

## Cacaoboter

Eén van de hoofdbestanddelen van chocolade is cacaoboter.

De samenstelling van cacaoboter is één van de oorzaken van het smeltgedrag van chocolade. Bij 20 tot 25 °C is chocolade nog hard, maar bij de temperatuur die in de mond heerst, smelt het snel. Veel mensen ervaren daarom een verkoelend effect in de mond bij het eten van chocolade.

- 2p 1 Geef een verklaring voor het waargenomen verkoelend effect bij het eten van chocolade.

Cacaoboter is een mengsel van voornamelijk vetten. Welke vetzurresten voornamelijk in deze vetten voorkomen, is achterhaald met behulp van een methode waarbij de tri-esters eerst werden gehydrolyseerd en de daarbij verkregen vetzuren werden omgezet tot de overeenkomstige methylesters.

- 3p 2 Geef de vergelijking voor de reactie waarbij onder andere uit oliezuur de methylester van oliezuur wordt gevormd. Gebruik structuurformules. De koolwaterstofrest van oliezuur mag worden weergegeven als  $C_{17}H_{33}$ .

Uit onderzoek is gebleken dat in de meeste vetten van cacaoboter glycerol op positie 2 is veresterd met oliezuur. Verder is glycerol vooral met palmitinezuur en/of stearinezuur veresterd.

Deze vetten worden als volgt schematisch aangeduid: P - O - P, P - O - S en S - O - S. Hierin staat P voor palmitinezuur, O voor oliezuur en S voor stearinezuur; de middelste letter geeft het vetzuur op positie 2 weer.

Aangezien de beschikbare hoeveelheid cacaoboter niet toereikend is om aan de vraag naar chocolade te voldoen, wordt voor bepaalde chocoladeproducten gebruik gemaakt van andere grondstoffen. De vetzursamenstelling van die andere grondstoffen is anders dan die van cacaoboter. Men kan vetten uit die andere grondstoffen op twee manieren omzetten tot vetten die wel in cacaoboter voorkomen.

De eerste manier wordt aangeduid als 'partiële hydrogenering'. Hierbij laat men een vet reageren met waterstof. Een voorbeeld is het vet P - O - L (L staat voor linolzuur) uit palmolie. Door additie van waterstof kan dit vet worden omgezet tot P - O - S.

- 3p 3 Bereken hoeveel  $dm^3$  waterstof ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = p_0$ ) minstens nodig is om 1,0 kg van het vet P - O - L om te zetten tot het vet P - O - S. De massa van één mol van het vet P - O - L bedraagt 857 g.

De tweede manier is een zogenoemde om-estering: het vervangen van de ene vetzurrest door een andere. Bij dit proces maakt men gebruik van het enzym lipase. Dit enzym katalyseert de hydrolyse van vetzuren die zijn veresterd op de posities 1 en 3 van een vet. Lipase katalyseert ook de omgekeerde reactie: de verestering van vetzuren aan de posities 1 en 3 van glycerol.

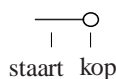
Door bijvoorbeeld het vet P - O - O te mengen met stearinezuur en lipase kan onder andere het vet P - O - S worden verkregen.

In dit reactiemengsel ontstaan ook andere vetten.

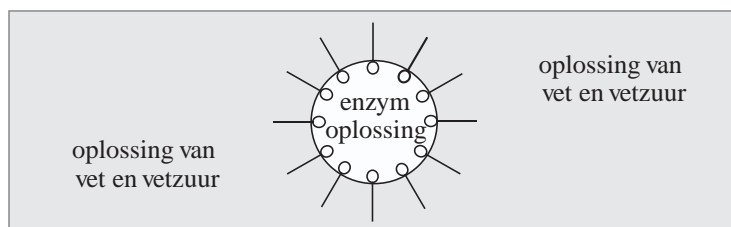
- 3p 4 Geef de schematische aanduiding van vier andere vetten, geen stereo-isomeren, die in dit reactiemengsel kunnen voorkomen.

Het organische oplosmiddel waarin het vet en het stearinezuur worden opgelost, mengt niet met het water waarin het enzym wordt opgelost. Om een goede menging voor de om-esteringsreactie te krijgen, wordt een zeepachtige stof (emulgator) toegevoegd.

Moleculen van een emulgator worden vaak schematisch als volgt weergegeven:



Door toevoeging van de emulgator worden zogenoemde micellen gevormd: druppeltjes van de enzymoplossing die zweven in de oplossing van vet en vetzuur, met emulgatormoleculen op het grensvlak van de enzymoplossing en de oplossing van vet en vetzuur. Dit kan als volgt worden weergegeven:



De om-esteringsreactie vindt plaats op het grensvlak van de twee oplossingen. De snelheid van de om-estering is afhankelijk van de grootte van de micellen. Om na te gaan hoe de reactiesnelheid afhangt van de micelgrootte werden, bij dezelfde temperatuur, twee proeven, proef 1 en proef 2, uitgevoerd. Aan het begin van beide proeven waren de hoeveelheden emulgator, enzymoplossing, vetoplossing en stearinezuur gelijk. Het enige verschil was dat de micellen in proef 1 kleiner waren dan in proef 2.

- 2p 5 Leg uit in welke proef de reactiesnelheid het grootst was.

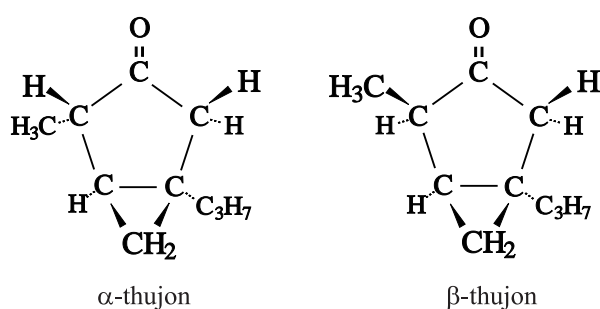
## Absint

Absint is een sterk alcoholisch extract van diverse kruiden, waaronder alsem (*Artemisia absinthium*). De drank kreeg een slechte naam, doordat sommige drinkers tekenen van waanzin gingen vertonen of blind werden. Daarom is absint in veel landen lange tijd verboden geweest.

De genoemde gezondheidseffecten worden niet alleen veroorzaakt door het hoge alcoholgehalte. Rond 1900 werd ontdekt dat in absint ook de verbinding thujon voorkomt. In experimenten met proefdieren bleek deze stof schadelijke werkingen te hebben.

In de natuur komen twee soorten thujon voor:  $\alpha$ -thujon en  $\beta$ -thujon.

Hieronder staan de ruimtelijke structuurformules van  $\alpha$ -thujon en  $\beta$ -thujon.



De bindingen die zijn getekend met – liggen in het vlak van tekening, de bindingen die zijn getekend met  $\blacktriangleright$  komen uit het vlak van tekening naar voren en de bindingen die zijn getekend met  $\cdots$  liggen achter het vlak van tekening. Met de groep  $C_3H_7$  wordt de isopropylgroep bedoeld:  $CH_3 - CH - CH_3$ .  $\alpha$ -Thujon is een stereo-isomeer van  $\beta$ -thujon.

- 2p **6** Leg aan de hand van de structuurformules uit of een molecuul  $\alpha$ -thujon het spiegelbeeld is van een molecuul  $\beta$ -thujon.
- 2p **7** Leg aan de hand van de structuurformules uit of  $\alpha$ -thujon en  $\beta$ -thujon *cis-trans*-isomeren zijn.

Uit onderzoek is gebleken dat tijdens de stofwisseling van  $\alpha$ -thujon en  $\beta$ -thujon een zogenoemde hydroxylering plaatsvindt. Bij hydroxylering worden één of meer OH groepen in het molecuul ingebouwd. Hydroxylering van thujon kan onder andere plaatsvinden aan de isopropylgroep. Hierbij wordt de  $C_3H_7$  groep omgezet tot een  $C_3H_6OH$  groep. Deze omzetting kan worden opgevat als een redoxreactie.

- 3p **8** Geef de vergelijking van de halfreactie voor deze hydroxylering van thujon. In deze vergelijking komen onder andere  $H_2O$  en  $H^+$  voor. Noteer in deze vergelijking thujon als  $R - C_3H_7$  en het reactieproduct als  $R - C_3H_6OH$ .
- 1p **9** Leg aan de hand van de vergelijking van deze halfreactie van thujon uit of voor de hydroxylering van thujon een oxidator dan wel een reductor nodig is.

Volgens de normen van de Europese Unie mag absint maximaal 35 mg thujon ( $\alpha$  en  $\beta$  samen) per kg bevatten.

De Voedsel en Waren Autoriteit controleert het gehalte thujon in absint. Tijdens de bepaling van dat gehalte wordt een mengsel eerst gescheiden, waarna de afzonderlijke stoffen langs een detector worden gevoerd. Het signaal dat de detector daarbij afgeeft, wordt als een getal op een display weergegeven.

De bepaling gaat als volgt:

- Er wordt een standaardoplossing gemaakt van  $\alpha$ -thujon,  $\beta$ -thujon en een hulpstof A. De concentraties van deze stoffen zijn bekend.
- Een hoeveelheid van dit mengsel wordt geanalyseerd. Hierbij worden de signalen geregistreerd die worden veroorzaakt door de stoffen in het mengsel (bepaling 1).
- Vervolgens wordt een mengsel gemaakt van absint en stof A. De concentratie van stof A hierin is even groot als in de standaardoplossing.
- Een hoeveelheid van dit mengsel van absint en stof A wordt ook geanalyseerd, en de signalen die worden veroorzaakt door de stoffen in het mengsel worden geregistreerd (bepaling 2).

Uit de geregistreerde signalen kunnen de gehalten  $\alpha$ -thujon en  $\beta$ -thujon in de onderzochte absint worden berekend.

In onderstaande tabel zijn de bij zo'n bepaling geregistreerde signalen vermeld die worden veroorzaakt door  $\alpha$ -thujon en stof A.

	signaal $\alpha$ -thujon	signaal stof A
bepaling 1 (standaardmengsel)	27025	23181
bepaling 2 (absint)	7927	3776

De hoeveelheid mengsel in bepaling 1 was niet gelijk aan de hoeveelheid mengsel in bepaling 2.

Het signaal is recht evenredig met de hoeveelheid stof die wordt gedetecteerd.

- 3p **10** Bereken de concentratie, in  $\text{mol L}^{-1}$ , van  $\alpha$ -thujon in de onderzochte absint. Ga ervan uit dat door het toevoegen van stof A aan de absint het volume niet toeneemt en dat tijdens de bepaling stof A niet met andere stoffen reageert. Gebruik bovenstaande gegevens en het gegeven dat in de standaardoplossing de concentratie van  $\alpha$ -thujon gelijk is aan  $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .
- 3p **11** Bereken of de onderzochte absint voldoet aan de door de Europese Unie gestelde norm. Gebruik onder andere de volgende gegevens:
- dichtheid van absint:  $0,92 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ;
  - massa van een mol thujon: 152,2 g;
  - concentratie van  $\beta$ -thujon in de onderzochte absint:  $7,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

## Sulfiet en wijnbereiding

Het belangrijkste proces dat bij het maken van wijn optreedt, is de zogenoemde alcoholische vergisting van glucose en fructose. Er treden ook andere processen op, waarbij veel mis kan gaan. De wijn krijgt dan een afwijkende smaak en/of geur. In onderstaand tekstfragment, ontleend aan een website voor wijnkenners, worden twee van die afwijkingen beschreven.

### tekstfragment 1

**De azijnsteek** Komt in wijn vrij frequent voor.

Azijnzuurbacteriën zorgen voor oxidatie van de alcohol, zodat azijnzuur (ethaanzuur) of zelfs azijn wordt gevormd. Een wijn met een azijnsteek vertaalt zich in een toename van azijnzuur, een daling van het alcoholgehalte en een terugval in de kleur. Een azijnsteek kan zich ontwikkelen in wijnen die slecht beschermd worden tegen oxidatie en in wijnen die onvoldoende gezwaveld werden.

De graad van verzuring wordt gemeten door een analyse van de hoeveelheid azijnzuur in wijn: men spreekt dan van de vluchtige zuurtegraad van wijn. De maximale wettelijke hoeveelheid azijnzuur werd vastgesteld op 0,88 gram/liter voor witte wijnen en 0,98 gram/liter voor rode wijnen. Een azijnsteek gaat steeds samen met de vorming van ethylacetaat (ethylethanoaat), een scheikundige substantie die onaangename aroma's (lijm) veroorzaakt.

**De melksteek** Ontstaat door de aanwezigheid van andere bacteriën: de melkzuurbacteriën. Dit komt vooral voor bij wijnen die nog een hoeveelheid restsuiker bezitten door het stopzetten van de alcoholische gisting. In dit geval zet de bacterie een deel van de suikers om in melkzuur, in koolstofdioxide en in azijnzuur. Melkzuurbacteriën verhogen dus de totale en vluchtige zuurtegraad van wijn.

Toch dient opgemerkt te worden dat melkzuurbacteriën wel gewenst zijn bij de wijnbereiding. Het zijn gewoonweg onmisbare elementen voor een goed verloop van de malo-lactaatgisting. Deze tweede gisting, die na de alcoholische gisting plaatsvindt, maakt de wijn soepeler. De bacteriën zetten appelzuur - een agressief zuur! - om in een zachter en minder agressief zuur: melkzuur.

- 2p **12** Leg uit dat een azijnsteek samen gaat met de vorming van ethylacetaat (regel 11 en 12).

Een leerling onderzoekt witte wijn. Tijdens dat onderzoek wil hij 10,00 mL witte wijn titreren met natronloog van een zodanige molariteit dat hij bij de titratie tussen de 10 en 20 mL loog moet toevoegen. Om die molariteit te schatten, gaat hij uit van het maximale azijnzuurgehalte in witte wijn.

- 3p **13** Bereken welke molariteit de natronloog (ongeveer) moet hebben.

- 2p **14** Bepaalt de leerling bij deze titratie de 'totale' of de 'vluchtige zuurtegraad'? Geef een verklaring voor je antwoord.

- 4p 15 Leg uit dat de melkzuurbacteriën niet uitsluitend suikers omzetten bij de omzetting die in de regels 17 en 18 wordt beschreven en dat de stoffen die volgens dit tekstfragment daarbij ontstaan niet de enige stoffen zijn die ontstaan.
- Gebruik in je uitleg molecuulformules van de genoemde stoffen.
  - Met suikers worden glucose en fructose bedoeld.
  - Ga ervan uit dat de genoemde stoffen in de molverhouding 1 : 1 : 1 ontstaan.
  - Melkzuur is 2-hydroxypropaanzuur.

Met 'zwavelen' (regel 6 van tekstfragment 1) wordt bedoeld het toevoegen van sulfiet. Het volgende tekstfragment, dat is ontleend aan een populair wetenschappelijk tijdschrift, gaat over de functie van sulfiet.

## tekstfragment 2

Sulfiet heeft een multifunctionele opdracht. De dosis heeft als hoofddoel de oxidatie van de most<sup>1)</sup> te verhinderen. Sulfiet zal zuurstof binden tot sulfaat, dat neerslaat en in het depot<sup>2)</sup> terecht komt. Eenmaal in de most zal sulfiet - voor de alcoholische gisting start - een selectie maken in de inwerking van gisten en bacteriën. Zo zal de alcoholische gisting volledig kunnen verlopen voordat de melkzuurbacteriën actief worden. Het belang hiervan zit in de omvormingen die melkzuurbacteriën kunnen doorvoeren. Melkzuurbacteriën zetten niet enkel appelzuur om, sommige stammen zijn in staat ook glucose en fructose om te zetten naar het ongewenste azijnzuur. Omdat niet alle micro-organismen even gevoelig zijn voor sulfiet, kan een selectie worden gemaakt. Sulfiet is aan het eind van de gisting verdwenen, wat de slapende melkzuurbacteriën toelaat hun werk te doen. Ze zetten het agressieve appelzuur om in het veel minder scherpe melkzuur.

noot 1 Most is druivensap dat nog niet (geheel) is gegist.

noot 2 Met depot wordt hier bezinksel bedoeld.

- 3p 16 Geef van de reactie die staat beschreven in regel 2 van tekstfragment 2 de vergelijkingen van beide halfreacties en leid daarmee de totale reactievergelijking af.

Uit beide tekstfragmenten is op te maken dat de hoeveelheid sulfiet die wordt toegevoegd aan nauwe grenzen is gebonden. Zo zal wijn te veel azijnzuur bevatten wanneer te weinig sulfiet wordt toegevoegd. Maar te veel sulfiet toevoegen is ook niet goed.

- 2p 17 Geef twee oorzaken voor een te hoog azijnzuurgehalte wanneer te weinig sulfiet wordt toegevoegd.
- 2p 18 Leg aan de hand van (één van) bovenstaande tekstfragmenten uit wat het nadeel is van het toevoegen van te veel sulfiet.

## Speeksel

Onder normale omstandigheden is de pH van speeksel ongeveer 7. Als de pH in de mond daalt tot een waarde die lager is dan 5,5 kan aantasting van het gebit optreden. Speeksel bevat een aantal buffers. Die buffers kunnen de daling van de pH binnen zekere grenzen houden. Daardoor wordt het gebit beschermd. De zogenoemde buffercapaciteit geeft aan hoe goed een buffer de daling van de pH kan beperken. Bij de bepaling van de buffercapaciteit van speeksel wordt met zogenoemd 'gestimuleerd speeksel' gewerkt. Dat is speeksel dat ontstaat als op iets wordt gekauwd.

Hieronder zijn twee methoden beschreven om de buffercapaciteit van 'gestimuleerd speeksel' te bepalen.

### methode 1

- de pH van het 'gestimuleerde speeksel' wordt gemeten;
- 1,0 mL speeksel wordt toegevoegd aan 3,0 mL 0,0050 M zoutzuur;
- het mengsel wordt 20 minuten geroerd om de ontstane  $\text{CO}_2$  te verwijderen;
- de pH wordt gemeten.

- 3p **19** Leg uit aan de hand van bovenstaande gegevens en het feit dat de pH van speeksel ongeveer 7 is, welk zuur-base koppel in ieder geval in het 'gestimuleerde speeksel' aanwezig is.
- 3p **20** Bereken in welke molverhouding dit zuur en zijn geconjugeerde base in speeksel met  $\text{pH} = 6,8$  voorkomen. Noteer de uitkomst van je berekening als volgt:  $\frac{\text{aantal mol zuur}}{\text{aantal mol geconjugeerde base}} = \frac{\dots}{1}$

Bij een proefpersoon werd de buffercapaciteit van het speeksel onderzocht volgens methode 1. De begin-pH van zijn speeksel was 7,0. Na afloop van de bepaling was de pH van het mengsel 4,5.

- 3p **21** Toon met behulp van een berekening aan dat het speeksel van deze proefpersoon inderdaad een bufferende werking bezit.

### methode 2

Tandartsen gebruiken vaak een vereenvoudigde methode. Daarbij wordt gewerkt met een teststrookje waarop zuren en een indicator zijn aangebracht. Met een bijgeleverd pipetje wordt een druppel 'gestimuleerd speeksel' op het teststrookje gebracht. Dan reageren de zuren met de basen van de buffers die in het speeksel aanwezig zijn. Het teststrookje krijgt daarbij een bepaalde kleur. Met een bijgeleverde kleurenkaart kan worden afgelezen in welk gebied de uiteindelijke pH ligt. Hiermee kan de tandarts een indruk krijgen van de buffercapaciteit van het speeksel.

Hieronder is die kleurenkaart enigszins gewijzigd afgebeeld. De vakjes waarin 'kleur A', 'kleur B' of 'kleur C' staat, hebben in werkelijkheid een bepaalde kleur. De grenzen op de kleurenkaart zijn nogal onnauwkeurig aangegeven.

Dentobuff® Strip		
	eind pH waarde	buffer capaciteit
kleur A	6,0 of meer	hoog
kleur B	4,5 - 5,5	gemiddeld
kleur C	4,0 of minder	laag

- 3p **22** Geef aan welke indicator kan zijn gebruikt op zo'n teststrookje en geef aan welke kleuren kleur A, kleur B en kleur C zijn. Noteer je antwoord als volgt:  
Indicator is: ...  
kleur A is: ...  
kleur B is: ...  
kleur C is: ...

## Creutzfeldt-Jakob/BSE

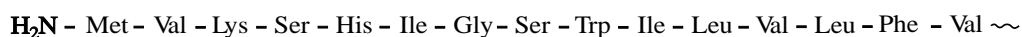
Tijdens de spijsvertering worden eiwitten, bijvoorbeeld uit vlees, onder invloed van enzymen gehydrolyseerd. Daarbij worden peptidebindingen verbroken. Er ontstaan eerst kleinere peptideketens die soms zijn opgebouwd uit slechts enkele aminozuren, de zogenoemde oligopeptiden.

Twee enzymen die hierbij zijn betrokken, zijn trypsine en chymotrypsine.

Trypsine zorgt ervoor dat in eiwitketens na iedere arginine-eenheid en na iedere lysine-eenheid de peptidebinding aan de kant van de C = O groep wordt verbroken. Chymotrypsine 'knijpt' op dezelfde wijze de peptidebindingen naast fenylalanine-, tyrosine- en tryptofaaneenheden.

Zoogdieren hebben in hun lichaam een kleine hoeveelheid eiwit met een speciale functie, het zogenoemde prioneiwit. Deze eiwitsoort speelt een rol bij de overdracht van signalen tussen zenuwcellen.

Hieronder is van een prioneiwit van koeien de volgorde van de eerste 15 aminozuren gegeven:



- 4p **23** Geef de structuurformule van het kleinste oligopeptide dat uit het bovenstaande fragment van 15 aminozuren ontstaat onder invloed van trypsine en chymotrypsine.

De gekke-koeien-ziekte (BSE) wordt veroorzaakt doordat de secundaire en tertiaire structuur van het prioneiwit van de koeien is veranderd. Prioneiwit met deze veranderde structuur veroorzaakt een domino effect: ook andere moleculen van het prioneiwit veranderen van structuur. Veranderd prioneiwit wordt tijdens de spijsvertering niet afgebroken.

In vlees van koeien die zijn besmet met BSE bevindt zich dus veranderd prioneiwit. Wanneer mensen dit vlees binnenkrijgen, hoopt het veranderde prioneiwit zich op in het lichaam. Hierdoor verandert het menselijke prioneiwit ook van structuur. Het veranderde prioneiwit stapelt zich op, vooral in de hersenen. Het normale hersenweefsel sterft langzaam af en er vormen zich vele, kleine holtes in de hersenen. Dit is een vorm van de ziekte van Creutzfeldt-Jakob.

- 2p **24** Verklaar waarom het veranderde prioneiwit niet meer door enzymen kan worden gesplitst.

Er is ook een vorm van de ziekte van Creutzfeldt-Jakob die niet door BSE wordt veroorzaakt maar door een genetische afwijking. De genetische code voor de vorming van prioneiwit is opgeslagen in het DNA van het zogenoemde PRNP gen. Onder een gen wordt hier verstaan de verzameling basenparen op het DNA die de informatie voor de volgorde van de aminozuren in een eiwit bevat.

Het DNA is opgebouwd uit twee strengen: de coderende streng en de matrijsstreng. Aan de matrijsstreng wordt het messenger-RNA (mRNA) gevormd.

In het DNA van het PRNP gen komt een zogenoemde puntmutatie voor: één basenpaar op het DNA is anders. Als gevolg van deze puntmutatie is in het mRNA ook één base anders en wordt op plaats 210 in het prioneiwit niet het aminozuur valine ingebouwd maar het aminozuur isoleucine. Hierdoor kan de fatale structuurverandering van het prioneiwit optreden.

- 3p **25** Geef van de puntmutatie het symbool van de base die op de coderende streng en op de matrijsstreng van het DNA voorkomt en geef het symbool van de base die in het mRNA anders is. Doe dit zowel voor het normale PRNP gen als voor het afwijkende PRNP gen. Gebruik gegevens uit Binas-tabel 70E en gegevens uit deze opgave.

Noteer je antwoord als volgt:

	base op de coderende streng	base op de matrijsstreng	base op het mRNA
normaal	...	...	...
afwijkend	...	...	...

- 2p **26** Leid af wat het nummer is van het basenpaar van de puntmutatie op het PRNP gen. Neem aan dat het basenpaar met nummer 1 tot het triplet behoort dat codeert voor het aminozuur met nummer 1.