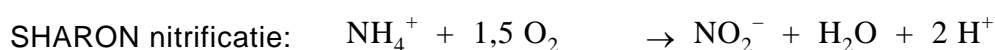
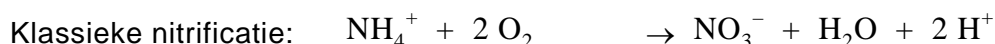
Ammonium uit afvalwater

tekstfragment 2

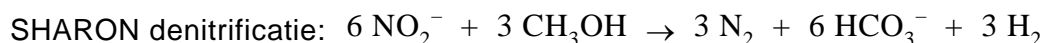
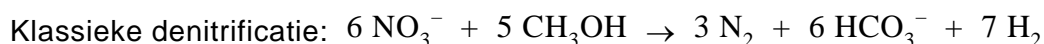
Het SHARON-proces is bedoeld voor de behandeling van stikstofrijke afvalwaters. Het is bedoeld om stikstof te verminderen van bijvoorbeeld 1000 naar 100 mg L⁻¹, niet om volledige stikstofverwijdering te bekomen.

Het SHARON-proces stimuleert nitrificatie tot nitriet in plaats van tot nitraat. Dit betekent een besparing op de zuurstofbehoefte van 25%. Daarnaast vereist de denitrificatie van nitriet 40% minder koolstofbron dan de denitrificatie van nitraat.

De reacties die optreden zijn:



(25% O₂ bespaard)



(40% koolstofbron bespaard)

Het SHARON-systeem bestaat uit één reactor, waarin een beluchte en een anoxische¹⁾ fase (met toevoeging van BZV²⁾) voorzien worden. In de aërobe³⁾ fase is een hoge zuurstofconcentratie vereist voor nitrificatieactiviteit. Nitrificatie is een verzurend proces en zodra een kritische pH-waarde wordt bereikt, dient de denitrificatie gestart te worden om de pH te corrigeren. Dit gebeurt door in de anoxische fase methanol toe te voegen. De pH kan eventueel ook nog gecorrigeerd worden door toevoeging van loog.

naar: http://www.emis.vito.be/wass/techniekladen/techniekblad_W6.asp

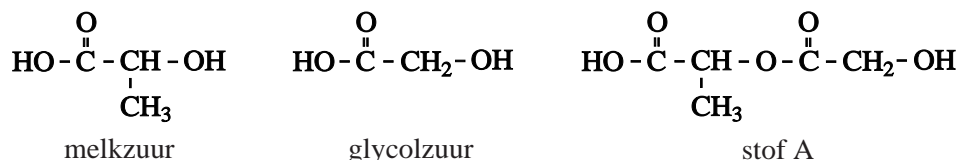
noot 1 Met anoxisch wordt bedoeld: zonder zuurstof (O₂).

noot 2 BZV is de afkorting van Biologisch Zuurstof Verbruik; in dit geval wordt de toevoeging van methanol bedoeld.

noot 3 De aërobe fase is de beluchte fase.

Bescherming

Wanneer men melkzuur en glycolzuur met elkaar laat reageren, wordt onder andere een ester (stof A) gevormd. Hieronder staan de structuurformules van melkzuur, glycolzuur en stof A.

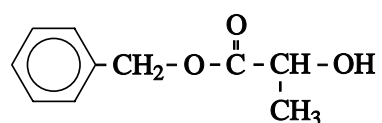


Stof A dient als beginstof bij de bereiding van een polyester waarvan de moleculen een bepaalde, gewenste opbouw hebben. Dit is van belang voor de eigenschappen en toepassingen van deze polyester.

Ook wanneer men in een mengsel van melkzuur en glycolzuur, waarin deze stoffen in de molverhouding 1 : 1 voorkomen, polymerisatiereacties laat optreden, treedt polyestervorming op. De polyestermoleculen die bij deze polymerisatie ontstaan, verschillen echter op een kenmerkende manier van de polyestermoleculen die ontstaan bij de polymerisatie van stof A.

- 2p **13** Geef een verschil tussen de polymeermoleculen die ontstaan bij de polymerisatie van stof A en de polymeermoleculen die ontstaan bij de polymerisatie van een mengsel van melkzuur en glycolzuur in de molverhouding 1 : 1.

Stof A wordt niet bereid door melkzuur met glycolzuur te laten reageren omdat bij zo'n reactie ook andere stoffen dan stof A ontstaan. Bij de bereiding van stof A vermijdt men de vorming van dit soort bijproducten. Dit realiseert men door in de reeks van reacties die tot de synthese van stof A leidt, onder andere gebruik te maken van de zogenoemde benzylester van melkzuur:



benzylester van melkzuur

Men gebruikt, in plaats van melkzuur, de benzylester van melkzuur om te voorkomen dat de OH groep van de carboxylgroep van het melkzuurmolecuul aan een ongewenste reactie deelneemt. In de organische chemie zegt men dat de desbetreffende OH groep is beschermd tegen een ongewenste reactie. De groep die daarvoor zorgt, duidt men aan met de term beschermende groep. In een latere reactie wordt de beschermende groep verwijderd.

De andere OH groep van het melkzuurmolecuul is niet beschermd.

De gehele synthesroute die, uitgaande van glycolzuur, leidt tot de vorming van stof A is schematisch weergegeven in de bijlage die bij dit examen hoort. De benzylester van melkzuur reageert in reactie 3. In deze reactie vindt de feitelijke koppeling plaats zodat uiteindelijk een molecuul van stof A kan worden gevormd.

Deze syntheseroute staat in het teken van de bescherming van functionele groepen en van het verwijderen van de beschermende groepen later in de syntheseroute.

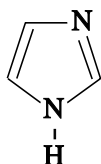
- 3p **14** In welke van de reacties 1, 2, 4 en 5 is sprake van het aanbrengen van een beschermende groep en in welke van de reacties 1, 2, 4 en 5 is sprake van het verwijderen van een beschermende groep? Noteer je antwoord als volgt:
aanbrengen van beschermende groep: ...
verwijderen van beschermende groep: ...

In deze syntheseroute komen verschillende reacties voor die selectief verlopen. Een reactie verloopt selectief wanneer een bepaald structuuronderdeel in de beginstof is betrokken bij een reactie en een ander, vergelijkbaar structuuronderdeel niet.

- 3p **15** Leg voor de reacties 1 en 5 uit of ze selectief zijn of niet. Noem in je uitleg het structuuronderdeel waar het in de desbetreffende reactie om gaat. Noteer je antwoord als volgt:
Reactie 1 is *wel/niet* selectief, want ...
Reactie 5 is *wel/niet* selectief, want ...

De stof die in reactie 1 met glycolzuur reageert, wordt aangeduid met de afkorting TBSCl. Dit TBSCl wordt in overmaat toegevoegd.

Bij reactie 1 ontstaat behalve het weergegeven product uitsluitend waterstofchloride. Om dit waterstofchloride te binden, wordt de reactie uitgevoerd in aanwezigheid van imidazol. Imidazol is een base met de volgende structuurformule:



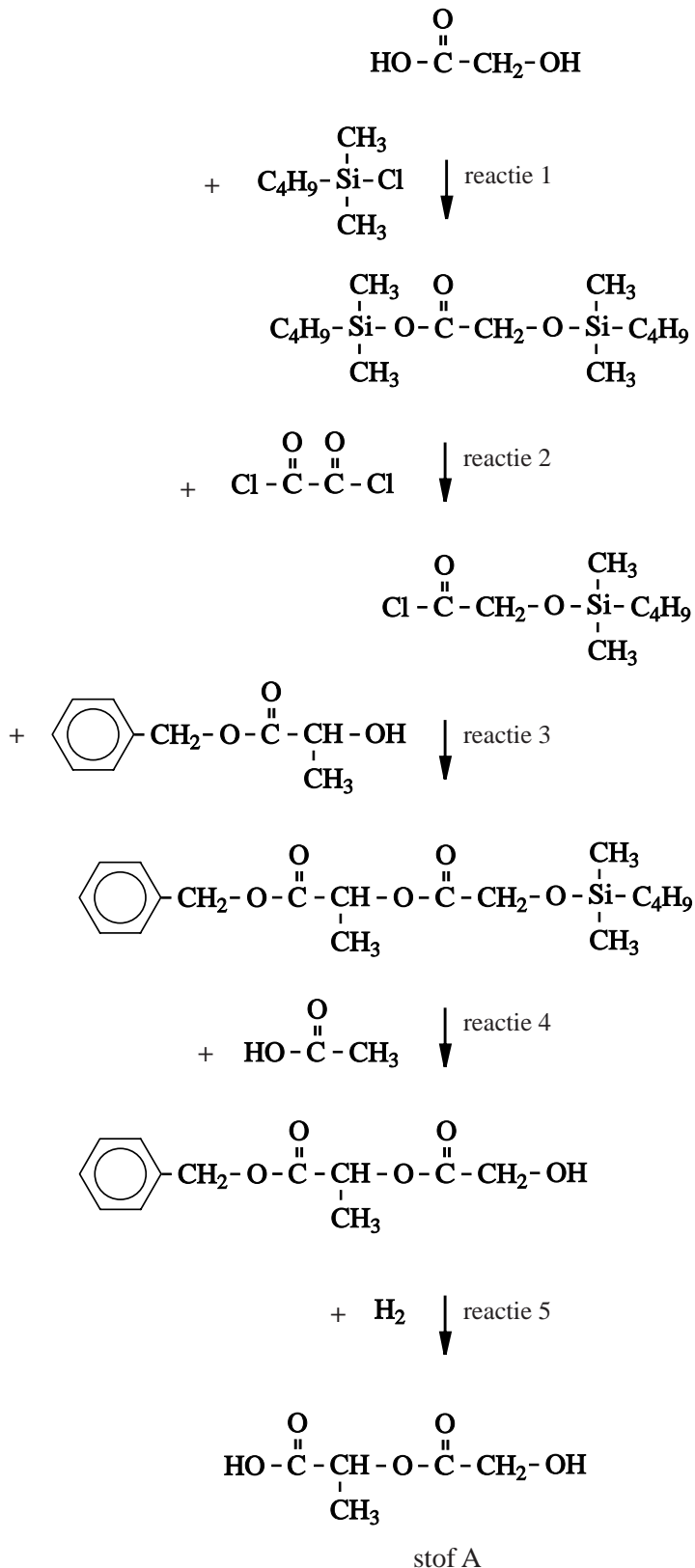
In een experiment werd reactie 1 als volgt uitgevoerd.

Glycolzuur (5,0 g) werd opgelost in het oplosmiddel DMF. Daaraan werden achtereenvolgens imidazol (13,5 g) en TBSCl (21,5 g) toegevoegd. Het mengsel liet men enige tijd reageren bij kamertemperatuur. Na een aantal bewerkingen verkreeg men uiteindelijk 20,0 gram van een witte stof, het product van reactie 1.

- 3p **16** Bereken het rendement, in procenten, van reactie 1 in dit experiment. De massa van een mol glycolzuur is 76,05 g, de massa van een mol TBSCl is 150,7 g en de massa van een mol van het reactieproduct is 304,6 g.
- 4p **17** Laat met een berekening zien dat de hoeveelheid imidazol voldoende is om de hoeveelheid waterstofchloride te binden die bij reactie 1 ontstaat.

Bescherming

syntheseroute van stof A



Mosselijm

Aan de TU Delft wordt onderzoek gedaan naar het ontwikkelen van een synthetische lijm die kan worden gebruikt wanneer mensen na een operatie of een ongeluk inwendig moeten worden gehecht. Bij dit onderzoek richt men zich op een lijm die vergelijkbaar is met de lijm, waarmee de blauwe zeemossel zich aan bijvoorbeeld een meerpaal hecht. De lijm die de mossel produceert, bestaat uit draden van eiwit.

Het onderzoek aan de TU Delft heeft zich toegespitst op het zogenoemde Mefp-1 eiwit. Dit eiwit is voornamelijk opgebouwd uit zich herhalende reeksen van tien aminozuureenheden. Zo'n reeks kan in lettersymbolen als volgt worden weergegeven:

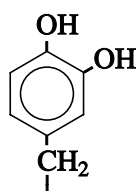
~ Ala – Lys – Pro – Ser – Tyr – Hyp – diHyp – Thr – Dopa – Lys ~

Bij de natuurlijke eiwitsynthese worden twintig aminozuren gebruikt. In de hierboven weergegeven reeks komen drie aminozuureenheden voor die niet tot die twintig behoren: Hyp, diHyp en Dopa. Deze aminozuureenheden zijn ontstaan doordat na de synthese van het eiwit de zijketens van enkele aminozuureenheden worden voorzien van extra OH groepen. Dit proces heet hydroxylering.

Hyp en diHyp zijn ontstaan door de zijketen van het aminozuur proline te voorzien van één respectievelijk twee OH groepen. In Hyp is de OH groep gebonden aan het vierde C atoom (waarbij het C atoom van de carbonzuurgroep nummer 1 heeft) en in diHyp zijn de OH groepen gebonden aan het vierde en het vijfde C atoom.

- 4p **18** Geef van het fragment ~ Hyp – diHyp – Thr ~ de structuurformule. Gebruik daarbij informatie uit deze opgave en Binas-tabel 67C1.

De zijketen van het aminozuur Dopa heeft de volgende structuurformule.



Van twee aminozuren die bij de natuurlijke eiwitsynthese zijn betrokken, kan de zijketen door hydroxylering worden omgezet tot de zijketen van Dopa. Eén van die aminozuren is tyrosine, het tweede aminozuur wordt in deze opgave verder aangeduid als Az-2.

- 1p **19** Geef het 3-lettersymbool van Az-2.

Uit het DNA van de mossel kan worden afgeleid welk van de twee aminozuren, tyrosine of Az-2, in eerste instantie is ingebouwd in het eiwit waaruit het Mefp-1 eiwit ontstaat. In het gen dat codeert voor de vorming van dat eiwit zit een andere code wanneer tyrosine wordt ingebouwd dan wanneer Az-2 wordt ingebouwd.

Een DNA molecuul is opgebouwd uit twee ketens (strengen): de coderende streng en de matrijsstreng. Aan de matrijsstreng wordt bij de eiwitsynthese het messenger-RNA (mRNA) gevormd.

- 3p **20** Geef de basenparen in het DNA van een code voor tyrosine. Noteer je antwoord als volgt:

basen op de coderende streng: ...

basen op de matrijsstreng: ...

Maak hierbij gebruik van Binas-tabel 70.

Wanneer een mossel zich hecht aan een meerpaal worden verschillende soorten bindingen gevormd. Eén van die soorten bindingen hangt samen met de aanwezigheid van lysine-eenheden in moleculen van het eiwit Mefp-1. De zijgroep van een lysine-eenheid bevat een aminogroep die als base kan reageren. In zeewater met een pH van 8,15 is 98,0% van de NH_2 groepen in de zijgroepen van lysine omgezet tot NH_3^+ groepen. Deze positief geladen zijgroepen spelen een rol in de hechting van het eiwit aan de meerpaal. Met behulp van bovengenoemde gegevens is de baseconstante K_b van de aminogroep in de zijgroep van lysine te berekenen.

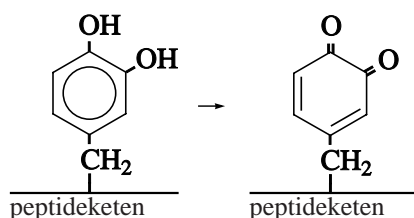
- 4p **21** Geef die berekening en noteer de lysine-eenheid met de NH_2 groep als Lys-NH_2 . Neem bij de berekening aan dat de temperatuur 298 K is.

Andere soorten bindingen die bij de hechting aan een meerpaal een rol spelen, hangen samen met de hoge molecuulmassa van de lijm en met de aard van de zijketens van andere aminozuureenheden dan lysine. Het feit dat een meerpaal van hout is, speelt ook een rol; hout bestaat hoofdzakelijk uit cellulose.

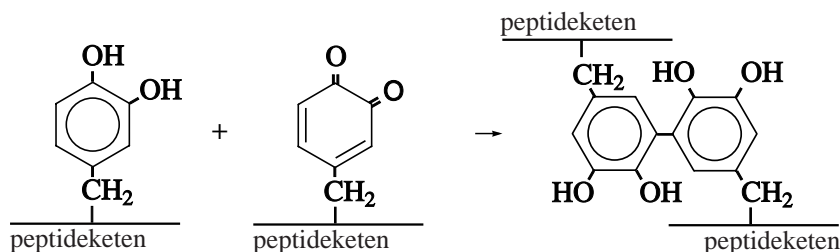
- 3p **22** Leg uit welke soorten bindingen een rol spelen bij de hechting van een mossel aan een meerpaal. Geef in je uitleg aan welke soort binding samenhangt met de hoge molecuulmassa en welke soort binding samenhangt met de aard van de zijketens van andere aminozuureenheden dan lysine.

Wanneer de eerste eiwitlaag aan het oppervlak van de meerpaal is gebonden, worden bindingen gevormd tussen de moleculen uit die laag en eiwitmoleculen die daar bovenop komen. Men vermoedt dat dwarsverbindingen tussen verschillende eiwitketens worden gevormd of dat een keten door dwarsverbinding aan een deel van zichzelf wordt gekoppeld. Het reactiemechanisme voor het ontstaan van de dwarsverbindingen bestaat uit twee stappen.

Stap 1: Een Dopa-zijgroep wordt omgezet tot een zogenoemd chinon. Hiervoor is een oxidator nodig. De niet volledige vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van de Dopa-zijgroep, kan als volgt worden weergegeven:



Stap 2: Een chinon-zijgroep vormt een koppeling met een Dopa-zijgroep. De reactievergelijking van deze stap kan als volgt worden weergegeven:



- 3p **23** Geef de volledige vergelijking van de halfreactie voor de Dopa-zijgroep volgens stap 1. In deze vergelijking komen ook waterstofionen en elektronen voor. Gebruik structuurformules zoals hierboven in de beschrijving van stap 1 zijn gebruikt.
- 3p **24** Bereken hoeveel mol dwarsverbindingen maximaal kan ontstaan wanneer overmaat Mefp-1, waarin nog geen dwarsverbindingen zijn gevormd, wordt gemengd met 5,0 dm³ zuurstof, bij $T = 298 \text{ K}$ en $p = p_0$. Maak onder andere gebruik van Binas-tabel 7.