محاضرة رقم 12 أسس هندسة الأغذية

د. اسعد رحمن سعيد الحلفي

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

حركية التفاعلات الكيميائية في الأغذية

Kinetic of chemical reacations in food

ان حركية التفاعلات تعمل في الأغذية خلال عملية التصنيع والخزن. بعض التفاعلات تفقد نوعية المنتج، هذا الفقد يجب ان يكون قليل بينما من جانب آخر تعطي نكهة ولون مرغوبين وهذه يجب ان تكون مثلى.

الحركيات Kinetics هو علم يشترك في دراسة معدلات التفاعل الكيميائي وميكانيكيته.

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

نظرية معدلات التفاعل

Theory of reaction rates

① نظرية الاصطدام Collision: تنسب التفاعلات الكيميائية على مستويات الى التصادمات بين الجزيئات التي لها طاقة عالية تنتج قوى تنافر طبيعية بين الجزيئات. في الغازات معدلات التفاعل الكيميائي بين جزيئين يتبعا بتباع استخدام المعادلات الحركية للجزيئات والاحتمالية الاحصائية للتصادم بين الجزيئات التي تمتلك مستوى طاقة كافية للتفاعل ليحدث عند درجة حرارة معينة.

② نظرية التنشيط activation th.: تفترض ان الجزيئات تمتلك حجوم غير مستقرة labile مع تركيب. هذه الحجوم قد تكون طبيعية مشتتة بواسطة التأرجح oscillating مع الجزيئات او بواسطة steric hindrance إعاقة بواسطة مجموعة او ارتباط الجزيئات.

أنواع التفاعلات

① تفاعلات أحادية Unimolecular

أحد أنواع هو الذي يحدث خلال تحطيم مكونات الغذاء بالاستحلال مع مركب ، جزء من الجزيئة ينشق خارجاً split off او ايونات تتداخل مع بعض البعض لتكوين مركبات معقدة . اعادة الترتيب الداخلي لتكوين مركب جديد :

$$A \xrightarrow{k_1} \text{products} \quad \text{—①}$$

التفاعل قد يحدث بأكثر من خطوة وفي بعض الحالات تكوين نواتج الوسطي يتفاعل مع المركب الاصلي .

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} \text{product} \quad \text{—②}$$

$$A \xrightarrow{k_1} B + A \xrightarrow{k_3} \text{product} \quad \text{—③}$$

التفاعل ① و ② :

$$\frac{dA}{dt} = k\, f(A)$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

تفاعل ③

$$\frac{dA}{dt} = k_1 f(A) + k_3 \left[f(A) + f(B) \right]$$

② تفاعلات ثنائية Bimolecular

وهو تفاعل يشترك بأكثر من جزيئة واحدة :

$$aA + bB \xrightarrow{k_3} cC + dD$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

② التفاعلات العكوسة

$$nA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} bB + cC$$

حيث $F(A)$ و $F(B)$ و $F(C)$ دوال للتركيز. لكل من A، B، C.
معدل التفاعل الصافي هو:

$$r = -\frac{dA}{dt} = k_1 F(A) - k_2 [F(B) \cdot F(C)]$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \left[\frac{\left[\frac{n}{b}(A_0 - A)\right]\left[\frac{n}{c}(A_0 - A)\right]}{A} \right]$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

مثال / حُضّر جبن cottage يحتوي حديثاً على 4.3% لاكتوز عندما عُمل به β-galactosidase ظهر أنه تحلل من 80% لاكتوز. احسب ثابت اتزانه في تجربة أضيف فيها الإنزيم إلى الشرش ونصف اللاكتوز قد تحلل خلال 25 دقيقة. احسب ثابت معدل التفاعل في التفاعل العكوس وغير العكوس والزمن المطلوب للحصول على 77% تحويل اللاكتوز تحت تلك الظروف.

الحل/

L: تركيز اللاكتوز
G: = الجلوكوز
C: = الجالاكتوز

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{جلوكوز}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{جالاكتوز}}{C_6H_{12}O_6}$$

لاكتوز

معدل التفاعل هو

$$r_1 = -\frac{dL}{dt} = k_1 L$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

$$r_2 = \frac{dL}{dt} = k_2 G C$$

عند التوازن $r_1 = r_2$

$$k_1 L_{eq} = k_2 G_{eq} C_{eq}$$

$$k_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{G_{eq} C_{eq}}{L_{eq}}$$

f / كسر البلاتوز المتحول

$$G_{eq} = C_{eq} = L_o - L_{eq} = L_o(f).$$

$$L_{eq} = L_o(1-f).$$

1L of whey. $L_o = 4.3(10)/342 = 0.127$ mole/L

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

$L_{eq} = (1-0.8)(0.127) = 0.02514$

$G_{eq} = C_{eq} = 0.8(0.127) = 0.10056$ moles/L

$k_{eq} = (0.10056)^2 / 0.02514 = 0.4022$

$$r = -\frac{dL}{dt} = k_1 L - k_2 G C$$

$$L = L_o(1-f) \; ; \; \frac{dL}{dt} = -L_o\left(\frac{df}{dt}\right)$$

$$G = f L_o \; ; \; C = f L_o \; ; \quad k_1 = k_2 k_{eq}$$

$$L_o \frac{df}{dt} = k_2 k_{eq}(1-f) L_o - k_2 f^2 L_o^2$$

$$k_2 dt = \frac{df}{k_{eq}(1-f) - f^2 L_o}$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

$K_2 = 1.814/25 = 0.075$

$K_1 = k_2 K_{eq} = 0.0726(0.4022) = 0.1805$

$t = 5.679/K_2 = 78.2$ minutes.

رتبة التفاعل :

① الرتبة صفر

$$r = \frac{dA}{dt} = k$$

$$A = A_o + kt$$

② الرتبة الأولى :

$$r = -\frac{dA}{dt} = kA$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

$$\ln\left(\frac{A}{A_o}\right) = kt$$

③ الرتبة الثانية :

$$r = -\frac{dA}{dt} = kA^2$$

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_o} = kt$$

$$r = -\frac{dA}{dt} = kAB$$

$$\ln\left(\frac{A}{A_o}\right) = -k't$$

الرتبة n :

$$r = -\frac{dA}{dt} = kA^n ; \quad n > 1$$

$$A^{1-n} - A_0^{1-n} = -(1-n)kt$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

ثابت معدل التفاعل :

ثابت معدل التفاعل ، يعرف معدل التفاعل .

معدل التفاعل K يخضع للصيغة الآتية لتقدير قيمة D : وهي زمن التضعيف العشري . واللازم لهدم 90٪ من الأجهزة الطبية خلال دورة لوغارتمية واحدة ، ويستفاد منها بتطبيقها في التفاعلات الكيميائية وهي قدرة التشبيط الميكروبي وتلف العناصر الغذائية خلال المعاملة الحرارية عند تقييم الأغذية .

$$\log \frac{C}{C_0} = -\frac{t}{D}$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

$$D = \frac{\ln(10)}{K}$$

عمر النصف half life :

هذه الطريقة تستخدم للتعبير عن معدل التفاعل المستخدم لوقف التلف .

وهو الزمن المطلوب لفقد التفاعل نصف تركيزه الأصلي . وهو

مرتبط بقيمة K و D.

$$t_{0.5} = -\frac{\ln(0.5)}{K}$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

$$t_{0.5} = -D\log(0.5)$$

معادلة ارهيانيس: Arrhenius eq.

$$K = A_0[e]^{-E_a/RT}$$

E_a: طاقة التنشيط، A_0 معدل التفاعل عند T.

عند T_0 درجة حرارة المصدر، عندئذ $K = K_0$

$$K_0 = A_0[e]^{-E_a/RT_0} \quad \text{و} \quad K = A_0[e]^{-E_a/RT}$$

بقسمة K على K_0 ينتج:

$$\frac{K}{K_0} = [e]^{(-E_a/R)(1/T - 1/T_0)}$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

Q_{10}: وتستخدم لبيان اعتماد درجة الحرارة للتفاعلات البايولوجية وهي عبارة عن عدد مرات تغير معدل التفاعل مع تغير ١٠ م في درجة الحرارة.

اذا تضاعف معدل التفاعل مع تغير ١٠ م فاذا درجة الحرارة فان $Q_{10} = 2$

التفاعلات مثل تفاعل النكهة واللون بيب افريي.

في الأغذية، تحظى الصفات الطبيعية، اللون، البنية، غير الانزيمي، معدل النمو المايكروبي. عادة Q_{10} قيمتها حوالي 2

فاكهة عامة في مخزن الأغذية تخفيف 10 °م في درجة حرارة المخزن سوف تزيد العمر الخزني shelf life بعامل 2.

$$Q_{10} = [e]^{(E_a/R)(10/T_2T_1)}$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

قيمة Z:

هي التغير بدرجة الحرارة المطلوب لتغير معدل التنشيط المايكروبي بواسطة عامل 10، وتستعمل Z للتعبير عن درجة الحرارة التي تحدث تفاعلات التلف خلال التصنيع والخزن.

$$Z = \frac{\ln(10)}{(E_a/R)} T_1 T_2$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

أو

$$Z = \frac{10 \ln(10)}{\ln Q_{10}}$$

٩

مثال/

١- حركية تثبيط البولي فينول اوكسيديز في الفطر mushroom
هي من الرتبة الاولى ومعدل التفاعل عند ٥٠ م° و ٥٥ م°
و ٦٠ م° كان ٠.٠١٥ ، ٠.٠٥٤ ، ٠.١٣٤ دقيقة$^{-1}$.
احسب طاقة التنشيط Ea و Q10 لتثبيط البولي
فينول اوكسيديز في الفطر.

درجة حرارة المحلول هي K 323 ، 328 ، 333
الانحدار بين ln(K) و 1/T اعطى ميل -21009.6 .

$$-E_a/R = -21009.6$$

الدكتور
أسعد رحمن الحلفي

$$E_a/R = 21009\ K^{-1},\quad R = 1.987\ cal/gmole\,k$$

$$E_a = 41.746\ k\,cal/gmole.$$

$$\ln(Q_{10}) = 10\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1 T_2}\right) = \frac{10(21009)}{323*333} = 1.95$$

$$Q_{10} = 7.028$$

$$Z = \frac{\ln(10)}{E_a/R} T_1 T_2 = \frac{323*333\ln(10)}{21009} = 11.8\ ^\circ C$$

٩