

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KEKTE ENZİMATİK OLMAYAN ESMERLEŞME
REAKSİYONUNUN ISI VE KÜTLE TRANSFERİYLE
ENTEĞRE OLARAK MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Mehmet TOLAY

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ŞUBAT 2006

**KEKTE ENZİMATİK OLMAYAN ESMERLEŞME
REAKSİYONUNUN ISI VE KÜTLE TRANSFERİYLE
ENTEĞRE OLARAK MODELLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Mehmet TOLAY
(506031017)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Aralık 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Ocak 2006**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Nuran DEVECİ (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Onur DEVRES (İ.T.Ü.)**

ŞUBAT 2006

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasını yöneten, olumlu eleştiri ve önerileri ile katkıda bulunan değerli hocam Sn. Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU'ya teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan ve çalışmaya destek olan Arçelik Araştırma ve Geliştirme Merkezi'ne, başta Sn. Şemsettin EKSERT ve Sn. Fatih ÖZKADI'nın şahsında teşekkür ederim.

Çalışmanın her aşamasında desteğini esirgemeyen, değerli fikirleri ve eleştirileriyle çalışmaya katkıda bulunan Sn. Bahar AKAR'a, Sn. Dr. Levent AKDAĞ'a, Sn. Dr. Deniz ŞEKER'e, Sn. Bekir ÖZYURT'a, Sn. Tülay İBİCEK'e ve Sn. Ümit GÜLBAY'a, deneysel çalışmalarındaki katkılarından dolayı Sn. Mehmet MARAŞLI ve Sn. Turgay GÖNÜL'e ve yapılan çalışmaya katkılarından dolayı Arçelik ARGE Akışkanlar Mekaniği ve Malzeme Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca katkılarından dolayı ODTÜ Gıda Mühendisliği Bölümü'nden Sn. Doç. Dr. Gülüm ŞUMNU'ya, Sn. Doç. Dr. Serpil ŞAHİN'e ve Sn. Elif TURABİ'ye teşekkür ederim.

Deneysel ölçümler sırasındaki yardımları nedeniyle Cargill Tarım ve Gıda San. Tic. A.Ş. Orhangazi Fabrikası Kalite Kontrol Departmanı çalışanlarına teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarım boyunca verdikleri destekten dolayı Sn. Barış PARILDAR, Sn. Özgür BİLGİÇ, Sn. Mehmet ÇAVUŞ, Sn. Kerem KURT, Sn. Barış ÜNAL, Sn. Fatih YILMAZ, Sn. Fatih SÜZEK, Sn. Haluk KARATAŞ ve Sn. Erdem TURFAN başta olmak üzere tüm Arçelik ARGE Yüksek Lisans Öğrencileri'ne teşekkür ederim.

Son olarak, tüm hayatım boyunca her adımda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olduklarını hissettiren sevgili AİLEM ve Sn. Özgenur TELYAK, Sn. Serkan YÜZER ve Sn. Serdar KAHYAOĞLU başta olmak üzere tüm dostlarıma şükranlarımı sunarım.

Aralık 2005

Mehmet TOLAY

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	IV
ŞEKİL LİSTESİ	V
SEMBOL LİSTESİ	VII
KISALTMALAR	IX
ÖZET	X
SUMMARY	XI
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Pişirme Sırasında Gıdalarda Gerçekleşen Isı ve Kütle Transferinin Modellendiği Çalışmaların İncelemesi	4
2.2. Pişirme Sırasında Gıdalarda Gerçekleşen Kimyasal Değişimlerin Modellendiği Çalışmaların İncelemesi	9
2.3. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonu ile İlgili Çalışmaların İncelenmesi	11
2.3.1. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonlarının Kimyası	12
2.3.2. Gıda Ürünlerinde Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonunun İncelendiği Çalışmalar	15
2.3.3. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları İçin Modelleme Yaklaşımları	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. Malzemeler ve Ekipmanlar	20
3.1.1. Kek Hamuru Hazırlanması	20
3.1.2. Tuğla Malzeme Özellikleri	20
3.1.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	21
3.1.4. Kinetik Modelleme Çalışmasında Kullanılan Ekipmanlar	21
3.1.5. Isı ve Kütle Transferi Modeli Doğrulama Deneylerinde Kullanılan Ekipmanlar	22
3.2. Isı ve Kütle Transferi Modeli Doğrulama Deneyleri	23
3.3. Kek Hamurunun Nem İçeriğinin ve Emisivite Değerinin Belirlenmesi	24
3.4. Kek Hamurunda Pişirme Süresince Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonunun İncelenmesi	24
3.5. Kek Hamurunun Sıcaklık Etkisinde Genleşmesinin İncelenmesi	26
4. MODELLEME ÇALIŞMALARI	28
4.1. Tuğlada Isı ve Kütle Transferinin Modellenmesi	28
4.1.1. Isı Transferi	29
4.1.2. Kütle Transferi	32
4.1.3. Isı ve Kütle Transferi için Geliştirilen Matematiksel Modellerin Birleştirilmesi	34
4.2. Kekte Gerçekleşen Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonunun Kinetik Modellenmesi	35
4.3. Kek Hamurunun Genleşmesinin Kinetik Modellenmesi	40

4.4. Kek Isı ve Kütle Transferi Modelleme �alışmaları	40
4.5. Açık ��z�m Yakınsama Kriteri	44
4.6. Model Denklemlerinin ��z�m�	45
5. SONUÇLAR VE �RDELEMELER	47
5.1. Kek Hamurunun Nem �eriğinin ve Emisivite Değerinin Belirlenmesi	47
5.2. Tuğla Isı ve Kütle Transferi Modellenmesi	47
5.3. Kek Hamuru Kinetik Modellenmesi	54
5.3.1. Kek �rneklerinin Renk Değişimi	59
5.3.2. Kek �rneklerinin Genleşmesi	60
5.4. Kekin Matematiksel Modellenmesi	61
5.5. Kek Modelinde Farklı Pişirme Değişkenlerinin Etkileri	65
5.5.1. Farklı Isıtıcı Tiplerinin Etkileri	66
5.5.2. Farklı Pişirme Modlarının Etkileri	66
5.5.3. Farklı Fırın Kavitesi Bağıl Nemlerinin Etkileri	68
5.5.4. Kek Hamuru İlk Kalınlığının Etkileri	69
6. VARGILAR VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	73
�ZGE�Mİş	78

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Gıdaların modellenmesi ile ilgili incelenen çalışmaların özeti 11
Tablo 3.1	Tuğla malzeme termofiziksel özellikleri..... 21
Tablo 4.1	Açık çözüm yakınsama kriteri sonuçları..... 45
Tablo 5.1	Kuru tuğla doğrulama deneyleri ortam ortalama sıcaklık değerleri..... 48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	Piştirme sırasında gıdada eş zamanlı gerçekleşen ısı ve kütle transferi...	6
Şekil 2.2	Rosto yüzeyindeki ısı denge	6
Şekil 2.3	Merkez noktası sıcaklık zaman grafiği model-deney sonuçları.....	7
Şekil 2.4	Kabuk oluşumunun şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.5	Et mikroyapısının şematik gösterimi	10
Şekil 2.6	Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu şeması	13
Şekil 2.7	(a) Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu başlangıç kademesi, (b) Amadori ve Heyns düzenlemeleri	14
Şekil 2.8	Glikoz ve fruktoz izomerizasyonu	15
Şekil 2.9	Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyon modeli	19
Şekil 3.1	HMF analizlerinde kullanılan HPLC cihazı.....	21
Şekil 3.2	Renk ölçüm cihazı.....	22
Şekil 3.3	Kuru tuğla sıcaklık ölçüm noktaları.....	23
Şekil 3.4	Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun incelenmesi.....	25
Şekil 4.1	Tuğla model geometrisi.....	28
Şekil 4.2	MARC programında hazırlanan katı model.....	31
Şekil 4.3	Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu model no:1	36
Şekil 4.4	Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu model no:2	37
Şekil 4.5	Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu model no:3	38
Şekil 4.6	Kek model geometrisi	40
Şekil 4.7	Tepsi iç ve dış bölgesinin sıcaklık-zaman grafiği	41
Şekil 4.8	Gerçek ve modelde hesaplanan kek hamuru hacim genişlemesi arasındaki fark.....	42
Şekil 4.9	Eleman bazında yükseklik hesaplanması 3 boyutlu görünüş.....	43
Şekil 4.10	Kek matematiksel model çözüm algoritması	46
Şekil 5.1	Kuru tuğla doğrulama deneyleri fırın kavitesi sıcaklık ölçüm sonuçları	47
Şekil 5.2	Kuru tuğla doğrulama deneyleri tuğla ortalama sıcaklık ölçüm sonuçları	48
Şekil 5.3	Tuğla ön sol üst köşe noktası için deney ve model sıcaklık-zaman grafği	49
Şekil 5.4	Tuğla arka yüzey deney ve model ortalama sıcaklık-zaman grafiği.....	50
Şekil 5.5	Tuğla 60 dakika piştirme sonu üstten görünüş eşdeğer sıcaklık grafiği	51
Şekil 5.6	Tuğla kütle transferi doğrulama deneyi fırın kavitesi sıcaklık ve bağıl nem ölçüm sonuçları	52
Şekil 5.7	Tuğla kütle transferi doğrulama deneyi deney-model ağırlık kaybı grafği	52
Şekil 5.8	Tuğla ısı-kütle transferi doğrulama deneyi deney-model sıcaklık- zaman grafiği.....	53

Şekil 5.9	Tuğla ısı-kütle transferi doğrulama deneyi deney-model ağırlık-zaman grafiği.....	53
Şekil 5.10	150°C enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu konsantrasyon zaman grafiği.....	54
Şekil 5.11	165°C enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu konsantrasyon zaman grafiği.....	54
Şekil 5.12	180°C enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu konsantrasyon zaman grafiği.....	55
Şekil 5.13	1 numaralı model için 150°C deney-model sonuçları	56
Şekil 5.14	2 numaralı model için 150°C deney-model sonuçları	56
Şekil 5.15	1 numaralı model için 165°C deney-model sonuçları	57
Şekil 5.16	2 numaralı model için 165°C deney-model sonuçları	58
Şekil 5.17	2 numaralı model için 180°C deney-model sonuçları	58
Şekil 5.18	Kek hamurunun farklı sürelerde ve sıcaklıklarda gösterdiği renk değişimi	60
Şekil 5.19	Kek hamurunun farklı sürelerde ve sıcaklıklarda gösterdiği hacim artışı.....	61
Şekil 5.20	Kek matematiksel model doğrulama deneyleri turbo mod fırın hava sıcaklığı	62
Şekil 5.21	Kek üst yüzey orta noktası için deney ve model sıcaklık-zaman grafiği	62
Şekil 5.22	Kek geometrik merkez noktası için deney ve model sıcaklık-zaman grafiği	63
Şekil 5.23	Kek için deney ve model ağırlık kaybı-zaman grafiği	63
Şekil 5.24	Kek hamuru merkez noktası kabarma deney-model sonuçları	64
Şekil 5.25	Pişirme sonucunda kek hamuru için üstten görünüş yükseklik değerleri.....	65
Şekil 5.26	Farklı ısıtıcı tipleri için kek üstten görünüş pişirme sonrası eşdeğer sıcaklık	66
Şekil 5.27	Farklı pişirme modları için kek üstten görünüş pişirme sonrası eşdeğer renk değişimi.....	67
Şekil 5.28	Farklı pişirme modları için 3 boyutlu yükseklik grafikleri	68
Şekil 5.29	Farklı fırın kavitesi bağıl nemleri için ağırlık kaybı-zaman grafikleri..	68
Şekil 5.30	Pişirme sonucunda kek kesitinin yüzde nem dağılımı	69
Şekil 5.31	Pişirme sonucunda kek kesitinin yüzde nem dağılımı	70

SEMBOL LİSTESİ

A	: Alan
a, b, c, d, e	: Korelasyon sabitleri
a₀, a*	: Kırmızılık (Redness)
b₀, b*	: Sarılık (Yellowness)
C_A	: A maddesinin konsantrasyonu
C_p	: Özgül ısı
D	: Difüzyon katsayısı
dt	: Zaman adımı
D_{tüp}	: Santrifüj tüpü çapı
dx	: x yönündeki eleman uzunluğu
dy	: y yönündeki eleman uzunluğu
dz	: z yönündeki eleman uzunluğu
E_A	: Aktivasyon enerjisi
ΔE	: Renk değişimi
F_{i,j}	: Görüş faktörü
h	: Taşınım ısı transfer katsayısı
Δh	: Yükseklik farkı
h_m	: Taşınım kütle transfer katsayısı
I_{gelen}	: Gelen ışın
I_{giden}	: Giden ışın
k	: Isıl iletim katsayısı
k₀	: Frekans faktörü
k_A, k_v	: Reaksiyon hız sabitleri
L₀, L*	: Açıklık (Lightness)
L_v	: Buharlaşma ısısı
lx	: x yönündeki toplam uzunluk
ly	: y yönündeki toplam uzunluk
lz	: z yönündeki toplam uzunluk
Q_{buharlaşma}	: Buharlaşma için harcanan ısı
Q_{iletim}	: İletimle transfer edilen ısı
Q_{ışınım}	: Işınım ile transfer edilen ısı
Q_{taşınım}	: Taşınım ile transfer edilen ısı
r	: Radyal yön
R	: Gaz sabiti
RH	: Bağıl nem
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
T_s	: Yüzey sıcaklığı
T_∞	: Taşınım ortamı sıcaklığı
v	: Hız
V₀	: İlk hacim
ΔV	: Hacim farkı

$v_{\max}$	: Maksimum hız
W	: Kuru nem yüzdesi
x	: x yönü
X_1, X_2	: İntegrasyon sabiti
x_{su}	: Yaş nem yüzdesi
y	: y yönü
z	: z yönü
n	: Reaksiyon mertebesi
π	: Pi sayısı
ρ	: Yoğunluk
ρ_s	: Yüzeydeki doymuş buhar yoğunluğu
ρ_∞	: Taşıyım ortamındaki buhar yoğunluğu
σ	: Stefan-Boltzman sabiti
ε	: Emisivite
θ	: Açısal yön

KISALTMALAR

CFD	: Computational Fluid Dynamics
CIE	: International Commission on Illumination
FKS	: Fan Koruma Sacı
HMF	: Hidroksimetilfurfural
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
UV	: Ultra Violet

KEKTE ENZİMATİK OLMAYAN ESMERLEŞME REAKSİYONUNUN ISI VE KÜTLE TRANSFERİYLE ENTEGRE OLARAK MODELLENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada ısı ve kütle transferi ile entegre olarak kek hamurunun pişmesi sırasında gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları matematiksel olarak modellenmiştir. Modelleme, 3 boyutlu yatışkın olmayan enerji ve kütle korunum denklemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş, elde edilen denklemler sonlu hacim yaklaşımı ile ayrıklaştırılarak çözülmüştür. Ev tipi fırınlarda sıcak hava üfleme yöntemiyle yapılan pişirme işlemi sırasındaki taşınım ısı ve kütle transfer katsayıları fırın enerji performanslarının belirlenmesinde kullanılan standart tuğla için geliştirilen model yardımıyla hesaplanmıştır. Tuğla 180°C'ye ayarlanmış fırında pişirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde pişirilen kek örneklerinden reaksiyon ürünleri sakkaroz, glikoz, fruktoz, HMF ve melanoidin ekstrakte edilmiş ve HPLC yöntemiyle nicel analiz yapılmıştır. Deneysel sonuçlar temel alınarak çok adımlı ve sıfıncı mertebe reaksiyon hızı kabulüyle kinetik modelleme yapılmış, aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri belirlenmiştir. Melanoidin konsantrasyonu ile renk değişimi arasında korelasyon bulunmuştur. Kek hamurunun genleşmesi için sıfıncı mertebe reaksiyon hızı kabulüyle yarı-deneysel modelleme yapılmıştır. Kabarmanın, kek yüzey şekli üzerindeki etkisinin görülmesi amacıyla iki boyutlu yatışkın hal momentum korunum denklemleri çözülmüştür. Çalışmada kek hamurunun nem içeriği ve emisivite değerleri belirlenmiştir. Tuğla için geliştirilen model temel alınarak kek için ısı ve kütle transferi modeli geliştirilmiştir. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonuna bağlı renk değişimi ve hacim artışı modele katılmıştır. Kekin termofiziksel özelliklerinin nem içeriğinin fonksiyonu olduğu kabul edilmiştir. 155°C hava sıcaklığında pişirilen kekten alınan sıcaklık ve ağırlık ölçümleri kullanılarak modelin doğrulaması yapılmıştır. Kek için geliştirilen model kullanılarak farklı pişirme değişkenlerinin etkileri incelenmiştir. Farklı ısıtıcı tipleri, zorlanmış veya doğal taşınım ile pişirme durumları, fırın kavitesi farklı bağıl nem içerikleri, kek hamuru ilk kalınlığı ve ürün üzerinde farklı taşınım ısı transfer katsayısı dağılımları olduğu durumlar için model hesaplamaları yapılmıştır. Sonuç olarak kek ısı ve kütle transferi modeli ile deneysel veriler arasındaki fark kek yüzeyi sıcaklığı için maksimum 15°C, kek merkezi sıcaklığı için maksimum 6°C, kek ağırlık kaybı için maksimum 10 g olarak bulunmuştur. Geliştirilen kek modeli farklı pişirme değişkenlerinin pişirme üzerindeki etkilerinin öngörülmesini sağlamaktadır.

MODELING OF NONENZYMATIC BROWNING REACTION INTEGRATED WITH HEAT AND MASS TRANSFER IN A CAKE

SUMMARY

In this study a mathematical model of heat and mass transfer integrated with nonenzymatic browning reaction in cake baking was set up. 3 dimensional, transient energy and mass conservation equations were discretized by finite-volume method. Convection heat and mass transfer coefficients for cooking with hot air blowing in domestic ovens were determined with mathematical model developed for a conventional brick that is used as a standard in oven energy performance tests. Brick was cooked in an oven that was set up for 180°C air temperature. Reaction products saccharose, glucose, fructose, HMF and melanoidin were extracted from cake samples that were baked at different temperatures and for different times, and analysed quantitatively with HPLC. Kinetic model based on experimental results was set up with multiresponse kinetic modeling and zero order reaction rate assumptions, activation energies and frequency factors were determined. A correlation was found between melanoidin concentrations and surface browning. A semi-empirical model based on experimental data was developed with zero order reaction rate assumption for cake expansion. Steady-state 2 dimensional momentum conservation equations were solved in order to investigate the effects of cake expansion on cake surface topology. Water content and emissivity of cake batter were determined. Heat and mass transfer in cake was modelled based on the model that has been developed for a brick. Surface browning due to the nonenzymatic browning reaction and cake expansion were included in the model. Thermophysical properties of the cake were assumed to be functions of the water content. Model was validated with experimental data taken from the cake that was cooked in an oven that was set up for 155°C air temperature. Effects of the different cooking parameters were analyzed with the model that has been set up for a cake. Model was run for several conditions, like different radiant heater shapes, cooking situations under forced or natural convection, different relative humidity of the oven cavity, initial height of the cake batter and different convection heat transfer coefficient dispersions on the product surface. As a result, the differences between experimental data and cake heat and mass transfer model were estimated maximum 15°C for cake surface temperature, 6°C for cake internal temperature and 10 g for cake weight loss. The cake mathematical model developed in this study was found to be sensitive to predict the effects of the different cooking parameters.

1. GİRİŞ

Gıdalar doğal halde, işlem görerek veya pişirilerek insanlar tarafından besin ve zevk almak amacıyla tüketilen organik maddelerdir.

“Besin” ve “zevk” kavramları gıdaların iki önemli özelliğini gündeme getirir. Bu iki özellik gıdanın besin değeri ve hedonik (beğeni) değeridir. Gıdanın besin değeri günümüze kadar yapılan çeşitli araştırmalarla tanımlanmıştır. Gıdanın hedonik değerinin tanımlanması ise daha zor bir konudur. Gıdanın duyusal olarak beğenilmesi bir çok parametreye bağlıdır. Bu parametreler dış görünüş, koku, tat, dokusal özellikler, ısırmaya bağlı duyulan ses, gıdanın çıtırmsı veya yumuşak olması olarak adlandırılabilir. Toplam bir duyusal beğeni ise, tüm duyular yardımıyla, belirtilen tüm değişkenlerin eş zamanlı olarak değerlendirilmesi sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Piştirme işlemi sırasında gıdaya dış ortamdan iletim, taşınım, ışıınım veya elektromanyetik bir kaynak yoluyla ısı transfer edilir. Geleneksel piştirme yöntemlerinde ısı gıdanın dış yüzeyinden içeriye iletim yoluyla iletilir. Aynı zamanda gıdanın sahip olduğu nem, gıda içerisinde difüzyon ve gıda içerisinden dış ortama doğru taşınım ile kütle transferi yollarıyla iletilir ve gıdada kuruma gerçekleşir. Gıdanın sıcaklığı yükseldikçe ve nem değeri düştükçe gıda içerisinde bir çok kimyasal reaksiyon eş zamanlı olarak gerçekleşir.

Gıda içerisinde sıcaklık etkisinde gerçekleşen ve yukarıda belirtilen hedonik değer üzerinde etkileri bulunan reaksiyonlardan birisi de enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonudur. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu gıda içerisindeki mono- ve disakkaritlerle aminoasitler arasında gerçekleşmekte, reaksiyon sonucunda gıdanın renginde kahverengileşme ve oluşan uçucu organik maddeler dolayısıyla aroma artışı gözlenmektedir.

Unlu ürünlerin pişirilmesi sırasında enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu oldukça önemlidir. Unlu ürünlerin sarı ya da beyaz hamur renginden, kahverengi bir

renge dönüşmesinin sebebi enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonudur. Bu reaksiyon endotermik bir reaksiyondur, bu sebeple gıdanın sıcaklığının yükselmesi sonucunda gerçekleşir.

Ev tipi fırınlarda unlu ürünler sıklıkla pişirilmektedir. Ev tipi fırınlarda geleneksel olarak, sıcak hava kaynaklı, taşınım ile ısı transferinin baskın olduğu veya ısıtıcı kaynaklı, ışıma ile ısı transferinin baskın olduğu durumlarda pişirme yapılmaktadır. Ev tipi bir fırın içerisinde pişirilen unlu bir ürünün ısı transferi ve ısı transferinin tetiklemesi sonucunda eş zamanlı şekilde gerçekleşen kütle transferi ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun incelenmesi, fırının pişirme performansının belirlenmesi ve optimizasyonu açısından önemlidir. Fırın içerisinde pişirilen kekin modellenmesi, fırın tasarımlarında yapılacak değişimlerin pişirme performansı üzerindeki etkilerinin hızlı ve ucuz şekilde belirlenmesi açısından önemlidir. Belirli kabuller ve ihmallere yardımıyla bilgisayar ortamında, katı bir gıda içindeki ısı ve kütle transferinin modellenmesi ve buna bağlı olarak, kahverengileşmenin sorumlusu olan enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun sıcaklığa bağlı olarak modellenmesi, fırınların pişirme performanslarının öngörülmesini sağlayacaktır.

Bu çalışmanın amacı, ev tipi bir fırında pişirilen, dikdörtgenler prizması geometrisindeki bir kek için ısı ve kütle transferinin ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun sonlu hacim yöntemi kullanılarak modellenmesidir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İnsan evrimi tamamlandığından beri “pişirme” işlemi kullanılmaktadır [1]. Taze olarak yenebilen sebze, meyve ve çoğu içecek maddesi dışında neredeyse tüm gıdalar tüketilmeden önce ısıtılma maruz kalırlar. Günümüzde evlerde kullanılan pişirmenin yanı sıra gıda endüstrisinde üretilen bir çok ürün, üretim aşamasında ısıtılma işleminden geçer. Pişirme, gıda maddesine belli amaçlar doğrultusunda kontrollü olarak ısı verilmesi şeklinde tanımlanabilir. Bunlar, gıdadaki mikrobiyolojik riskin ortadan kaldırılması, gıdanın daha sindirilebilir hale getirilmesi, hedonik değerinin artırılması ve şeklinin/yapısının değiştirilmesi olarak sıralanabilir [2, 3].

Gıdalar, organik maddeler oldukları için çiğ veya pişirilmiş halde oda sıcaklığında bekletildikleri zaman bakterilerin üremesi için uygun bir ortam oluştururlar [3]. Pişirme sırasında gıdanın her noktasının belli bir sıcaklık değerine (65-70°C) ulaşması sağlanarak mikrobiyolojik aktivite engellenebilir [4, 5]. Bu sebeple yukarıda sıralanan pişirme amaçları arasında insan sağlığı açısından en önemli olanı, mikrobiyolojik riskin ortadan kaldırılması olarak düşünülmelidir.

Gıdaların pişirilmesinin nedenlerinden bir diğeri de gıdanın daha sindirilebilir hale getirilmesidir. Çiğ halde bulunan gıdaları oluşturan bazı organik moleküller insan sindirim sistemindeki enzimler tarafından doğrudan parçalanamazlar. Bu moleküllerin yapılarında ısıtılma işlemi bazı değişiklikler yapılarak, daha sindirilebilir hale getirilmeleri mümkündür [2].

Pişirme, gıdanın duyu özelliklerinde bir çok değişime sebep olur. Çiğ bir gıdada bulunan organik maddeler oldukça büyük moleküllerden oluşurlar. Isıtılma işleminin tetiklemesi sonucunda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarla bir çok küçük ve uçucu organik moleküller açığa çıkar. Oluşan uçucu moleküller, gıdanın sahip olduğu aromanın artmasına ve değişmesine sebep olur. Aromanın artması, gıdanın lezzetinde önemli değişimlere yol açar ve gıdanın hedonik değeri artar. Ayrıca, pişirme sırasında

gıdada gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda kahverengi pigmentler içeren organik maddeler oluşur ve gıdanın görsel olarak kızarması sağlanır [3, 6].

Piştirme sonucunda proteinlerin ve nişasta gibi önemli yapıtaşlarının yapılarındaki değişimler ve hamur ürünlerinde maya fermentasyonu sonucunda açığa çıkan gazlar, gıdaların pişme esnasında şekil değiştirmelerine neden olur. Hamur ürünlerinin kabarması pişme sırasında istenen bir şekil değişimidir [2].

Gıdaların pişirilmesi sırasında eş zamanlı bir çok kimyasal ve fiziksel değişimler gerçekleşir. Fiziksel olaylar makro boyutta ısı ve kütle transferi nedeniyle gerçekleşen olaylar olarak tanımlanabilir [7, 8]. Kimyasal olaylar ise mikro düzeyde gerçekleşen organik temelli enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyonlardır [6].

Piştirme sırasında gıdada gerçekleşen en önemli reaksiyonlardan biri enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonudur. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu bir çok alt kademedен oluşan reaksiyonlar zinciridir. Serbest amino asit ile indirgenmiş şeker arasında gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan ürünler, reaksiyona giren amino asit ve şeker türüne göre değişiklik gösterir. Oluşan ürünler, yüksek uçuculuğa sahip düşük molekül ağırlıklı aroma maddeleri ve “melanoidin” olarak adlandırılan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Kahverengi pigment içeren biyopolimerler olan melanoidinler gıdanın kızararak renk değiştirmesine yol açarlar [3].

2.1. Piştirme Sırasında Gıdalarda Gerçekleşen Isı ve Kütle Transferinin Modellendiği Çalışmaların İncelemesi

Gıdaların ısıtılması, soğutulması, sterilizasyonu ve kurutulması gibi prosesler gıda mühendisliğinin temel konularıdır ve literatürde bu prosesler sırasında gıdalarda gerçekleşen ısı, kütle ve momentum transferlerinin modellenmesi hakkında bir çok çalışma bulunmaktadır.

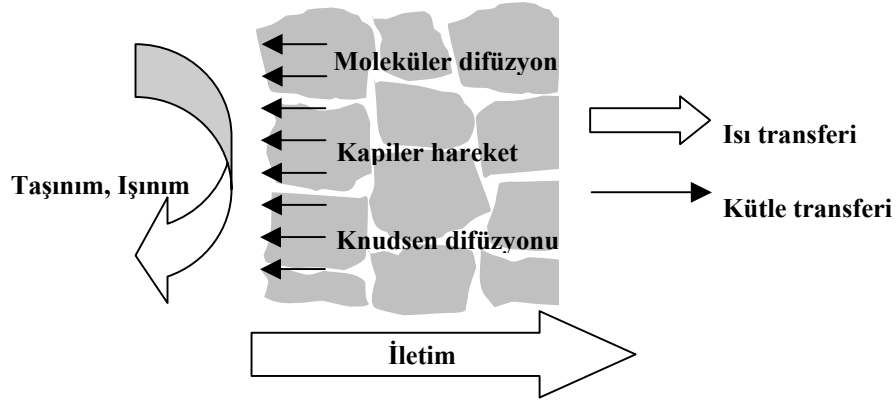
Katı gıdaların pişirilmesinin fiziksel prensibi, gıda ile içinde bulunduğu ortam arasında gerçekleşen ısı ve kütle transferine dayanmaktadır. Katı gıdaların içindeki ısı transferi Fourier kanunuyla, kütle transferi ise Fick kanunuyla ifade edilir. Akışkan gıdaların pişirilmesinin modellenmesi için ise akışkan içindeki ısı, kütle ve

momentum transferinin birlikte göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Akış çözümleri için Navier-Stokes denklemleri kullanılır [8].

Modellerin çözümlerinde sonlu fark, sonlu hacim ve sonlu eleman yöntemleri oldukça sık kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, özellikle sıvı gıdaların ısıl prosesler altındaki davranışlarının modellenmesinde CFD paket programlarından yararlanılmaktadır. Isıl proseslerin modellenmesinde, sonlu fark yöntemi kullanılarak plaka, küre ve silindir şekilli gıdalar için yapılmış iki veya üç boyutlu modelleme çalışmaları bulunmaktadır. Belirsiz şekilli geometriler, karmaşık sınır şartları ve heterojen yapıdaki gıdalar için sonlu eleman yöntemi daha iyi sonuç vermektedir. Sonlu eleman yöntemi kullanılarak gıda ısıl proseslerinin modellendiği çalışmalar da mevcuttur. Sonlu eleman yöntemi, sonlu fark yöntemine göre daha iyi sonuç verdiği halde, işlem süresi açısından sonlu fark yöntemine göre daha dezavantajlıdır. Bu sebeple, üç boyutlu, ısı-kütle transferinin birlikte çözümünün gerektiği çalışmalarda sonlu eleman yöntemi daha az tercih edilmektedir. Sonlu hacim yöntemine dayanan CFD paket programlarının, gıda proseslerinin modellenmesinde kullanılması daha yeni bir konudur. CFD, daha çok konserve gıdaların sterilizasyonu, ısı değiştiricilerde ısıtılan akışkan gıdalar ve fırın içi akış gibi konuların incelenmesi amacıyla kullanılmaktadır [9].

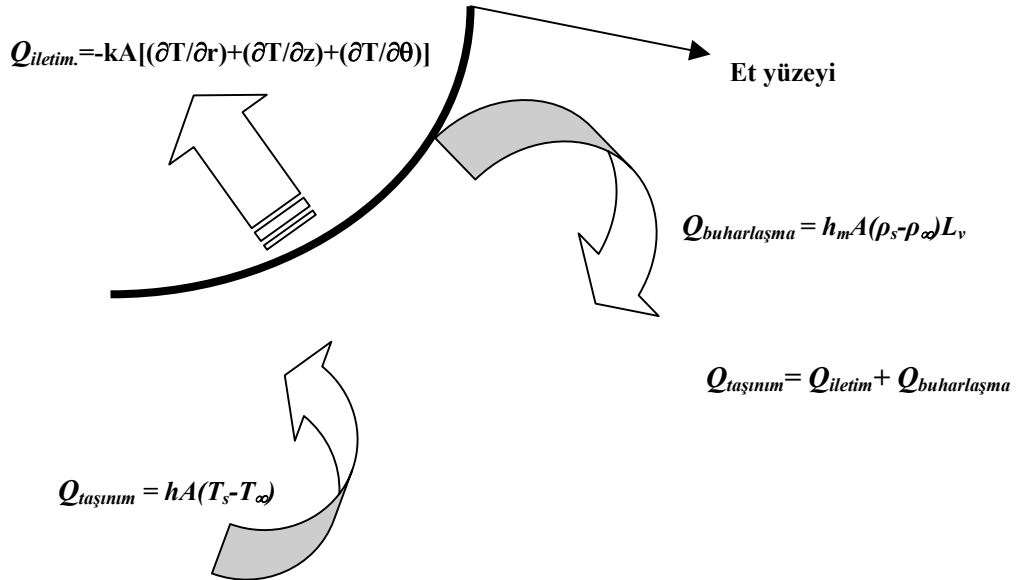
Isıl proseslerin modellenmesi incelendiğinde, yapılan çalışmalar model türüne göre sınıflandırılabilir. Bunlar, tek başına ısı transferi, tek başına kütle transferi, ısı ve kütle transferi birlikte, yalnızca reaksiyon kinetiği ve reaksiyon kinetiği ile birlikte ısı ve/veya kütle transferinin birlikte modellendiği çalışmalardır. Modellerin birbirleriyle entegrasyonunun hatayı azalttığı gözlenmiştir [5].

Gıdalar, mikroyapılarında çoğunlukla hücre, granül grupları barındırdıkları için belirli bir gözenekliliğe sahip maddelerdir. Isı ve kütle transferi bu gözenekli yapı içinde gerçekleşir. Kütle transferinde en önemli bileşen sudur [8]. Suyun yanında gıda içine doğru yağ difüzyonu da gerçekleşmektedir [10]. Gıda içinde ve yüzeyinde su buharı difüzyonu gıdanın çıtırımsı bir doku karakteristiğine sahip olmasında önemli rol oynar. Yüzeyin kurumaması ve nemli kalması, çıtırımsı özellik istenen gıdalarda hedonik değerin düşmesine sebep olan bir durumdur. Şekil 2.1’de gıdalarda gerçekleşen ısı-kütle transfer mekanizmaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Pişirme sırasında gıdada eş zamanlı gerçekleşen ısı ve kütle transferi

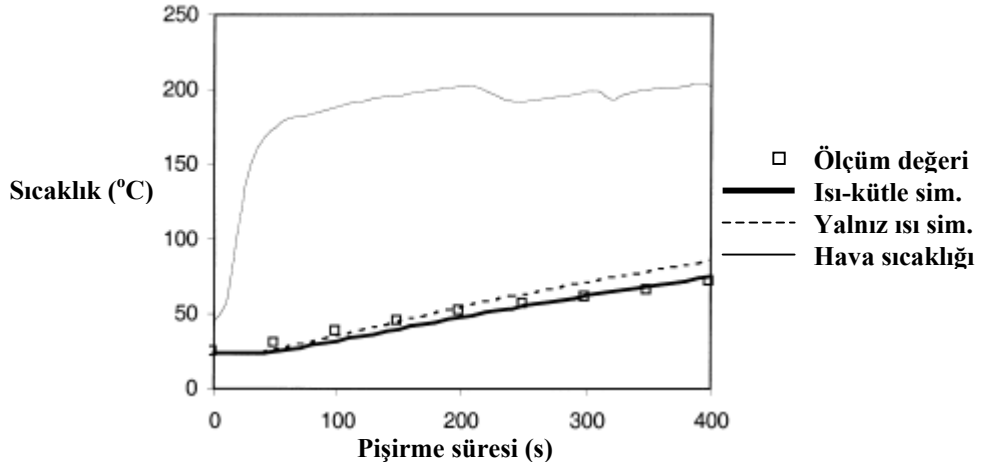
Obuz ve diğ. yaptıkları çalışmada zorlanmış taşınım fırınında sığır rostosunun pişirilmesi sırasında gerçekleşen ısı ve kütle transferi birlikte modellenmiştir [4]. Ancak, kütle transferinde sadece su buharının difüzyonu modele katılmış, sıvı suyun et içindeki difüzyonu ise ihmal edilmiştir. Fırın içindeki sıcak havadan ısınmın taşınım yoluyla rosto yüzeyine, buradan da rosto içine iletimle transfer edildiği kabul edilmiş, bu esnada yüzeydeki buharlaşma da modele katılarak, rosto yüzeyindeki ısı denge oluşturulmuştur (Şekil 2.2). Elde edilen diferansiyel denklemler sonlu farklar yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Doğrulama deneyleri sonucunda, hesaplanan ve gözlenen pişirme sürelerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.2 Rosto yüzeyindeki ısı denge [4]

Chen ve diğ. tarafından yapılan çalışmada ise taşınım ile ısı transferi ile pişirilen düzgün silindirik şekilli tavuk eti köfteleri modellenmiştir [5]. Bu modelde de ısı ve

kütle transferi bütünleşik şekilde, sonlu eleman yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Çalışmalarda, model ve deneyler arasındaki farklılık kütle transferinin modele katılmadığı durumlarda artmıştır. Isı iletim katsayısı, özgül ısı gibi termofiziksel özelliklerin sıcaklık ve nemin fonksiyonları olarak değiştiğinin varsayılması modelin gerçeğe daha yakın olmasını sağlamıştır. Şekil 2.3'te kütle transferinin modele katıldığı ve katılmadığı durumlar için tavuk köftesi merkez noktası sıcaklık değerleri verilmiştir.



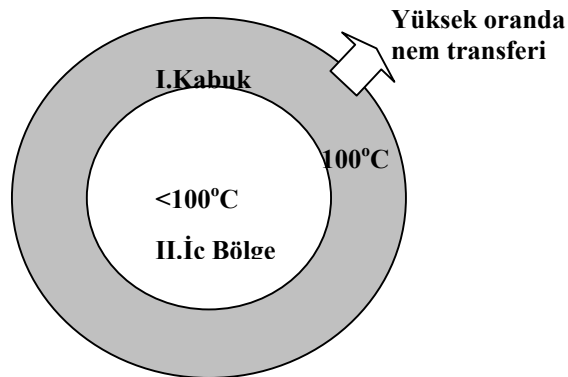
Şekil 2.3 Merkez noktası sıcaklık zaman grafiği model-deney sonuçları [5]

Zhang ve diğ. tarafından yapılan çalışmada buharla pişirilen, gittikçe daralan eliptik kesitli balık modellenmiştir [11]. Sadece ısı transferinin modellendiği çalışmada ton balığının, omurga, et ve karın boşluğundan oluştuğu ve iki boyutlu (açısal ve radyal yönlerde) ısı transferi olduğu varsayılmıştır. Araştırmacılar balık kesitini eliptik ve non-homojen kabul etmişler, kesim işlemi sonrası karın kısmında oluşan boşluğu da hesaplama katılmışlardır. Basit geometrili gıdaların, taşınım ağırlıklı pişirilmelerinde, merkez noktası en zor ısınan ve mikrobiyolojik risk açısından sıcaklık kontrolünün yapılması gereken yer olarak tanımlanırken, balık için bu yerin omurga olduğu belirtilmiştir. Çalışmada sabit termofiziksel özellikler kullanılmış ve denklemler sonlu eleman yöntemi kullanılarak çözülmüştür.

Kek, ekmek gibi gözenekli yapıdaki gıdalarda kütle transferinin açıklanması açısından önemli olan, Thorvaldsson ve Janestad tarafından gerçekleştirilen çalışmada, doğal taşınım ve ışıınım ile 210°C'de fırında pişirilen Fransız tipi ekmek modellenmiştir [12]. Isı ve kütle transferi model denklemleri bütünleşik şekilde çözülmüştür. Yüzeydeki buharlaşma dışında, nemin gıda içindeki difüzyonunun da dikkate alındığı çalışmada model sonlu fark yöntemi yardımıyla çözülmüştür.

Araştırmacılar gözenekli gıdalarda sadece yüzeyden dışarı buhar çıkışı olmadığı, eş zamanlı olarak, buhar basıncı farkından dolayı gıdanın içine doğru da buhar difüzyonu olduğu sonucuna varmışlardır.

Wählby ve Skjöldebrand tarafından gerçekleştirilen çalışmada, pişirme karakteristiklerinin çöreklerdeki kabuk oluşumuna ve oluşan kabuğun ısı ve kütle transferi üzerindeki etkileri deneysel olarak incelenmiştir [13]. Çalışmada mayalı çörekler pişirilerek kabuk oluşumu sağlanmış, daha sonra bir kısım çöreğin kabuğu soyularak aynı boyutlarda kabuklu ve kabuksuz olmak üzere çörekler hazırlanmıştır. Kabuklu ve kabuksuz çörekler tekrar ısıtılarak, çöreklerin farklı davranışları incelenmiştir. Araştırmacılar, kabuğu 100°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ve düşük nem değerindeki bölgeler olarak kabul etmişler (Şekil 2.4), renk ve kalınlık gibi kabuk karakteristiklerinin farklı ısı transfer modlarının kullanılmasıyla kontrol edilebilir olduğunu belirtmişlerdir. Gıda yüzeyi sıcaklığı 100°C'nin üstüne çıktığı andan itibaren merkez noktası sıcaklığında hangi oranda ısı transferi uygulanırsa uygulansın önemli bir yükselme gözlenmediği rapor edilmiştir.



Şekil 2.4 Kabuk oluşumunun şematik gösterimi [13]

Merkez noktası sıcaklıklarının zamanla değişimi gözlenerek kabuk oluşumunun etkileri incelenmiştir. Kabuksuz çöreklerde kütle transferinin daha kolay gerçekleştiği ve bunun sonucunda nemin daha çok buharlaştığı belirlenmiştir. Kabuksuz çöreklerde transfer edilen ısıнын büyük çoğunluğu buharlaşma için harcanmaktadır. Kabuklu çöreklerde ise kabuğun kütle transferine karşı bir bariyer oluşturması nedeniyle, nem çıkışını zorlaştırdığı ve ısıнын çörek içinde daha yüksek oranda iletildiği belirlenmiştir. Özetle, kabuklu çöreklerde sıcaklık yükselmesi daha önce başlamakta, daha yüksek bir denge sıcaklığı elde edilmekte ve oluşan kabuk

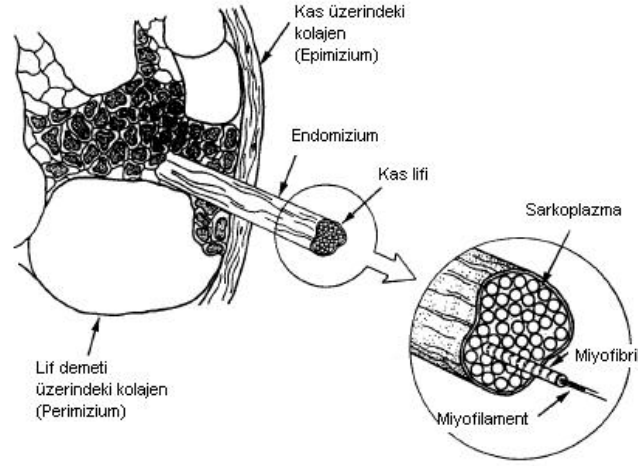
ağırlık kaybını azaltmaktadır. Bu gözlem, çörek nem difüzyon katsayısının kabuk ve iç kısımlarda farklı olması ile açıklanmıştır.

Gıdalarda ısııl işlem esnasında gerçekleşen ısı ve kütle transferinin modellenmesi ile ilgili diğer çalışmalar incelendiğinde, gıdaların pişirilmesi sırasında sadece ısı transferinin modellendiği çalışmaların sayısının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Köfte pişirilmesi, salatalık haşlanması, meyve ısıtılması ve dondurulması, sığır etinin dondurulması ve hindi etinin pişirilmesi ile ilgili yapılmış ısı transferi modellenmesi çalışmaları bulunmaktadır [14-18]. Yapılan çalışmaların bir kısmında sonlu fark, bir kısmında ise sonlu eleman yöntemi kullanılarak çözüm elde edilmiştir.

Gıdaların kurutulması ve nemlendirilmesi gıda sanayi için önemli bir konudur. Bu nedenle, sadece kütle transferinin modellendiği çalışmalar da bulunmaktadır. Örnek olarak, suda haşlanan tortillalarda gerçekleşen nem difüzyonunun modellenmesi ve sebze kurutulması için tasarlanan dönel bir kurutucu çalışmaları gösterilebilir [19, 20].

2.2. Pişirme Sırasında Gıdalarda Gerçekleşen Kimyasal Değişimlerin Modellendiği Çalışmaların İncelemesi

Califano ve diğ. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ısı transferi ile sığır eti dokusunun ve buna bağlı olarak sertliğinin pişme süresince değişimi kinetik olarak modellenmiştir [21]. Çalışmada dış ortam sıcaklığı, ısı transfer katsayısı gibi değişik parametrelerin et sertliği üzerindeki etkisi test edilmiştir. Buna göre, ortam sıcaklığı 85°C'nin üstünde olunca sertliğin arttığı, düşük sıcaklıklarda ise daha yumuşak bir et elde edildiği gözlemlenmiştir. Araştırmacılar, et sertliğinin ısı ile bozulan kolajen ve miyofibriller tarafından belirlendiğini belirtmişlerdir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Et mikroyapısının şematik gösterimi [21]

Kimyasal değişimlerin kinetik olarak modellenmesi ile ilgili diğer çalışmalarda, gıdalarda gerçekleşen enzim inaktivasyonu, protein denatürasyonu, reolojik özelliklerin değişimi, kabarma gibi olayların kinetik olarak modellendiği görülmüştür. Kaynaklarda yalnızca kinetik modelleme çalışmaları olduğu gibi, ısı ve kütle transferiyle birlikte entegre edilmiş kinetik model çalışmaları da bulunmaktadır. Ekmeğin pişirme işlemi sırasında kabarması, yoğurt vizkozitesinin zamanla değişiminin incelenmesi, fasulyelerin dondurulması sırasında gözlenen renk kaybı, domuz etinde kesim sonrası gözlenen renk değişimi gibi konularda gerçekleştirilen kinetik modelleme çalışmaları kaynaklarda karşılaşılan çalışmalara örnek olarak verilebilir [22-25].

Literatürde ısı veya kütle transferiyle birlikte oluşturulmuş kinetik model çalışmaları da bulunmaktadır. Haşlanan bezelyelerdeki ısı transferini ve dokusal değişimlerin, karideste oluşan *Vibrio cholera* bakterisinin inaktivasyonunun, brokoli ve kuşkonmaz çiçeklerindeki peroksidaz ve lipoksigenaz enzimlerinin haşlanmayla inaktivasyonunun, kurutulan mango meyvelerindeki büzülmenin, haşlanan patatesteki pektin metilesteraz enziminin inaktivasyonunun, buğday tanelerinde gerçekleşen nişasta jelleşmesinin ısı ve/veya kütle transferiyle entegre olarak modellendiği çalışmalar bulunmaktadır [26-32].

Kaynaklarda karşılaşılan çalışmaların küçük bir özeti Tablo 2.1’de verilmiştir. Tabloda, gerçekleştirilen çalışmada geliştirilen model/modeller, çözüm yöntemi, boyutlar, termofiziksel özelliklerin sıcaklık veya nem gibi değişkenlerin fonksiyonu olup olmadığı ve modellenen gıda türü belirtilmiştir.

Tablo 2.1 Gıdaların modellenmesi ile ilgili incelenen çalışmaların özeti

Gıda Tipi	Isı Tr.	Kütle Tr.	Kinetik	Çözüm yöntemi	Boyut	Değişken özellikler	Kaynak
Köfte	√			Sonlu Fark	2		[14]
Salatalık	√			Sonlu Fark	2	√	[15]
Meyve	√			Sonlu Fark	2	√	[16]
Dana eti	√			Sonlu Eleman	3	√	[17]
Hindi eti	√			Sonlu Fark	2	√	[18]
Ton balığı	√			Sonlu Eleman	2	√	[11]
Tortilla		√		Analitik		√	[19]
Sebze		√		Sonlu Eleman	2	√	[20]
Dana eti	√	√		Sonlu Fark	2	√	[4]
Tavuk eti	√	√		Sonlu Eleman	2	√	[5]
Ekmek	√	√		Sonlu Fark	1		[12]
Ekmek			√-Mukavemet	Sonlu Eleman	2		[22]
Yoğurt			√-Reolojik değişim	Analitik			[23]
Fasulye			√-Renk değişimi	Analitik		√	[24]
Domuz			√-Renk değişimi	Analitik			[25]
Bezelye	√		√-Doku değişimi	Analitik		√	[26]
Karides	√		√-Mikrobiyal inakt.	Sonlu Fark	2	√	[27]
Sebze	√		√-Enzim inakt.	Sonlu Eleman	2	√	[28]
Sığır eti	√		√-Sertlik değişimi	Sonlu Hacim	2	√	[21]
Mango		√	√-Büzülme	Sonlu Fark	2		[29]
Buğday		√	√-Nişasta jel.	Sonlu Eleman	2	√	[31]
Buğday		√	√-Nişasta jel.	Analitik			[32]
Patates	√		√-Enzim inakt.	Sonlu Eleman	2	√	[30]
Çörek	√		√-Kabuk oluşumu	Deneyssel			[13]

2.3. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonu ile İlgili Çalışmaların İncelenmesi

Kek ürününün pişirilmesi sırasında sarı kek hamurundan, kahverengi bir kabuk oluşumuna doğru bir renk değişimi gözlenmektedir. Bu şekilde ısı etki altında esmerleşme, ekmek, kraker, bisküvi, kahvaltılık hububat, elma suyu, portakal suyu

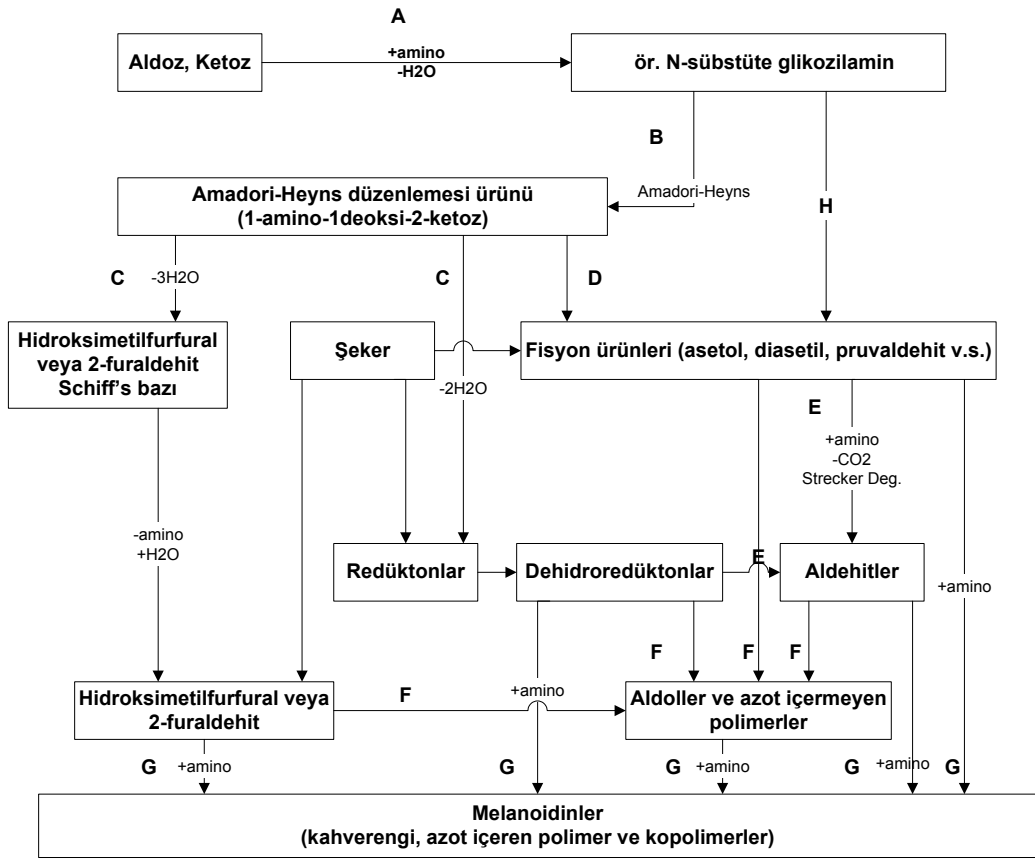
ve süt gibi bir çok gıdada da gözlenmiştir [33-42]. Bu esmerleşmenin sebebi şeker ve amino asitler arasında gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonudur [43, 44].

Broyart ve diğ. kraker üzerine yaptıkları bir çalışmada, krakerin pişirilmesi sırasında oluşan başlıca biyokimyasal reaksiyonları nişasta jelleşmesi, protein jel oluşumu ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu olarak tanımlamışlardır. Belirtilen ilk iki biyokimyasal değişim ürünün dokusal özelliklerinin değişmesine sebep olurken, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu ise krakerin kahverengileşmesinde etkili olmuştur [39].

2.3.1. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonlarının Kimyası

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu, indirgen şeker gibi karbonil grubu içeren maddelerle, serbest amino grubu içeren amino asitler veya proteinler arasında gerçekleşen bir tür reaksiyondur [44]. Reaksiyon rnleri, renk ve aroma oluşumu açısından önemlidir ve gıda tipine bağlı olarak bu oluşumlar istenen veya istenmeyen türde olabilir. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları Fransız kimyacı Louis Maillard'ın kan üzerinde yaptığı çalışmalar sonrasında Maillard reaksiyonu olarak da adlandırılmıştır. Hodge, model sistemlerdeki kahverengileşme reaksiyonlarının (Maillard reaksiyonları) detaylandırılmış bir şemasını çıkarmıştır (şekil 2.6) [43].

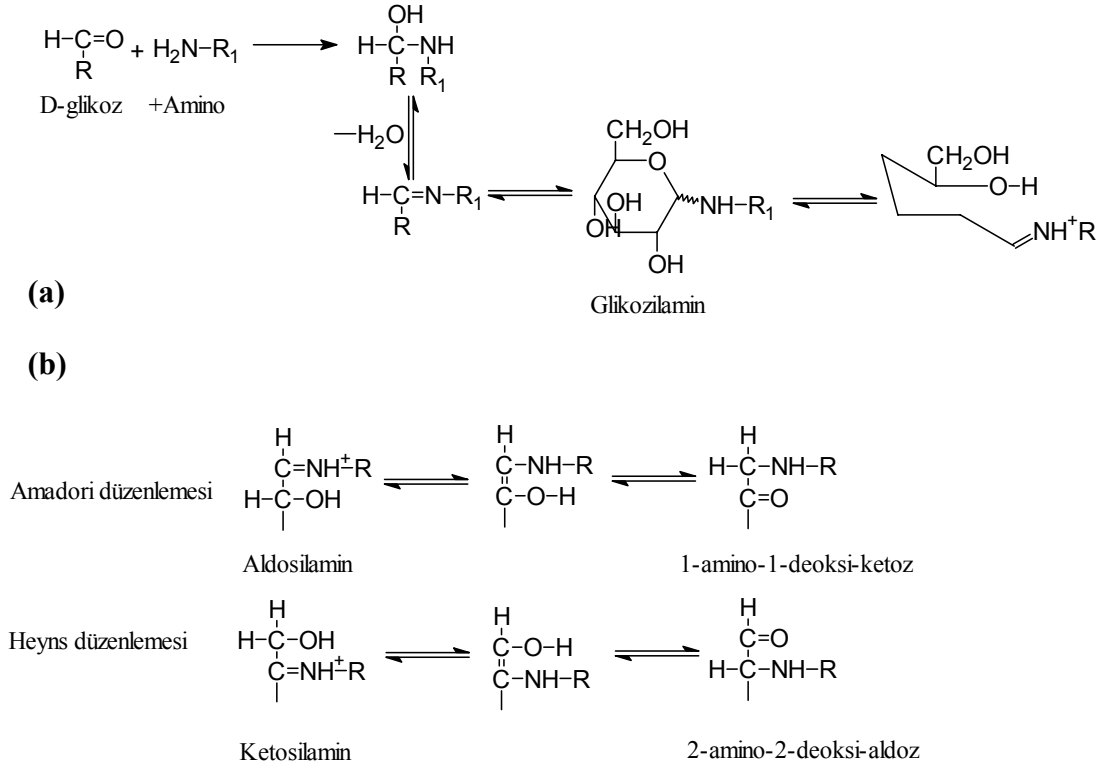
Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu aslında çok sayıda kimyasal reaksiyondan oluşmuş karmaşık bir yapıya sahiptir. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun, başlangıç, ara ve son kademelerden olmak üzere üç aşamadan oluştuğu kabul edilmektedir. Reaksiyon mekanizması, şekerlerin tek başına degradasyonuna (karamelizasyon) benzemektedir. Ancak enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunda, amino grubunun içerdiği azot, degradasyonu hızlandırıcı bir etki göstermektedir [44, 45].



Şekil 2.6 Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu şeması [43]

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun başlangıç kademesinde, aldol türü (örneğin glikoz) şekerler, amino grubunun katılması sonrası gözlenen bir düzenlemeyle Amadori ara ürününü oluştururlar. Ketoz türü şekerlerde ise (örneğin fruktoz) bu düzenlemeye ve oluşan ara ürüne Heyns adı verilmektedir (Şekil 2.7) [44].

Bir çok gıdada protein yapısındaki lizin amino asidinin sahip olduğu ε-amino grupları, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu için serbest amino kaynağını oluşturmaktadır. Amadori düzenlemesi sırasında bu amino asidin bloke edilmesi sebebiyle, önemli bir amino asit olan lizin sindirime girmesi engellenmekte ve besin değerinde belli oranda düşüş gözlenmektedir [34, 35].

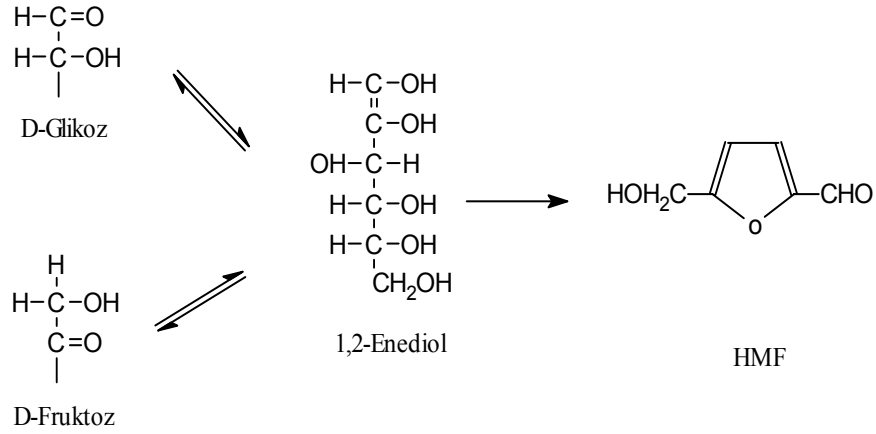


Şekil 2.7 (a) Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu başlangıç kademesi, (b) Amadori ve Heyns düzenlemeleri [44]

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun ileri kademesinde, Amadori ürünü birçok farklı degradasyon ürününe bölünmektedir. Bu kademe tat ve aroma sağlayan küçük molekül ağırlıklı maddeler oluşmaktadır. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun son kademesinde ise reaksiyon ürünleri, ortamdaki amino asitlerle katılım reaksiyonuna girerek melanoidine dönüşürler [44, 46].

Isıtma sonucunda gözlenen diğer bir enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu ise karamelizasyondur. Karamelizasyon, şekerlerin azot içermeyen ortamda degradasyonu olarak özetlenebilir [44].

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu sırasında gözlenen önemli bir reaksiyon kademesi enolizasyondur (Şekil 2.8). Bu kademe, monosakkaritler enediol adı verilen ara ürünler sonucunda birbirlerinin izomerlerine dönüşürler. Enolizasyon sonucunda görülen izomerizasyon reaksiyonlarına, “Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein dönüşümü” adı verilir ve reaksiyon, şekerlerin alkali ortamdaki degradasyonunu takip ederek çok sayıda karboksilli asidin oluşmasına sebep olur [44].



Şekil 2.8 Glikoz ve fruktoz izomerizasyonu [44]

2.3.2. Gıda Ürünlerinde Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonunun İncelendiği Çalışmalar

Unlu ürünlerin pişirilmesi sırasında, yüksek sıcaklık ve düşük nem şartlarında karbonhidratların oluşturduğu kimyasal reaksiyonlar görülmektedir. Nişasta ve sakkaroz gibi indirgen olmayan şekerler hidrolize uğrayarak indirgen hale gelirler ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonuna katılırlar. Bu ürünlerde enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu, lisinin serbest amino grubuyla, glikoz, fruktoz, laktoz ve maltoz gibi indirgen şekerlerin karbonil grupları arasında gerçekleşmektedir [34].

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun kalite anlamında olumlu etkileri olmasına rağmen, yukarıda da belirtildiği gibi, unlu ürünün besin değerini belirleyen lisinin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonuna girerek ortamdaki konsantrasyonunun azalması, unlu ürünün besin değerinin düşmesine sebep olur. Örnek olarak iyi pişirilmiş bir tost ekmeğindeki lisin kaybı yaklaşık % 40'tır [35]. Lisin kaybının veya reaksiyonun başlangıç kademesinin belirlenmesi için, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun başlangıç kademesinde oluşan Amadori ürünü furosin (ϵ -N-(furoilmetil)-L-lisin) amino asidinin analizi kullanılmaktadır. Furosin, lisin ile glikoz, laktoz ve maltozun reaksiyonu sonucunda oluşan fruktosil-lisin, laktulosil-lisin ve maltulosil-lisinin hidrolizi sonucunda açığa çıkmaktadır [34, 35].

Unlu ürünlerin pişirilmesi sırasında maltoz, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu dışında, maltuloz adı verilen ketoz türü izomerine dönüşmektedir. Rada-Mendoza ve diğ. Maltoz/Maltuloz oranının unlu ürünlerde ısıtma işleme uğrama

derecesini belirleyici olabileceğini öne sürmüşlerdir. Araştırmacılar ayrıca, ortamda süt ve süt tozunun bulunmasının, reaksiyonda laktoz ve bunun izomerizasyon ürünü laktulozun bulunmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir. Rada-Mendoza ve diğ. kurabiye, kraker ve kahvaltılık hububat üzerine yaptıkları çalışmada maltoz miktarının üründen ürüne değiştiğini gözlemişlerdir. Ancak, aynı ısıtma işlemine maruz kalan ürünlerde Maltoz/Maltuloz oranının birbirine yakın olduğu sonucuna varmışlardır. Furosin için ise, ürünün önceden ısıtma işlemi görmesi sonucunda oluşum miktarının bilinmemesi sebebiyle tek başına ısıtma işlemi indikatörü olarak kullanılamayacağını belirtmişlerdir. Ancak, hammaddedeki furosin miktarının belirlenmesi sonrasında, furosinin de ısıtma işlemi indikatörü olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [34].

Öte yandan, Ramirez-Jimenez ve diğ. tost makinasında kalma süresinin, ekmek diliminin kahverengileşmesi üzerinde yaptıkları çalışmada, furosin, reaksiyona girmemiş lisin, HMF, renk ve 284 ve 420 nm’lerdeki UV absorpsiyon ölçümlerinin kahverengileşmenin indikatörü olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [35].

HMF, heksozların asidik ortamda degradasyonu sonucunda açığa çıkmaktadır [44]. Ayrıca, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunda, ara kademe ürünü olarak oluşmaktadır [36, 45]. Ramirez-Jimenez ve diğ. HMF’in enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonundan çok karamelizasyon sonucunda açığa çıktığını vurgulamışlardır. HMF, ekmek kabuğunda yüksek oranda tespit edilirken, ekmek içinde HMF’e rastlanmamıştır. Ekmek kabuk bölgesinde HMF 20-170 mg/kg kurumadde, beyaz iç bölgesinde ise 0.6-2.2 mg/kg kurumadde civarında tespit edilmiştir. Aynı şekilde furosin de ekmek kabuğu bölgesinde, iç bölgeden yaklaşık 5-6 kat daha fazla miktarda oluşmuştur [35].

Düşük ve yüksek molekül ağırlıklı melanoidin oluşumu şeker reaksiyonları sonucunda gözlenmektedir. 420 nm’deki UV absorpsiyon ölçümü, oluşan melanoidin konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir [35, 44, 46]. Brands ve diğ. glikoz, fruktoz ve lisin arasında gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu için melanoidin bulunma katsayısını 500 L/mol.cm olarak bulmuşlardır [46].

Ramirez-Jimenez ve diğ., çalışmaları sonucunda ekmeğin tost makinesinde kahverengileşmesinin izlenmesinde, CIE standardına göre kolorimetre yardımıyla renk ölçümü yapmışlardır. Ölçülen L^* , a^* ve b^* değerleri ve pişmemiş ekmeğin referans renk değerleri L_0 , a_0 , b_0 değerlerinden 2.1 numaralı eşitlik kullanarak toplam renk değişimi (ΔE) hesaplanmıştır [35].

$$\Delta E = \left[(L_0 - L^*)^2 + (a_0 - a^*)^2 + (b_0 - b^*)^2 \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

HMF ve furosin oluşumunun incelendiği çalışmada, ürünlerdeki nem miktarının % 10'un altına düşmesi durumunda furosin oluşumunun maksimuma ulaştığı, çok düşük nem değerlerinde ise HMF oluşumunda artış, furosin miktarında düşüş olduğu gözlenmiştir. Ekmeklerde yanma gözlemlendiğinde ise HMF miktarının azaldığını belirtmişlerdir [35].

Carabasa-Giribet ve Ibarz-Ribas, elma suyunda bol miktarda serbest olarak bulunan ve yüksek reaktiviteye sahip aspartik asit, glutamik asit ve asparagin amino asitleri ile hazırladıkları çözeltilerle çalışmışlar, reaksiyonlar sonucunda oluşan HMF ve pirazin türü bileşikler için 280 nm'de UV absorban ölçümü yapmışlardır. İleri kademe reaksiyon ürünlerinin analizi için ise 420 nm'de UV ölçümü ve kolorimetrik yöntemler kullanılmıştır [38]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara ileride değinilecektir.

2.3.3. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları İçin Modelleme Yaklaşımları

Genel hız ifadesine bağlı olarak, tek bir maddenin reaksiyona girdiği kapalı bir sistem için A maddesinin zamana bağlı olarak yok olma hızı aşağıdaki şekilde ifade edilir [47]:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^n \quad (2.2)$$

2.2 numaralı denkleme göre, A maddesinin konsantrasyonunun zamana bağlı olarak azalma hızı, maddenin konsantrasyonuna (C_A), reaksiyon hız sabitine (k_A) ve reaksiyon mertebesine (n) bağlıdır. Reaksiyon sabiti reaksiyonunun sıcaklıkla olan

ilişisini belirler. Reaksiyon mertebesine bağlı olarak 2.2 numaralı denklemin zamana bağlı integrasyonu konsantrasyon-zaman değişim fonksiyonunu vermektedir. Sıfıncı mertebe ($n = 0$) bir reaksiyon için bu eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$C_A = C_{A0} - k_A t \quad (2.3)$$

Birinci mertebe ($n = 1$), elementer bir reaksiyon için ise konsantrasyon-zaman ifadesi:

$$C_A = C_{A0} \exp(-k_A t) \quad (2.4)$$

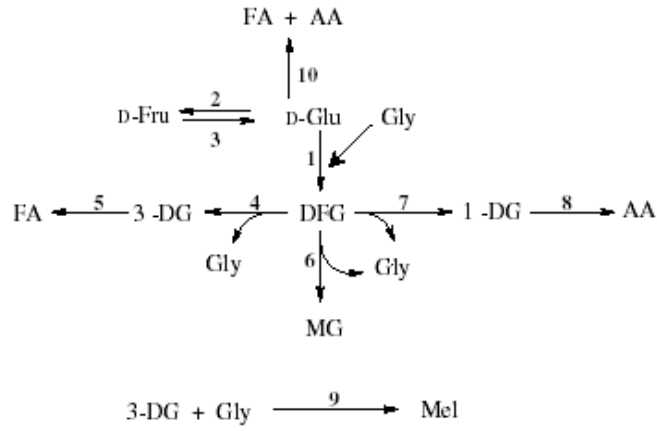
Aynı şekilde ikinci mertebe ($n = 2$) bir reaksiyon için bu ifade şu şekilde elde edilir:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k_A t \quad (2.5)$$

Gıda ürünlerinin pişirilmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar, farklı yaklaşımlarla, farklı reaksiyon mertebeleri kullanılarak modellenmiştir. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarında basit tek adımlı modelleme yaklaşımını kullanan çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin bir önceki bölümde anlatılan Carabasa-Giribet ve Ibarz-Ribas'a ait çalışmada elma suyunun ısıtılması sırasında oluşan reaksiyonlar sıfıncı mertebe reaksiyon yaklaşımıyla modellenmiştir [38]. Diğer yandan, Broyart ve diğ., kraker için yaptıkları çalışmada enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunu renk değişimini kullanarak, birinci mertebe model yaklaşımıyla modellemişlerdir [39]. Son örnek olarak Arena ve diğ., portakal suyundaki HMF oluşumunu modelledikleri çalışma verilebilir [40]

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunu çok adımlı yaklaşımla modelleyen çalışmalar da kaynaklarda mevcuttur. Örneğin, Martins ve diğ. glikoz-glisin model sisteminin pH 7'de ısıtılması sonucu oluşan enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun çok adımlı kinetik modellenmesi üzerinde çalışmışlardır [48, 49]. Araştırmacılar glikoz-glisin model sistemi için gözlenebilecek ana ve ara kademe reaksiyonlarını belirledikten sonra amino asit türü, pH, şeker türü, tampon çözelti türü, şeker:amino asit konsantrasyon oranı, sıcaklık ve nem/su aktivitesi gibi kritik

proses parametrelerinin reaksiyonlar üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada öne sürülen model Şekil 2.9'da gösterilmiştir [50]



Şekil 2.9 Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyon modeli. FA: Formik asit, AA: Asetik asit, Fru: Fruktoz, Glu: Glikoz, DFG: Amadori ürünü, Gly: Glisin, 3-DG: 3-deoksiglikozozon, 1-DG: 1-deoksiglikozozon, MG: Metilgloksal, Mel: Melanoidin [50]

Bu çalışmaya benzer şekilde sütün pastörizasyonu sırasında gözlenen kararmanın incelenmesi amacıyla Brands ve Van Boekel monosakkarit ve disakkaritlerle kazein arasında gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunu çok adımlı şekilde modellemişlerdir [41, 42]. Monosakkaritlerden glikoz, fruktoz, galaktoz ve tagatoz ile disakkaritlerden laktoz, laktuloz, maltoz ve maltuloz ile kazein içeren model çözeltiler hazırlanmış ve 120°C'de ısıtılma maruz bırakılarak reaksiyon ürünleri incelenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Malzemeler ve Ekipmanlar

3.1.1. Kek Hamuru Hazırlanması

Kek hamurunun hazırlanmasında üç adet yumurta, 300 g toz şeker, 125 mL ayçiçek yağı (Yudum, Balıkesir), 250 mL süt (Pınar, İzmir), 375 g un (Piyale katkısız un, Konya), 1 paket kabartma tozu (Dr.Otker, İzmir) ve 1 paket vanilya (Dr.Otker, İzmir) kullanılmıştır. Kekin hazırlanmasında, ilk aşamada, üç adet yumurta ve şeker mikser (Arçelik Mikso K1432) kullanılarak, 3. derece hızda 5 dakika boyunca çırpıldıktan sonra ayçiçeği yağı ve süt eklenerek, 2. derece hızda 2 dakika daha çırpılmıştır. Bu işlemlerden sonra un, kabartma tozu ve vanilyadan oluşan kuru madde karışımı, 2. derece hızda çalışan mikser, yavaş yavaş katılarak çırpma işlemi devam etmiştir. Yaklaşık 5 dakika sonucunda, mikser 3. derece hıza getirilip 1-2 dakika daha çırpma işlemi sürdükten sonra, kek hamuru pişmeye hazır hale gelmiştir.

3.1.2. Tuğla Malzeme Özellikleri

Isı-kütle ve kinetik modellerin birbiri ile entegre olarak çözüleceği bu çalışmada fırınların enerji harcamalarının belirlenmesinde kullanılan tuğla malzemesi, kek hamuruna oranla daha kontrollü bir ortam sağlamaktadır. Modelleme çalışmalarında kullanılan tuğlanın (HIPOR, Skamol Group A/S, Danimarka) termofiziksel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Tuğla malzeme termofiziksel özellikleri [51]

Özellik
Yoğunluk = 550 kg/m ³
Özgül ısı = 800 J/kgK
Isıl iletkenlik = 0.091 W/mK (200°C)
Kuru ağırlık = 920 g

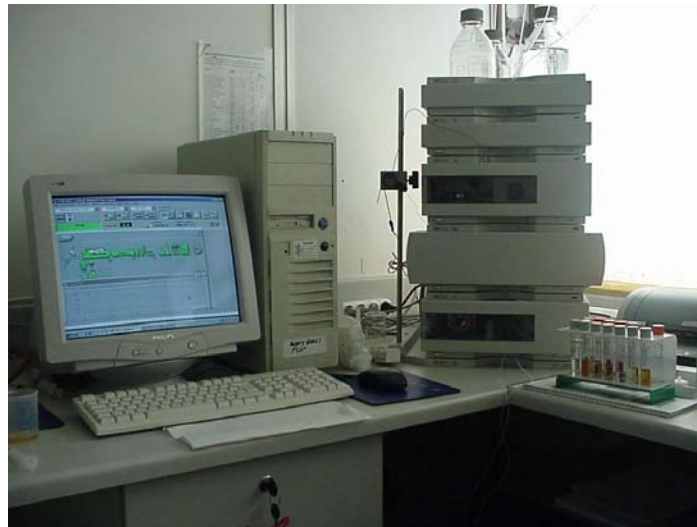
3.1.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Kekin pişmesi sırasında oluşan bileşiklerin analizinde analitik saflığa sahip kimyasallar kullanılmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarında ve HPLC analizlerinde HPLC saflığında su (Merck) kullanılmıştır. Elde edilen tüm çözeltiler vida kapaklı cam tüplerde saklanmıştır (Schott, Almanya).

3.1.4. Kinetik Modelleme Çalışmasında Kullanılan Ekipmanlar

Kinetik modelleme çalışmasında kek örnekleri etüvde (Thermicon P, Heraeus, Almanya) pişirilmiş, pişirme sırasında kekin farklı bölgelerindeki sıcaklıklar J tipi ısı çifti yardımıyla ölçülmüştür.

Kek ürünlerinde elde edilen ekstratlardan HMF analizinde ters faz HPLC analiz cihazı (Hewlett-Packard Series 1100, ABD) kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 HMF analizlerinde kullanılan HPLC cihazı

Kek ürünlerinde elde edilen ekstratlardan şekerlerin analizinde HPLC analiz cihazı kullanılmıştır.

Kek ürünlerinde elde edilen ekstratlardan melanoidin analizinde UVMini 1240 UV-VIS Spektrofotometre (Shimadzu, Japonya) kullanılmıştır.

Renk ölçümleri için reflektans spektrofotometre cihazı kullanılmıştır (Konica-Minolta, CR-300, Japonya). Renk ölçümleri CIE, L^* (lightness-açıklık), a^* (redness-kırmızılık), b^* (yellowness-sarılık) renk sistemiyle yapılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Renk ölçüm cihazı

3.1.5. Isı ve Kütle Transferi Modeli Doğrulama Deneylerinde Kullanılan Ekipmanlar

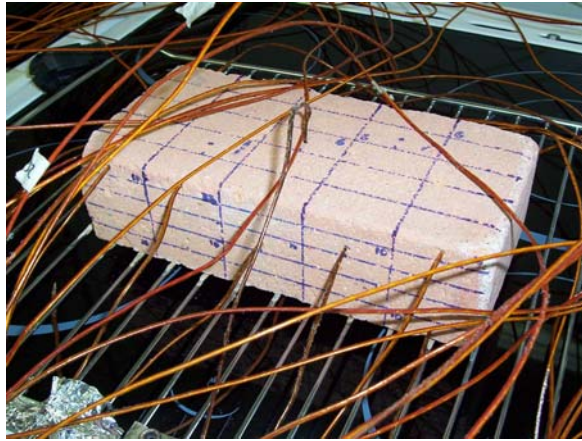
Tuğla ve kek ürünü için geliştirilen model doğrulama deneyleri ev tipi konvansiyonel fırında yapılmıştır. Fırın fan, fan ısıtıcısı ve alt-üst ısıtıcılara sahiptir. Fan ve fan ısıtıcısının çalıştığı ve zorlanmış taşınım ısı transferinin baskın olduğu durumlar turbo mod, alt-üst ısıtıcıların çalıştığı ve ışınlı ısı transferinin baskın olduğu durumlar statik mod, her iki modun çalıştığı durum ise multi mod olarak tanımlanmıştır.

Sıcaklık ölçümlerinde J tipi ısıçiftler kullanılmıştır. Tuğla ve kek ağırlık kaybının ölçülmesi için fırın kavitesi alt bölümü delinmiş ve tel bir ızgara sayesinde terazi (Mettler-Toledo GG6002-S, Almanya) ile ağırlık kaybı ölçülmüştür. Sıcaklık, nem ve ağırlık verileri veri kayıt cihazıyla toplamıştır (Agilent 34970 A). Deneyler boyunca, fırın ısıtıcılarının şebeke voltaj değişimlerinden etkilenmemesi için fırın elektrik beslemeleri regülatörle (Irem Ministab) sağlanmıştır. Sıcaklık, nem ve

ağırlık verileri VEE ve UDAQ yazılımlarıyla derlenmiştir. Veri toplama zaman aralığı 5 saniye olarak belirlenmiştir.

3.2. Isı ve Kütle Transferi Modeli Doğrulama Deneyleri

Tuğla ısı transferi doğrulama deneylerinde kuru tuğla 180°C'ye ayarlanmış fırın içerisinde, fırın kavitesinin geometrik merkezinde, turbo modda 60 dakika boyunca pişirilmiştir. Tuğlanın üst, ön, arka, sağ ve sol yüzeylerinin ortalama sıcaklıklarının bulunması için her yüzeyden 5 noktadan ve tuğla geometrik merkez noktasından sıcaklık verileri alınmıştır (Şekil 3.3). 60 dakika pişirme boyunca fırın kavitesi duvarlarının, ön camın, fırın içi havanın ve dış ortamın sıcaklıkları ölçülmüştür.



Şekil 3.3 Kuru tuğla sıcaklık ölçüm noktaları

Tuğla kütle transferi doğrulama deneylerinde, nem sensörlerinin 120°C'yi aşan sıcaklıklarda çalışmamasından dolayı, düşük sıcaklıkta ve düşük fan devir hızında çalışmıştır. Hava sıcaklığı 110°C, çalışma süresi 5 saattir. Kütle transferi doğrulama deneylerinde fırın kavitesi içi, fırın baca çıkışı ve tuğla yüzeyinden zamana bağlı bağıl nem ve sıcaklık verileri, tuğla geometrik merkez noktasından da zamana bağlı sıcaklık verileri alınmıştır. Deney süresince fırın kavitesi alt bölümünde yer alan terazi ile tuğla ağırlık kaybı ölçülmüştür. Tuğla oda sıcaklığında gece boyunca su kabında bekletilmiştir. Tuğla ısı ve kütle transferi modellenmesinin doğrulanması için aynı deney kullanılmıştır.

Kek ısı-kütle transferi doğrulama deneylerinde, sıcaklık ölçümlerinde kek malzemesi içine ızgara şeklinde yerleştirilen 9 adet ısılıçift kullanılmıştır. Kek içerisine yerleştirilen ısılıçiftlerin kabarmayla birlikte yer değiştirmemeleri için kek hamuru

içerisinde ve yüzeyde yüzmeleri sağlanmıştır. Fırın kavitesinin üst, alt ve yan bölge sıcaklıkları ölçülmüştür. Ayrıca, kek ağırlığı pişirme süresince ölçülmüştür. Kabarmanın ölçülmesi amacıyla pişme süresince kamera yardımıyla görüntü alınmıştır [52]. Kek 180°C'ye ayarlanmış fırında turbo modda, 50 dakika süreyle pişirilmiştir.

3.3. Kek Hamurunun Nem İçeriğinin ve Emisivite Değerinin Belirlenmesi

Standart tarife göre hazırlanan kek hamurları, 20×20×8 cm ebatındaki kare kek kalıbında pişirilmiştir. Pişirme statik modda 180°C'de, 45 dakika boyunca yapılmıştır. Hamurdan ve 10, 20, 35 ve 45 dakika sürelerde pişirilen keklerden veri alınmıştır. Kekin iç ve kabuk kısımlarında ayrı ayrı nem içeriği ve emisivite değerleri ölçülmüştür.

Nem içeriğinin ölçümü için, 10 g'lık numune (kabuk oluşmuşsa, hem kabuk hem de iç kısımdan ayrı ayrı olacak şekilde) 105°C sıcaklığındaki etüvde iki gün boyunca bekletilerek, sabit ağırlığa getirilmiş ve ilk ve son ağırlık arasındaki farktan yola çıkılarak nem içeriği belirlenmiştir.

Kek hamurunun emisivite değerleri, emisivite ölçüm cihazı (Raytek, Raynger MX, A.B.D) kullanılarak ölçülmüştür. Emisivite ölçümü için, keklerin oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir.

3.4. Kek Hamurunda Pişirme Süresince Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonunun İncelenmesi

Standart tarife göre hazırlanan kek hamurlarından alınan 5 g örnekler, etüvde 110-180°C arasında değişen sıcaklıklarda, farklı sürelerde pişirilmiştir. Kek hamurunun sıcaklığı ısılıçift yardımıyla ölçülmüştür. Şekil 3.4'te pişirme öncesi ve sonrası kek örnekleri gösterilmiştir.

Pişirilen kek örneklerinden reaksiyon ürünlerinin ekstraksiyonu için Garcia-Villanova ve diğ. önerdiği yöntem kullanılmıştır [36]. Farklı sürelerde pişirilen örnekler sıvı azotta dondurularak öğütülmüştür. Ekstraksiyon için 5 g kek örneğinden 0.4 g numune, deney tüpüne alınmış ve üzerine 7 mL su eklenmiştir.



Şekil 3.4 Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun incelenmesi (a) Pişirme öncesi 5 g kek örnekleri (b) Etüvde pişirme başlangıcı (c) Pişme sonrası kek örnekleri

HPLC analizleri öncesinde 200 mg/L’lik standart stok HMF çözeltisinden başlayarak farklı konsantrasyonlarda HMF içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler HPLC’de analiz edilerek HMF konsantrasyonu ile HPLC pik alanı arasında lineer korelasyon bulunmuştur.

Elde edilen ekstratlardan fruktoz, glikoz ve sakkaroz analizi yapılmıştır. Kimyasal analiz öncesinde numunenin kuru maddesi refraktif indeks ile tayin edilmiştir. Daha sonra numune % 7’lik kuru maddeye saf su ile ayarlanmıştır. Elde edilen çözelti filtre edildikten sonra HPLC kolonuna enjekte edilmiştir.

Melanoidin analizi için 1 mL ekstrat, 2 mL su ile seyreltilmiştir. Küvete 1 cm yüksekliğinde çözelti konmuş ve çözeltinin spektrofotometrede absorbans ölçümü yapılmıştır. Absorbans değeri glikoz, fruktoz ve lizin arasında gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu için melanoidin bulunma katsayısı olan 500 L/mol.cm değerine bölünerek konsantrasyon değeri elde edilmiştir [46].

Kek örneklerinin pişirme sonrasında renk değerleri reflektans spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Çiğ hamur L_0 , a_0 , b_0 değerleri referans alınmış ve pişmiş kek örneklerinin renk değişimi (ΔE) değeri 2.1 numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

3.5. Kek Hamurunun Sıcaklık Etkisinde Genleşmesinin İncelenmesi

Kekte hacim artışı, kabartma tozu eklenmesiyle ortaya çıkan karbondioksit gazı, hamurun karıştırılması sırasında ortama katılan hava ve pişme sırasında ortamda bulunan suyun buharlaşarak genleşmesi sonucunda gerçekleşmektedir [53]. Kabartma tozu NaHCO_3 ve yenilebilir asit içermektedir. Isının etkisiyle NaHCO_3 ve asit reaksiyona girerek karbon dioksit oluşumuna neden olmaktadır.

Kek hamuru su içindeki yağ emülsiyonu olarak kabul edilebilir. Hava kabarcıkları düşük sıcaklıklarda yağ fazında tutulur. Sıcaklığın $37\text{-}40^\circ\text{C}$ 'ye ulaşmasıyla hava yağ fazından su fazına geçer. Kekin hacmi ve yapısı, karıştırma sırasında oluşan hava kabarcığı sayısına bağlıdır. Hava kabarcıkları pişirme sırasında genleşmeye başlar ve hamurun kabarmasına neden olur. Pişme sırasında gaz oluşumunun çok hızlı olması istenmez. Oluşan gazın ortamda tutunabilmesi için gaz oluşumu ile yapı oluşumunun paralel olması istenir. Pişirme süresince yapı, yumurta proteinin koagülasyonu, glutenin denatürasyonu ve nişastanın kısmen jelatinizasyonu sonucunda gelişmeye başlar. Kekin içindeki yağ, nişastanın jelatinizasyonu için gereken sıcaklığı yükseltir ve bu olay kekin yapısının tamamlanma süresini uzattığı için kek yüksek hacme ulaşabilir.

Keklerin hacim değişimlerinin ölçümü için kullanılan sıcaklık değerleri $60, 70, 80, 90$ ve 100°C olup; $60, 70$ ve 80°C için 3, 5, 7, 9 ve 11., 90°C için 1, 2, 3, 4, 5 ve 6. ve 100°C için 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 6 ve 7. dakikalardaki hacim değişimleri saptanmıştır. 50 mL hacmindeki santrifüj tüplerine konan 25 ml kek hamuru numuneleri, istenilen sıcaklığa ayarlanmış su banyosunda istenilen süre boyunca tutulduktan sonra çıkarılıp, tüp içinde yükselme miktarları ölçülmüş ve aşağıdaki formüle göre hacim artışları hesaplanmıştır. Kek hamurunun istenilen sıcaklığa geldiği süre ısıçift yardımıyla ölçülerek bulunmuş ve bu süre deney başlangıcı kabul edilmiştir.

$$\Delta V = \frac{\pi D_{\text{tüp}}^2 \Delta h}{4} \quad (3.1)$$

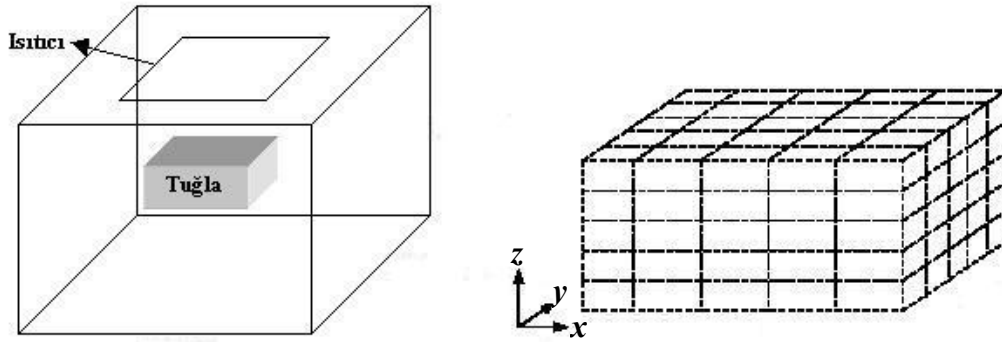
3.1 numaralı eşitlikte, $D_{tüp}$ santrifüj tüpünün çapı (cm), Δh hamurdaki yükseklik artışı (cm) ve ΔV (cm³) ise hacim artışını temsil etmektedir. Karşılaştırmalar, hacim artışının ilk hacme ($V_0=25$ cm³) bölünmesiyle hesaplanmıştır.

4. MODELLEME ÇALIŞMALARI

Ev tipi fırınlarda enerji sarfiyatının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde tuğla kullanılmaktadır [54]. Kinetik modelin ısı-kütle transferi ile entegre edilerek kekin modellemesinin gerçekleştirildiği bu çalışmada kek modellemesinden önce deneyleri keke kıyasla daha kontrollü bir ortamda yürütülen tuğla modellenmiştir.

4.1. Tuğlada Isı ve Kütle Transferinin Modellenmesi

Tuğla için sonlu hacim yaklaşımıyla 3 boyutlu ısı ve kütle transferi modeli oluşturulmuştur. Tuğlanın her boyutunda 5 eşit parçaya bölündüğü kabul edilmiş ve kontrol hacmi toplam 125 elemana ayrılaştırılmıştır. Tuğla modelinin geometrisi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Tuğla model geometrisi

Model denklemlerinin oluşturulmasında ısı transferinin turbo pişirme modunda ışıınım ve zorlanmış taşınım yoluyla, statik pişirme modunda ise ışıınım ve doğal taşınım yoluyla, tuğla içinde ise iletim yoluyla gerçekleştiği kabul edilmiştir. Ayrıca tuğlanın ısı iletim katsayısının sıcaklık ve koordinatla değişmediği ve tuğlanın geometrik merkezinin, fırın kavitesinin geometrik merkeziyle çakışık olarak durduğu varsayılmıştır.

Kütle iletimi model denklemlerinin oluşturulmasında su/nem temel alınmıştır. Tuğla içi difüzyon katsayısının sabit olduğu kabul edilmiştir. Modelde su ve su buharı toplamı nem olarak ifade edilmiştir. Yüzeylerdeki nemin buharlaşması sonucunda yüzeylerde kaybedilen ısı modele katılmıştır. Yüzeyden buharlaşma için, yüzeyin o sıcaklıkta doymuş buhar yoğunluğuna sahip olduğu ve fırın kavitesindeki havanın bağıl neminin kuruma için gerekli konsantrasyon farkını oluşturduğu varsayılmıştır.

Tuğlanın özgül ısı ve ısı iletim katsayısının sahip olunan neme bağlı olarak değiştiği kabul edilmiştir. Tuğla özgül ısı ve ısı iletim katsayısı aşağıdaki eşitliklerle ifade edilmiştir.

$$k_{tuğla} = k_{su} \cdot x_{su} + k_{tuğla,kuru} \cdot (1 - x_{su}) \quad (4.1)$$

$$Cp_{tuğla} = Cp_{su} \cdot x_{su} + Cp_{tuğla,kuru} \cdot (1 - x_{su}) \quad (4.2)$$

4.1.1. Isı Transferi

Enerjinin korunumu denklemi sonlu hacim yaklaşımıyla ayrıklaştırılmıştır [55]. Eşitlik 4.3-4.7’de model denklemleri, sınır ve başlangıç koşulları gösterilmiştir.

$$\rho_{tuğla} Cp_{tuğla} \frac{\partial T}{\partial t} = k_{tuğla} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (4.3)$$

Sınır koşulları:

$$x=0 \text{ ve } x=L_x, 0 < y < L_y, 0 < z < L_z$$

$$-k_{tuğla} \frac{\partial T}{\partial x} = Q_{ta \sin im} + Q_{i \sin im} \quad (4.4)$$

$$y=0 \text{ ve } y=L_y, 0 < x < L_x, 0 < z < L_z$$

$$-k_{tuğla} \frac{\partial T}{\partial y} = Q_{ta \sin im} + Q_{i \sin im} \quad (4.5)$$

$$z=0 \text{ ve } z=L_z, 0 < x < L_x, 0 < y < L_y$$

$$-k_{tuğla} \frac{\partial T}{\partial z} = Q_{ta \sin im} + Q_{i \sin im} \quad (4.6)$$

Başlangıç koşulları:

$$T(x,y,z,t_0)=T_0 \quad (4.7)$$

Taşıyım ısı transferinin hesaplanması için aşağıda verilmiş olan eşitlik kullanılmıştır.

$$Q_{ta \sin im} = h.A.(T_{\infty} - T_s) \quad (4.8)$$

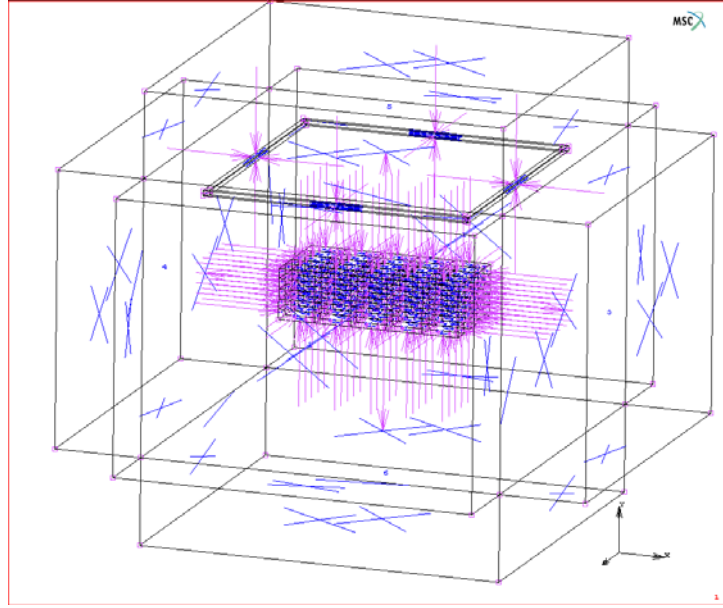
Işınım ısı transferinin hesaplanması için gri yüzeylerden oluşan kapalı çerçevelerde ışıyım ile ısı geçişi kabulü yapılmıştır [56]. N adet yüzeye sahip kapalı bir çerçeve içindeki i numaralı herhangi bir yüzeye diğer yüzeylerden (denklemlerde j alt indisıyla gösterilmiştir) ışıyım ile transfer edilen ısıyın hesaplanması için 4.9-4.11 numaralı eşitlikler kullanılmaktadır.

$$I_{gelen,i} = \sum_{j=1}^N F_{i,j}.I_{giden,j} \quad (4.9)$$

$$I_{giden,i} = \varepsilon_i \sigma T_i^4 + (1 - \varepsilon_i) I_{gelen,i} \quad (4.10)$$

$$Q_{ışınım,i} = \frac{A_i \cdot \varepsilon_i}{(1 - \varepsilon_i)} [\sigma T_i^4 - I_{giden,i}] \quad (4.11)$$

Tuğla modellenmesindeki ışıyım görüş faktörlerinin hesaplanması için MARC yapısal analiz programı kullanılmıştır. Fırın kavitesinin üst bölümünde yer alan ısıtıcının 4 adet dikdörtgenler prizması şeklinde olduğu varsayılmış ve 16 ısıtıcı yüzeyi, 6 fırın kavitesi yüzeyi ve 150 tuğla eleman yüzeyi olmak üzere toplam 172 yüzey için ışıyım görüş faktörleri ($F_{i,j}$) hesaplanmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 MARC programında hazırlanan katı model

Elde edilen görüş faktörü verisi kullanılarak her bir yüzeyden giden ve gelen ışınlım değerleri hesaplanmış ve 4.11 numaralı eşitlik kullanılarak sınır bölgesinde yer alan tuğla elemanlarına ışınlımla transfer edilen ısı hesaplanmıştır.

Eşitlik 4.3'te verilen enerjinin korunumu denklemi, Eşitlik 4.4-4.6'da gösterilen sınır şartlarına göre açık (explicit) şekilde ayrıştırıldığı zaman herhangi bir eleman için elde edilen denklem Eşitlik 4.12'de gösterilmiştir:

$$T_{x,y,z,t+1} = \frac{\left(A_i \cdot T_{x-1,y,z,t} + B_i \cdot T_{x+1,y,z,t} + C_i \cdot T_{x,y-1,z,t} + D_i \cdot T_{x,y+1,z,t} + E_i \cdot T_{x,y,z-1,t} + F_i \cdot T_{x,y,z+1,t} + (G_i + H_i + J_i) \cdot T_{\infty} + (R_i - M_i) \cdot T_{x,y,z,t} + Q_{\text{ışınlım}} \right)}{R_i} \quad (4.12)$$

Elemanın köşe elemanı, dış yüzey elemanı veya iç elemanı olmasına bağlı olarak sıfır değeri alabilen bu katsayılar Eşitlik 4.13-4.20'de gösterilmiştir.

$$A_i = B_i = k_{\text{tuğla}} \frac{dy \cdot dz}{dx} \quad (4.13)$$

$$C_i = D_i = k_{\text{tuğla}} \frac{dx \cdot dz}{dy} \quad (4.14)$$

$$E_i = F_i = k_{uğla} \frac{dx.dy}{dz} \quad (4.15)$$

$$G_i = h_{yan} dy.dz \quad (4.16)$$

$$H_i = h_{ön} dx.dz \quad (4.17)$$

$$J_i = h_{üst} dx.dy \quad (4.18)$$

$$R_i = \rho_{uğla} C p_{uğla} \frac{dx.dy.dz}{dt} \quad (4.19)$$

$$M_i = A_i + B_i + C_i + D_i + E_i + F_i + G_i + H_i + J_i \quad (4.20)$$

4.1.2. Kütle Transferi

Bileşenin korunumu denklemi sonlu hacim yaklaşımıyla ayrıklaştırılmıştır [55]. Eşitlik 4.21-4.25'te model denklemleri, sınır ve başlangıç koşulları gösterilmiştir.

$$\frac{\partial W_{nem}}{\partial t} = D_{nem} \left(\frac{\partial^2 W_{nem}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W_{nem}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 W_{nem}}{\partial z^2} \right) \quad (4.21)$$

Sınır koşulları:

$$x=0 \text{ ve } x=L_x, 0 < y < L_y, 0 < z < L_z$$

$$D_{nem} \frac{\partial W}{\partial x} = h_m \cdot A \cdot \rho_{buhar, doymuş} (1 - RH_{kavite}) \quad (4.22)$$

$$y=0 \text{ ve } y=L_y, 0 < x < L_x, 0 < z < L_z$$

$$D_{nem} \frac{\partial W}{\partial y} = h_m \cdot A \cdot \rho_{buhar, doymuş} (1 - RH_{kavite}) \quad (4.23)$$

$$z=0 \text{ ve } z=L_z, 0 < x < L_x, 0 < y < L_y$$

$$D_{nem} \frac{\partial W}{\partial z} = h_m \cdot A \cdot \rho_{buhar, doymuş} (1 - RH_{kavite}) \quad (4.24)$$

Başlangıç koşulları:

$$W(x, y, z, t_0) = W_0 \quad (4.25)$$

Eşitlik 4.21’de gösterilen bileşenin korunumu denklemi, Eşitlik 4.22-4.24’te gösterilen sınır şartlarına göre açık (explicit) şekilde ayrıştırıldığı zaman herhangi bir eleman için elde edilen denklem Eşitlik 4.26’da gösterilmiştir:

$$W_{x,y,z,t+l} = \frac{\left\langle \begin{aligned} &Ak_i \cdot W_{x-l,y,z,t} + Bk_i W_{x+l,y,z,t} + Ck_i W_{x,y-l,z,t} \\ &+ Dk_i W_{x,y+l,z,t} + Ek_i W_{x,y,z-l,t} + Fk_i W_{x,y,z+l,t} \\ &+ (Gk_i + Hk_i + Jk_i) + (Rk_i - Mk_i) \cdot W_{x,y,z,t} \end{aligned} \right\rangle}{Rk_i} \quad (4.26)$$

Eşitlik 4.26’de belirtilen katsayılar Eşitlik 4.27-4.34’de gösterilmiştir. Bu katsayılar elemanın köşe eleman, dış yüzey elemanı veya iç eleman olmasına bağlı olarak sıfıra eşit olabilmektedir.

$$Ak_i = Bk_i = D_{nem} \frac{dy \cdot dz \cdot \rho_{tuğla, kuru}}{dx} \quad (4.27)$$

$$Ck_i = Dk_i = D_{nem} \frac{dx \cdot dz \cdot \rho_{tuğla, kuru}}{dy} \quad (4.28)$$

$$Ek_i = Fk_i = D_{nem} \frac{dx \cdot dy \cdot \rho_{tuğla, kuru}}{dz} \quad (4.29)$$

$$Gk_i = h_{m, yan} \cdot dy \cdot dz \cdot \rho_{buhar, doymuş} \cdot (1 - RH_{kavite}) \quad (4.30)$$

$$Hk_i = h_{m,\ddot{on}}.dx.dz.\rho_{buhar,doymu\dot{s}}.(1 - RH_{kavite}) \quad (4.31)$$

$$Jk_i = h_{m,\ddot{u}st}.dx.dy.\rho_{buhar,doymu\dot{s}}.(1 - RH_{kavite}) \quad (4.32)$$

$$Rk_i = \frac{\rho_{tu\dot{g}la,kuru}.dx.dy.dz}{dt} \quad (4.33)$$

$$Mk_i = Ak_i + Bk_i + Ck_i + Dk_i + Ek_i + Fk_i + Gk_i + Hk_i + Jk_i \quad (4.34)$$

4.1.3. Isı ve Kütle Transferi için Geliştirilen Matematiksel Modellerin Birleştirilmesi

Isı ve kütle iletim denklemlerinin birleştirilmesi amacıyla buharlaşma için harcanan ısı enerji korunum denklemine eklenmiştir. Buna göre ısı transferi sınır şartları şu şekilde değiştirilmiştir:

$$x=0 \text{ ve } x=L_x, 0 < y < L_y, 0 < z < L_z$$

$$-k_{tu\dot{g}la} \frac{\partial T}{\partial x} = Q_{ta \sin im} + Q_{i\dot{s}inim} + Q_{buharlasma} \quad (4.35)$$

$$y=0 \text{ ve } y=L_y, 0 < x < L_x, 0 < z < L_z$$

$$-k_{tu\dot{g}la} \frac{\partial T}{\partial y} = Q_{ta \sin im} + Q_{i\dot{s}inim} + Q_{buharlasma} \quad (4.36)$$

$$z=0 \text{ ve } z=L_z, 0 < x < L_x, 0 < y < L_y$$

$$-k_{tu\dot{g}la} \frac{\partial T}{\partial z} = Q_{ta \sin im} + Q_{i\dot{s}inim} + Q_{buharlasma} \quad (4.37)$$

Buna göre 4.12 numaralı eşitlik aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenmiştir:

$$T_{x,y,z,t+1} = \frac{\begin{aligned} &A_i \cdot T_{x-1,y,z,t} + B_i T_{x+1,y,z,t} + C_i T_{x,y-1,z,t} \\ &+ D_i T_{x,y+1,z,t} + E_i T_{x,y,z-1,t} + F_i T_{x,y,z+1,t} \\ &+ (G_i + H_i + J_i) \cdot T_{\infty} + (R_i - M_i) \cdot T_{x,y,z,t} + Q_{ışınım} + Q_{buharlaşma} \end{aligned}}{R_i} \quad (4.38)$$

Nem kaybından dolayı oluşan ısı kaybının hesaplanması için aşağıda verilmiş olan eşitlik kullanılmıştır.

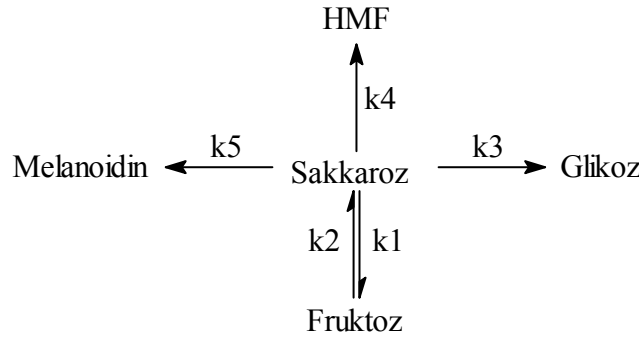
$$Q_{nem} = h_m \cdot A \cdot \rho_{buhar, doymuş} (1 - RH_{kavite}) \cdot L_v \quad (4.39)$$

Isı ve kütle transferinin birleştirilmesi sırasında kütle transferinin ısı transferine olan etkisi buharlaşmaya bağlı ısı kaybıyla, ısı transferinin kütle transferine olan etkisi ise yüzey doygunluk buhar basıncının, buna bağlı olarak kuruma hızının ve termofiziksel özelliklerin değişmesiyle ifade edilmiştir.

4.2. Kekte Gerçekleşen Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonunun Kinetik Modellenmesi

Bölüm 3.4.'te anlatılan deneysel çalışmalardan yola çıkılarak kek hamurunda pişirme süresince gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu çok adımlı kinetik model ve sıfıncı mertbe model yaklaşımları kullanılarak modellenmiştir.

Çok adımlı kinetik modelleme için öncelikle Şekil 4.3'te gösterilen model öne sürülmüştür. Buna göre sakkaroz ısı ile glikoz, fruktoz, HMF ve melanoidine parçalanmaktadır. Öne sürülen bu mekanizma için tüm reaksiyonların elementer oldukları kabulü yapılmıştır [47].



Şekil 4.3 Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu model no:1

Öne sürülen modeldeki bileşenler için reaksiyon hız ifadeleri şu şekilde belirlenmiştir:

$$\frac{dC_{sakkaroz}}{dt} = k_2 \cdot C_{fruktoz} - (k_1 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot C_{sakkaroz} \quad (4.40)$$

$$\frac{dC_{fruktoz}}{dt} = k_1 \cdot C_{sakkaroz} - k_2 \cdot C_{fruktoz} \quad (4.41)$$

$$\frac{dC_{glukoz}}{dt} = k_3 \cdot C_{sakkaroz} \quad (4.42)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_4 \cdot C_{sakkaroz} \quad (4.43)$$

$$\frac{dC_{melanoidin}}{dt} = k_5 \cdot C_{sakkaroz} \quad (4.44)$$

Elde edilen hız ifadeleri sonlu fark uygulamasıyla zamana göre ayrıklaştırılmıştır.

Elde edilen sonlu fark denklemleri şu şekildedir:

$$C_{sakkaroz}^{t+1} = \left[k_2 \cdot C_{fruktoz}^t - (k_1 + k_3 + k_4 + k_5) \cdot C_{sakkaroz}^t \right] \Delta t + C_{sakkaroz}^t \quad (4.45)$$

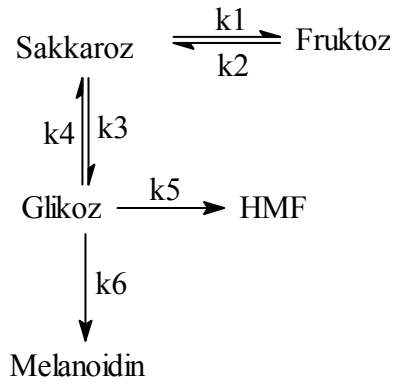
$$C_{fruktoz}^{t+1} = \left[k_1 \cdot C_{sakkaroz}^t - k_2 \cdot C_{fruktoz}^t \right] \Delta t + C_{fruktoz}^t \quad (4.46)$$

$$C_{glikoz}^{t+1} = [k_3 \cdot C_{sakkaroz}^t] \Delta t + C_{glikoz}^t \quad (4.47)$$

$$C_{HMF}^{t+1} = [k_4 \cdot C_{sakkaroz}^t] \Delta t + C_{HMF}^t \quad (4.48)$$

$$C_{melanoidin}^{t+1} = [k_5 \cdot C_{sakkaroz}^t] \Delta t + C_{melanoidin}^t \quad (4.49)$$

Buna benzer şekilde ikinci bir model daha öne sürülmüştür (Şekil 4.4). Bu modelde ise sakkaroz bir önceki modelden farklı olarak ısı işlem altında glikoz ve fruktoza parçalanmaktadır [44]. Daha sonra enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu glikoz üstünden yürümekte ve glikoz, HMF ve melanoidine dönüşmektedir.



Şekil 4.4 Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu model no:2

Öne sürülen 2 numaralı modeldeki bileşenler için reaksiyon hız ifadeleri şu şekilde belirlenmiştir:

$$\frac{dC_{sakkaroz}}{dt} = k_2 \cdot C_{fruktoz} + k_4 \cdot C_{glikoz} - (k_1 + k_3) \cdot C_{sakkaroz} \quad (4.50)$$

$$\frac{dC_{fruktoz}}{dt} = k_1 \cdot C_{sakkaroz} - k_2 \cdot C_{fruktoz} \quad (4.51)$$

$$\frac{dC_{glikoz}}{dt} = k_3 \cdot C_{sakkaroz} - (k_4 + k_5 + k_6) \cdot C_{glikoz} \quad (4.52)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_5 \cdot C_{glikoz} \quad (4.53)$$

$$\frac{dC_{melanoidin}}{dt} = k_6 \cdot C_{glikoz} \quad (4.54)$$

Öne sürülen diğer bir model ise Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Bu modelde sakkarozun ısı işlem altında glikoz ve fruktoza parçalanma kademesi aynı kalmakta ancak 2 numaralı modelden farklı olarak glikozun yanında fruktozun da enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonuna katıldığı varsayılmıştır.



Şekil 4.5 Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu model no:3

Öne sürülen 3 numaralı modeldeki bileşenler için reaksiyon hız ifadeleri şu şekilde belirlenmiştir:

$$\frac{dC_{sakkaroz}}{dt} = k_2 \cdot C_{fruktoz} \cdot C_{glikoz} - k_1 \cdot C_{sakkaroz} \quad (4.55)$$

$$\frac{dC_{fruktoz}}{dt} = k_1 \cdot C_{sakkaroz} - (k_2 + k_3 + k_4) \cdot C_{fruktoz} \cdot C_{glikoz} \quad (4.56)$$

$$\frac{dC_{glikoz}}{dt} = k_1 \cdot C_{sakkaroz} - (k_2 + k_3 + k_4) \cdot C_{fruktoz} \cdot C_{glikoz} \quad (4.57)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_3 \cdot C_{fruktoz} \cdot C_{glikoz} \quad (4.58)$$

$$\frac{dC_{melanoidin}}{dt} = k_4 \cdot C_{fruktoz} \cdot C_{glikoz} \quad (4.59)$$

2 ve 3 numaralı modeller için reaksiyon hız ifadeleri 1 numaralı modelde olduğu gibi sonlu fark uygulamasıyla zamana göre ayrıklaştırılarak çözülmüştür.

Çok adımlı kinetik modelleme yaklaşımı dışında yalnızca HMF ve melanoidin bileşenleri için sıfıncı mertbe model yaklaşımı geliştirilmiştir. Sıfıncı mertbe reaksiyon modeli için reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [47]:

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_1 \quad (4.60)$$

$$\frac{dC_{melanoidin}}{dt} = k_2 \quad (4.61)$$

4.60 ve 4.61 numaralı eşitliklerin integrasyonu sonucunda konsantrasyonun zamanın doğrusal bir fonksiyonu olduğu görülmektedir.

$$C_{HMF}(t) = k_1 \cdot t + X_1 \quad (4.62)$$

$$C_{melanoidin}(t) = k_2 \cdot t + X_2 \quad (4.63)$$

Hesaplanan reaksiyon sabitlerinin sıcaklıkla değişiminin Arrhenius denklemiyle ifade edildiği kabul edilmiştir [47].

$$k_A = k_0 \exp(-E_A / RT) \quad (4.64)$$

Arrhenius denklemi kullanılarak, sıcaklıkla reaksiyon sabiti arasındaki ilişkiyi belirleyen frekans faktörü (k_0) ve aktivasyon enerjisi (E_A) hesaplanmıştır.

$$\ln k_A = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (4.65)$$

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu sonucunda oluşan HMF ve melanoidin ürünlerinin renk değişimiyle ilişkili oldukları bilinmektedir [35]. Bu sebeple kek örneklerinin renk değerleriyle, melanoidin ve HMF konsantrasyonu arasındaki ilişki de incelenmiştir.

4.3. Kek Hamurunun Genleşmesinin Kinetik Modellenmesi

Kek hamurunun genleşmesinin kinetik modellenmesi için 3.5. numaralı bölümde belirtilen deneysel çalışmalar kullanılarak yarı-deneysel bir model geliştirilmiştir.

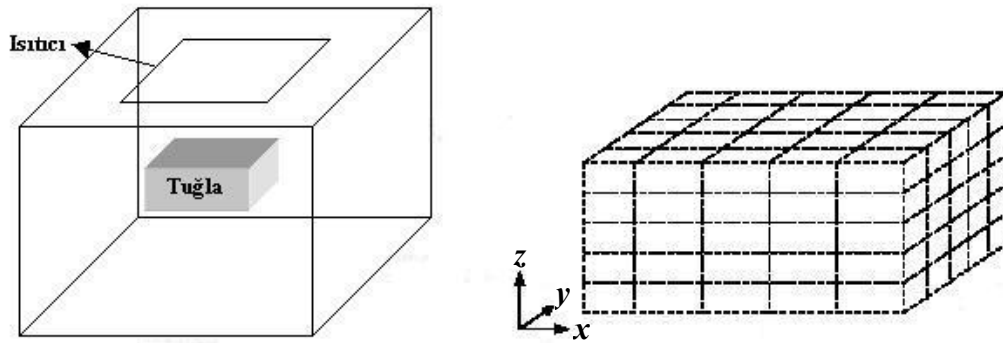
Hacim artışının sıfırıncı mertebe reaksiyon modeliyle gerçekleştiği kabul edilmiş ve reaksiyon sabitleri hesaplanmıştır.

$$\frac{dV}{dt} = k_v \quad (4.66)$$

Deneysel çalışma sıcaklıklarına göre reaksiyon sabitlerinin hesaplanması sonrasında 4.64 ve 4.65 numaralı eşitlikler kullanılarak hacim artışı için frekans faktörü ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

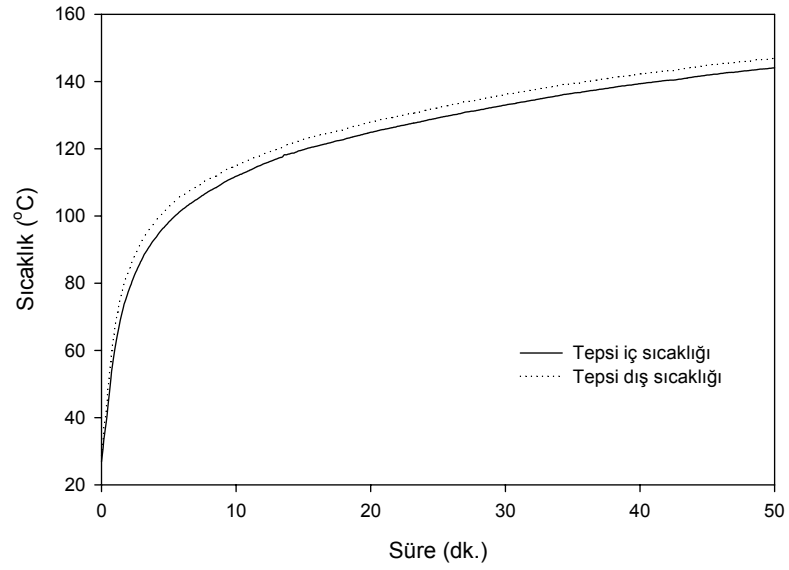
4.4. Kek Isı ve Kütle Transferi Modelleme Çalışmaları

Kek için, sonlu hacim yaklaşımıyla 3 boyutlu ısı ve kütle transferi modeli oluşturulmuştur. Kek her boyutunda 5 eşit parçaya bölündüğü kabul edilmiş ve toplam 125 elemana ayrıştırılmıştır. Model geometrisi Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Kek model geometrisi

Model denklemlerinde kalıp/tepsinin gösterdiği ısı direnç ihmal edilmiştir. Tepsi içi ve dışı sıcaklıklarının ölçüldüğü deneyler yürütülmüş ve tepsi içi ve dışı sıcaklık farkının en fazla 2°C olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu kabulün geçerli olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Tepsi iç ve dış bölgesinin sıcaklık-zaman grafiği

Kekin özgül ısı ve ısı iletim katsayısının tuğla için geliştirilen modelde olduğu gibi nem içeriğine bağlı olarak değiştiği kabul edilmiştir.

Tuğla için geliştirilen ısı-kütle transferi modeli temel alınmış, termofiziksel özellikler ve model geometrisi değiştirilerek, kek için ısı-kütle transferi modeli geliştirilmiştir.

Işınım ısı transferinin hesaplanması için gri yüzeylerden oluşan kapalı çerçevelerde ışınlama ısı geçişi kabulü yapılmıştır [56]. Işınlama transfer edilen ısınlamın hesaplanması için 4.9-4.11 numaralı eşitlikler kullanılmıştır.

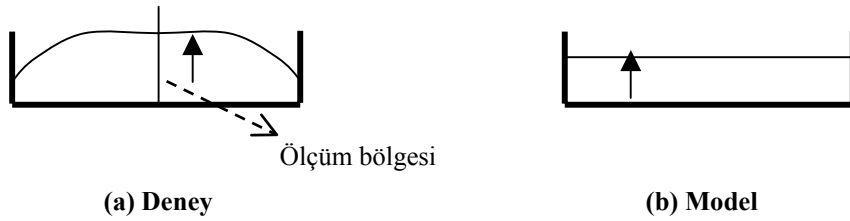
Kek modellenmesindeki ışınlam görüş faktörlerinin hesaplanması için MARC yapısal analiz programı kullanılmıştır. Farklı tipteki ısıtıcıların pişirme üzerindeki etkilerinin öngörülebilmesi amacıyla tuğla modellenmesinden farklı olarak, mevcut ısıtıcının yanısıra 2 farklı tipte ısıtıcı için de görüş faktörleri hesaplanmıştır.

Elde edilen görüş faktörü verileri kullanılarak her bir yüzeyden giden ve gelen ışınlam değerleri hesaplanmış ve 4.11 numaralı eşitlik kullanılarak sınır bölgesinde yer alan kek elemanlarına ışınlama transfer edilen ısı hesaplanmıştır.

Isı ve kütle transferinin birleştirilmesi sırasında kütle transferinin ısı transferine olan etkisi buharlaşmaya bağlı ısı kaybıyla, ısı transferinin kütle transferine olan etkisi ise yüzey doygunluk buhar basıncının, buna bağlı olarak kuruma hızının ve termofiziksel özelliklerin değişmesiyle ifade edilmiştir.

Kek için geliştirilen ısı ve kütle transferi modeli ile deneysel verilerden yola çıkarak geliştirilen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu ve hamur genleşme kinetik modelleri sıcaklık etkisiyle birleştirilmişlerdir. Buna göre bir elemanın yeni zaman adımındaki sıcaklık değeri hesaplanmış bu değer yardımıyla o sıcaklık değerindeki enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu ve hacim genişlemesi reaksiyon sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen reaksiyon sabitleri yardımıyla kinetik model çözümleri yapılmış ve yeni zaman adımındaki reaksiyon ürün konsantrasyonları ve hacim artışı hesaplanmıştır.

Eleman bazındaki hacim genişlemesinin, elemanın sadece yüksekliğini arttırdığı kabul edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kabarmanın kek orta bölgesinde daha fazla, pişirme kabına yakın bölgelerde ise ihmal edilecek kadar az olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.8)



Şekil 4.8 Gerçek ve modelde hesaplanan kek hamuru hacim genişlemesi arasındaki fark

Modelde kek hamurunun genleşmesi iki şekilde hesaplanmıştır. Birinci yöntemde kek hamurunun belirli zaman adımındaki ortalama sıcaklığı hesaplanmıştır. Ortalama sıcaklık kullanılarak hacim genişlemesi için reaksiyon sabiti hesaplanmış ve tüm kek için ortalama bir yükseklik artışı hesaplanmıştır. Bu yükseklik artışı her elemanda eşit şekilde gerçekleştiği kabul edilmiş ve z yönündeki yeni eleman yüksekliği hesaplanmıştır. Bu şekilde hesaplanan dz değerinin ısı ve kütle transferi üzerindeki etkisi modele katılmıştır.

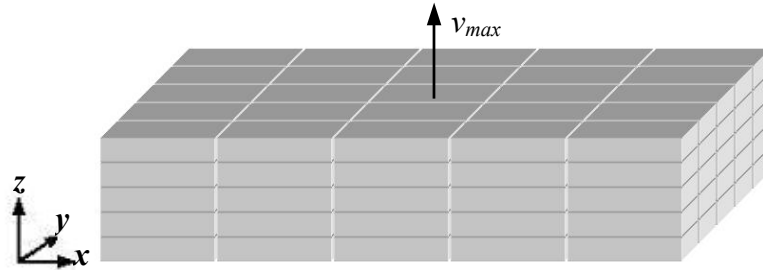
İkinci hesaplama yönteminde ise eleman bazında yükseklik artışı hesaplanmıştır. Ancak bu yöntemde elde edilen dz değerleri, her elemanın kendi sıcaklığının fonksiyonudur. Bu durumda ağ yapısının bozulmasını engellemek için bu hesap yöntemi sonucunda elde edilen dz değerlerinin ısı ve kütle transferi üzerindeki etkileri modele katılmamıştır.

Eleman bazında hesaplanan yükseklikler z yönünde toplanarak 25 adet sütun için toplam yükseklik değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.9).

$$lz_{x,y,t} = dz_{x,y,z,t} + dz_{x,y,z+1,t} + dz_{x,y,z+2,t} + dz_{x,y,z+3,t} + dz_{x,y,z+4,t} \quad (4.67)$$

Kekin geometrik merkez sütunu için 4.67 numaralı eşitlikte hesaplanan sütun yüksekliği bir sonraki zaman adımında hesaplanan yükseklik değerinden çıkartılıp zaman adımına bölünerek, aynı zaman adımı içerisindeki maksimum hız değeri hesaplanmıştır:

$$v_{max} = \frac{(lz_{x,y,t+1} - lz_{x,y,t})}{dt} \quad (4.68)$$



Şekil 4.9 Eleman bazında yükseklik hesaplanması 3 boyutlu görünüş

Maksimum hız hesaplandıktan sonra aynı zaman adımı içerisinde diğer noktalardaki hız değerleri iki boyutlu yatışkın hal akış denklemi çözülerek hesaplanmıştır:

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} = 0 \quad (4.69)$$

Sınır şartları şu şekilde tanımlanmıştır:

$$x=0 \text{ ve } x=L_x, 0 < y < L_y$$

$$v_z = 0 \quad (4.70)$$

$$y=0 \text{ ve } y=L_y, 0 < x < L_x$$

$$v_z = 0 \quad (4.71)$$

$$x=L_x/2, y=L_y/2$$

$$v_z = v_{max} \quad (4.72)$$

Elde edilen yatışkın hal denklemleri her zaman adımı içerisinde çözülmüştür. Tüm hız değerleri bulunduğundan sonra o zaman adımı içerisindeki yeni yükseklik değeri hesaplanmıştır. Pişme süresi boyunca bu işlem devam etmiş ve kekin son kabarma değerleri öngörülmüştür.

4.5. Açık Çözüm Yakınsama Kriteri

Sonlu hacim yaklaşımının, açık çözüm doğruluğu için ana denklem içindeki tüm katsayıların sıfırdan büyük olması gerektiği bilinmektedir. Bu durumda açık çözümün yakınsaması için Scarborough kriterinin sağlanması gerekmektedir [55]. Scarborough kriterine göre sonlu bir hacim için iletim ve taşınım terimleri toplamının (ısı transferi denklemleri için M_i , kütle transferi denklemleri için Mk_i), ısıl atalet teriminden (ısı transferi denklemleri için R_i , kütle transferi denklemleri için Rk_i) küçük olması gerekmektedir. Bu aynı zamanda ana denklem içindeki tüm terimlerin sıfırdan büyük olması gerek şartını da sağlamaktadır.

Isı transferi için açık çözüm yakınsama kriteri:

$$R_i - M_i > 0 \quad (4.73)$$

$$\frac{M_i}{R_i} < 1 \quad (4.74)$$

Kütle transferi için açık çözüm yakınsama kriteri:

$$Rk_i - Mk_i > 0 \quad (4.75)$$

$$\frac{Mk_i}{Rk_i} < 1 \quad (4.76)$$

R_i ve Rk_i 'nin minimum, M_i ve Mk_i 'nin ise maksimum olması durumları, açık çözüm yakınsama kriterinin sağlanmaması açısından kritik olabilir. Bu şartları sağlama olasılığı bulunan durumlar için yakınsama kriteri hesabı yapılmıştır. Buna göre malzeme yoğunluğunun ve özgül ısısının minimum, ısı iletim katsayısının ise maksimum olduğu durumlar için yapılan hesapların sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Bu sonuçlardan tüm model koşulları için açık çözüm yakınsama kriterlerinin sağlandığı görülmektedir.

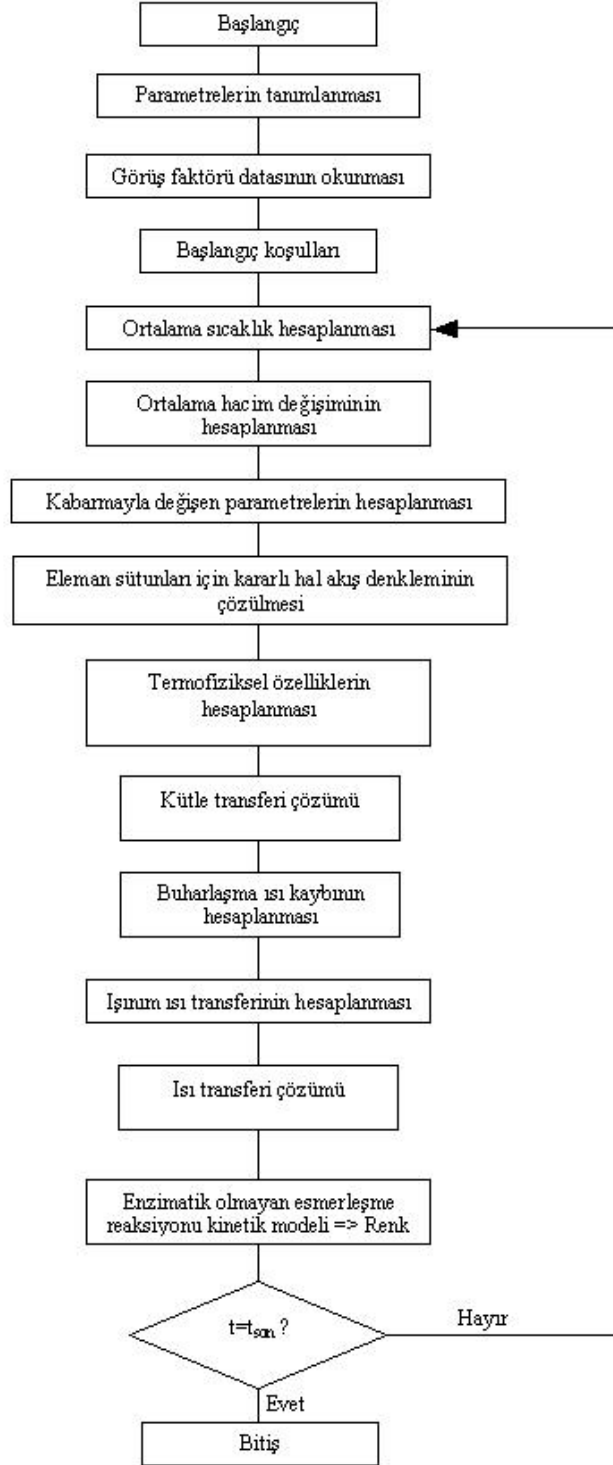
Tablo 4.1 Açık çözüm yakınsama kriteri sonuçları

Tuğla	Isı transferi	$M_i/R_i = 0.0352 < 1$
	Kütle transferi	$Mk_i/Rk_i = 0.0034 < 1$
Kek	Isı transferi	$M_i/R_i = 0.0447 < 1$
	Kütle transferi	$Mk_i/Rk_i = 0.0044 < 1$

4.6. Model Denklemlerinin Çözümü

Bu bölümde belirtilen tüm model denklemlerinin çözümü için FORTRAN programlama dilinde kod yazılmıştır. Hazırlanan programlarda zaman adımı 1 saniye alınmıştır. Program 266 MHz Pentium II işlemciye ve 256MB RAM'e sahip bilgisayar kullanılarak çözülmüştür.

Kek için geliştirilen matematiksel model kod algoritması Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 Kek matematiksel model çözüm algoritması

5. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

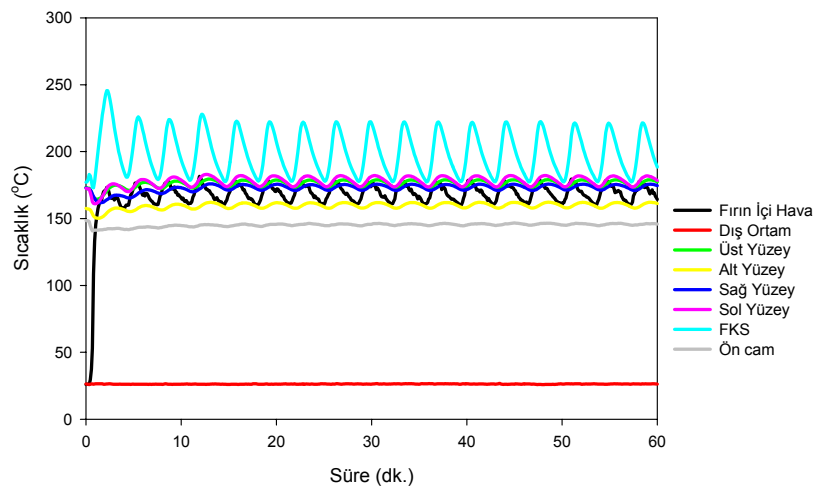
5.1. Kek Hamurunun Nem İçeriğinin ve Emisivite Değerinin Belirlenmesi

Kek hamurunun başlangıçta sahip olduğu nem yüzdesi 0.325 kg nem/kg kuru madde olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, statik modda 45 dakika boyunca pişirilen keklerin nem içerikleri incelenmiştir. Kabuk oluşumu 10 dakika süreyle pişen keklerde görülmediği için, grafikte 10. dakikadaki kabuk nem miktarı toplam nem miktarı olarak gösterilmiştir. Pişme sırasında kekin iç kısmındaki nem kaybı fazla olmamıştır.

Kekin emisivite değeri pişme süresince sabit kalmıştır. Fırın kavitesi içindeki emaye kaplı yüzeyler için ise emisivite değeri 0.86 olarak alınmıştır [51]. Modelde kullanılan diğer termofiziksel özellikler literatürden alınmıştır [57-59].

5.2. Tuğla Isı ve Kütle Transferi Modellenmesi

Şekil 5.1’de kuru tuğla için yapılan pişirme deneylerindeki fırın kavitesinde gerçekleştirilen sıcaklık ölçüm sonuçları gösterilmiştir.



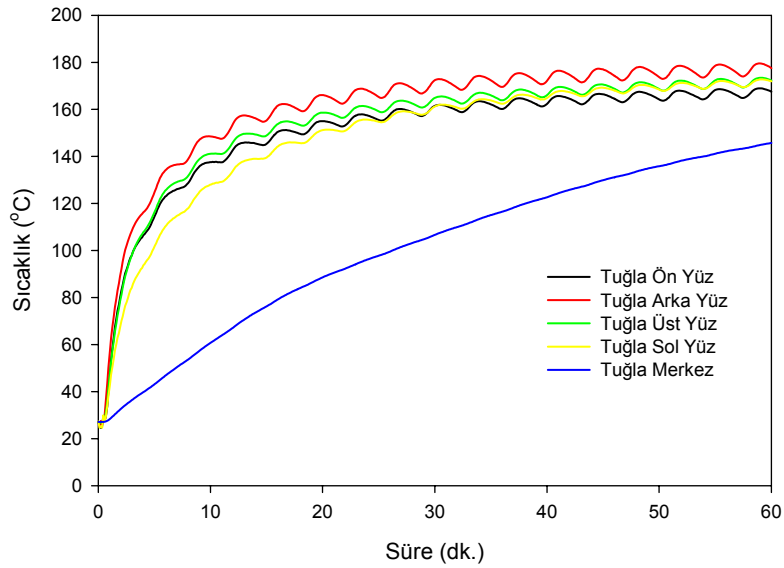
Şekil 5.1 Kuru tuğla doğrulama deneyleri fırın kavitesi sıcaklık ölçüm sonuçları

Sıcaklık deney sonuçları incelendiğinde, fırın kavitesi termostat açılma-kapanma zamanlarına bağlı olarak bir salınım oluştuğu, FKS'nin fan ısıtıcısına yakın olması sebebiyle bu bölge sıcaklığının daha sıcak olduğu ve dış ortama ısı kaybeden ön camın sistem içerisindeki en soğuk bölge olduğu gözlenmiştir. Ortam şartları için ortalama sıcaklık değerleri Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 Kuru tuğla doğrulama deneyleri ortam ortalama sıcaklık değerleri

Bölge	Fırın iç	Ortam	Üst	Alt	Sağ	Sol	FKS	Ön cam
Ortalama (°C)	166	26	175	159	172	177	198	145

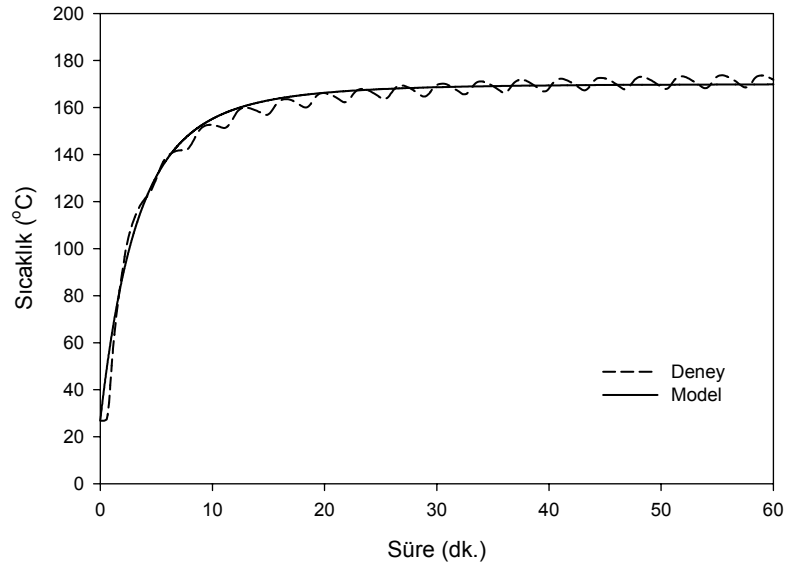
Şekil 5.2'de tuğla ön, arka, üst, sol yüzleri ve merkez noktası sıcaklık ölçüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.2 Kuru tuğla doğrulama deneyleri tuğla ortalama sıcaklık ölçüm sonuçları

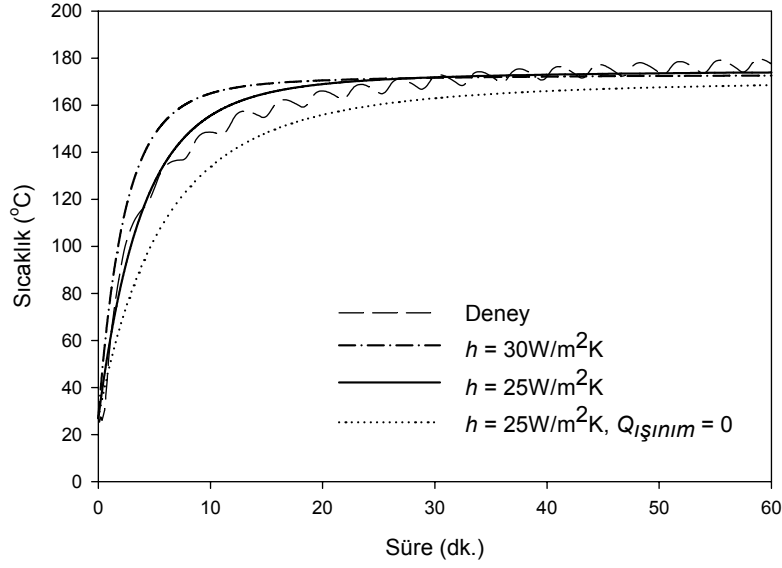
Sıcaklık ölçümlerinden elde edilen sonuçlar model çözümünde veri olarak kullanılmış ve sadece ısı transferi için model çözümü yapılmıştır. Tuğla için geliştirilen ısı transferi modeliyle deney sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 5.3'te tuğla ön sol üst köşe noktası için deney ve model sıcaklık-zaman grafiği verilmiştir. Deney şartında pişirme turbo modda gerçekleştirildiği zaman ısı transferi zorlanmış taşınım ile ısı transferi yoluyla gerçekleşmektedir. Carson ve diğ. taşınım ile ısı transferinin baskın olduğu fanlı fırınlarda taşınım ısı transfer katsayılarının 10-40 W/m²K arasında değiştiğini

deneysel olarak bulmuşlardır [60]. Model çözümleri hesaplanan taşınım ısı transfer katsayısının literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3 Tuğla ön sol üst köşe noktası için deney ve model sıcaklık-zaman grafiği

Şekil 5.4'te tuğla arka yüzeyi ortalama sıcaklık değeri için deney ve model sonuçları verilmiştir. Turbo modda FKS'nin arka tarafında yer alan fan ısıtıcısı arka duvarın daha da yüksek bir sıcaklık değerine sahip olmasını sağlamıştır. Bu durum arka yüzeyde ışınlama ile ısı transferinin oldukça baskın olmasına sebep olmuştur. Taşınım ısı transfer katsayısının yüksek olduğu durumda taşınım ve ışınlama birlikte çözümü deney sonuçlarından daha yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılmasına neden olmuştur. Taşınım ısı transfer katsayısının düşük olduğu durumda taşınım ve ışınlama birlikte çözümü, deney sonuçlarıyla uyumludur. Bu durumda ışınlama hesabının ihmal edilmesi durumunda hesaplanan sıcaklık değerlerinin deneysel verilerden daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç, turbo pişirme modunda arka duvar kaynaklı ışınlama'nın önemli olduğunu ve yiyeceklerin bu bölgeye yakın yerlerinde yanma gözlenmesinin sebebini açıklamaktadır.

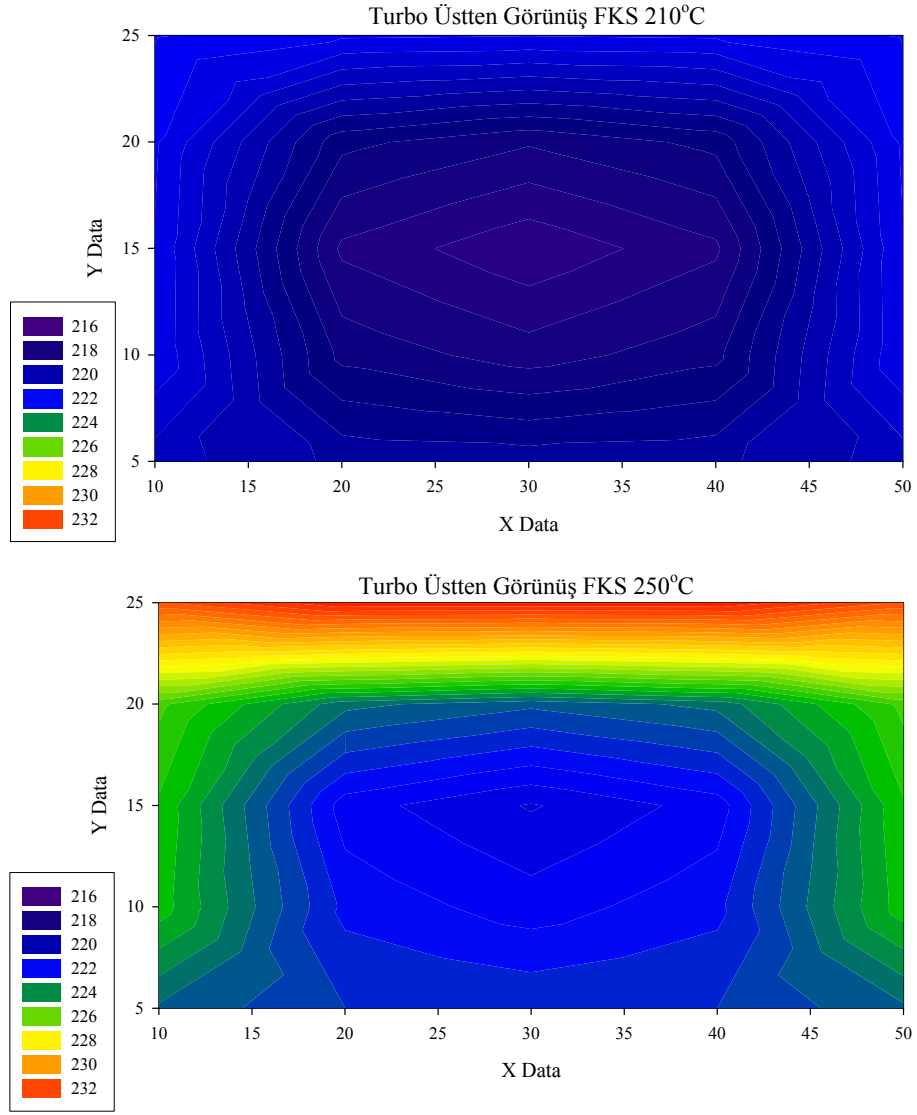


Şekil 5.4 Tuğla arka yüzey deney ve model ortalama sıcaklık-zaman grafiği

Modelin ısıtım hesabındaki yeterliliğini görmek için FKS sıcaklığı 210°C ve 250°C olduğu durumlarda model çözümü yapılmıştır. Şekil 5.5’de 60 dakikalık pişirme sonucunda üstten görünüş için tuğla eşdeğer sıcaklık grafiği görülmektedir.

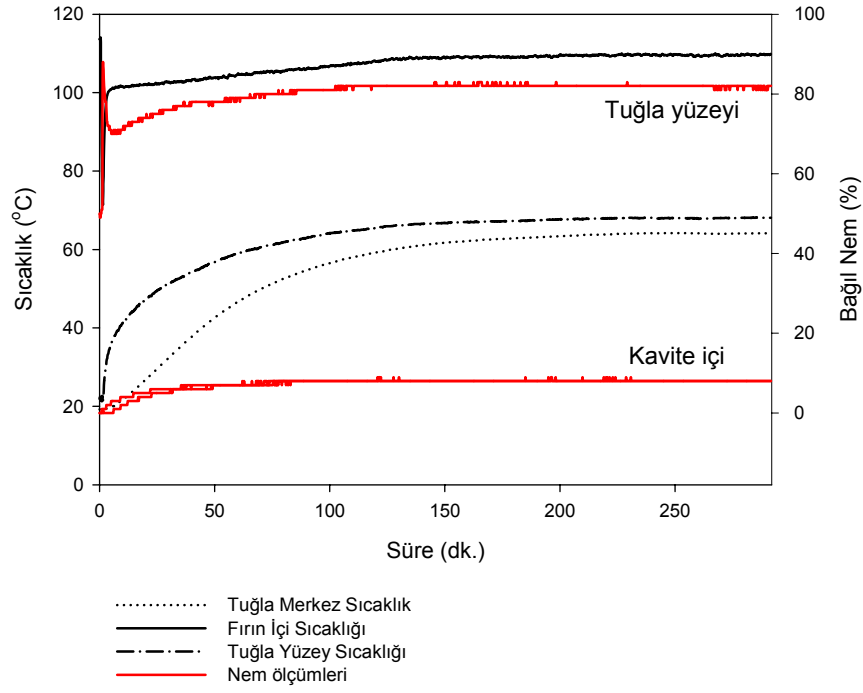
Tuğla kütle transferi doğrulama deneyinde fırın kavitesinde 5 saat süreyle elde edilen bağıl nem ve sıcaklık verileri Şekil 5.6’da gösterilmiştir. Deneyde 4 saat sonunda yatışkın duruma gelinmiş ve son 70 dakika boyunca deney şartlarının değişmediği gözlenmiştir.

Elde edilen deneysel veriler kullanılarak tuğla için oluşturulmuş kütle transferi model çözümü yapılmış ve önceden su içerisinde bekletilerek suya doyurulan tuğla için 70 dakika süreyle ağırlık kaybı hesaplanmıştır. Demirkol ve diğ. fırında pişirilen kurabiyeler için taşınım kütle transfer katsayısını, fanın tam güçle çalıştığı durumlar için bir boyutlu yatışkın olmayan kütle transferi modeliyle 6.19×10^{-6} m/s ile 7.10×10^{-6} m/s değerleri arasında hesaplamışlardır [61]. Model ve deney için tuğla ağırlık kaybı Şekil 5.7’de gösterilmiştir.

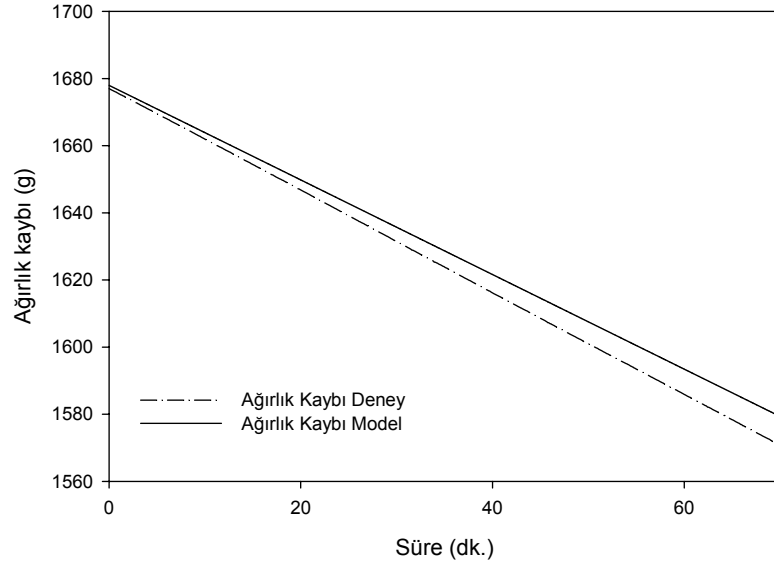


Şekil 5.5 Tuğla 60 dakika pişirme sonu üstten görünüş eşdeğer sıcaklık grafiği

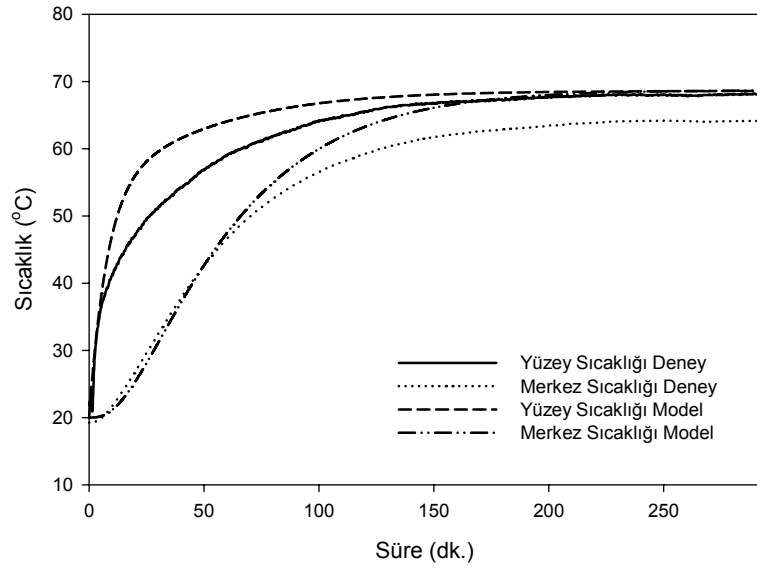
Kütle transferi için geliştirilen model deneysel olarak doğrulandıktan sonra, tuğla için ısı ve kütle transferi modeli bütünleşik şekilde 5 saat süren deney şartları için hesaplanmıştır. Hesaplamalarda fırın kavitesi hava sıcaklığı 110°C olduğu için taşınım ısı transfer katsayısı düşük olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da tuğla ısı-kütle transferi model ve deney sonuçları için sırasıyla sıcaklık-zaman ve ağırlık-zaman grafikleri verilmiştir.



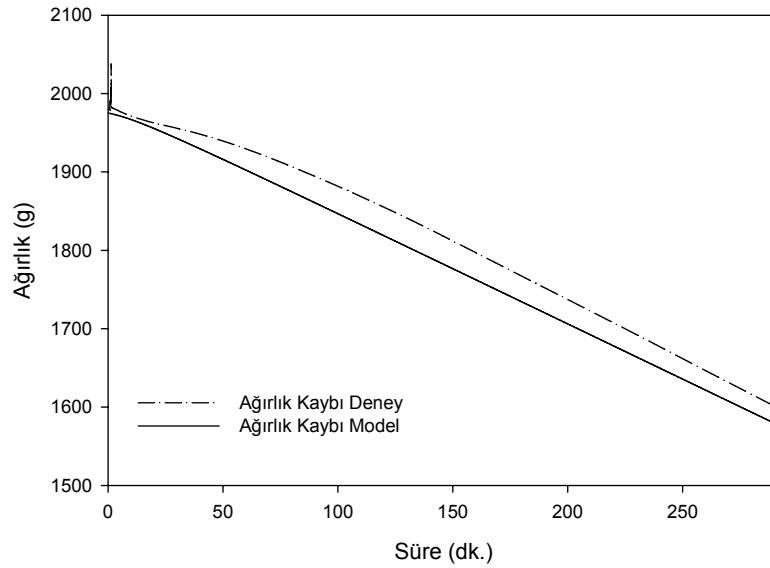
Şekil 5.6 Tuğla kütle transferi doğrulama deneyi fırın kavitesi sıcaklık ve bağıl nem ölçüm sonuçları



Şekil 5.7 Tuğla kütle transferi doğrulama deneyi deney-model ağırlık kaybı grafiği



Şekil 5.8 Tuğla ısı-kütle transferi doğrulama deneyi deney-model sıcaklık-zaman grafiği

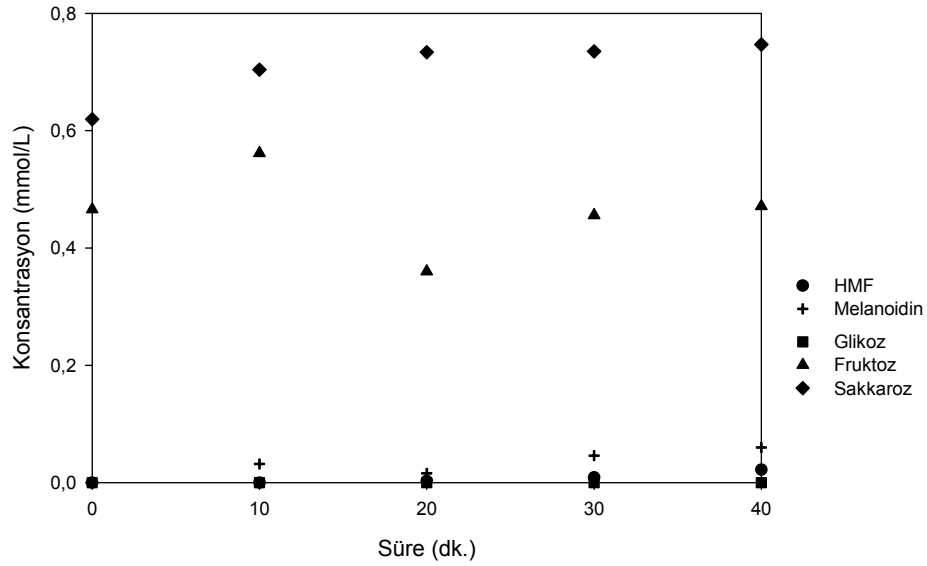


Şekil 5.9 Tuğla ısı-kütle transferi doğrulama deneyi deney-model ağırlık-zaman grafiği

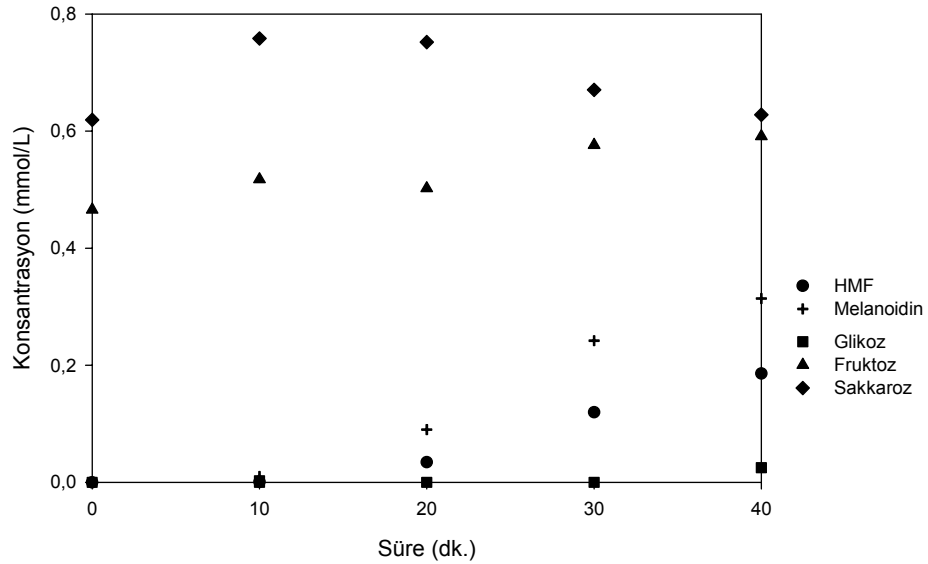
Şekil 5.8 ve 5.9 incelendiğinde tuğla ısı ve kütle transferi modellerinin, sıcaklık ve ağırlık kaybı açısından deneysel verilerle bazı farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Buna göre, merkez noktası için hesaplanan sıcaklık değerleri ile deneysel veriler arasında maksimum 4°C'lik, ağırlık kaybında ise 33 g'lık bir fark gözlenmiştir.

5.3. Kek Hamuru Kinetik Modellenmesi

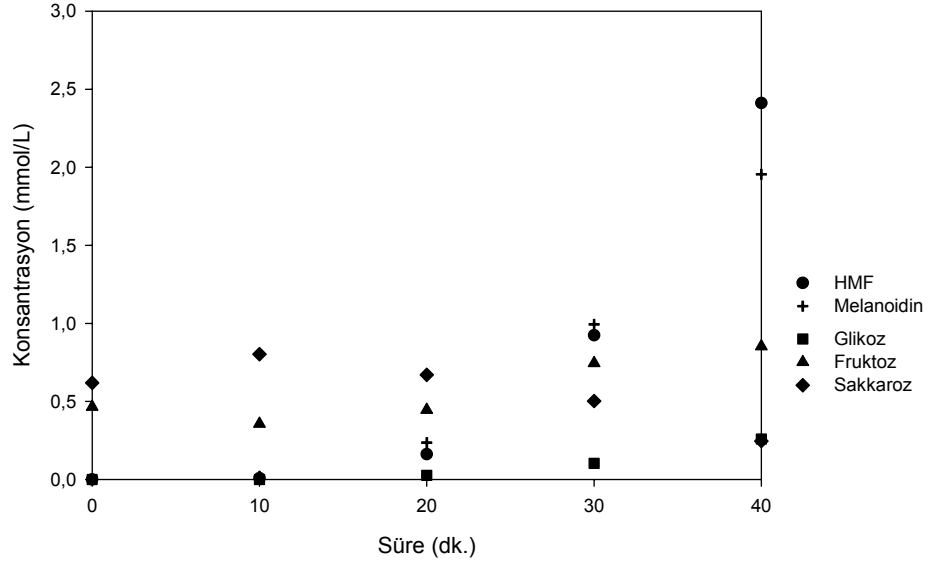
Kek hamurunda yapılan analizlerde çiğ kek hamuru ile 110, 120, 130 ve 140°C sıcaklıklarda pişirilen kek örneklerinde HMF ve melanoidin oluşumuna rastlanmamıştır. 150, 165 ve 180°C’de pişirilen kek örneklerinin konsantrasyon-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 5.10-5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.10 150°C için enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu konsantrasyon-zaman grafiği



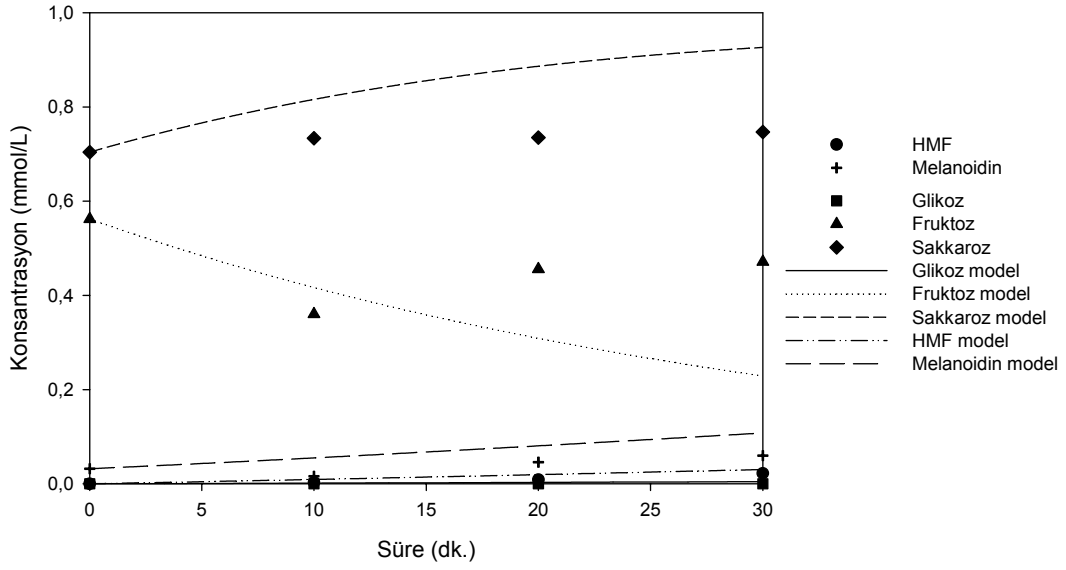
Şekil 5.11 165°C için enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu konsantrasyon-zaman grafiği



Şekil 5.12 180°C için enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu konsantrasyon-zaman grafiği

Şekillerde gösterilen deney sonuçları incelendiği zaman çiğ kek hamurunda sakkaroz ve fruktoz bulunduğu görülmektedir. Çiğ kek hamurunda sakkaroz bulunması, kek hamuru hazırlanışında ev tipi şeker kullanılmasından, fruktozun varlığı ise kek hamuruna katılan şekerli vanilyadan kaynaklanmaktadır. Şekil 5.10-5.12’de sakkarozun azalma hızının sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu bileşen azaldıkça, HMF, melanoidin, fruktoz ve glikoz konsantrasyonlarının, 150°C’de gerçekleştirilen deney hariç, arttığı gözlenmiştir. 150°C’de glikoz oluşumu gözlenmemiştir.

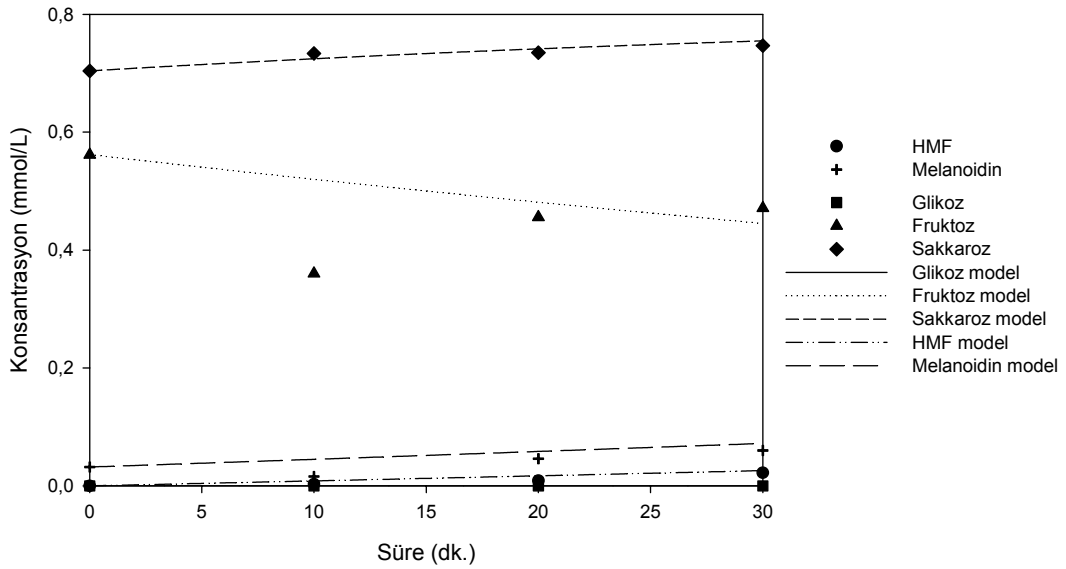
Kinetik modelleme çalışmasında ilk 10 dakika içinde numune sıcaklığı fırın için ayarlanan sıcaklığa ulaşmadığı için bu süreye kadar olan konsantrasyon değişimleri ihmal edilmiştir. İlk 10 dakika ihmal edilerek 4.2. numaralı bölümde belirtilen 3 farklı model için, çok adımlı kinetik modelleme-doğrulama çalışması yapılmıştır. Şekil 5.13’te 1 numaralı model için 150°C’deki deney-model sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.13 1 numaralı model için 150°C deney-model sonuçları (Noktalar deneysel ölçümü, çizgiler model hesap sonuçlarını göstermektedir)

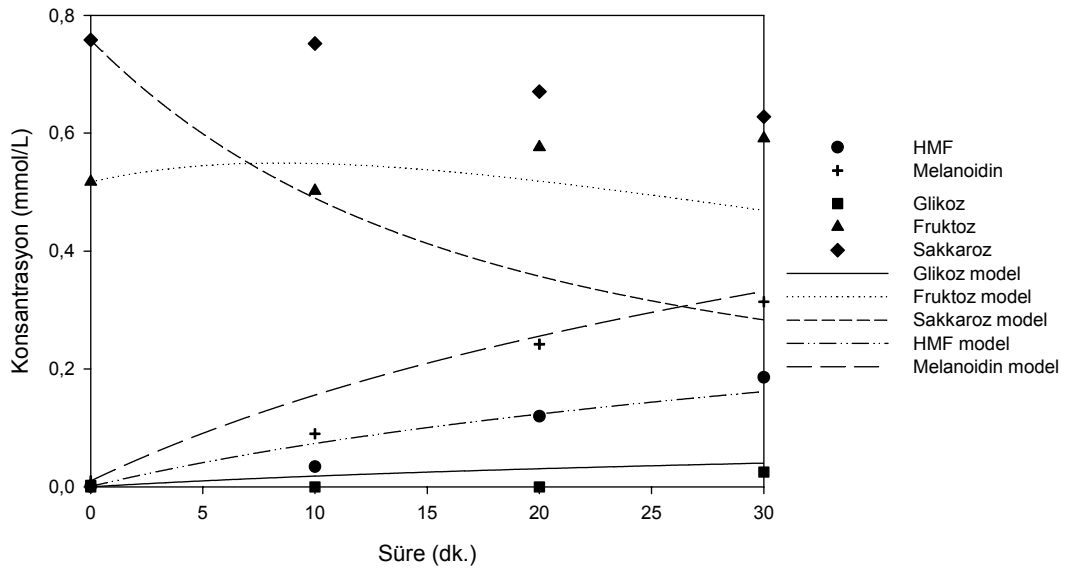
1 numaralı model sonuçları 150°C'de sakkaroz bileşeni için fazla bir konsantrasyon artışı göstermiştir. Buna benzer şekilde fruktoz bileşeni için konsantrasyon düşüşü deneysel verilere göre daha fazla hesaplanmıştır.

Şekil 5.14'te 2 numaralı model için 150°C'deki deney-model sonuçları verilmiştir. Deneysel verilerle 2 numaralı model sonuçları daha uyumludur. Deney sonuçlarında 10. dakikadaki fruktoz konsantrasyonundaki aşırı düşüşün, deneysel hatadan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

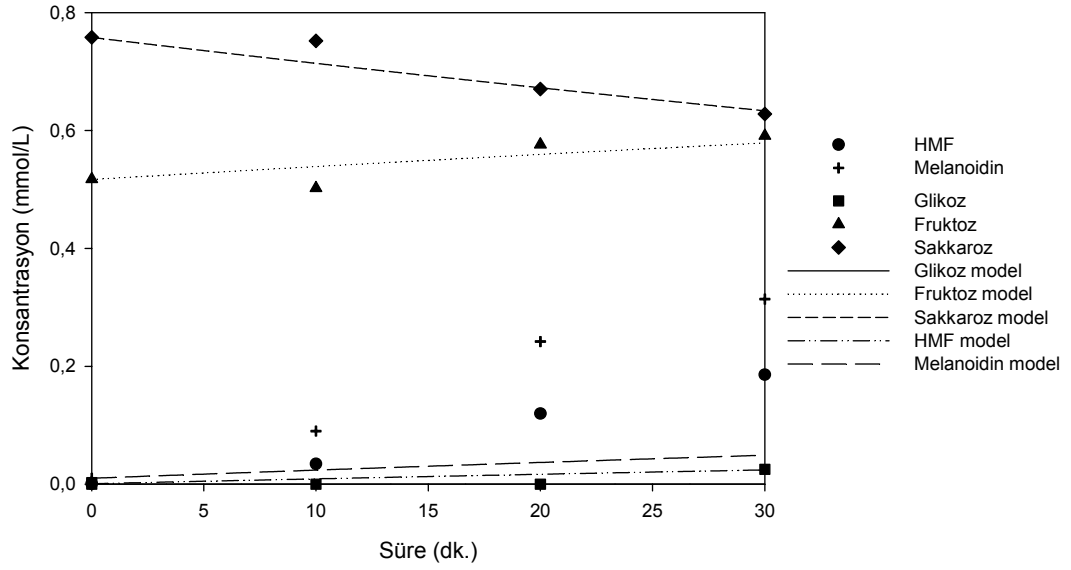


Şekil 5.14 2 numaralı model için 150°C deney-model sonuçları (Noktalar deneysel ölçümü, çizgiler model hesap sonuçlarını göstermektedir)

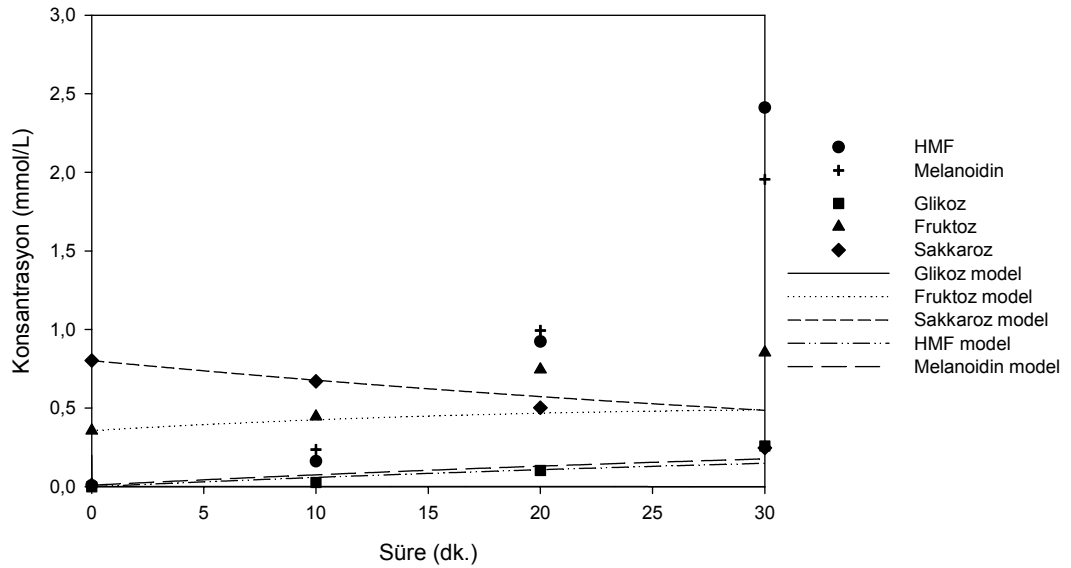
Çok adımlı kinetik modelleme için öne sürülen 2. ve 3. modeller 150°C için deneysel verilerle uyumlu sonuçlar göstermektedir. Ancak 165°C ve 180°C için öne sürülen modeller deneysel verilerle uyumlu sonuçlar göstermemektedir. Şekil 5.15 ve 5.16'da 165°C için sırasıyla 1 ve 2 numaralı modelle hesaplanan değerlerle deneysel verilerin karşılaştırması verilmiştir. HMF ve melanoidin konsantrasyonlarının deneysel verilerle uyumlu olması durumunda reaksiyona giren sakkaroz ve fruktoz konsantrasyonunda daha fazla azalma hesaplanmaktadır (Şekil 5.15). Ters durumda, hesaplanan değerlerde reaksiyona giren olarak kabul edilen sakkaroz ve fruktoz konsantrasyonları, gerçek durumdaki HMF ve melanoidin ürünlerinin yeterli oluşumunu sağlamamaktadır (Şekil 5.16). 180°C için 2 numaralı model hesaplama ve deneysel verilerin karşılaştırmaları Şekil 5.17'de gösterilmiştir. Bu durumda, ölçülen şekerlerden farklı olarak kek hamurunda farklı bir şeker türünün reaksiyona girdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.15 1 numaralı model için 165°C deney-model sonuçları (Noktalar deneysel ölçümü, çizgiler model hesap sonuçlarını göstermektedir)



Şekil 5.16 2 numaralı model için 165°C deney-model sonuçları (Noktalar deneysel ölçümü, çizgiler model hesap sonuçlarını göstermektedir)



Şekil 5.17 2 numaralı model için 180°C deney-model sonuçları (Noktalar deneysel ölçümü, çizgiler model hesap sonuçlarını göstermektedir)

Çok adımlı kinetik modelleme için öne sürülen modeller deneysel verilerle uyumlu sonuç göstermemiştir. Öte yandan HMF ve melanoidin bileşenlerinin oluşumu için sıfırıncı mertebe model yaklaşımlarının geçerli olduğu çalışmalar bulunmaktadır [38, 40]. Ayrıca, deneysel verilerden HMF ve melanoidin bileşenleri için konsantrasyon artışının doğrusal olduğu gözlenmiştir. Elde edilen doğrusal korelasyonlar yardımıyla reaksiyon sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan reaksiyon sabitlerinin sıcaklıkla ilişkisinin Arrhenius tipi fonksiyonla ifade edildiği kabul edilmiş ve Arrhenius denklemi doğrusallaştırılarak kek hamurunda gerçekleşen

enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanmıştır. Carabasa-Giribet ve Ibarz-Ribas, elma suyunda gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu için aktivasyon enerjisini 110-180 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [38]. Arena ve diğ. portakal suyu için 197 kJ/mol değerinde aktivasyon enerjisi hesaplamışlardır [40].

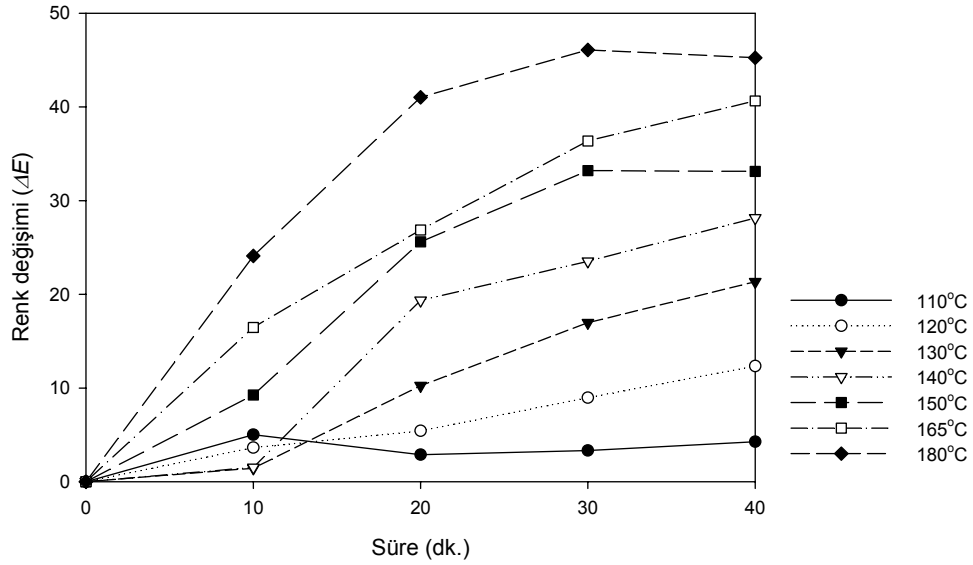
5.3.1. Kek Örneklerinin Renk Değişimi

Kek örneklerinin renk değişimi Şekil 5.18’de verilmiştir. 110°C’de renk değişimi çok fazla olmamıştır. Sıcaklığın artması sonucunda renk değişiminde daha yüksek bir artış olduğu gözlenmiştir. Renk değerleri yanma değerine ($\Delta E=45$) asimptotik olarak yaklaşmaktadır.

HMF ve melanoidin konsantrasyonları ile renk değişimi arasındaki ilişki incelenmiştir. Bunun için HMF ve melanoidin artışına bağlı olarak renk değişim değerleri arasında doğrusal olmayan korelasyonlar SigmaPlot paket programı kullanılarak incelenmiş, en yüksek korelasyon katsayısı veren modeller belirlenmiştir. SigmaPlot paket programı ile yapılan çalışmalarda HMF ve melanoidin için en yüksek korelasyon veren model, eşitlik 5.1’de gösterilmiştir.

$$\Delta E = \frac{aC_A}{b + C_A} + \frac{cC_A}{d + C_A} + eC_A \quad (5.1)$$

Eşitlik 5.1’de C_A HMF ve melanoidin konsantrasyonları (mmol/L), ΔE ise renk değişim değeridir. Melanoidin konsantrasyonu ile renk değişimi arasındaki korelasyon katsayısı HMF için hesaplanan değerden daha yüksektir. Literatürde renk değişiminin doğrudan deneysel olarak Arrhenius yaklaşımıyla modellendiği çalışmalar bulunmaktadır [33, 38-40]. Ancak bu çalışmada renk değişimi, melanoidin konsantrasyonunun fonksiyonu olarak tanımlanmıştır.



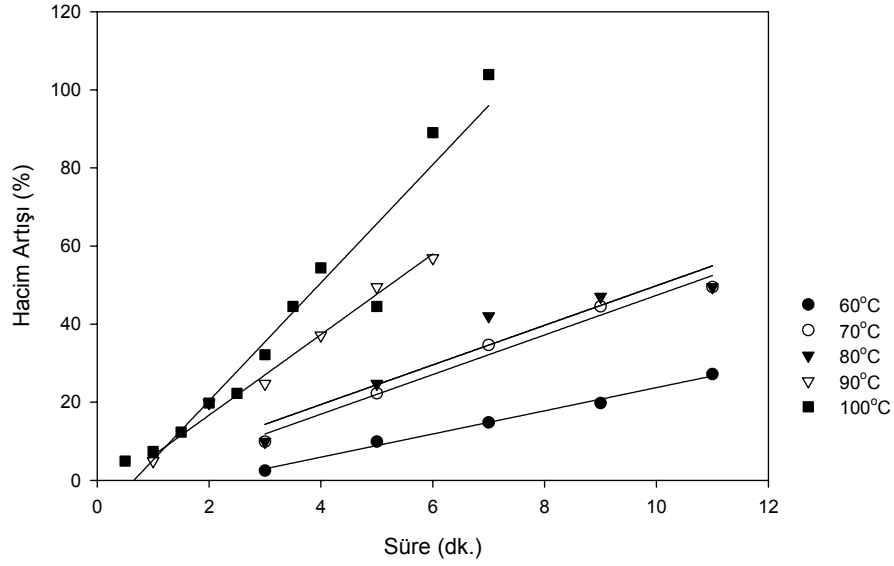
Şekil 5.18 Kek hamurunun farklı sürelerde ve sıcaklıklarda gösterdiği renk değişimi

5.3.2. Kek Örneklerinin Genleşmesi

Şekil 5.19, kek hamurlarının çalışılan zaman aralığında farklı sıcaklıklarda bekletildiği zaman hacim değişimlerinde doğrusal bir artış olduğunu göstermektedir. Sabit sıcaklıkta bekletme süresi arttıkça hacmin arttığı görülmüştür. Hacim artışı nişasta jelatinizasyonu, protein denatürasyonu, karbondioksit ve su buharı oluşumu sonucunda gelişmektedir [53]. Hacim artışının doğrusal olması hacim artışının sıfıncı mertebeden kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışı ile reaksiyon hız sabitleri de artmıştır.

Bu çalışmada Arrhenius yaklaşımıyla, kek kabarması için aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü bulunmuştur.

Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda kabarmanın, kek sıcaklığı ortalama 100°C olduğu zamanda durduğu gözlenmiştir. Bu nedenle modelde kek ortalama sıcaklığının 100°C geldiği andan itibaren kek kabarması durdurulmuştur. Bunun nedeni serbest suyunun tamamen buharlaşması sonucunda kekin sertleşmesi ve kabuk oluşması olabilir. Rijitleşen yapı yüzünden kek daha fazla kabarmamaktadır.

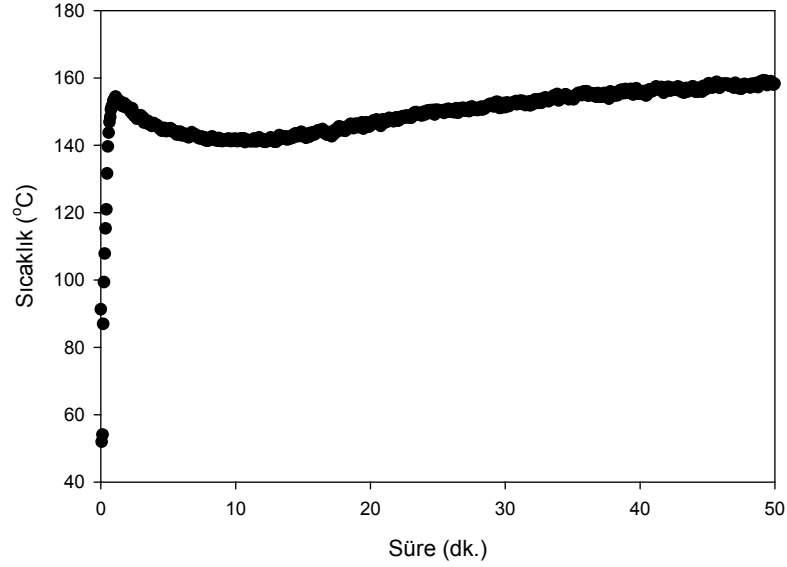


Şekil 5.19 Kek hamurunun farklı sürelerde ve sıcaklıklarda gösterdiği hacim artışı

5.4. Keki Matematiksel Modellenmesi

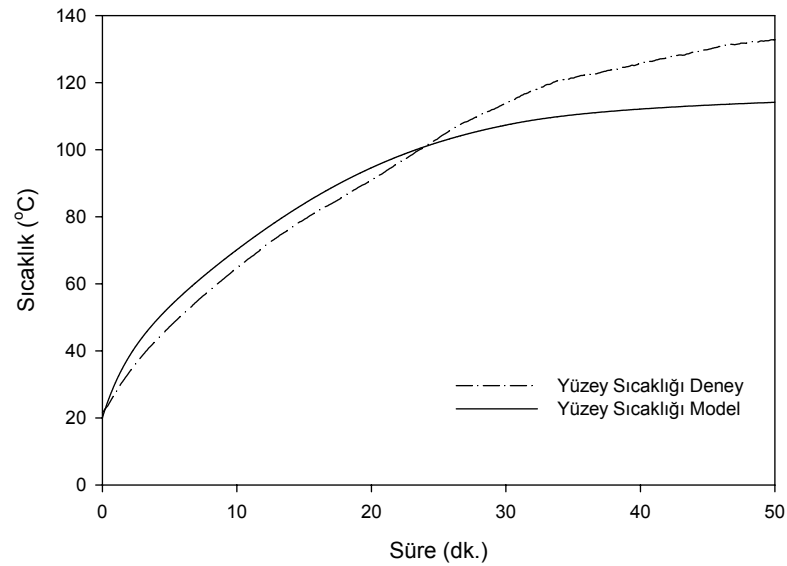
Şekil 5.20’de kek modelinin doğrulama deneyi sırasında fırın içi hava sıcaklığının zamanla değişim grafiği verilmiştir. Yapılan deneyde voltaj salınımlarının ve termostat açma/kapama etkilerinin gözlenmemesi için fırına regülatörle şebeke akımı verilmiştir. Bu durumda fırının termostatu devre dışı kalmış ve 180°C’ye ayarlanan fırında kekin fırına verilmesiyle birlikte, fırın sıcaklığı 20-30°C’lik bir düşüş gözlenmiştir. Fırın hava sıcaklığı ortalama 155°C olarak belirlenmiş ve modelleme çalışmaları bu sıcaklık değeri için yapılmıştır.

Kek için geliştirilen matematiksel model ile hesaplanan sıcaklık-zaman grafikleri Şekil 5.21 ve 5.22’de gösterilmiştir. Kek için mevcut deney şartlarındaki taşınım ısı ve kütle transfer katsayıları bulunmuştur. Deney sıcaklığının 155°C olması sebebiyle taşınım ısı transfer katsayısı, 180°C için hesaplanan değerden daha küçük bulunmuştur. Taşınım kütle transfer katsayısı ise, tuğla için hesaplanan değere yakın hesaplanmıştır. Keki pişirme süresince ağırlık değişim grafiği Şekil 5.23’te gösterilmiştir.

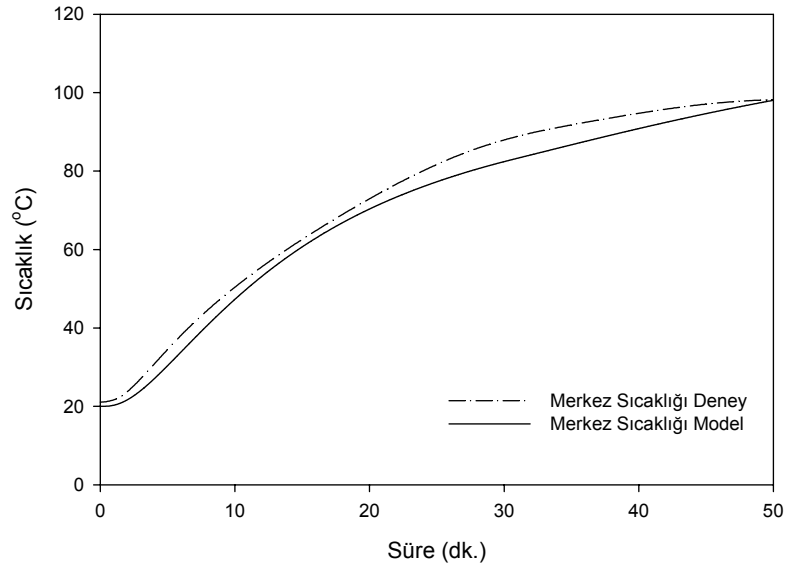


Şekil 5.20 Kek matematiksel model doğrulama deneyleri turbo mod fırın hava sıcaklığı

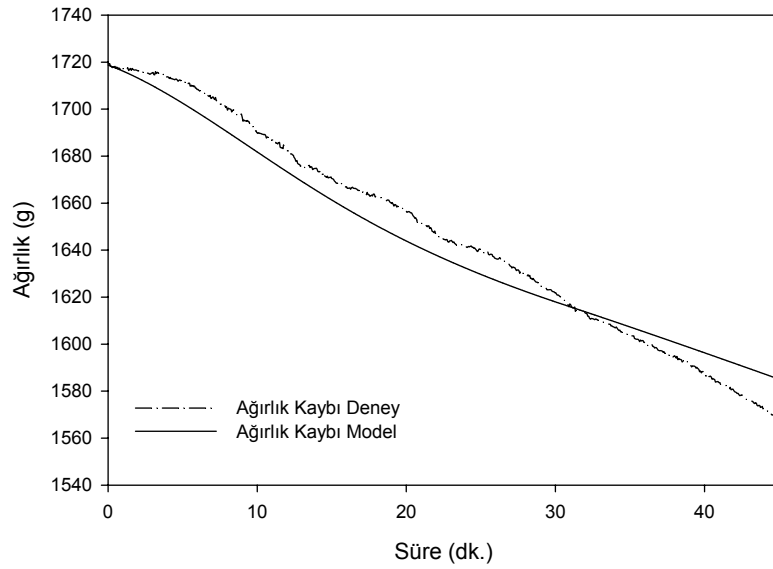
Model ve deney arasında yüzey noktası için maksimum farklılık pişirme sonunda 15°C olarak gözlenmiştir. Bu hatanın, deneysel ölçümler sırasında yüzeydeki ısılıçiftlerin, kabarmaya bağlı olarak gerilen kek yüzeyi içerisinde çıkarak hava sıcaklığından etkilenmesi sebebiyle oluştuğu sonucuna varılmıştır. Ağırlık kaybı ve merkez noktası sıcaklık değerleri için deneysel verilerle model sonuçlarının daha uyumlu olduğu görülmektedir. Ağırlık kaybı için maksimum hata 10 g, merkez noktası sıcaklık-zaman değişimi için maksimum hata 6°C hesaplanmıştır.



Şekil 5.21 Kek üst yüzey orta noktası için deney ve model sıcaklık-zaman grafiği



Şekil 5.22 Kek geometrik merkez noktası için deney ve model sıcaklık-zaman grafiği

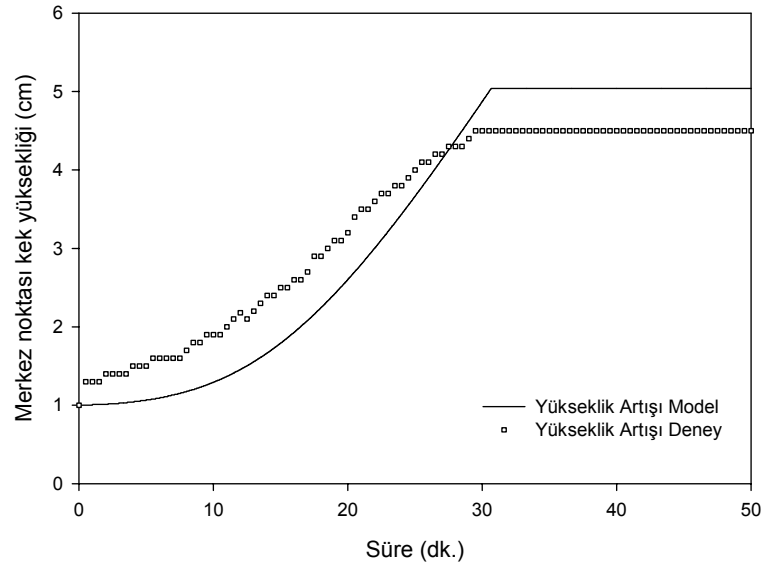


Şekil 5.23 Kek için deney ve model ağırlık kaybı-zaman grafiği

Kek hamuru iç bölge sıcaklığının 100°C 'yi aşmaması, kek içinde bulunan serbest suyun kaynama sıcaklığında olması sonucundadır [12]. Bu durumun modellenmesi için farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Zanoni ve diğ., ekmek pişirilmesinin modellenmesi üzerine yaptıkları çalışmada, modele dışarıdan etkide bulunarak sıcaklığın 100°C aşmamasını sağlamışlardır [62]. Modelde ise kek hamuru kuru madde özgül ısı değeri gerçek durumdan daha yüksek hesaplanmıştır. Ancak, özgül ısının nem içeriğinin bir fonksiyonu olması toplam özgül ısı değerinin daha düşük olmasını sağlamıştır. Nem içeriği düştükçe özgül ısı değeri artmaktadır.

Bu durum kekin pişirilmesi sırasında oluşan gözenekli yapı içerisine dışarıdan difüze olan havanın yalıtkan özelliğiyle açıklanabilir.

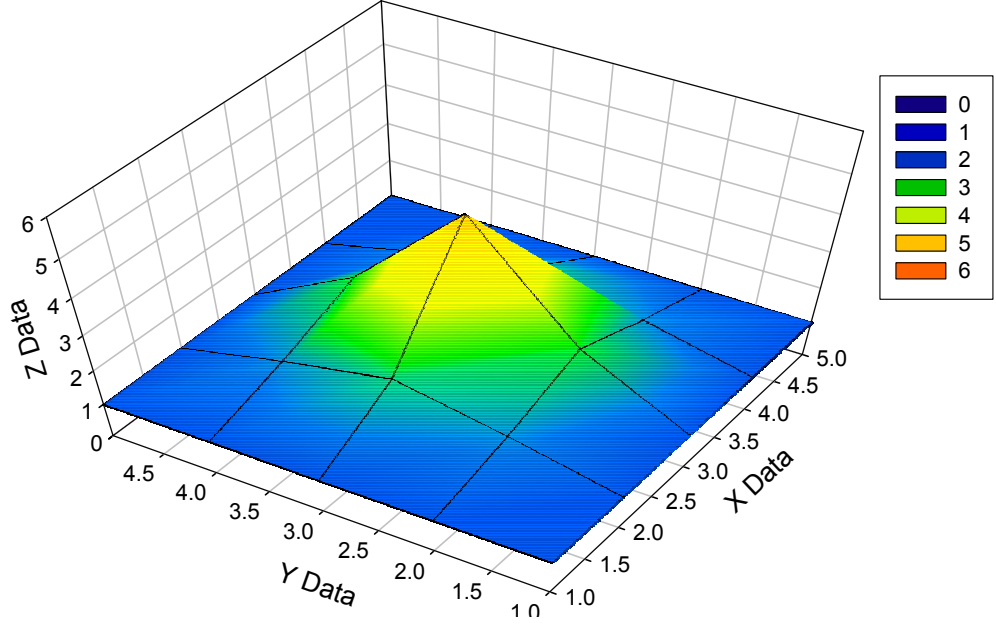
Şekil 5.24'te kek hamurunun yükseklik artışının zamanla değişimi model ve deney sonuçları için gösterilmiştir.



Şekil 5.24 Kek hamuru merkez noktası kabarma deney-model sonuçları

Kek yüksekliği modelde, deneysel verilere göre daha fazla hesaplanmıştır. Aslında deney ve model sonuçlarından kabarma durma süresinin doğruya yakın şekilde hesaplandığı görülmektedir. Ancak bu süreye kadarki kabarma değeri model tarafından daha fazla hesaplanmıştır. Ortalama sıcaklığın 100°C'ye gelmesi durumunda kabarmanın durdurulması kabulünün bu farklılığa sebep olduğu sonucuna varılmıştır.

Kek kabarma hızı için yatışkın hal akış denklemi çözümü yapılmış ve pişme sonundaki yükseklik farklılığı Şekil 5.25'de gösterilmiştir. Bu şekilde bir çözüm sayesinde kek hamurunun son şekli hakkında bir öngörü yapılabilir.



Şekil 5.25 Pişme sonucunda kek hamuru için üstten görünüş yükseklik değerleri (cm)

5.5. Kek Modelinde Farklı Pişirme Değişkenlerinin Etkileri

Kek için geliştirilen modelin doğrulama deneylerinin yapılması sonrasında, model farklı pişirme değişkenleri için çalıştırılmıştır. Pişirme işlemi üzerinde etkileri incelenen değişkenler şu şekilde sıralanabilir:

- Statik mod için farklı şekillerde ısıtıcılar
- Statik, turbo ve multi mod
- Fırın kavitesi bağıl nemi
- Kek hamuru ilk kalınlığı

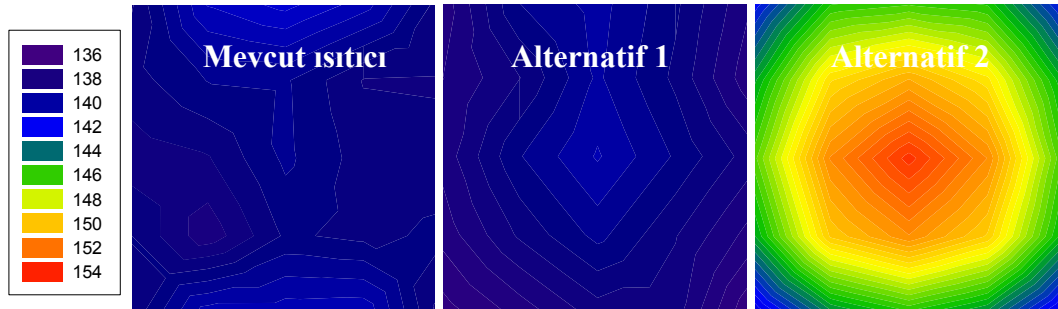
Bu değişkenlerin etkileri kek modeli yardımıyla öngörülme çalışılmıştır. Statik mod için, doğal taşınım ile ısı transferi ve taşınım ısı transfer katsayısının düşük olduğu kabul edilmiştir. Tüm pişirme işlemlerinde hava sıcaklığı 180°C kabul edilmiştir. Statik modda ısıtıcı sıcaklıkları 500°C, turbo modda ise FKS sıcaklığı 250°C kabul edilmiştir [51]. Fırın içi bağıl nemi % 8 olarak kabul edilmiştir. Turbo modda taşınım ısı transfer katsayısı statik moda göre daha yüksek kabul edilmiştir.

Multi modda taşınım ısı transfer katsayısı turbo modla aynı, ısıtıcı ve FKS sıcaklıkları sırasıyla, 500°C ve 250°C kabul edilmiştir.

5.5.1. Farklı Isıtıcı Tiplerinin Etkileri

Statik mod için 3 farklı tip ısıtıcıyla yapılan modelleme çalışması sonucunda, 60 dakika pişirme süresi sonunda kek yüzeyi için elde edilen eşdeğer sıcaklık grafikleri Şekil 5.26'da gösterilmiştir.

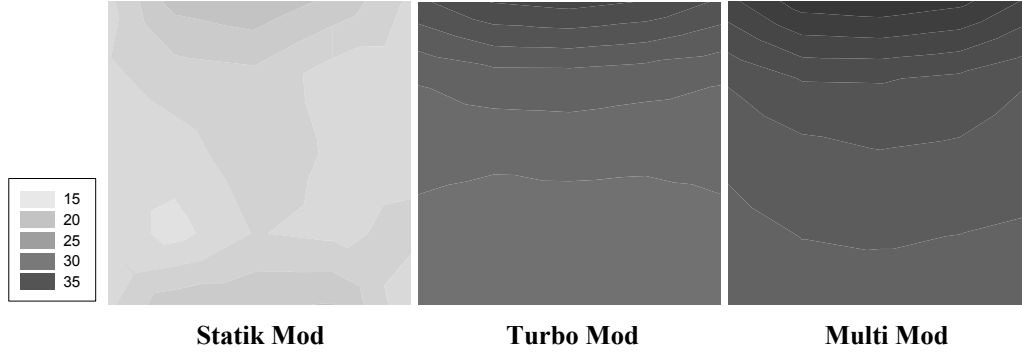
Şekil 5.26 incelendiğinde mevcut ve alternatif 1 numaralı ısıtıcılar için kek merkezinin soğuk kaldığı görülmektedir. Alternatif 1 numaralı ısıtıcı kek merkezinin mevcut ısıtıcıya göre daha sıcak olmasını sağladığı görülmektedir. Alternatif 2 numaralı ısıtıcı için ise, ısıtıcı şekline bağlı olarak, ısıtıcı alanı artmıştır. Bu sebeple kek yüzeyinde diğer ısıtıcılara göre daha yüksek bir sıcaklık sağlanmıştır. Alternatif 2 numaralı ısıtıcı ile pişirilen kek köşe noktalarının, kekin diğer bölgelerinden daha soğuk olduğu görülmektedir. Kek merkezi alternatif 2 numaralı ısıtıcı için diğer ısıtıcılara göre daha yüksek sıcaklık değerlerine ulaşmıştır. Üst bölge sıcaklıkları standart sapma değerleri, mevcut, alternatif 1 numaralı ve alternatif 2 numaralı ısıtıcılar için sırasıyla 0.87, 1.00 ve 3.51°C olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre alternatif 2 numaralı ısıtıcı geometrisine benzer türde bir ısıtıcının statik modda daha yüksek bir sıcaklık dağılımı sağlayacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.26 Farklı ısıtıcı tipleri için kek üstten görünüş pişirme sonrası eşdeğer sıcaklık (°C)

5.5.2. Farklı Pişirme Modlarının Etkileri

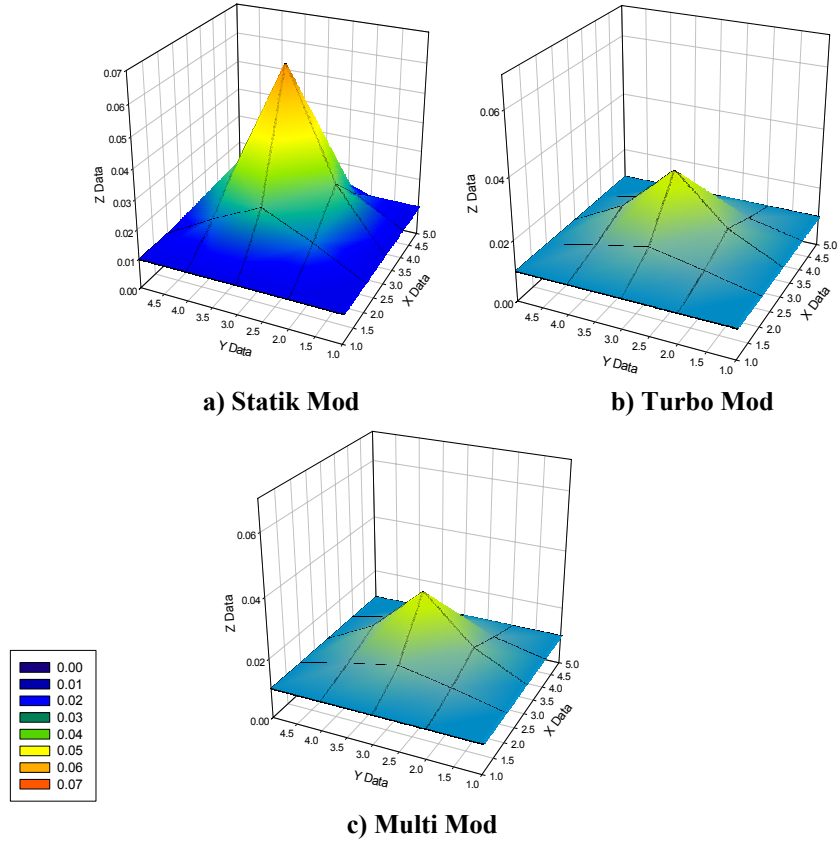
Statik, turbo ve multi pişirme modları için 60 dakika pişirme sonucunda kek yüzeylerinde elde edilen eşdeğer renk değişimi (ΔE) grafikleri Şekil 5.27'de verilmiştir.



Şekil 5.27 Farklı pişirme modları için kek üstten görünüş pişirme sonrası eşdeğer renk değişimi (ΔE)

Şekil 5.27, statik mod için taşınım ısı transfer katsayısının düşük olması sebebiyle daha az bir renk oluşumu gözlemlendiğini göstermiştir. Statik modda pişirme süresinin turbo moda göre daha uzun olması bu şekilde açıklanabilir. En koyu renk oluşumu multi mod için gözlenmiştir. Turbo ısıtıcının çalıştığı turbo ve multi modlarda FKS'nin diğer kavite yüzeylerine göre daha sıcak olması sebebiyle kek arka yüzeyinde daha fazla bir renk değişimi olmaktadır.

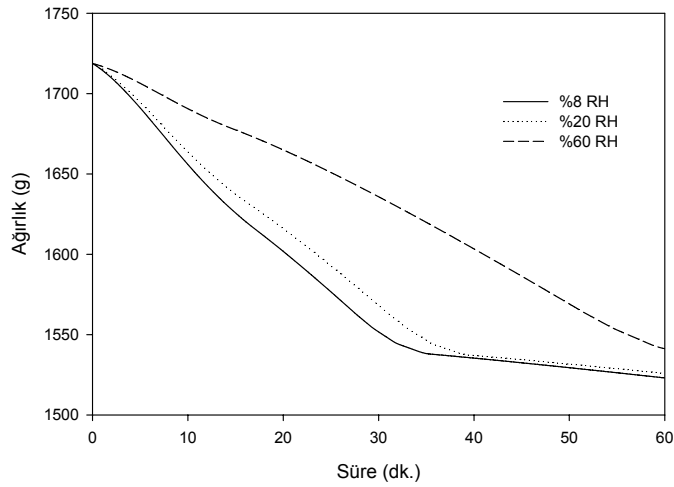
Şekil 5.28'de ise farklı pişirme modlarında 60 dakika süreyle pişirilen kek örneklerinin pişirme sonucundaki 3 boyutlu yükseklik grafikleri verilmiştir. Buna göre statik modda pişirilen kekler için kabarma diğer modlarda pişirilen keklere göre daha fazladır. Turbo ve multi modda pişirilen keklerin kabarması arasında fazla bir değişiklik bulunmamaktadır. Bu sonuç, kabarmanın durdurulması için kabul edilen kriter ile ilgilidir. Kabarma modelde kek ortalama sıcaklığı 100°C 'yi aşınca durdurulmuştur. Taşınım ısı transfer katsayısının yüksek olması, kek ortalama sıcaklığının multi ve turbo modlarda, statik moda göre daha kısa sürede 100°C 'ye gelmesini sağlamıştır. Statik modda bu süre uzun olduğu için kek kabarmak için daha fazla süreye sahip olmuştur.



Şekil 5.28 Farklı pişirme modları için 3 boyutlu yükseklik grafikleri (m)

5.5.3. Farklı Fırın Kavitesi Bağlı Nemlerinin Etkileri

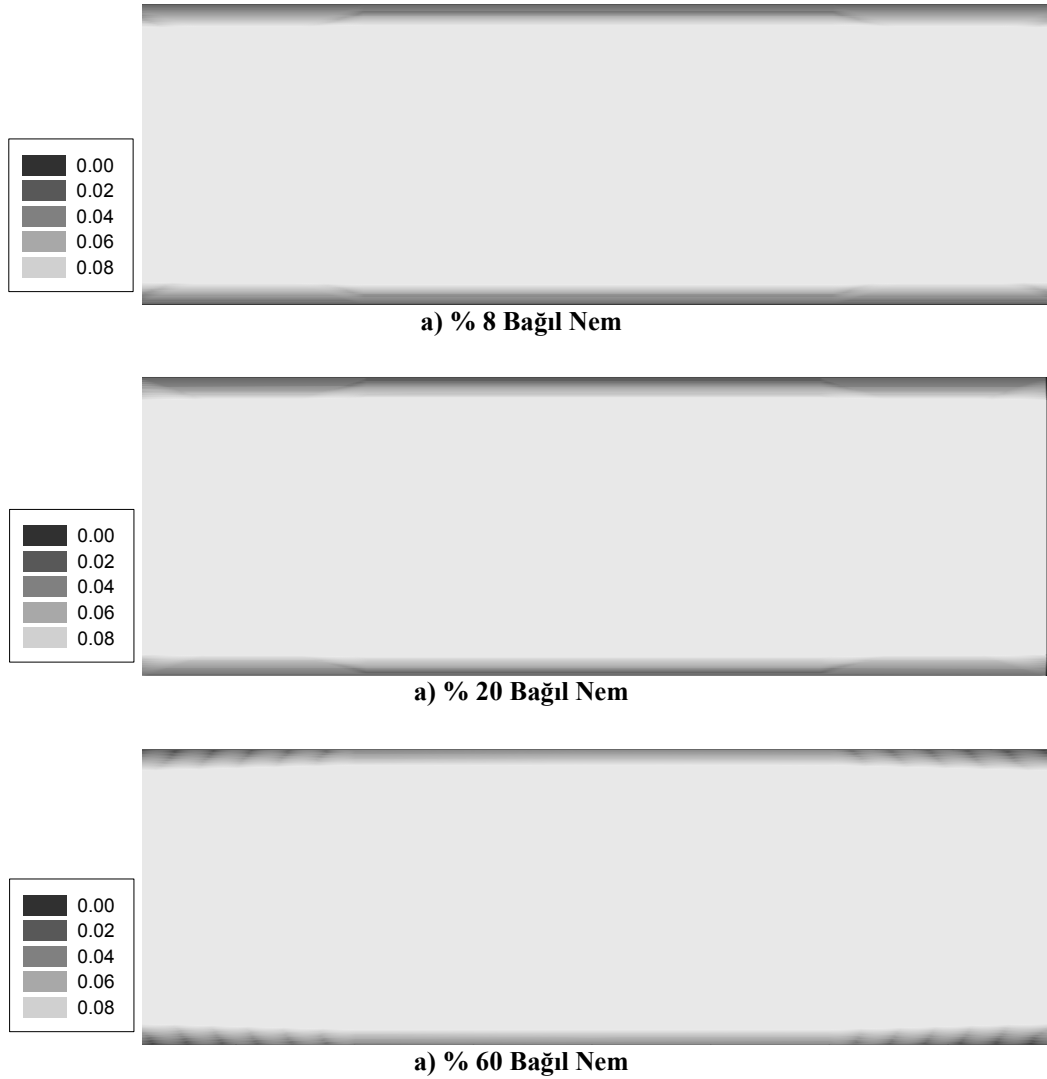
Şekil 5.29’da farklı fırın kavitesi bağlı nemi için ağırlık kaybı zaman grafikleri verilmiştir. Modelde hesaplama yapılan bağlı nem değerleri sırasıyla için % 8, % 20 ve % 60’tır. Turbo modda pişirme yapıldığı kabul edilmiştir.



Şekil 5.29 Farklı fırın kavitesi bağlı nemleri için ağırlık kaybı-zaman grafikleri

Fırın kavitesi bağıl neminin artması kekin ağırlık kaybını azaltmıştır. Kuruma hızının azalması, buharlaşmaya bağlı ısı kaybını da azaltmıştır. % 8 ve % 20 fırın kavitesi bağıl nemleri için ağırlık kaybı hızının değiştiği an, yüzeyde kurumanın da gerçekleştiği zamandır. Bu andan sonra, yüzeyde daha hızlı bir sıcaklık yükselmesi gözlenmekte ve kabuk oluşumu sağlanmaktadır (Şekil 5.30).

Kabarmanın durdurulması için yapılan kabulün, kek ortalama sıcaklığının 100°C gelmesi şeklinde yapılması yerine, kabuğun oluştuğu anın seçilmesi durumunda fırın kavitesi bağıl neminin artması kabarmayı arttıracaktır.

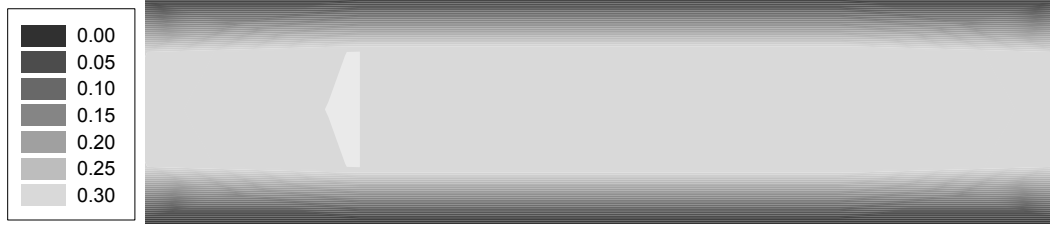


Şekil 5.30 Pişirme sonucunda kek kesitinin yüzde nem dağılımı

5.5.4. Kek Hamuru İlk Kalınlığının Etkileri

Kek için geliştirilen modelde kek hamurunun ilk kalınlığının 1 ve 3 cm olmasının etkileri incelenmiştir. Kegin turbo modda pişirildiği durumlar için kek kesitinin

yüzde nem dağılımı Şekil 5.31’de gösterilmiştir. Fırın kavitesi bağıl neminin % 8 olduğu kabul edilmiştir.



a) 1 cm ilk yükseklik



b) 3 cm ilk yükseklik

Şekil 5.31 Pişirme sonucunda kek kesitinin yüzde nem dağılımı

6. VARGILAR VE ÖNERİLER

Kekin pişmesi sırasında gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun ısı ve kütle transferiyle entegre olarak modellenmesinin gerçekleştirildiği çalışmada elde edilen vargılar ve öneriler aşağıda sırasıyla verilmiştir:

Tuğla için geliştirilen model sonuçları, 180°C turbo modda pişirme deneylerine göre sıcaklık için maksimum 4°C, ağırlık kaybı için maksimum 33 g'lık hata göstermiştir. 180°C turbo modda pişirilen tuğla için taşınım ısı ve kütle transfer katsayıları hesaplanmıştır. Taşınım katsayılarının, hava hızı ve sıcaklığına bağlı olarak korelasyonlar veya CFD analizleri yardımıyla belirlenmesiyle modelin geliştirilmesi mümkündür.

Kek hamurunda ısı işlem etkisinde gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun kinetik olarak modellenmesi için sıfırıncı mertebe reaksiyon hız ifadesi kabulü, deneysel verilerle uyumlu sonuç vermiştir. HMF ve melanoidin oluşumu için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Renk değişimi ile melanoidin konsantrasyonu arasındaki korelasyonlar, pişirme sırasında kek hamuru yüzeyinde gerçekleşen renk değişimi için güvenilir öngörü sağlamaktadır. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun çok adımlı kinetik modellenmesi için, sakkaroz, glikoz ve fruktoz bileşenlerine bağlı modelleme deneysel verilerle uyumlu sonuç vermemektedir. Kek hamurundaki diğer mono- ve disakkarit bileşenlerinin analizlerinin yapılmasıyla bu model geliştirilebilir.

Kek hamurunun sıcaklık etkisinde genleşmesinin sıfırıncı mertebe reaksiyon hız ifadesi kabulü ile modellenmesi deneysel verilerle uyumlu sonuç vermiştir. Kek hamurunun kabarması için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Kabarmanın, kek yüzeyindeki yükseklik dağılımı üzerindeki etkisi için yatışkın hal, iki boyutlu akış denkleminin her zaman adımında çözülmesi yaklaşımı, deneysel verilerle uyumlu sonuç vermiştir.

Kek için geliştirilen modelde, deneysel verilerle, modelle hesaplanan değerler arasındaki farklılık, yüzey sıcaklığı için maksimum 15°C, merkez sıcaklığı için maksimum 6°C, ağırlık kaybı için 10 g'dır.

Farklı ısıtıcı tiplerinden 2 numaralı alternatif ısıtıcı için sıcak alan büyüklüğünün artmasına bağlı olarak pişirme sonucundaki sıcaklık değerleri diğer ısıtıcılara göre daha yüksek hesaplanmıştır. Diğer ısıtıcı tipleri daha homojen bir sıcaklık değişimi gösterirken, 2 numaralı alternatif ısıtıcı kek merkezinin, kek köşe noktalarına göre yaklaşık 12°C kadar daha fazla ısınmasına sebep olmuştur.

Statik, turbo ve multi pişirme modları için yapılan analiz sonuçlarına göre, aynı pişirme süresinde, statik modda kek yüzeyi diğer modlara göre daha az renk değiştirmiştir. En fazla renk değişimi multi mod için hesaplanmıştır. Turbo ısıtıcının FKS'yi ısıtması, FKS'den kek yüzeyine ışınlama ile transfer edilen ısıнын artmasına ve bu bölgelerin daha koyu olmasına sebep olmuştur.

Fırın kavitesi bağlı neminin artması kabuk oluşumunu geciktirmiştir. Kabuk oluşumunun gecikmesi renk değişmesini de geciktirecektir.

Turbo pişirme modu için yapılan analiz çalışmalarına göre, gıda yüzeyinde daha homojen bir taşınım ısı transfer katsayısı dağılımı sağlanması durumunda, daha homojen sıcaklık ve renk değişimi sağlandığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Wrangham, R. and Conklin-Brittain, N.**, 2003. Cooking as a biological trait, *Comparative Biochemistry and Physiology-PartA*, **136**, 35-46.
- [2] **Barham, P.**, 2001. The Science of Cooking, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [3] **Arnoldi, A.**, 2001. Thermal processing and food quality: analysis and control, in *Thermal technologies in food processing*, Eds. Richardson P., CRC Press, Florida.
- [4] **Obuz, E., Powell, T.H and Dikeman, M.E.**, 2002. Simulation of cooking cylindrical beef roasts, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **35**, 637-644.
- [5] **Chen, H., Marks, B.P. and Murphy, R.Y.**, 1999. Modeling coupled heat and mass transfer for convection cooking of chicken patties, *Journal of Food Engineering*, **42**, 139-146.
- [6] **Parliament, T.H., Morello, M.J. and McGorin, R.J.**, 1994. Thermally Generated Flavors-Maillard, Microwave and Extrusion Processes, ACS Publishers, Washington.
- [7] **Sepulveda, D.R. and Barbosa-Canovas, G.V.**, 2003. Heat transfer in food products, in *Transport Phenomena in Food Processing*, Eds. Welti-Chanes J., Velez-Ruiz J.F., Barbosa-Canovas G.V., CRC Press, Florida.
- [8] **Datta, A.K.**, 2005. Transport Phenomena in Food Process Engineering, Yayınlanmamış ders notları.
- [9] **Wang, L. and Sun, D.W.**, 2003. Recent developments in numerical modelling of heating and cooling processes in the food industry-a review, *Trends in Food Science & Technology*, **14**, 408-423.
- [10] **Sahin, S., Sastry, S. K. and Bayındırılı, L.**, 1999. Heat transfer during frying of potato slices, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **32**, 19-24.
- [11] **Zhang, J., Farkas, B.E. and Hale, S.A.**, 2002. Precooking and Cooling of Skipjack Tuna (*Katsuwonus pelamis*): A Numerical Simulation, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **35**, 607-616.

- [12] **Thorvaldsson, K. and Janestad, H.**, 1999. A model for simultaneous heat, water and vapour diffusion, *Journal of Food Engineering*, **40**, 167-172.
- [13] **Wählby, U. and Skjöldebrand, C.**, 2002. Reheating characteristics of crust formed on buns, and crust formation, *Journal of Food Engineering*, **53**, 177-184.
- [14] **Huang, E. and Mittal, G.S.**, 1995. Meatball cooking-modeling and simulation, *Journal of Food Engineering*, **24**, 87-100.
- [15] **Fasina, O.O. and Fleming, H.P.**, 2001. Heat transfer characteristics of cucumbers during blanching, *Journal of Food Engineering*, **47**, 203-210.
- [16] **Wang, S., Tang, J. and Cavalieri, R.P.**, 2001. Modeling fruit internal heating rates for hot air and hot water treatments, *Postharvest Biology and Technology*, **22**, 257-270.
- [17] **Wang, L. and Sun, D.W.**, 2002. Modelling three-dimensional transient heat transfer of roasted meat during air blast cooling by the finite element method, *Journal of Food Engineering*, **51**, 319-328.
- [18] **Chang, H.C., Carpenter, J.A. and Toledo, R.T.**, 1998. Modelling heat transfer during oven roasting of unstuffed turkeys, *Journal of Food Science*, **63**, 257-261.
- [19] **Kayacier, A. and Singh, R.K.**, 2004. Application of effective diffusivity approach for the moisture content prediction of tortilla chips during baking, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **37**, 275-281.
- [20] **Iguaz, A., Esnoz, A., Martinez, G., Lopez, A. and Virseda, P.**, 2003. Mathematical modeling and simulation for the drying process of vegetable wholesale by-products in a rotary dryer, *Journal of Food Engineering*, **59**, 151-160.
- [21] **Califano, A.N., Bertola, N.C., Bevilacqua, A.E. and Zaritzky, N.E.**, 1997. Effect of processing conditions on the hardness of cooked beef, *Journal of Food Engineering*, **34**, 41-54.
- [22] **Liu, Z. and Scanlon, M.**, 2003. Modelling indentation of bread crumb by finite element analysis, *Biosystems Engineering*, **85**, 477-484.
- [23] **Abu-Jdayil, B.**, 2003. Modelling time-dependent rheological behavior of semi-solid foodstuffs, *Journal of Food Engineering*, **57**, 97-102.
- [24] **Martins, R.C. and Silva, C.L.M.**, 2002. Modelling colour and chlorophyll losses of frozen green beans (*Phaseolus vulgaris*), *International Journal of Refrigeration*, **25**, 966-974.
- [25] **Zhu, L.G. and Brewer, M.S.**, 1998. Discoloration of fresh pork as related to muscle and display conditions, *Journal of Food Science*, **63**, 763-767.

- [26] Xie, G., Xiong, R. and Church, I., 1998. Modelling of texture changes of dry peas in long time cooking, *Food Control*, **9**, 233-241.
- [27] Erdoğdu, F., Balaban, M.O. and Otwell, W.S., 2003. Construction of shrimp cooking charts using previously developed mathematical models for heat transfer and yield loss predictions, *Journal of Food Engineering*, **60**, 107-110.
- [28] Martens, M., Scheerlinck, N., Belie, N.D. and Baerdemaeker, J.D., 2001. Numerical model for the combined simulation of heat transfer and enzyme inactivation kinetics in cylindrical vegetables, *Journal of Food Engineering*, **47**, 185-193.
- [29] Hernandez, J.A., Pavon, G. and Garcia, M.A., 2000. Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modelling food-drying kinetics, *Journal of Food Engineering*, **45**, 1-10.
- [30] Gonzalez-Martinez, G., Ahrne, L., Gekas, V. and Sjöholm, I., 2004. Analysis of temperature distribution in potato tissue during blanching and its effect on the absolute residual pectin methylesterase activity, *Journal of Food Engineering*, **65**, 433-441.
- [31] Stapley, A.G.F., Fryer, P.J. and Gladden, I.F., 1998. Diffusion and reaction in whole wheat grains during boiling, *AIChE Journal*, **44**, 1777-1789.
- [32] Watanebe, H., Fukuoka, M., Tomiya, A. and Mihori, T., 2001. A new non-Fickian diffusion model for water migration in starchy food during cooking, *Journal of Food Engineering*, **49**, 1-6.
- [33] Zanoni, B., Peri, C. and Bruno, D., 1995. Modelling of browning kinetics of bread crust during baking, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, **28**, 604-609.
- [34] Rada-Mendoza, M., Garcia-Banos, J., Villamiel, M. and Olano, A., 2004. Study on nonenzymatic browning in cookies, crackers and breakfast cereals by maltulose and furosine determination, *Journal of Cereal Science*, **39**, 167-173.
- [35] Ramirez-Jimenez, A., Garcia-Villanova, B. and Guerra-Hernandez, E., 2001. Effect of toasting time on the browning of sliced bread, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **81**, 513-518.
- [36] Garcia-Villanova, B., Guerra-Hernandez, E., Martinez-Gomez and E., Montilla, J., 1993. Liquid chromatography for the determination of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde in breakfast cereals, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **41**, 1254-1255.
- [37] Ramirez-Jimenez, A., Guerra-Hernandez, E. and Garcia-Villanova, B., 2000. Browning indicators in bread, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**, 4176-4181.

- [38] **Carabasa-Giribet, M. and Ibarz-Ribas, A.,** 2000. Kinetics of colour development in aqueous glucose systems at high temperatures, *Journal of Food Engineering*, **44**, 181-189.
- [39] **Broyart, B., Trystram, G. and Duquenoy, A.,** 1998. Predicting colour kinetics during cracker baking, *Journal of Food Engineering*, **35**, 351-368.
- [40] **Arena, E., Fallico, B. and Maccarone, E.,** 2001. Thermal damage in blood orange juice: Kinetics of 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde formation, *International Journal of Food Science and Technology*, **36**, 145-151.
- [41] **Brands, C.M and Van Boekel, M.A.J.S.,** 2002. Kinetic modeling of reactions in heated monosaccharide-casein systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 6725-6739.
- [42] **Brands, C.M and Van Boekel, M.A.J.S.,** 2003. Kinetic modeling of reactions in heated disaccharide-casein systems, *Food Chemistry*, **83**, 13-26.
- [43] **Hodge, J.E.,** 1953. Dehydrated foods: Chemistry of browning reactions in model systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1**, 928-943.
- [44] **Belitz, H.D. and Grosch, W.,** 1999. Food Chemistry, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [45] **Martins, S.I.F.S., Jongen, W.M.F. and Van Boekel, M.A.J.S.,** 2001. A review of Maillard reaction in foods and implications to kinetic modelling, *Trends in Food Science & Technology*, **11**, 364-373.
- [46] **Brands, C.M, Wedzicha, B.L. and Van Boekel, M.A.J.S.,** 2002. Quantification of melanoidin concentration in sugar-casein systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 1178-1183.
- [47] **Fogler, H.S.,** 1999. Elements of chemical reaction engineering, Prentice Hall, New Jersey.
- [48] **Martins, S.I.F.S. and Van Boekel, M.A.J.S.,** 2003. Kinetic modelling of Amadori *N*-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-glycine degradation pathways. Part I-Reaction mechanism, *Carbohydrate Research*, **338**, 1651-1663.
- [49] **Martins, S.I.F.S. and Van Boekel, M.A.J.S.,** 2003. Kinetic modelling of Amadori *N*-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-glycine degradation pathways. Part II-Kinetic analysis, *Carbohydrate Research*, **338**, 1665-1678.
- [50] **Martins, S.I.F.S. and Van Boekel, M.A.J.S.,** 2005. A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways, *Food Chemistry*, **90**, 257-269.
- [51] **Özyurt, B. ve Kayıhan, A.,** 2003. FIRSIM 2.1 Fırın Termal Simülasyonu, Arçelik Ar-Ge Raporu, İstanbul.

- [52] **Zanoni, B., Peri, C. and Pierucci, S.,** 1993. Study of the bread baking process. I. A phenomenological model, *Journal of Food Engineering*, **19**, 393-398.
- [53] **Tolay, M., Akar, B., İbicek, T., Şumnu, G., Şahin, S. ve Turabi, E.,** 2005. Pişirmenin Modellenmesi Ön Çalışmaları Raporu, Arçelik Ar-Ge Raporu, İstanbul.
- [54] **BS EN-5034,** 2001. Electric ovens for household use-Methods for measuring energy consumption, *British Standards Institution*, London.
- [55] **Patankar, S.V.,** 1980. Numerical heat transfer and fluid flow, McGraw-Hill, New York.
- [56] **Incropera, F.P. and DeWitt, D.P.,** 2004. Isı ve kütle geçişinin temelleri, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- [57] **Lostie, M., Peczalski, R. and Andrieu, J.,** 2004. Lumped model for sponge cake baking during the “crust and crumb” period, *Journal of Food Engineering*, **65**, 281-286.
- [58] **Saracavos, G.D. and Maroulis, Z.B.,** 2001. Transport Properties of Food, Marcel Dekker Inc., New York.
- [59] **Baik, O. and Marcotte, M.,** 2002. Modeling the moisture diffusivity in a baking cake, *Journal of Food Engineering*, **56**, 27-36.
- [60] **Carson, J.K, Willix, J. and North, M.F.,** 2006. Measurements of heat transfer coefficients within convection ovens, *Journal of Food Engineering*, **72**, 293-301.
- [61] **Demirkol, E., Erdoğan, F. and Palazoğlu, T.K.,** 2006. Analysis of mass transfer parameters (changes in mass flux, diffusion coefficient and mass transfer coefficient) during baking of cookies, *Journal of Food Engineering*, **72**, 364-371.
- [62] **Zanoni, B., Peri, C. and Pierucci, S.,** 1994. Study of the bread baking process. II. Mathematical modelling, *Journal of Food Engineering*, **23**, 321-336.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Tolay, 1982 yılında İstanbul'un Beşiktaş ilçesinde doğdu. 1992 yılında Beşiktaş Atatürk Anadolu Lisesi'nde başladığı ortaokul ve lise öğrenimini 1999 yılında tamamladı. 1999 yılında girdiği İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi'nden 2003 senesinde Kimya Mühendisi olarak mezun oldu ve aynı yıl İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrencisi olup, "Endüstride Uygulama Destekli Tez Programı" kapsamında Arçelik A.Ş. Araştırma ve Geliştirme Direktörlüğü'nde çalışmalarına devam etmektedir.