Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 2. série

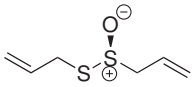
11. ročník (2020/2021)

S3 – Česneková polévka (třetí úvodní úloha)

Autorka: *Natália Ondrejková (e-mail: ondrejkova@mail.muni.cz)* 5 bodů

1. Řešení:

   Látka A: Alicin/allicin
   Látka B: Aliin/Alliin
   Látka C: aliinasa/ alliinasa
   Látka C je enzym katalyzující reakci, při které se štěpí látka B na meziprodukty M1 a M2. Plní tedy funkci katalyzátoru.



Obr. 1: Vzorec allicinu[1]

(2,5 b.)

2. Antibiotika jsou látky, které inhibují růst (množení) mikroorganismů, nebo je usmrcují. Tyhle antimikrobiální vlastnosti se využívají v humánní nebo veterinární medicíně na léčbu infekčních onemocnění způsobených bakteriemi, houbami nebo parazitickými prvoky. Nezabírají však na onemocnění virového původu.

(0,5 b.)

3. Za objevem prvního antibiotika využívaného v medicíně stojí Alexander Fleming. Jednalo se o penicilin z plísně rodu penicillium, který objevil v roce 1928. Před odchodem na dovolenou, jednou nechal náhodou ležet na svém stole misku s bakteriální kulturou. Po návratu si všiml, že na misce vyrostla plíseň, kolem které se vytvořil kruh bez bakterií. Tato skutečnost ho následně inspirovala k dalšímu výzkumu.

   Jako správná odpověď byl uznán i Ernest Duchesne.

(0,5 b.)

4. Polévka není vhodným způsobem přípravy česneku, pokud chceme co nejvíc využít látek, které jsou v něm obsaženy. Látky jako allicin nebo vitamíny (skupiny B a C) by vařením začaly degradovat a výsledná polévka by obsahovala jenom zlomek toho, co syrový česnek. Vhodným způsobem přípravy by mohla být třeba česneková pomazánka ze syrového česneku nebo oplatky s česnekem a medem. Dalšími zajímavými alternativami, které jste doporučili, sovičce byl i česnekový likér, pesto, topinky s česnekem, česnek se špenátem či česnek s medem a mlékem.

(1,0 b.)

5. Chřipka je virové onemocnění způsobené RNA virem, antibiotika na virová onemocnění nezabírají.

(0,5 b.)

[1] Zdroj: Wikipedia (Dostupné zde)

S4 – Feráty (čtvrtá úvodní úloha)

Autor: Miroslav Brumovský (e-mail: mbrumovsky@mail.muni.cz) 7 bodů

1. Železo se v přírodě běžně vyskytuje v oxidačních stavech +II a +III. Ojediněle se vyskytuje i v elementární podobě, a to převážně meteoritického původu.

   V uvedených oxidačních stavech se železo vyskytuje v pevné formě.

   V rozpuštěné formě převládá železo jako kation Fe^{2+}, který je rozpustnější než Fe^{3+}.

   Komentář: identifikace stavů +II a +III vám zpravidla nečinila problém. Spousta z vás však zapomněla rozlišit či alespoň okomentovat pevné a rozpuštěné fáze Fe, čímž jste se připravili o 0,25 bodu. Průměrný zisk ze všech odevzdaných řešení: 53 %.

   (0,50 b.)

2. Příklad odpovědi:

Triviální název minerálu	**Systematický název minerálu**	**Sumární vzorec**
Magnetit	oxid železnato-železitý	Fe_3O_4
Hematit	oxid železitý	Fe_2O_3
Pyrit	disulfid železnatý	FeS_2

   Komentář: tento úkol jste zvládli skoro všichni na plný počet bodů. Průměrný zisk ze všech odevzdaných řešení: 97 %.

   (1,50 b.)

3. Dle chemického názvosloví je v železanech železo přítomno v oxidačním stavu +VI. V širším slova smyslu se jako železany (feráty) označují, zejména v anglické literatuře, sloučeniny železa ve všech oxidačních stavech vyšších než ty, se kterými se běžně setkáváme v přírodě.

   Komentář: tento úkol také málokomu činil problémy, průměrný zisk ze všech odevzdaných řešení: 98 %.

   (0,25 b.)

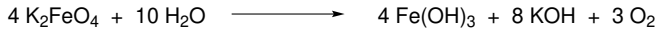
4. Řešení:

   Případně:

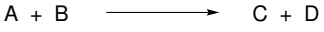
   Komentář: někteří z vás citovali reakce z literatury, které obsahovaly jiné reaktanty (např. Fe_2O_3, KOH aj.). Tyto reakce nejsou sice špatně, avšak neodpovídají zadání úkolu, ve kterém byly jako reaktanty uvedeny dusičnan draselný a železo. Průměrný zisk ze všech odevzdaných řešení: 51 %.

   (0,75 b.)

5. Uvažujeme probíhající reakci:



kterou lze schematicky zapsat jako:



Pro jednoduchost budeme uvažovat pouze první produkt oxidace (D může teoreticky dále reagovat na E, atd.).

Rychlost úbytku ciprofloxacinu (B) můžeme pak vyjádřit jako:

$$\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} = -k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

kde k je rychlostní konstanta 2. řádu, [A] je okamžitá koncentrace železanu a [B] je okamžitá koncentrace ciprofloxacinu. Vzhledem k nadbytku železanu můžeme součin $k[\mathrm{A}]$ považovat za konstantní, čímž získáme rychlostní konstantu pseudoprvního řádu a kinetická rovnice se zjednoduší.

$$k[\mathrm{A}] = k' = konst.$$

$$\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} = -k'[\mathrm{B}]$$

Čas potřebný pro degradaci 90 % ciprofloxacinu získáme z integrované kinetické rovnice (pseudo)prvního řádu:

$$[\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0 \exp\left(-k't\right)$$

$$\frac{[\mathrm{B}]}{[B]_0} = 0{,}1 = \exp\left(-k't\right)$$

$$\ln 0{,}1 = -k't$$

$$t = \frac{-\ln 0{,}1}{k'}$$

Po dosazení:

$M_r(\mathrm{K_2FeO_4}) = 198{,}04$
$k' = 470\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}} \cdot 10\ \mathrm{mg\ dm^{-3}}\ /\ 198{,}04\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$
$k' = 470\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}} \cdot 5{,}05 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$
$k' = 0{,}0237\ \mathrm{s^{-1}}$
$t = -\ln(0{,}1)\,/0{,}0237 = 97{,}2\ \mathrm{s} = 1{,}62\ \mathrm{min}$ (1 min, 37 sec)

K oxidaci 90 % ciprofloxacinu v odpadní vodě dojde za 1 minutu a 37 vteřin, reakce je tedy poměrně rychlá.

Podle uvedeného scénáře by skutečně došlo k výraznému úbytku koncentrace ciprofloxacinu.

Komentář: tento příklad dělal řadě z vás problémy a někteří ho proto ani nezkoušeli vypočítat. Radu, jak postupovat, jste mohli najít ve studijním textu, na který bylo odkazováno v zadání. Někteří z vás se sice dobrali správného postupu, ale špatně spočítali molární hmotnost železanu draselného (zapomněli jste na draslík), a vyšla vám proto nesprávná hodnota. Někteří také zapomněli odpovědět na závěrečnou otázku tohoto úkolu. Průměrný zisk ze všech odevzdaných řešení: 34 %.

(**2,50 b.**)

6. Obecně nedostačuje, protože nedokonalou oxidací kontaminantu mohou vznikat i toxičtější látky. K vyloučení zvýšení celkové toxicity při degradaci látky je proto vhodné dosáhnout její úplné mineralizace (případně ověřit, například pomocí ekotoxikologických testů, že vznikající produkty jsou méně rizikové pro životní prostředí).

   Komentář: tato otázka se ukázala být v celku zákeřná, zejména kvůli slovu „obecně“. Spousta z vás totiž odpovídala v kontextu předchozího úkolu a diskutovala degradaci ciprofloxacinu. Dalším kamenem úrazu bylo slovo „částečná“, kterou někteří pochopili jinak, než bylo zamýšleno, a to tak, že část kontaminantu zůstane nezreagovaná. I v tomto případě však, pokud vaše argumentace byla správná, byla odpověď bodově hodnocena. Průměrný zisk ze všech odevzdaných řešení: 36 %.

   (**0,50 b.**)

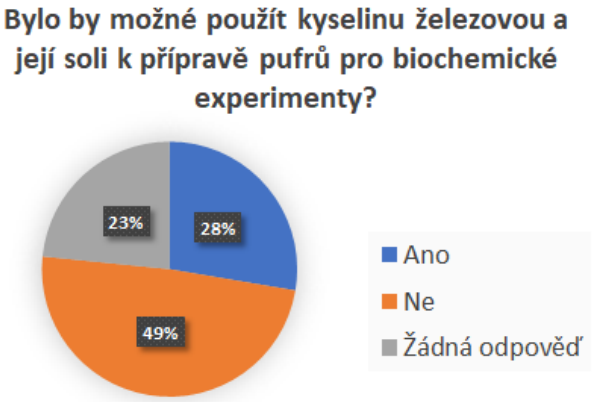
7. Znečištění může být odstraněno oxidací reaktivním nascentním kyslíkem nebo pomocí koagulace pomocí sloučenin Fe^{+III}. Navíc vznikající hydroxid draselný je schopen hydrolyzovat některé látky a neutralizovat kyseliny.

   Komentář: většina správně identifikovala alespoň jeden ze dvou hlavních mechanismů odstraňování znečištění vod pomocí železanů. Překvapivě oxidaci látek jste často neuváděli jako hlavní mechanismus, i přes to, že silné oxidační schopnosti železanů byly zmíněny v zadání. Průměrný zisk ze všech odevzdaných řešení: 68 %.

   (**0,50 b.**)

8. Kyselinu železovou a její soli nelze k přípravě pufrů pro využití v biochemii použít hned z několika důvodů. Prvně se jedná o látky se silnými oxidačními účinky, díky kterým by velmi pravděpodobně došlo k degradaci biomolekul. Druhak je kyselina železová a její soli v poměrně širokém rozsahu pH nestabilní, a tudíž je nelze použít jako pufr. Postupně u nich dochází k redukci doprovázené změnou pH. Dalším problémem je následná koagulace sloučenin Fe^{+III}, při které by pravděpodobně došlo k vysrážení nerozložených biomolekul.

   Komentář: tento úkol byl tak trochu chyták ☺. Cílem bylo zjistit, zda si dokážete spojit informace z jednotlivých částí úlohy. Pokud víte, že železany jsou silná oxidační činidla (podobně jako například manganistan draselný), a navíc nejsou stabilní v roztoku, tak asi nebudou vhodným kandidátem pro biochemické pufry. Ostatně proteiny či buňky, které jsou častým předmětem výzkumu v biochemii, představují zároveň znečištění, které lze na čistírnách nebo úpravnách vod odstraňovat železany. K autorovu velkému překvapení (přesněji zděšení) však úspěšnost tohoto úkolu nebyla tak vysoká, viz graf níže. Někteří sice správně uvedli odpověď „ne“, ale se špatným či nedostačujícím zdůvodněním. Průměrný zisk ze všech odevzdaných řešení: 37 %.


Bylo by možné použít kyselinu železovou a její soli k přípravě pufrů pro biochemické experimenty?
23%
28%
49%
Ano
Ne
Žádná odpověď

(**0,50 b.**)

A2 – Věda vaření vody

Autorka: Lenka Karpíšková (e-mail: lenula.kar@gmail.com) 11 bodů

1. Stav plynu před nafouknutím lze vyjádřit stavovou rovnicí ideálního plynu, veličiny označme indexy 1:

$$p_1 V_1 = n_1 R T_1$$

Po převedení teploty a objemu na jednu stranu rovnice dostaneme:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{n_1 R}{p_1}$$

Stav plynu po nafouknutí bude analogický, označme ho indexem 2:

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{n_2 R}{p_2}$$

Tlak ani látkové množství se během experimentu nemění, takže platí:

$$\frac{n_1 R}{p_1} = \frac{n_2 R}{p_2}$$

V tom případě také platí:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Cílem je zjistit, z kolika procent má být na začátku pokusu kruh nafouknutý, zajímá nás tedy poměr V_1/V_2. Teplotu je třeba dosadit v K (teplotu není možné dosadit ve °C, v tom případě by třeba teplota −10 °C znamenala, že vyjde záporný objem, což není možné).

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{(20 + 273{,}15)\ \mathrm{K}}{(50 + 273{,}15)\ \mathrm{K}} = 0{,}91 = 91\ \%$$

Kruh by měl být nafouknutý z 91 %, aby se po zahřátí nafouknul úplně.

(**1,00 b.**)

2. Na vzduch v kruhu tlačí okolní vzduch jednou atmosférou a také samotný kruh. Na nafouknutí kruhu je třeba přetlačit nejen okolní vzduch, ale i samotnou hmotu kruhu. Tlak v nafouknutém kruhu tak musí být vyšší než tlak okolního vzduchu. Někteří řešitelé uváděli, že když se zvyšuje teplota, musí stoupat tlak, tady jsme ovšem uvažovali, že zvýšení teploty se kompenzuje změnou objemu.

(**0,50 b.**)

3. Pro výpočet použijeme stavovou rovnici ideálního plynu:

$$pV = nRT$$

Neznáme látkové množství, to je třeba vypočítat z objemu vody:

$$m = V\rho = 0{,}05 \text{ ml} \cdot 1 \text{ g ml}^{-1} = 0{,}05 \text{ g}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0{,}05 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 2{,}8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Dosadíme do stavové rovnice:

$$V_{pára} = \frac{nRT}{p} = \frac{2{,}8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 8{,}314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (20 + 273{,}15) \text{ K}}{101325 \text{ Pa}}$$

$$V_{pára} = 6{,}7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = 67 \text{ ml}$$

Vypočteme poměr objemu páry ku kapalině:

$$\frac{V_{pára}}{V_{kapka}} = \frac{67 \text{ ml}}{0{,}05 \text{ ml}} = 1340$$

Objem páry je 1340× větší než objem kapky.

(1,50 b.)

4. Brno se nachází v nadmořské výšce zhruba 273 m. Teplota varu vody odpovídající této nadmořské výšce je 99,2 °C. V nejvýše ležící obci v Česku, Kvildě, která leží v nadmořské výšce 1065 m, vře voda při 96,6 °C. Teplota varu vody 100 °C představuje dobrou orientační zapamatovatelnou hodnotu, ale je třeba ji brát s určitou rezervou. V případě přesnější práce, např. v chemické laboratoři, je vhodné teplotu varu určit podle aktuálního tlaku, ideálně změřeného třeba barometrem přímo v laboratoři.

(0,75 b.)

5. Řešení:

A – 3. pevná fáze
B – 8. kapalina
C – 2. plyn
D – 7. koexistenční křivka pevná fáze-pára
E – 5. koexistenční křivka pevná fáze-kapalina
F – 1. koexistenční křivka kapalina-pára
G – 4. trojný bod
H – 6. kritický bod

(1,60 b.)

6. Fáze je forma hmoty, která má ve všech svých částech stejné chemické složení a fyzikální stav. Někteří řešitelé uváděli, že fáze je jiný název pro skupenství, ale fáze a skupenství není totéž. Například cín se vyskytuje ve dvou modifikacích – bílý cín při teplotě pod 13 °C přechází na šedý cín ve formě prášku. Obě modifikace cínu mají pevné skupenství, ale jedná se o rozdílné fáze.

(0,50 b.)

7. Led má větší objem (menší hustotu) než voda, což souvisí s jeho krystalickou strukturou, která je velmi otevřená z důvodu výskytu vodíkových můstků. Pokud se tlak zvyšuje, je výhodnější menší objem (větší hustota), tedy je preferována kapalná fáze. Pro úplný popis tohoto neobvyklého chování bylo třeba popsat i pevnou fázi, nejen změnu hustoty kapalné vody v závislosti na teplotě. To totiž samo o sobě nevysvětluje polohu a tvar křivky mezi pevnou a kapalnou fází.

(0,50 b.)

8. Čím rychleji se pot odpařuje, tím více se chladíme. Vzduch foukaný větrákem odstraňuje vypařenou vodní páru a tím umožňuje rychlejší vypařování. Navíc dochází k výměně vzduchu v blízkosti těla, který je tělem zahříván.

(0,50 b.)

9. Tlak nasycené vodní páry pro teplotu 20 °C se vypočítá dosazením do Antoineovy rovnice:

$$\log p_{20} = A - \frac{B}{C+T} = 8{,}07131 - \frac{1730{,}63}{233{,}426+20} = 1{,}24$$

$$p_{20} = 10^{1{,}24} = 17{,}4 \text{ mmHg} = 2{,}32 \text{ kPa}$$

Analogicky se vypočítá i tlak pro teplotu 50 °C, $p_{50} = 12{,}3$ kPa. Vyšší tlak je při 50 °C, při vyšší teplotě se může vypařit více vody.

(0,75 b.)

10. Vznik rosy souvisí s poklesem teploty během noci. V noci je nižší teplota, takže se sníží tlak nasycené vodní páry (viz úkol 9), což znamená, že ve vzduchu může být vypařené menší množství vodní páry. Přebytečná vodní pára zkondenzuje a vytvoří rosu.

(0,50 b.)

11. Ve vzduchu může být jen tolik vodní páry, jaký je tlak nasycené vodní páry. Jestliže by měl být tlak vodní páry větší, tak to znamená, že voda není jen v plynném, ale i kapalném stavu, takže prší. Tlak nasycené vodní páry při 20 °C $p_{20} = 2{,}32$ kPa byl vypočítán v úkolu číslo 9. Tlak vody se vypočítá ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$pV = nRT$$

Jedinou aktuálně neznámou veličinou je látkové množství, které lze vypočítat z hmotnosti:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{18 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

Dosadíme do stavové rovnice:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1\ \text{mol} \cdot 8{,}314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot 293{,}15\ \text{K}}{1\ \text{m}^3} \approx 2\,440\ \text{Pa} = 2{,}44\ \text{kPa}$$

Tlak p je větší než p_{20}, proto můžeme konstatovat, že prší.

(**1,25 b.**)

12. Při zavření sklenice s vodou do vakua se bude dít následující:

    1. Nejprve se voda odplyní, to znamená, že se vzduch rozpuštěný ve vodě dostane pryč. S poklesem tlaku totiž klesá rozpustnost plynů ve vodě.
    2. Voda začne vřít. Tlak se snížil natolik, že voda přechází do plynného stavu.
    3. Varem se voda ochlazuje, unikají totiž molekuly s největší energií a rychlostí, tedy ty, které jsou nejteplejší. Voda se ochladí natolik, že zmrzne a stane se z ní led. Zmrznutí nastává orientačně po několika minutách. Je možné, že kdyby ve sklenici bylo opravdu malé množství vody, voda by byla ohřívána sklenicí a ke zmrznutí by nedošlo. Z praxe víme, že voda určitě zamrzá, když je v běžné cca 250ml sklenici asi 10 ml vody. V zadání bylo uvedeno, že se jedná o sklenici s vodou, takže je vhodné předpokládat, že ve sklenici bylo alespoň 10 ml vody a je třeba vznik ledu uvažovat.
    4. Led sublimuje, dokud se všechen neodpaří. Pořád se totiž ustavuje rovnováha mezi pevnou a plynnou fází, která se obnovuje odčerpáváním plynů z uzavřeného prostoru. Tento proces ale trvá velmi dlouho, protože při nízké teplotě se voda vypařuje jen málo.

       Finální stav je tedy prázdná sklenice a žádná voda. Sklenice ve vakuu nepraskne, pobyt ve vakuu jí nijak neublíží. Pokud v materiálu není obsaženo nic, co by mohlo expandovat (plyn), nedochází k jeho porušení.

    Za uvedení a objasnění varu bylo udělováno 0,65 b., ledu (popřípadě alespoň ochlazování) 0,55 b. a odpaření veškeré vody 0,45 b. Za uvedení odplynění bylo přiděleno navíc 0,55 b. s tím, že maximální počet bodů za úkol je 1,65 b.

    (**1,65 b.**)

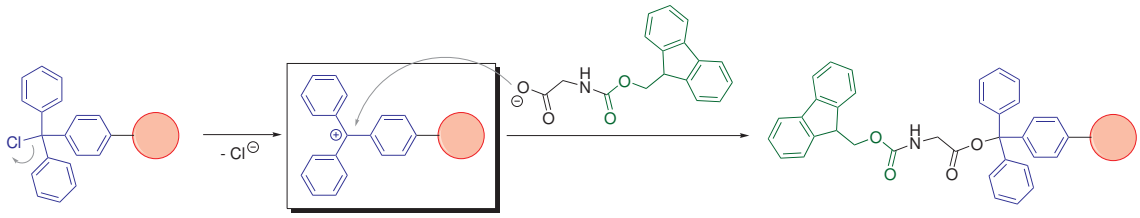
B2 – Hrátky s kolagenem – Peptidy na kuličkách

Autor: *Tomáš Fiala (e-mail: tfiala@ethz.ch)* 14 bodů

1. V textu k úloze je psáno, že nabobtnáním „dojde k roztažení nosiče a odhalení jeho maximálního povrchu“. Odhalením jeho maximálního povrchu dojde zároveň k odhalení všech tritylových funkčních skupin, které nosič nese. Pokud nabobtnání nebude dostatečné, může se stát, že zdaleka ne všechny tritylové skupiny na povrchu zreagují s první aminokyselinou, a tím výrazně snížíme výtěžek celé syntézy.

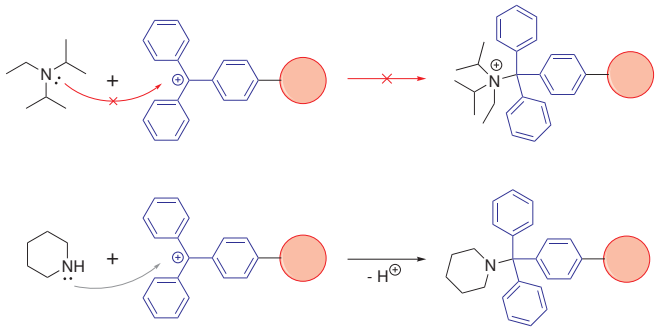
(1,00 b.)

2. Správně je c), S_N1 mechanismus (0,75 b.). Klíčovým intermediátem je tritylový karbokation (za strukturu v rámečku níže 0,75 b.).



(1,50 b.)

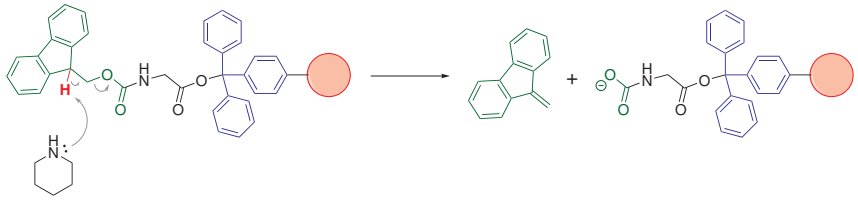
3. DIPEA, jakožto stericky náročná a nenukleofilní báze s tritylovým karbokationtem nereaguje. Oproti tomu, piperidin je velmi nukleofilní a s tritylovým karbokationtem by reagoval preferenčně. Nedošlo by tak k připojení žádné aminokyseliny na nosič (vysvětlení 0,75 b., schéma 0,75 b.



Několik řešitelů uvádělo, že by se místo navázání aminokyseliny na kuličky odstranila Fmoc chránící skupina. To je částečně pravda, k této reakci by jistě došlo, ale to by teoreticky nemuselo vadit, kdyby se předtím byla aminokyselina schopna správně navázat na kuličky (proběhly by dva kroky v jednom). Jenže díky nukleofilicitě piperidinu by k tomu aminokyselina nedostala příležitost, a pokud ano, tak by se v odchráněné formě vázala spíše přes dusík (ten je více nukleofilní) než přes karboxylát. Proto za tuto odpověď byly udělovány jen částečné body.

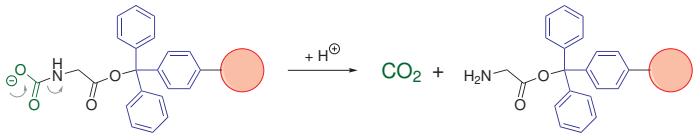
(1,50 b.)

4. Viz schéma. Body uděleny za označení správného atomu vodíku (celé schéma není potřeba).



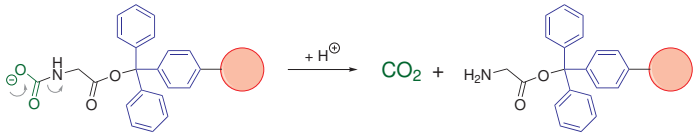
(1,00 b.)

5. Oním plynem je CO_2 (1,00 b.), který vzniká podle schématu níže.



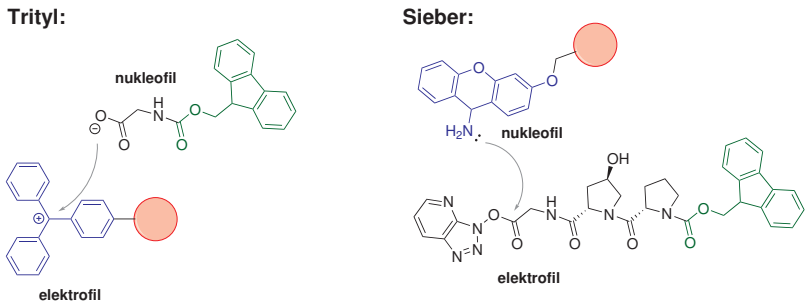
(1,00 b.)

6. Roli tady hraje opět již známý tritylový karbokation. Po protonaci a odstoupení peptidu ve formě karboxylové kyseliny může zbylý tritylový karbokation reagovat s jiným nukleofilem, kterým může být i -OH skupina hydroxyprolinu (0,50 b. za vysvětlení, 0,50 b. za strukturu klíčového kroku). *Nebodovaná poznámka:* aby se tomuto zabránilo, v praxi se do reakční směsi přidává malé množství jiného (jinak neškodného) nukleofilu (např. vody) a/nebo redukčního činidla (např. organického silanu).



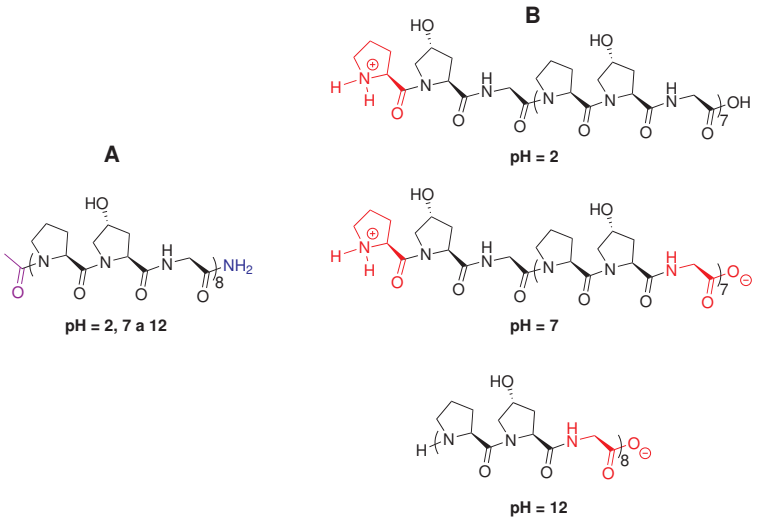
(1,00 b.)

7. Důvodem je skutečnost, že tritylový karbokation je elektrofil a potřebuje k sobě nukleofilního partnera. Z karboxylové skupiny aminokyseliny získáme nukleofil pouhou deprotonací bazí. Není tedy třeba žádný další aktivátor. Oproti tomu, Sieberův amid obsahuje aminoskupinu, která je nukleofilní a potřebuje elektrofilního partnera. Aktivátor HATU přemění karboxylovou skupinu na tzv. aktivovaný ester, který je elektrofilem. Za každou strukturu 0,50 b. Za každé správné označení elektrofil/nukleofil 0,25 b.



(3,00 b.)

8. Peptid **A** se bude při všech uvedených hodnotách pH vyskytovat ve stejné formě (0,50 b.). Pozor! Mnoho řešitelů kreslilo v kyselém a neutrálním prostředí protonovaný amidický dusík. Ten však není vůbec bazický kvůli konjugaci s CO skupinou. Peptid **B** se oproti tomu bude vyskytovat při různých pH v různých protonačních formách – amoniová sůl, obojaký ion (neboli zwitterion) nebo karboxylát (0,50 b. za každou strukturu **B**). Poznámka: pro zcela správné zakreslení forem B při pH 2 a 7 je nutné rozkreslit strukturu, jak je uvedeno níže. Bylo však tolerováno i kondenzovanější zakreslení, pokud byl správně uveden stupeň protonace a náboj na *N*-koncovém dusíku.



(**2,00 b.**)

9. První klíčový výpočet je skutečný počet kroků syntézy. Pro celkem 8 opakování sekvence Pro-Hyp-Gly je potřeba připojit první peptid (+1), pak sedmkrát zopakovat odchránění (+7) a amidaci (+7), ještě jednou odstranit chránící skupinu (+1), provést capping (+1) a uvolnění peptidu z kuliček (+1).

   Počet kroků $= 1 + 7 + 7 + 1 + 1 + 1 = 18$ (0,50 b.)

   Celkový výtěžek následně vypočítáme jako výtěžek jednoho kroku umocněný na počet kroků:

   Celkový výtěžek = (výtěžek)$^{\text{(počet kroků)}}$ (0,75 b.)

   Pro jednotlivé výtěžky to tedy znamená:

   99%: CV $= 0{,}99^{18} =$ **0,83 ... 83%** (0,25 b.)

   95%: CV $= 0{,}95^{18} =$ **0,40 ... 40%** (0,25 b.)

   80%: CV $= 0{,}80^{18} =$ **0,018 ... 1,8%** (0,25 b.)

   Všimněte si tedy, že i (na první pohled) zanedbatelné snížení výtěžku z 99 % na 95 % u každého kroku může u takto multikrokové reakce vést k výrazné redukci konečného výtěžku na méně než polovinu. Výtěžky, které se neblíží kvantitativnímu výtěžku (zde příklad 80 %), jsou pak zcela nepoužitelné, jelikož po tolika krocích zbude jen zanedbatelné množství produktu.

   (**2,00 b.**)

C2 – Chemické látky a člověk – dermální expozice

Autoři: *Filip Vrtiak, Lenka Suchánková a Simona Rozárka Jílková* 13 bodů
(e-mail: rozarka.jilkova@recetox.muni.cz)

1. Jedna z nejčastějších ingrediencí bývá voda (aqua). U Rozárky doma má nejvíce látek šampon – 20. A nejméně pak ocet ☺).

   (**0,90 b.**)

2. Možné dělení:

   (a) Základní složka/nosiče (jako voda, tuk)
   (b) Obohacující látky (jako například vitamíny, speciální oleje)
   (c) Konzervanty
   (d) Parfémy
   (e) Barviva
   (f) Občas tvrdé, abrazivní částice

   (**0,75 b.**)

3. Vyšší $\log(K_{ow})$ bude mít butylparaben, jelikož má delší alkylový řetězec. Pokud má butylparaben vyšší $\log(K_{ow})$, tak je více rozpustný v tucích, méně ve vodě. Ve vodném prostředí bude méně migrovat než hydrofilnější methylparaben. Butylparaben ale snadněji přejde přes pokožku, která obsahuje lipidickou vrstvu.

   (**0,90 b.**)

4. My jsme našli celulosové a polypropylenové. Často jste zmiňovali i bavlnu a obecně netkané textilie.

   (**0,75 b.**)

5. Např. benzylalkohol, citral, cinnamal, geraniol. A ano, Rozárka někdy má reakci na kosmetiku.

   (**0,75 b.**)

6. Hlavním důvodem, proč se ftaláty v extraktech nachází, je ten, že samotný ubrousek je často tvořen plastem a zároveň je plastový i jeho obal. Takže opravdu se tam ftaláty, změkčovadla, vyskytují. Dalším důvodem může být kontaminace během procesu výroby, kdy se mohou používat plastové části obsahující ftaláty. A také může být chybná analýza – ať už bylo špatné samotné vzorkování, nebo došlo k zanesení ftalátů do vzorku v laboratoři. Ftaláty jsou v plastech, takže kdykoliv vzorek projde nějakou plastovou hadičkou nebo nádobou, bude kontaminován ftaláty. I proto jsou tak důležité slepé vzorky.

   (**0,75 b.**)

7. Hodnota 17,2 μg g^{-1} je odlehlou hodnotou. V dalších výpočtech s ní nebudeme pracovat. Výsledný průměr je 98,925 μg g^{-1}.

   Postup:

   (a) Seřazení hodnot od nejnižší po nejvyšší (17,2 < 91,6 < 98,7 < 100,9 < 104,5)

(b) Vypočtení hodnot Q pro maximální a minimální hodnotu a porovnání s mezní hodnotou.

$$Q_{max} = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

$$Q_{max} = \frac{104{,}5 - 100{,}9}{(104{,}5 - 17{,}2)}$$

$$Q_{max} = 0{,}0412$$

Hodnota Q_{max} je menší jak mezní hodnota pro pět měření pro Dean-Dixonův test (0,642). Nejedná se o odlehlou hodnotu.

$$Q_{min} = \frac{x_2 - x_1}{R}$$

$$Q_{min} = \frac{91{,}6 - 17{,}2}{(104{,}5 - 17{,}2)}$$

$$Q_{min} = 0{,}852$$

Hodnota Q_{min} je větší jak mezní hodnota pro pět měření pro Dean-Dixonův test (0,642).

(c) Hodnota 17,2 μg g^{-1} je tedy odlehlá, bude vyškrtnuta a celý test bude zopakován pro zbylé čtyři výsledky.

(d) Seřazení hodnot od nejnižší po nejvyšší ($91{,}6 < 98{,}7 < 100{,}9 < 104{,}5$)

(e) Vypočtení hodnot Q pro maximální a minimální hodnotu a porovnání s mezní hodnotou.

$$Q_{max} = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

$$Q_{max} = \frac{104{,}5 - 100{,}9}{(104{,}5 - 91{,}6)}$$

$$Q_{max} = 0{,}279$$

Hodnota Q_{max} je menší jak mezní hodnota pro čtyři měření pro Dean-Dixonův test (0,765). Nejedná se o odlehlou hodnotu.

$$Q_{min} = \frac{x_2 - x_1}{R}$$

$$Q_{min} = \frac{98{,}7 - 91{,}6}{(104{,}5 - 91{,}6)}$$

$$Q_{min} = 0{,}550$$

Hodnota Q_{max} je menší jak mezní hodnota pro čtyři měření pro Dean-Dixonův test (0,765). Nejedná se o odlehlou hodnotu.

(f) Do průměru se odlehlé hodnoty nezapočítávají, výsledný průměr hmotnostního zlomku je 98,925 μg g^{-1}.

(**1,49 b.**)

8. Řešení:

$$\text{riziko} = \frac{\text{množství látky, které se do těla může dostat (vztažená na hmotnost jedince)}}{\text{množství, které definujeme jako bezpečné (vztažená na hmotnost jedince)}}$$

V ideálním případě hodnoty vychází v intervalu $\langle 0;1)$. Pokud je množství látky potenciálně přijaté vyšší než bezpečné množství látky, pak je to pro organismus riziko a může dojít k jeho poškození. Tedy, pokud hodnoty rizika vyjdou > 1, je zde riziko vyšší, než je pro společnost únosné a je zapotřebí udělat nápravná opatření.

Aby hodnoty byly porovnatelné, je důležité daná množství vztáhnout na hmotnost jedince. Je rozdíl v účincích, když stejné množství látky sní dítě (12 kg) nebo dospělý muž (80 kg).

(**0,75 b.**)

9. Řešení:

A.

$$\frac{\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{rok}}{\text{kg} \cdot \text{den}} = \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$$

B. Denní příjem za daných podmínek je 0,00013 mg kg^{-1} den^{-1}.

$$EDI = \frac{(CS \cdot CF \cdot SA \cdot AF \cdot ABS \cdot EF \cdot ED)}{(BW \cdot AT)}$$

$$EDI = \frac{(98{,}925 \cdot 0{,}000001 \cdot 5190 \cdot 1 \cdot 0{,}03 \cdot \left(\frac{365}{7} \cdot 4\right) \cdot 70}{(70 \cdot (365 \cdot 70))}$$

$$EDI = 1{,}26 \times 10^{-4} \text{ mg kg}^{-1} \text{ den}^{-1}$$

Průměrný hmotnostní zlomek vyšel v μg g^{-1}, do vzorečku jste hodnotu měli zadat v g g^{-1}. Poměr mezi oběma jednotkami je ale stejný, tedy číslo je také stejné.

Frekvence expozice se násobí počtem let, během nichž k expozici dochází. Protože frekvenci násobíme roky, je zapotřebí vypočítat frekvenci během jednoho roku (pozor, ne týdne!).

$$EF = \frac{\text{počet dní v roce}}{\text{počet dní v týdnu}} \cdot \text{počet použití ubrousků během týdne}$$

(**2,99 b.**)

10. HI je 0,0000093 ($9{,}27 \times 10^{-6}$), což je vyšší než společností přijatelné riziko jeden případ rakoviny z milionu (0,000001; 1×10^{-6}). To znamená, že je zapotřebí zavést nápravná opatření, v tomto případě zakázat prodej.

$$HI = EDI \cdot SF$$

$$HI = 1{,}26 \times 10^{-4} \cdot 0{,}0737$$

$$HI = 9{,}27 \times 10^{-6}$$

Oprava: Slope factor (SF) měl ve studijním materiálu špatně uvedenou jednotku. Správně je jednotka mg^{-1} kg den. Proto je výsledek bezrozměrný.

A jak by mohl příběh končit? Vybrali jsme pár vašich odpovědí.

David Lipowski:

„Paní Svobodová byla pobouřená. Okamžitě začala obvolávat všechny novináře, druhý den se v celém Španělsku neřešilo nic jiného. Den na to celou fabriku zavřeli a stáhli všechny ubrousky z prodeje. Paní Svobodová měla pod čepicí, chtěla využít mezeru na trhu a také jí hrál do karet levný pronájem i s vybavením staré, teď již zavřené továrny na ubrousky.“

Hana Moravčíková:

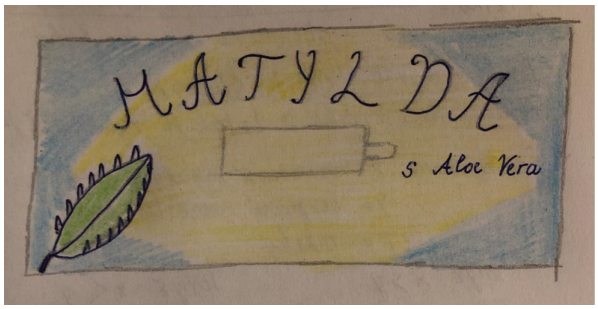
„A tak si paní Svobodová řekla, že tyhle ubrousky už raději kupovat nebude – nejenže má po nich vyrážku, dokonce obsahují potenciálně karcinogenní látky, ačkoli čísla nejsou nijak dramatická, rozhodla se napsat svým přátelům ze španělské hygieny, aby výrobu a balení ubrousků Humisenorita zkontrolovali.“

(1,49 b.)

11. Podívejte se na vybrané ubrousky kolegů.

(a) **Zubrousky (majitel firmy Filip Hůlek)**
Ubrousky by byly z polyesteru, jako zvlhčovadlo propylenglykol s vodou. Aroma zubra bohužel neexistuje :/, a tak se budu muset spokojit s nějakými citronovými silicemi. Jako konzervant volím benzoan sodný – v malém množství v ubrouscích je v pohodě. A jako další látky bych přidal vitamin E a nějaké další, které jsou v ubrouscích potřeba, ale člověka jen tak nenapadnou.

(b) **Matylda bez parfému s výtažkem z aloe vera (majitelka firmy Olivie Matyasková)**
Složení: bavlna, aqua, tocopherol, sodium citrate, polyglyceryl-4 caprate, aloe barbadensis leaf extract, potassium sorbate, glycerin, decyl glucoside.



(**0,75 b.**)

12. Nejvyšší hodnoty byly nalezeny na pásu v balírně, a i na skladovaném citrusovém ovoci, kde jsou koncentrace větší jak na Alfonsových meruňkách. Chlorpyrifos byl pravděpodobně použit při ošetření citrusů, z nichž se na pás dostal při jejich transportu. Z pásu se pak chlorpyrifos přenášel na ostatní ovoce, které po pásu putovalo.

(**0,75 b.**)