



FARKLI GLUTENSİZ UN KARIŞIMLARIYLA HAZIRLANMIŞ HAMURLARIN DÜŞÜK (SAOS), ORTA (MAOS) VE YÜKSEK (LAOS) GENLİKLİ SALINIMLI KAYMA ÖZELLİKLERİ

Gamze YAZAR*

University of Idaho, Department of Animal, Veterinary and Food Sciences, Moscow, ID, USA

Geliş /Received 22.08.2024; Kabul /Accepted: 17.02.2025; Online baskı /Published online: 20.02.2025

Yazar, G. (2025). Farklı glutensiz un karışımlarıyla hazırlanmış hamurların düşük (SAOS), orta (MAOS) ve yüksek (LAOS) genlikli salınımlı kayma özellikleri. GIDA (2025) 50 (2) 178-200 doi: 10.15237/gida.GD24087

Yazar, G. (2025). SAOS, MAOS and LAOS properties of gluten-free doughs from different flour blends. GIDA (2025) 50 (2) 178-200 doi: 10.15237/gida.GD24087

ÖZ

Glutensiz un karışımları (pirinç:soya unu, 8:2, w/w; karabuğday:soya unu, 8:2, w/w) ile hazırlanan hamurları yumuşak buğday unu hamuruyla reolojik bir açıdan kıyaslanarak soya unu ilavesinin glutensiz hamurların mekanik özellikleri üzerindeki etkisi küçük (SAOS), orta (MAOS) ve yüksek (LAOS) deformasyonlar altında incelenmiştir. Frekans süpürme analizleri kullanılarak pirinç-soya ve karabuğday-soya hamurlarının optimum su kaldırma kapasiteleri sırasıyla %115 ve %105 olarak bulunmuştur. Pirinç ununa soya unu ilavesiyle, SAOS deformasyonlarında azalan G' ve artan $\tan\delta$ değerleri pirinç unu hamuruna kıyasla elastikiyetin azaldığını gösterirken, karabuğday unu hamuruna soya unu ilavesi tam tersi etki yaratmıştır. MAOS deformasyonları altında elastik Lissajous-Bowditch eğrilerindeki rotasyon ve $\tan\delta$ değerlerine göre yumuşama derecesi karabuğday-soya hamuru>buğday hamuru>pirinç-soya hamuru şeklindeyken, LAOS deformasyonları altında bu sıralama pirinç-soya hamuru>karabuğday-soya hamuru>buğday hamuru olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma glutensiz hamur formülasyonlarında yapılabilecek muhtemel değişikliklerin LAOS testleriyle analiz edilip daha gelişmiş işlenebilirlik özelliklerine sahip hamurlar ve dolayısıyla daha kaliteli glutensiz ürünler üretebilmenin mümkün olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: glutensiz hamur, pirinç unu, soya unu, karabuğday unu, dinamik reoloji, doğrusal olmayan reoloji

SAOS, MAOS AND LAOS PROPERTIES OF GLUTEN-FREE DOUGHS FROM DIFFERENT FLOUR BLENDS

ABSTRACT

Dough samples of two model gluten-free flour blends (rice:soy flour, 8:2, w/w; buckwheat:soy flour, 8:2, w/w) were compared to soft wheat flour dough from a rheological standpoint to reveal the contribution of soy flour to mechanical properties of these gluten-free doughs under small (SAOS), medium (MAOS), and large (LAOS) deformations. Frequency sweeps indicated %115 and %105 as optimum water levels for rice-soy and buckwheat-soy flour blends, respectively. Replacement with soy flour lowered the elasticity of rice flour dough as evidenced by decreasing G' and increasing $\tan\delta$; while the opposite was observed for buckwheat flour dough under SAOS deformations. The order

* Sorumlu yazar / Corresponding author

✉: gamzey@uidaho.edu

☎: (+1) 208-885-6345

☎: (+1) 208-885-6420

Gamze Yazar; ORCID no: 0000-0002-9463-2425

of softening under MAOS deformations was buckwheat-soy dough>wheat dough>rice-soy dough as shown by the elastic Lissajous-Bowditch curves and $\tan\delta$, while it was rice-soy dough>buckwheat-soy dough>wheat dough under LAOS deformations. Ultimately, this study revealed the possibility to manipulate gluten-free formulations through LAOS tests for improved machinability and product quality.

Keywords: gluten-free doughs, rice flour, soy flour, buckwheat flour, dynamic rheology, non-linear rheology

GİRİŞ

Glutensiz fırın ürünlerinin çoğu buğday ununa alternatif teşkil edecek glutensiz un karışımları ve gluten proteinlerinin viskoelastik özelliklerini taklit edebilecek bileşenlerin kullanılmasıyla formüle edilmektedir (Yazar ve Demirkese, 2022). Farklı glutensiz unların son ürün kalitesi üzerinde doğrudan etkisi olacağı için doğru unların doğru oranlarda kullanılması önem taşımaktadır (Cappelli ve ark., 2020). Pirinç unu nötr tadı, beyaz rengi, düşük sodyum içeriği, kolay sindirilebilir karbonhidratları ve hipoalerjenik özellikleri ile glutensiz formülasyonlarda en fazla kullanılan glutensiz tahıl unudur (Cappelli ve ark., 2020; Villanueva ve ark., 2019). Pseudo tahıllar (amarant, kinoa, karabuğday, vb.) da çölyak hastalarının diyetini besin içeriği açısından zenginleştirmek amacıyla glutensiz fırın ürünlerinin formülasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Cappelli ve ark., 2020; Hadnađev ve ark., 2013). Esansiyel aminoasitler, diyet lifi, B vitamini, E vitamini, magnezyum ve demir gibi mineraller açısından zengin olması nedeniyle ve diğer karbonhidratlara kıyasla daha yavaş sindirilen karbonhidrat içeriğiyle karabuğday unu sağlıklı bir glutensiz un alternatifi olarak kabul edilmektedir (Mariotti ve ark., 2008; Hadnađev ve ark., 2013).

Beslenme açısından fonksiyonel içeriklerine rağmen glutensiz unlarla kaliteli fırın ürünlerinin üretimi teknolojik açıdan çeşitli zorluklar yaratmaktadır (Yazar ve Demirkese, 2022). Gluten proteinleri hamurdaki viskoelastik ağ yapısının oluşmasında sorumludur. Bu sayede hamura gaz tutma kabiliyeti verirken çoğu fırın ürünü kalitesi açısından en önemli özelliklerden olan hacim ve gözenek yapısı gibi gelişmesine katkı sağlamaktadır (Yazar ve ark., 2017). O nedenle hamur yapısında gluten proteinlerinin eksikliği hamurun mekanik özellikleri (işlenebilirliği) ve son ürün kalitesi açısından sorun

teşkil etmektedir. Örneğin, pirinç unu yaklaşık olarak %8 oranında protein içermektedir ve bu proteinlerin yaklaşık %80' i glutelinlerden oluşmaktadır (Yazar ve ark., 2017; Amagliani ve ark., 2017). Fakat bu proteinler gluten proteinleri gibi viskoelastik bir ağ yapısı oluşturma fonksiyonuna sahip olmadıkları için sadece pirinç unu kullanılarak gelişmiş kalite özelliklerine sahip glutensiz fırın ürünü eldesi mümkün olmamaktadır (Demirkese ve ark., 2010; Amagliani ve ark., 2017; Yazar ve Demirkese, 2022). Diğer taraftan karabuğday yaklaşık %13 protein içermekte ve proteinlerinin yaklaşık yarısı albüminlerden, %4' lük küçük bir kısmı ise glütelinlerden oluşmaktadır. Dolayısıyla karabuğday unu hamurunun buğday unu hamurunda olduğu gibi bir protein ağ yapısı oluşturması mümkün değildir (Mariotti ve ark., 2008; Yazar ve ark., 2017). Bu nedenle, glutensiz hamur sistemlerinde gluten proteinlerinin yapı oluşturucu fonksiyonunu taklit edebilecek farklı glutensiz un veya nişasta karışımları (Hadnađev ve ark., 2013; Tsatsaragkou ve ark., 2014; Villanueva ve ark., 2021), hidrokolloidler (Demirkese ve ark., 2010; Vidaurre-Ruiz ve ark., 2019), diyet lifi (Korus ve ark., 2020; Özyiğit ve ark., 2020) ile zein (Tandazo ve ark., 2021), karubin (Yazar ve ark., 2023), soya proteini (Villanueva ve ark., 2018) ve süt proteinleri (Tandazo ve ark., 2021; Villanueva ve ark., 2018) gibi gluten olmayan proteinlerin kullanılması gerekmektedir.

Glutensiz hamurlarda gluten tarafından buğday unu hamuruna kazandırılmış olan viskoelastik davranışın yakalanması hedeflendiği için, bu hamurların reolojik karakterizasyonu önem taşımaktadır. Bu amaçla çoğunlukla hamurun üç boyutlu yapısını bozmadan küçük deformasyonlar uygulayarak doğrusal viskoelastik davranışı analiz eden küçük genlikli salınımlı kayma (SAOS) testleri uygulanmaktadır (Yazar ve Demirkese, 2022; Yazar ve ark., 2019). Ancak, SAOS

analizleri genellikle hamurların mikro yapıları ve molekül interaksiyonları hakkında fikir verirken, yüksek deformasyon testlerinin son ürün kalitesi hakkında daha doğru bilgi verdiği tespit edilmiştir (Kim ve ark., 2008; Yazar, 2023a). Glutensiz hamurların yüksek deformasyonlar altında göstermiş oldukları viskoelastik davranışlar ve bu davranışların son ürün kalitesi ile ilişkilendirilmesi amacıyla son yıllarda yüksek genlikli salınımlı kayma (LAOS) analizleri kullanılmaktadır (Yazar ve ark., 2017; Özyiğit ve ark., 2020; Alvarez-Ramirez ve ark., 2019). Diğer taraftan, LAOS parametrelerinin analizinde fazla sayıda harmonik dahil olmaktadır. LAOS taramasında daha az harmonik sayısının dahil olduğu orta genlikli salınımlı kayma (MAOS) rejiminde, materyal doğrusal viskoelastik davranışını kaybettikten hemen sonra, gerçek yapısal bozulma hakkında fikir elde edilebileceği belirtilmiştir. MAOS rejimi, SAOS ve LAOS rejimleri arasında bir geçiş bölgesi olarak tanımlanmaktadır (Ewoldt ve Bharadwaj, 2013; Bharadwaj ve Ewoldt, 2015; Ertürk ve ark., 2023). Dolayısıyla, materyallerin doğrusal olmayan viskoelastik davranışlarının değerlendirilmesinde LAOS analizinin yanı sıra son dönemde MAOS analizi de önem kazanmıştır.

Bu çalışmanın amacı glutensiz un karışımlarıyla elde edilen model hamur sistemlerinin üretim sırasında maruz kaldığı küçük ve artan deformasyonlar altında göstermiş oldukları viskoelastik davranışları SAOS, MAOS ve LAOS gerinimlerinde belirlemektir. Bu amaçla pirinç unu ve karabuğday unu hamurlarına aynı oranda soya unu (soya unu:glutensiz un, 2:8, w/w) eklenerek glutensiz un karışımları elde edilmiş ve bu un karışımlarından elde edilen model hamur karışımlarının mekanik özellikleri reolojik yöntemlerle incelenmiştir. Soya unu sahip olduğu 2S proteinleri suda çözünebilir globüler yapıları ile buğday unu albuminlerine, 7S proteinleri intramoleküler çapraz bağlı disülfid bağları içermeyle gliadinlere, 11S proteinleri ise intra- ve intermoleküler çapraz bağlı disülfid bağları içermeyle gluteninlere benzemektedir (Yazar ve ark., 2017; Morales ve Kokini, 1997). O nedenle bu çalışmada soya unu, pirinç ve karabuğday unu hamurlarında yapı oluşturucu etkisi incelenmek üzere seçilmiştir. Belirlenen reolojik davranışların

son ürün kalitesi üzerindeki etkisini anlayabilmek amacıyla glutensiz hamurların SAOS, MAOS, ve LAOS özellikleri buğday unu hamurunun viskoelastik davranışıyla karşılaştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyaller

Yumuşak kırmızı kışlık buğday unu [%12.17 nem, AACC metot 44-15.02 (AACC, 2010); %23.9 yaş gluten, AACC metot 38-10.01 (AACC, 2010); %60.2 su kaldırma, AACC metot 54-21.02 (AACC, 2010)] Siemer Milling Company (Hopkinsville, KY, ABD)' den temin edilmiştir. Pirinç unu [%6.48 nem, AACC metot 44-15.02 (AACC, 2010); ≈%6-7 protein (Amagliani ve ark., 2017)], ve karabuğday unu [%11.3 nem, AACC metot 44-15.02 (AACC, 2010); ≈%13 protein (Mariotti ve ark., 2008)] örnekleri ise General Mills (Minneapolis, MN, ABD) firmasından alınırken soya unu [%8.85 nem, AACC metot 44-15.02 (AACC, 2010); ≈%45-50 protein (Traynham et al., 2007)] National Soybean Research Center at UIUC (Urbana, IL, ABD) tarafından gönderilmiştir.

Yöntemler

Su kaldırma kapasitesi

Yumuşak buğday ununun optimum su kaldırma kapasitesi Farinograf testi (AACC 54-21.02 no'lu metot) ile belirlenmiştir. Fakat glutensiz un örnekleri Farinograf pedallarına tutunacak bir hamur kitlesi oluşturamadıkları için bu un örneklerinin optimum su kaldırma kapasitelerini Farinograf testi ile belirlemek mümkün olmamıştır. Bu amaçla, buğday unu hamurunun referans olarak kullanıldığı reolojik bir analize dayalı yeni bir yöntem kullanılmıştır. Yazar ve ark. (2017) tarafından ileri sürülen bu yöntemde, farklı oranlarda su verilerek hazırlanan glutensiz hamurların frekansa (ω : 0.1-100 rad/s) karşı elde edilen kompleks viskozite [η^* (Pa.s)] değerleri 500 BU konsistens değerinde elde edilmiş yumuşak buğday unu hamurunun frekansa karşı ölçülmüş η^* profili ile kıyaslanmıştır. Yumuşak buğday unu hamurunun η^* değerlerine en yakın η^* profilini gösteren su miktarı söz konusu glutensiz un örneği için optimum su kaldırma kapasitesi olarak kabul edilmiştir.

Glutensiz unların optimum su kaldırma miktarlarının belirlenmesinde kullanılan reolojik analizler DHR-3 Rheometer (TA Instruments, New Castle, DE, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. Tüm reolojik analizlerde 40 mm çapındaki pürüzlü yüzeye sahip paralel plaka ve 2 mm ölçüm aralığı kullanılmıştır. Öncelikle, hamur örnekleri için doğrusal viskoelastik rejimin belirlenmesi amacıyla %0.01-200 gerinim aralığında, 10 rad/s frekans değerinde ve 25°C sıcaklıkta gerinim tarama testleri yapılmıştır. Gerinim tarama testleriyle belirlenen ve doğrusal rejime tekabül eden bir gerinim değeri kullanılarak, 0.1-100 rad/s frekans aralığında, frekans tarama analizleri gerçekleştirilmiştir. Reolojik analizlerin hepsi hamur örnekleri 1 N normal kuvvet değerine ulaşana kadar dinlendirildikten sonra yapılmıştır. Ölçüm sırasında nem kaybını önlemek için hamur örneklerinin etrafı vakum yağı ile kaplanmıştır. Zaman taraması testleri, bu şekilde hazırlanan hamur örneklerinin en az 12 saat boyunca nem değerini kaybetmeden muhafaza edilebildiğini göstermiştir.

Glutensiz un karışımlarının optimum su kaldırma değerlerinin belirlenmesi için üç farklı su miktarı (un miktarı üzerinden, v/w) kullanılmıştır. Pirinç-soya unu karışımı için 110:100, 115:100, 130:100 (su:un, v/w) oranlarında su ilavesi yapılarak hamur örnekleri hazırlanmıştır. Diğer taraftan, karabuğday-soya unu karışımı için 100:100, 105:100, 110:100 (su:un, v/w) oranları kullanılmıştır.

Hamur örneklerinin hazırlanması

Yumuşak buğday unu hamuru 300 g kapasiteli yoğurma haznesi olan Brabender Farinograf (Duisburg, Almanya) kullanılarak 54.21.02 no' lu AACC metoduna (AACC, 2010) göre hazırlanmıştır. Buğday unu hamuru 500 BU konsistens değerine ulaştığı noktada (pik noktası) yoğurma işlemi durdurulmuş ve elde edilen hamur örneği reolojik analizlerde kullanılmıştır. Glutensiz hamur örnekleri ise Farinograf mikserde yoğrulamadıkları için elde yoğurma işlemi ile hazırlanmıştır. Glutensiz un karışımları pirinç unu ve karabuğday ununa 8:2 (glutensiz un:soya unu, w/w) oranında soya unu ilave edilerek elde edilmiştir. Tüm hamur örneklerinin

hazırlanmasında kullanılan un örnekleri %14 nem miktarı baz alınarak tartılmıştır.

Yüksek Genlikli Salımlı Kayma (LAOS) analizi

Glutensiz un karışımları ile hazırlanan hamur örnekleri ile yumuşak buğday unu ile hazırlanan hamurun doğrusal olmayan viskoelastik özellikleri DHR-3 Reometre (TA Instruments, New Castle, DE, ABD) kullanılarak LAOS (Yüksek Genlikli Salımlı Kayma) test modunda gerçekleştirilmiştir. LAOS analizleri için %0.01-200 gerinim aralığı ve 10 rad/s frekans değeri kullanılmıştır. Kullanılan maksimum gerinim genliği (γ_0 : %200) duvar kayması olgusunun gerçekleşmediği en yüksek gerinim genliği olduğu için seçilmiştir. Artan gerinim genliği ile hamur örneklerinin LAOS analizleri sırasında duvar kayması olup olmadığı Yoshimura ve Prud'homme (1988) tarafından önerilen metot kullanılarak belirlenmiştir. Hamur örneklerinin LAOS davranışları 40 mm çapında pürüzlü yüzey (kumlanmış) paralel plaka geometri ve 2 mm ölçüm aralığı kullanılarak 25°C sabit sıcaklıkta analiz edilmiştir. LAOS analizleri öncesinde hamur örnekleri 1 N eksenel normal kuvvet değerine ulaşmaya kadar dinlendirilmiştir. LAOS testleri en az 3 kez tekrar edilmiş ve sonuçlar Ewoldt ve ark. (2008) tarafından geliştirilmiş olan Fourier dönüşümleri ile hesaplanan salımlı verilerin ortalaması şeklinde sunulmuştur. LAOS veri analizleri TRIOS yazılımı (TA Instruments, New Castle, DE, ABD) kullanılarak yapılmış ve elde edilen veriler OriginPro 8.6 kullanılarak grafikler üzerinden ifade edilmiştir.

İstatistiksel analiz

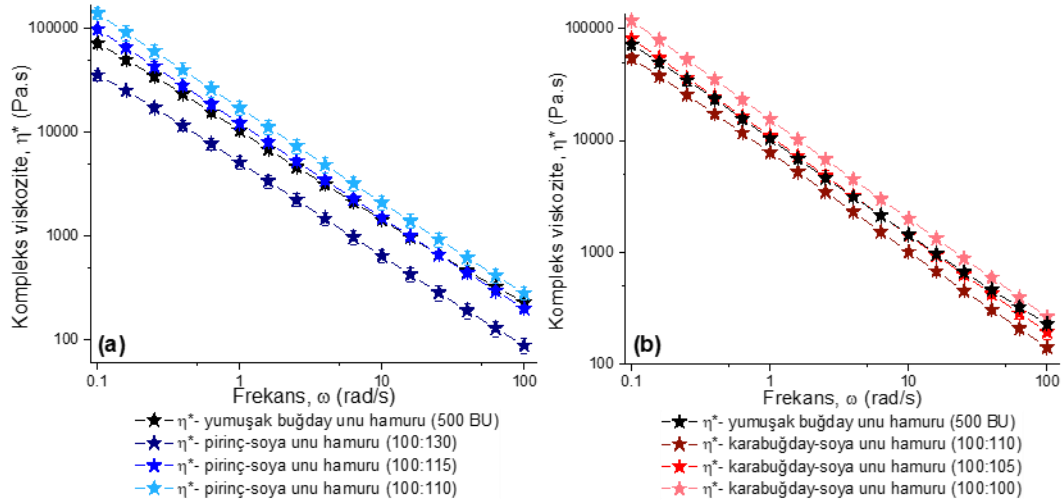
İstatistiksel analizler OriginPro 8.6 kullanılarak %95 güven aralığında gerçekleştirilmiştir. Hamur örnekleri için elde edilen verilerin kıyaslanması amacıyla Tukey karşılaştırma testi ($P < 0.05$) kullanılmıştır. Reoloji verileri, analiz için seçilmiş olan her bir LAOS gerinimi için kıyaslanmıştır. Hamur örnekleri arasında reolojik olarak anlamlı bir fark olup olmadığını ifade etmek için harf sistemi kullanılmıştır.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Glutensiz un karışımları ile hazırlanan hamurların optimum su kaldırma kapasiteleri

Farklı oranlarda su verilerek pirinç unu ve soya unu karışımından (8:2 pirinç unu:soya unu, w/w) hazırlanan hamur örnekleri üzerinde gerçekleştirilen frekans taraması analiz sonuçlarına göre (Şekil 1a), 500 BU konsistensdeki buğday unu hamuruna en yakın kompleks viskozite (η^*) değerleri 115:100 (su:glutensiz un

karışımı, v/w) oranında su ilavesiyle elde edilmiştir. Diğer taraftan, karabuğday unu ve soya unu karışımından (8:2 karabuğday unu:soya unu, w/w) hazırlanan hamur için 105:100 (su:glutensiz un karışımı, v/w) oranında su ilavesi, buğday unu hamuruna (500 BU konsistens) en yakın η^* değerlerini vermiştir (Şekil 1b). Dolayısıyla söz konusu su miktarları glutensiz un karışımları için optimum su kaldırma değerleri olarak kabul edilmiştir.



Şekil 1. Glutensiz un karışımlarının optimum su kaldırma kapasitelerinin belirlenmesi için kullanılan kompleks viskozite değerleri: a) Farklı miktarlarda su verilerek hazırlanan pirinç unu: soya unu karışımı (8:2, w/w), b) Farklı miktarlarda su verilerek hazırlanan karabuğday unu: soya unu karışımı (8:2, w/w)
 Figure 1. Complex viscosities used for determining the optimum water absorption capacities of gluten-free flour blends: a) rice:soy flour blend (8:2, w/w) with different levels of added water, b) buckwheat:soy flour blend (8:2, w/w) with different levels of added water

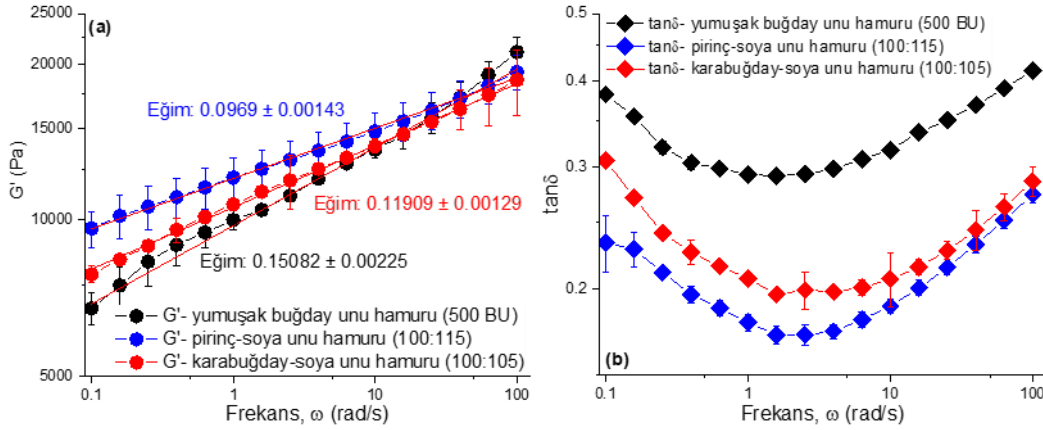
Daha önceki bir çalışmada, aynı yöntem kullanılarak, pirinç unu, karabuğday unu ve soya ununun optimum su kaldırma kapasiteleri sırasıyla %110, %90 ve %160 (v/w) olarak belirlenmiştir (Yazar ve ark., 2017). Yüksek protein miktarıyla soya unu, su ile etkileşim kurabilecek daha fazla aminoasit bağlantı noktasına sahip olduğu için daha yüksek bir su kaldırma kapasitesi değeri sergilemiştir (Traynham et al., 2007). Yapılan çalışmalar karabuğday ununun soya ununa kıyasla oldukça düşük su kaldırma kapasitesine sahip olduğunu bildirmiş (Tomotake et al., 2002) ve bu çalışmanın sonuçlarıyla uyum göstermiştir. Dolayısıyla karabuğday ununun %20' sinin soya unu ile değiştirilmesiyle elde edilen glutensiz un karışımının su kaldırma kapasitesi karabuğday

ununa kıyasla %15 artış göstererek %105 (v/w) olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan pirinç unu karabuğday ununa göre daha düşük protein miktarına sahip olmasına rağmen (Mariotti et al., 2008; Amagliani ve ark., 2017) daha yüksek su kaldırma kapasitesi sergilemiştir. Pirinç ununun, oldukça küçük boyutta (3-8 μm) nişasta granüllerine sahip olması nedeniyle yüksek su kaldırma kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir (Huang ve Lai, 2010; Yazar ve Demirkesen, 2022). Karabuğday unu için olduğu gibi, pirinç ununun %20' si soya unu ile değiştirildiğinde elde edilen glutensiz un karışımının su kaldırma kapasitesi pirinç ununa kıyasla %5 artarak %115 (v/w) değerine ulaşmıştır.

Glutensiz hamurların doğrusal viskoelastik özellikleri

Şekil 2a optimum su kaldırma kapasitesinde hazırlanmış pirinç unu- soya unu karışımı ile karabuğday unu- soya unu karışımı hamurlarının log-log ekseninde $G'(\omega)$ değerlerini gösterirken, Şekil 2b' de log-log ekseninde $\tan\delta(\omega)$ değerleri verilmiştir. Şekil 2a,b aynı zamanda yumuşak

buğday unu hamuruna ait doğrusal viskoelastik rejimde elde edilmiş frekans taraması verilerini de içermektedir. Bu hamur örneklerinin hepsi 0.1-100 rad/s frekans aralığında eşleşen η^* değerlerine sahiptir (Şekil 1a,b). Fakat buna rağmen, doğrusal rejimde gerçekleştirilen frekans tarama analizleri bu hamurların viskoelastik özelliklerinde farklılıklara işaret etmektedir.



Şekil 2. Optimum su miktarı ile hazırlanmış glutensiz un karışımları ve yumuşak buğday unu hamurlarının doğrusal viskoelastik özellikleri: a) $\log G'(\omega)$ değerleri, b) $\log \tan\delta(\omega)$ değerleri
Figure 2. Linear viscoelastic properties of gluten-free flour blend doughs and soft wheat flour dough prepared at their optimum water absorption levels: a) $\log G'(\omega)$ values, b) $\log \tan\delta(\omega)$ values

Logaritmik frekans değerlerine karşı çizilen $\log G'$ verilerine ait eğim değeri, Şekil 2a' da gösterildiği gibi, biyopolimerlerin mikro yapıları hakkında önemli bilgiler vermektedir (Georgopoulos ve ark., 2004). $\log G'(\omega)$ eğimi =0 ise söz konusu materyal kovalent bağlar içeren (çapraz bağlanmış) “kuvvetli jel” olarak sınıflandırılırken, eğim değeri >0 ise daha çok fiziksel bağlardan oluşan “zayıf jel” veya “yüksek konsantrasyonlu solüsyon” olarak tanımlanmaktadır (Georgopoulos ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2017). Bu çalışmada glutensiz un karışımlarıyla hazırlanan hamurlar ve buğday unu hamuru sıfırdan büyük (>0) $\log G'(\omega)$ eğim değerleri göstermiştir. En düşük eğim pirinç unu-soya unu hamuru için gözlenirken, en yüksek eğim buğday unu hamuru için bulunmuştur (Şekil 2a). Bu sonuç, glutensiz un karışımlarından hazırlanan hamurların küçük deformasyonlar altında buğday unu hamuruna kıyasla daha kuvvetli bir ağ yapısına sahip olduklarını ortaya koymuştur.

Ashokan ve Kokini (2005) yüksek $\log G'(\omega)$ eğimi ve düşük G' değerinin birlikte görülmesini düşük oranda çapraz bağlanmanın göstergesi olarak ifade etmiştir. Bu çalışmada kullanılan frekans aralığında, özellikle düşük frekanslarda ($\omega < 10$ rad/s) gösterdiği en yüksek G' değerleri yanı sıra en düşük $\log G'(\omega)$ eğim değeri ile pirinç unu-soya unu hamuru en kuvvetli doğrusal viskoelastik davranışı göstermiştir (Şekil 2a). Bu davranışın, pirinç ununda [%85 (Puncha-arnon and Uttapap, 2013)] karabuğday [%65-80 (Bhinder et al., 2020)] ve yumuşak buğday [%74 (Bian et al., 2015)] unlarına kıyasla daha yüksek olan nişasta miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Glutensiz nişasta örneklerine gluten eklenerek elde edilen hamurun reolojik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada (Shan et al., 2022), sadece glutensiz nişasta içeren kontrol hamurunun doğrusal rejimdeki G' değerleri gluten içeren nişasta hamurunun G' değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi de nişasta

moleküllerinde yüksek miktarda bulunan hidroksil gruplarının hidrofilik bir ortam yaratarak sistemin suya olan afinitesini artırdığı ve böylelikle doğrusal viskoelastik rejimde daha elastik bir davranışa neden olduğu şeklinde açıklanmıştır (Shan et al., 2022). Benzer şekilde, yumuşak buğday ve sert buğday unlarından elde edilen hamurların viskoelastik özellikleri incelendiğinde, yaş gluten miktarı düşük ve dolayısıyla nişasta miktarı fazla olan yumuşak buğday unu hamurunun SAOS rejimindeki G' değerlerinin buğday unu hamurunun G' değerlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Yazar, 2023b). Ayrıca, unlarda bulunan doğal nişasta granüllerinin yarı kristal ve sert yapısı SAOS rejimindeki viskoelastik davranışa yüksek elastisite olarak yansımaktadır (Shan et al., 2022).

Viskoelastik materyallerin fiziksel yapılarının değerlendirilmesinde kullanılan bir diğer reolojik parametre “kayıp tanjant” veya “ $\tan\delta$ ” değeridir. Bu boyutsuz parametre, deformasyonun her döngüsünde kaydedilen kayıp modülünün depolama modülüne olan oranı (G''/G') şeklinde ifade edilmektedir (Ducarci ve ark., 2019). Bu çalışmada kullanılan frekans aralığında, tüm hamurların $\tan\delta$ değerlerinin 1’den küçük olduğu bulunmuştur (Şekil 2b). Diğer bir ifadeyle, G' değerleri G'' değerlerinden büyük seyretmiş ve dolayısıyla tüm hamur örnekleri katı-benzeri viskoelastik davranış göstermiştir. Benzer şekilde 1’den küçük $\tan\delta$ değerleri buğday unu hamuru (Edwards ve ark., 2003) ve glutensiz hamurlar (Gujral ve ark., 2003; Lazaridou ve ark., 2007) için de bulunmuştur. Fakat buğday unu hamurunun her iki glutensiz un karışımından elde edilen hamurun $\tan\delta$ değerlerinden daha yüksek $\tan\delta$ değerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 2b). Bu durum buğday unu hamurunun glutensiz hamurlara kıyasla daha az katı özellik gösterdiğine işaret etmektedir.

Glutensiz un karışımlarıyla hazırlanan hamurların doğrusal viskoelastik özellikleri frekans taraması analizi yanı sıra gerinim taraması analizleri ile de değerlendirilmiştir. Şekil 3a pirinç ununa soya unu ilave edilmesinin (pirinç unu:soya unu, 8:2, w/w) glutensiz hamurun G' ve G'' değerleri üzerindeki

etkisini kademeli olarak artan gerinim değerlerine karşı göstermektedir. Pirinç unu hamuru %0.25 gerinim değerinde doğrusal olmayan viskoelastik rejime geçiş yaparken [kritik gerinim (γ_{kri})], soya unu ilavesi ile elde edilen hamur için doğrusal olmayan viskoelastik rejimin başlangıcı γ_{kri} : %0.4 olarak bulunmuştur. Pirinç unu hamuruna soya unu ilavesiyle kritik gerinim değerinde gözlenen artış pirinç-soya unu hamurunun artan deformasyonlara karşı direncinin bir miktar arttığına işaret etmektedir. Glutensiz hamurların doğrusal viskoelastik özellikleri gerinim taraması verileri üzerinden belirlenen γ_{kri} değerlerinden düşük gerinim değerlerinde de incelenmiştir. Pirinç unu hamuru için doğrusal viskoelastik rejimde ($\gamma < \%0.25$) oldukça yüksek olan G' , soya unu ilavesi ile düşüş göstermiştir. Pirinç unu, soya unu, ve pirinç-soya unu karışımı hamurlarının G'' değerleri doğrusal viskoelastik rejimde benzer seyrettiği için (Şekil 3a) soya unu ilavesi doğrudan $\tan\delta$ değerinde anlamlı bir artışa ($P < 0.05$) neden olmuştur (Çizelge 1). Bu durumda soya unu ilavesinin pirinç ununun nispeten daha elastik olan doğrusal viskoelastik davranışını yumuşattığını söylemek mümkündür. Benzer şekilde, Hadnadev ve ark. (2013) pirinç unu hamurunun, buğday unu hamuruna kıyasla, küçük deformasyonlar altında daha düşük $\tan\delta$ değerleri ile daha elastik davranış gösterdiğini tespit etmiştir. Aynı zamanda pirinç unu hamurunun doğrusal viskoelastik rejimde ölçülen $\tan\delta$ değerinin glutensiz un, hidrokolloid veya gluten olmayan protein ilavesiyle artış gösterdiği belirlenmiş (Hadnadev ve ark., 2013; Dixit ve Bhattacharya, 2014) ve bu çalışmadaki sonuçla uyum göstermiştir (Çizelge 1).

Şekil 3b karabuğday ununa soya unu ilave edilmesinin (karabuğday unu:soya unu, 8:2, w/w) glutensiz hamurun G' ve G'' değerleri üzerindeki etkisini kademeli olarak artan gerinim değerlerine karşı göstermektedir. Karabuğday unu hamuru için kritik gerinim değeri γ_{kri} : %0.1 iken, soya unu ilavesiyle elde edilen hamur γ_{kri} : %0.15 gerinim değerine kadar doğrusal viskoelastik davranış göstermeye devam etmiştir. Pirinç unu hamurunda olduğu gibi (Şekil 3a), soya unu ilavesi karabuğday unu hamurunun da γ_{kri} değerini ve

dolayısıyla artan deformasyonlara karşı direncini az da olsa artırmıştır. Doğrusal viskoelastik rejimde ($\gamma_{kn} < 0.1$), karabuğday unu hamurunun G' değerleri soya unu ilavesi ile artış göstermiştir. Diğer taraftan karabuğday unu, soya unu ve karabuğday-soya unu karışımından elde edilen hamurların G'' değerleri SAOS rejiminde neredeyse aynı olduğu için karabuğday-soya unu

hamurunun $\tan\delta$ değeri karabuğday unu hamurunun $\tan\delta$ değerine kıyasla ($P < 0.05$) azalmıştır (Çizelge 1). Yani pirinç ununa soya unu ilavesinde görülenin tam aksine, karabuğday ununa soya unu ilavesi, elde edilen hamurun küçük deformasyonlar altında elastikiyetini artırmıştır (Şekil 3b).

Çizelge 1. Glutensiz hamurlar ile yumuşak buğday unu hamurunun SAOS, MAOS ve LAOS gerinimlerdeki tanjant delta ($\tan\delta$) değerler

Table 1. $\tan\delta$ values of gluten-free flour doughs and soft wheat flour dough at SAOS, MAOS, and LAOS strains

LAOS Gerinimleri (%)	Tanjant δ						
	Pirinç unu hamuru	Karabuğday unu hamuru	Soya unu hamuru	Pirinç-soya unu hamuru	Karabuğday-soya unu hamuru	Yumuşak buğday unu hamuru	
SAOS rejimi	0.015	0.14±0.01 ^a	0.24±0.01 ^b	0.20±0.00 ^c	0.19±0.00 ^c	0.20±0.00 ^c	0.32±0.00 ^d
	0.06	0.14±0.01 ^a	0.24±0.00 ^b	0.20±0.00 ^c	0.19±0.00 ^c	0.20±0.00 ^c	0.33±0.00 ^d
MAOS rejimi	1.5	0.21±0.01 ^a	0.41±0.01 ^b	0.23±0.00 ^a	0.27±0.00 ^c	0.32±0.02 ^d	0.47±0.00 ^c
	4.5	0.30±0.02 ^{a,c}	0.52±0.03 ^b	0.26±0.00 ^a	0.35±0.01 ^c	0.43±0.02 ^d	0.56±0.00 ^b
LAOS rejimi	7.5	0.40±0.05 ^a	0.60±0.06 ^b	0.28±0.00 ^c	0.42±0.02 ^a	0.54±0.02 ^b	0.62±0.01 ^b
	25	1.08±0.11 ^{a,c}	1.02±0.12 ^{a,c}	0.48±0.02 ^b	1.00±0.00 ^{a,c}	1.15±0.01 ^a	0.91±0.01 ^c
LAOS rejimi	70	1.77±0.05 ^a	1.43±0.08 ^b	0.73±0.02 ^c	1.79±0.02 ^a	1.60±0.07 ^d	1.18±0.01 ^c
	110	2.43±0.07 ^a	1.88±0.09 ^b	0.92±0.03 ^c	2.44±0.02 ^a	2.02±0.13 ^b	1.33±0.01 ^d
	200	4.71±0.19 ^a	3.30±0.35 ^b	1.48±0.07 ^c	3.76±0.02 ^b	2.71±0.19 ^d	1.57±0.02 ^c

Glutensiz un ve un karışımlarıyla hazırlanmış hamurlar ile yumuşak buğday unu hamuruna ait $\tan\delta$ verileri seçilen her bir gerinim döngüsü için ayrıca değerlendirilmiştir.

Aralarında anlamlı fark bulunan ortalama veriler farklı harflerle ifade edilmiştir ($P < 0.05$).

Anlam düzeyi 0.05' tir.

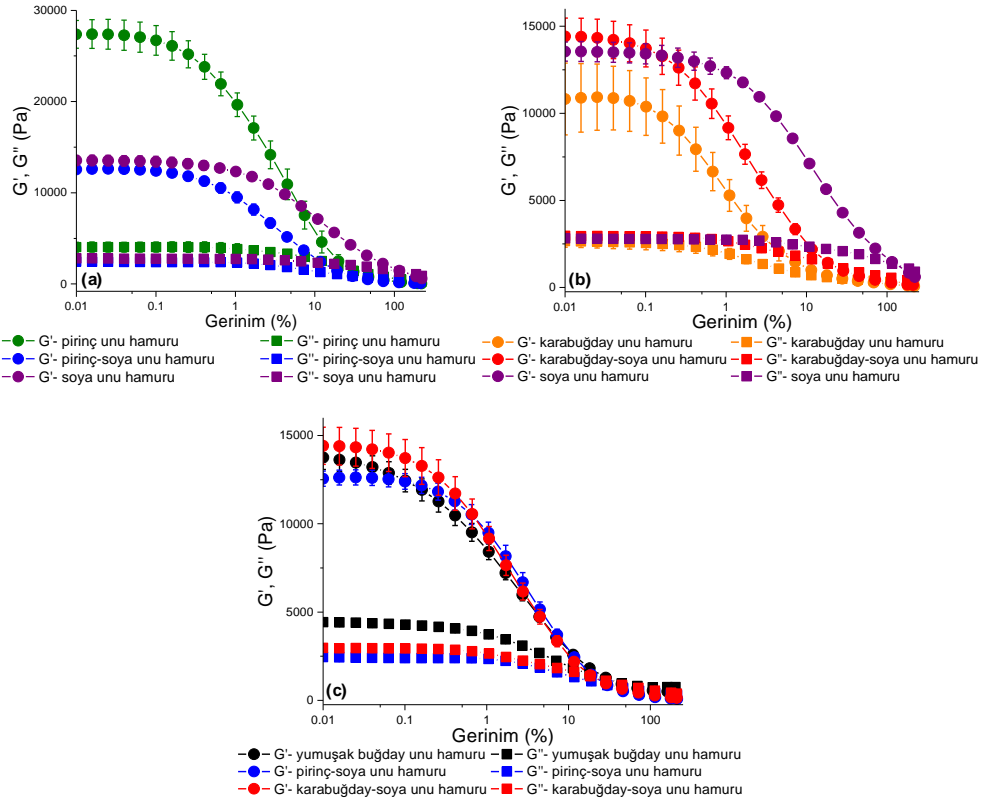
$\tan\delta$ values of doughs with gluten-free flour blends were compared to those of soft wheat flour dough at each strain amplitude for each frequency applied.

Means that do not share a letter are significantly different ($P < 0.05$).

Significance level is 0.05.

Soya unu ilavesiyle pirinç unu ve karabuğday unu hamurlarının SAOS rejiminde farklı viskoelastik davranış göstermesinin nedeninin bu iki glutensiz unun farklı protein kompozisyonlarına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karabuğday proteinlerinin yaklaşık yarısı albuminlerden oluşmaktadır. Glütelin benzeri proteinler ise karabuğday proteinlerinin yaklaşık %4' ünü oluşturmaktadır. Dolayısıyla karabuğday unu hamurunun buğday unu hamurunda olduğu gibi bir protein ağ yapısı oluşturması mümkün değildir (Mariotti ve ark., 2008). Diğer taraftan pirinç proteinlerinin büyük bir bölümü (toplam proteinlerin %79-83' ü) glütelin proteinlerinden oluşurken; prolaminler (%2-7), albumin (%4-6) ve globülinler (%6-13) daha az miktarlarda

bulunmaktadır (Amagliani ve ark., 2017). Diğer protein fraksiyonlarına kıyasla daha yüksek moleküler ağırlığa sahip glütelin proteinlerinin pirinç ununda yüksek oranda bulunuyor olması, düşük deformasyonlar altında göstermiş olduğu elastik davranışı açıklamaktadır. Soya unu ise albumin ve globülinlere benzeyen suda çözünür ve globüler yapıdaki 2S proteinleri, gliadine benzeyen intramoleküler çapraz bağlar içeren 7S proteinleri, intramoleküler ve intermoleküler olarak bağlı 20 kat daha fazla disülfid bağları içeren 11S proteinlerinden oluşmaktadır (Morales ve Kokini, 1997). Soya unundaki 2S ve 7S proteinleri pirinç unu hamurundaki elastikiyeti azaltırken, 11S proteinleri ile glütelin içermeyen karabuğday hamurunun elastikiyetini artırmıştır.



Şekil 3. Hamur örneklerinin gerinim taraması verileri (ω : 10 rad/s): a) Pirinç unu, soya unu ve karışımından elde edilen hamurlar, b) Karabuğday unu, soya unu ve karışımından elde edilen hamurlar, c) Glutensiz un karışımı ile elde edilen hamurların yumuşak buğday unu hamuru ile kıyaslanması

Figure 3. Strain sweeps of dough samples (ω : 10 rad/s): a) Rice flour, soy flour, and rice-soy flour blend doughs, b) Buckwheat flour, soy flour, and buckwheat-soy flour blend doughs, c) Comparison of gluten-free flour blend doughs with soft wheat flour dough

Glutensiz un karışımlarıyla hazırlanmış hamurların SAOS rejimindeki G' ve G'' değerleri aynı kompleks viskozite değerine sahip buğday unu hamuruyla kıyaslandığında (Şekil 3c), G' değerleri arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır ($P>0.05$). G' ve G'' verileri birlikte incelenip $\tan\delta$ ($=G''/G'$) verileri değerlendirildiğinde (Çizelge 1), glutensiz un karışımlarından elde edilen hamurların benzer ($P>0.05$) ve buğday unu hamuruna kıyasla daha düşük ($P<0.05$) $\tan\delta$ değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Bu da küçük deformasyonlar altında glutensiz un karışımlarından hazırlanan hamurların buğday unu hamuruna kıyasla daha elastik davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Doğrusal viskoelastik rejimde gerinim taraması ile elde edilen $\tan\delta$ verileri (Çizelge 1), frekans taraması ile elde edilen $\tan\delta$ verileri (Şekil 2b) ile uyumlu bulunmuştur. Ayrıca, gerinim taraması testlerinde düşük deformasyonlarda elde edilen G' ve G'' verileri (Şekil 3c) incelendiğinde %0.1 gerinim değerinde doğrusal olmayan viskoelastik davranış göstermeye başlaması nedeniyle buğday unu hamurunun pirinç-soya unu hamuru (γ_{kri} %0.4) ve karabuğday-soya unu hamuruna (γ_{kri} %0.15) kıyasla daha düşük deformasyon değerinde ağ yapısının bozulmaya başladığı tespit edilmiştir.

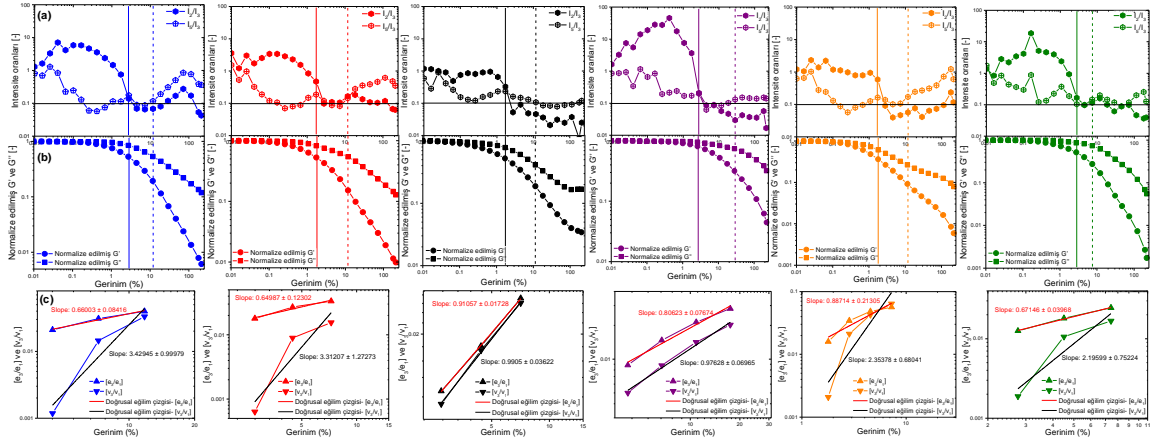
Küçük deformasyon (SAOS) testleri hamurların pişirme kaliteleri ile yüksek korelasyon göstermek yerine daha çok mikro yapıları hakkında fikir

vermek açısından faydalı olmaktadır (Yazar, 2023a; Lazaridou ve ark., 2007). Bu nedenle, glutensiz hamurların pişirme kaliteleri ile ilgili daha derinlemesine bilgi edinebilmek amacıyla, makalenin sonraki kısımlarında glutensiz hamurların orta (MAOS) ve yüksek (LAOS) deformasyonlar altında göstermiş oldukları viskoelastik davranışlar incelenmiş ve buğday unu hamurunun aynı deformasyonlar altındaki viskoelastik davranışı ile kıyaslanmıştır.

Glutensiz hamurların MAOS rejimindeki viskoelastik özellikleri

Hamur örneklerinin MAOS rejiminde viskoelastik davranışlarının analiz edilebilmesi için öncelikle MAOS rejiminin gerinim aralığı belirlenmelidir. Bu amaçla doğrusal olmayan viskoelastik davranışın başlangıcını ifade eden ve Fourier dönüşüm reolojisinden elde edilen üçüncü derece harmonik sayısından yararlanılmaktadır (Ewoldt ve Bharadwaj, 2013; Ertürk ve ark., 2023; Hyun ve Wilhelm, 2018). İkinci harmonik intensitenin üçüncü harmonik intensiteye oranı (I_2/I_3) çok gürültülü MAOS verisi için güvenli alana, başka bir ifadeyle $I_2/I_3 < 0.1$ MAOS rejimin başlangıç gerinim değerine işaret etmektedir. Diğer taraftan beşinci harmonik intensitenin üçüncü harmonik intensiteye oranı (I_5/I_3) çok fazla doğrusal

olmayan MAOS verisi için güvenli ölçüt kabul edilmekte ve $I_5/I_3 > 0.1$ MAOS rejiminin son bulunduğu gerinim değerini ifade etmektedir (Yazar, 2023a; Ertürk ve ark., 2023; Singh ve ark., 2018). Şekil 4a pirinç-soya unu, karabuğday-soya unu, buğday unu, soya unu, karabuğday unu, ve pirinç unu hamurları için %0.01-200 gerinim aralığında çizilmiş intensite oranları üzerinden MAOS haritasını göstermektedir. Şekil 4a'ya göre, MAOS rejiminin en düşük ($I_2/I_3 < 0.1$) ve en yüksek ($I_5/I_3 > 0.1$) gerinim değerleri pirinç-soya unu hamuru için %2.5-11, karabuğday-soya unu hamuru için %1.5-11, buğday unu hamuru için %1.5-11, soya unu hamuru için %2.5-18, karabuğday unu hamuru için %1.5-11, ve pirinç unu hamuru için %2.5-7.5 olarak belirlenmiştir. Glutensiz hamurların MAOS gerinim aralığı ilk kez bu çalışmada belirlenmiştir. Yumuşak buğday unu hamurunun MAOS özellikleri daha önce yine 10 rad/s frekansta çalışılmış ve %0.005-1 gerinim aralığındaki harmonik intensite oranlarının MAOS rejiminde olmak için çok gürültülü olduğu da belirtilmiştir (Ertürk ve ark., 2023). Bu çalışmada elde edilen harmonik intensite oranları da tüm hamur örnekleri için %1.5 gerinime kadar MAOS rejimi için çok gürültülü bulunmuştur (Şekil 4a).



Şekil 4. Glutensiz hamurlar ve yumuşak buğday unu hamurunun MAOS özellikleri (mavi: pirinç-soya unu hamuru, kırmızı: karabuğday-soya unu hamuru, siyah: yumuşak buğday unu hamuru, mor: soya unu hamuru, turuncu: karabuğday unu hamuru, yeşil: pirinç unu hamuru): a) MAOS haritası, b) Normalize edilmiş G' ve G'' , c) MAOS rejiminde e_3/e_1 ve v_3/v_1 mutlak değerlerindeki logaritmik değişim

Figure 4. MAOS behavior of gluten-free flour doughs and soft wheat flour dough (blue: rice-soy flour dough, red: buckenheat-soy flour dough, black: soft wheat flour dough, purple: soy flour dough, orange: buckwheat flour dough, green: rice flour dough): a) MAOS map, b) Normalized G' and G'' , c) The logarithmic change of the absolute values of e_3/e_1 and v_3/v_1 in the MAOS region

I_2/I_3 ve I_5/I_3 üzerinden belirlenen MAOS gerinim aralıkları incelendiğinde, soya unu hamurunun en geniş gerinim aralığına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4a). MAOS rejiminin daha geniş olması hamurun artan gerinim genliği karşısında yapısal deformasyona çok fazla uğramadan daha dayanıklı kalabildiğinin göstergesi olarak ifade edilmiştir (Ertürk ve ark., 2023). Bu çalışmada analiz edilen glutensiz hamurlar arasında ve hatta buğday unu hamuruna kıyasla, MAOS deformasyonları altında en dayanıklı viskoelastik davranışı soya unu hamuru göstermiştir. Bunun nedeni olarak soya ununun %46 civarındaki yüksek protein içeriği (Yazar ve ark., 2017) ve bu proteinlerin farklı fonksiyonel özelliklere sahip fraksiyonları (Morales ve Kokini, 1997) gösterilebilmektedir. Dolayısıyla, pirinç ununun %20' sinin soya unu ile değiştirilmesi ile elde edilen hamurun MAOS gerinim aralığı pirinç unu hamuruna göre genişleme göstermiştir. En dar MAOS gerinim aralığı pirinç unu hamuru için görülmüştür. Pirinç unu hamuru en düşük gerinim genliğinde LAOS rejimine geçiş gösteren hamur olmuştur. Pirinç unu hamurunun yüksek nişasta içeriği ve gliadin benzeri uzayabilirlik yetisine sahip bir proteinden yoksun olması nedeniyle daha düşük gerinim değerlerinde LAOS rejimine girmiş olduğu düşünülmektedir. Doğrusal viskoelastik rejimde yüksek elastisite gösteren nişasta-su karışımının artan frekans karşısında bozulmaya uğradığı ve bunun sebebinin ise yarı akışkan bir viskoelastik hamur gibi akışkanlık özelliği gösterememesi olduğu belirtilmiştir (Shan ve ark., 2022). Sonuç olarak, soya unu ilavesi pirinç unu hamurunun deformasyonlar karşısındaki direncini MAOS rejiminde artırmıştır (Şekil 4a). Fakat karabuğday unu hamurunun MAOS gerinim aralığı 8:2 (w/w) oranında karabuğday unu:soya unu karışımı ile değişime uğramamıştır. Artan MAOS gerinim genliğinin neden olduğu deformasyonu aşabilmek için karabuğday ununun daha yüksek oranda (>%20) soya unu ile karıştırılması gerektiği düşünülmektedir.

Hamur örneklerinin MAOS analizlerinin bir sonraki adımında normalize edilmiş G' ve G'' verileri incelenmiştir (Şekil 4b). Bu amaçla 0.01%-200% gerinim aralığında elde edilen G' ve G''

verileri SAOS rejimindeki (γ_0 : 0.1% gerinimde) G' ve G'' değerleri ile normalize edilmiş ve gerinim genliğine karşı log-log ekseninde sunulmuştur. MAOS rejimine denk gelen G' ve G'' (birinci harmonik MAOS modülleri) verilerine bakıldığında, tüm hamurlar için G' ve G'' değerlerinin düşüş gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4b). Hyun ve ark. (2002) tarafından ileri sürülen doğrusal olmayan materyal davranışı sınıflandırmasına göre, doğrusal olmayan viskoelastik rejimin başlangıcında normalize edilmiş G' ve G'' değerlerinin her ikisi de azalış gösteriyorsa, materyal "*gerinim incelmesi*" olarak da bilinen "tip I" doğrusal olmayan davranış gösteriyor demektir. Bu durumda, bu çalışmada analiz edilen tüm hamur örnekleri tip I davranış göstermiştir. Hyun ve ark. (2002) tarafından ileri sürülen bu sınıflandırmaya dayalı bir analiz daha önce hamur örnekleri üzerinde yapılmamıştır. Fakat gluten benzeri bir protein olarak keçiyoynuzu rüşeymi glutelin fraksiyonundan Farinograf yoğurma işlemi ile 500 BU konsistenste elde edilen hamurun da bu çalışmadaki hamur örnekleri gibi tip I davranış gösterdiği tespit edilmiştir (Yazar ve ark., 2023). Diğer taraftan, 500 BU konsistenste elde edilmiş gluten hamurunun (500 BU) ise tip III (*zayıf gerinim aşımı*) ve tip IV (*kuvvetli gerinim aşımı*) karışımı doğrusal olmayan davranış gösterdiği belirlenmiştir (Yazar ve ark., 2022).

Tip III doğrusal olmayan davranışta G' azalırken, G'' önce artış gösterip sonrasında azalarak devam eder. Tip IV davranışta ise G' ve G'' değerlerinin her ikisi de önce artış sonrasında azalma göstermektedir (Hyun ve ark., 2002; Song ve Hyun, 2019). Tip IV davranışın temelinde artan deformasyonlara direnç gösteren, hidrofobik gruplar arasındaki intermoleküler (moleküller arası) bağlantılardan oluşmuş ağ yapısı olduğu düşünülmektedir. Tip III davranış gösteren sistemlerde bu ağ yapısı biraz daha zayıftır. Tip I davranış ise daha çok kayma incelmeye davranışına benzetilmektedir. Deformasyonun küçük olduğu doğrusal viskoelastik rejimde G' ve G'' sabittir. Gerinim genliği (deformasyon) arttıkça [MAOS rejimine girildikçe] polimer zincirleri ayrışır ve akış alanı yönünde hizalanmaya başlarlar. Bu şekilde

sistem, uygulanan deformasyon karşısında daha kolay akmaya başlar ve G' ve G'' değerlerinin azalma gösterdiği tip I doğrusal olmayan davranış gözlemlenir (Hyun ve ark., 2002).

Bu çalışmada buğday unu hamurunun tip I davranış göstermesinin arkasında yumuşak buğday ununun yüksek oranda nişasta içermesinin olduğu düşünülmektedir. Soya unu bu çalışmada kullanılan diğer glutensiz unlar ve buğday ununa kıyasla daha yüksek protein (%45-50) içermektedir (Traynham et al., 2007; Yazar ve ark., 2017). Fakat buna rağmen yine tip I davranış göstermesinin sebebi protein kalitesi ile açıklanabilmektedir. Yine gluten içermeyen keçiyoynuzu rüşeyminden ekstrakte edilen suda çözünmeyen protein fraksiyonu da aynı sebeple tip I davranış göstermiştir (Yazar ve ark., 2023). Glutensiz unlardaki genellikle yüksek nişasta miktarı ve protein yapılarının artan deformasyonlar karşısında gluten proteinine kıyasla daha az dayanıklı olmaları glutensiz hamurların tip I davranış göstermesinin (Şekil 4b) nedenleri olarak sıralanabilmektedir. MAOS deformasyonları altında hamur örnekleri için elde edilen normalize edilmiş G' ve G'' değerleri (Şekil 4b) MAOS rejiminde belirlenmiş $\tan\delta$ verileriyle (Çizelge 1) uyum göstermektedir. Çizelge 1' de verilen MAOS gerinimleri hamur örneklerinin çoğu için geçerli aralığı kapsamaktadır. Fakat, soya unu hamuru için MAOS rejimi daha geniş bir gerilim aralığını kapsadığı için (%2.5-18) Çizelge 1' de verilen gerinim değerlerinde $\tan\delta$ ve normalize edilmiş G' ve G'' değerleri (Şekil 4b) çok değişim göstermemiştir. SAOS rejimindeki $\tan\delta$ değerleri göz önüne alındığında, pirinç-soya unu hamurunun $\tan\delta$ değerleri pirinç unu hamuruna kıyasla daha az artmıştır (Çizelge 1). Bu da soya unu ilavesiyle pirinç unu hamurunun artmaya başlayan deformasyonlar karşısında daha dayanıklı bir yapı kazandığını göstermektedir. Aynı durum karabuğday ununa soya unu ilavesiyle elde edilen hamur için de belirlenmiştir (Çizelge 1). Fakat karabuğday-soya unu hamurunun MAOS rejiminde artan deformasyonlara karşı dayanıklılığı pirinç-soya unu hamuruna göre daha düşüktür. Buğday unu hamuru ise hem $\tan\delta$ (Çizelge 1) hem de normalize edilmiş G' ve G''

değerlerinden (Şekil 4b) anlaşıldığı üzere, MAOS deformasyonları altında pirinç-soya unu hamuruna kıyasla daha zayıf, karabuğday-soya unu hamuruna kıyasla daha dayanıklı bir yapı sergilemiştir.

Bir materyalin doğrusal viskoelastik rejimdeki gerilim yanıtı Fourier dönüşümü ile birinci harmonik üzerinden belirlenebilmektedir. Gerinim taraması analizinde gerinim genliği arttıkça, yani materyalin maruz kaldığı deformasyonun büyüklüğü arttıkça, gerilim yanıtını gösteren sinüzoidal dalganın şekli bozulmaya başlar ve bu noktada materyal gerilim yanıtına bağlı olarak tek sayılı daha büyük harmonikler (3., 5., 7., vb.) analiz sırasında elde edilir. İlk etapta 3. derece harmonik intensitesi belirlemeye başlar ve o nedenle doğrusal olmayan viskoelastik rejimin başlangıcındaki materyal davranışı daha çok 3. derece harmonik ile tanımlanmaktadır (Ertürk ve ark., 2023). Şekil 4b'de görüldüğü gibi 1. harmonik MAOS modülleri Hyun ve ark. (2002) tarafından ileri sürülmüş olan doğrusal olmayan davranışın belirlenmesinde kullanılmaktadır (Song ve Hyun, 2019). Diğer taraftan, 3. harmoniklerin doğrusal olmayan davranışın sinyallerini vermeye başladığı noktada Chebyshev sabitleri üzerinden materyallerin fiziksel analizinin yapılması, daha ileri dereceden harmoniklerin dahil olduğu LAOS rejimine kıyasla daha sağlıklı bilgi verebilmektedir (Ewoldt ve Bharadwaj, 2013). Şekil 4c' de 3. derece elastik (e_3) ve viskoz (v_3) Chebyshev sabitlerinin 1. derece sabitlere (e_1 ve v_1) oranlarının mutlak değerleri tüm hamur örnekleri için belirlenen MAOS gerinim aralığında log-log ekseninde verilmiş ve doğrusal olmayan rejimin başlangıcında deformasyonlar artarken bu sabitlerin sergilemiş olduğu artış eğimi tespit edilmiştir. Ewoldt ve ark. (2008) e_3/e_1 değerlerinin gerinim katılması (>0) veya gerinim yumuşaması (<0) davranışını tanımlarken, v_3/v_1 değerlerinin kayma incelenmesi (<0) veya kayma kalınlaşması (>0) davranışını ifade etmekte kullanıldığını ileri sürmüştür. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar en düşük e_3/e_1 eğim değerini karabuğday hamuru için göstermiştir. En yüksek e_3/e_1 eğim değeri ise soya unu ve buğday unu hamurları için tespit edilmiştir. Karabuğday ununa

soya unu ilavesiyle elde edilen hamurda e_3/e_1 eğiminde azalma gözlenmiştir. Başka bir ifadeyle, doğrusal olmayan viskoelastik rejimin başlangıcında soya unu ilavesiyle karabuğday unu hamurunun gerinim katılaşmasında artış meydana gelmiştir. Pirinç unu hamuru ve pirinç-soya unu hamuruna ait e_3/e_1 eğim değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Dolayısıyla pirinç ununa soya unu ilavesi sonucu elde edilen hamurda, pirinç unu hamuruna kıyasla, MAOS deformasyonlarında gerinim katılaşması davranışında bir değişiklik olmamıştır (Şekil 4c).

MAOS deformasyonları altında hamur örneklerinin gösterdiği v_3/v_1 eğim değerleri incelendiğinde (Şekil 4c) ise en düşük eğim değeri soya unu hamuru için belirlenmiştir. Bu da demek oluyor ki kademeli olarak artan gerinim genliği karşısında en az viskoz bozulma soya unu hamurunda meydana gelmiştir. En yüksek v_3/v_1 eğim değerleri ise glutensiz un karışımlarıyla hazırlanmış hamur örneklerinde görülmüştür. Soya unu ilavesine rağmen glutensiz un karışımlarıyla hazırlanan hamurların MAOS deformasyonlarında daha yüksek kayma incelmeleri göstermelerinin nedeninin farklı unların birleşimiyle elde edilen hamur ağ yapısının artan deformasyonlar karşısında ilk etapta daha kolay ayrışma göstermesi olduğu düşünülmektedir.

Glutensiz hamurların LAOS rejimindeki viskoelastik özellikleri

Lissajous-Bowditch eğrilerinin analizi

Glutensiz unların karışımı sonucu elde edilen hamurların artan deformasyonlar karşısında göstermiş oldukları doğrusal olmayan viskoelastik davranış hakkında kalitatif bilgi edinebilmek amacıyla glutensiz hamurlar ve buğday unu hamuruna ait elastik (Şekil 5a) ve viskoz (Şekil 6a) Lissajous-Bowditch eğrileri analiz edilmiştir. Lissajous-Bowditch eğrileri gerilimin gerinime karşı (elastik) veya gerilimin kayma gerilimine karşı (viskoz) çizilmesiyle elde edilen parametrik grafiklerdir (Yazar ve ark., 2019; Macias-Rodriguez ve ark., 2018). Bu grafikler kompleks akışkanların reolojik davranışlarının parmak izi olarak kabul edilmektedir (Ewoldt ve ark., 2007).

Şekil 5a, doğrusal rejimden doğrusal olmayan rejime geçişi ifade eden seçili gerilim değerlerinde

(%0.015, %1.5, %25, %70, %110, %200), glutensiz ve buğday unu hamur örneklerine ait elastik Lissajous-Bowditch eğrilerindeki değişimi göstermektedir. Gerilim değeri %1.5' tan düşükken ($\gamma_0 < \%1.5$) tüm hamur örnekleri için Lissajous-Bowditch eğrilerinin dar elips şeklinde olması gerilim yanıtı üzerinde doğrusal viskoelastik davranışın hakim olduğunu ifade etmektedir. Gerinim genliğinin artmasıyla birlikte ($\%1.5 \leq \gamma_0 \leq \%200$) dar elipslerin genişlemeye başladığı görülmektedir. Bu da tüm hamur örnekleri için elastisitenin hâkim olduğu viskoelastik davranışın yerini viskoz ağırlıklı viskoelastik davranışın aldığı göstermektedir (Ewoldt ve ark., 2007). Diğer bir ifadeyle, artan deformasyonlar karşısında hamur örnekleri daha akışkan davranış göstermeye başlamışlardır. %200 gerinim değerinde, elastik Lissajous-Bowditch eğrileri arasında en dar elips şekli soya unu hamuruna aitken, en geniş elips pirinç unu hamurunda görülmüştür. Dolayısıyla, LAOS deformasyonları karşısında en elastik davranış soya unu hamuru gösterirken, en fazla elastik bozulmaya uğrayan hamur pirinç unu hamuru olmuştur (Şekil 5a). Hatta, pirinç unu hamuruna ait elastik Lissajous-Bowditch eğrileri yüksek gerinim değerlerinde elips şeklinden çıkıp dikdörtgen benzeri şekil almaya başlamıştır. Elastik Lissajous-Bowditch eğrilerinde görülen bu dikdörtgen şekil elastoviskoplastik davranışı ifade etmektedir (Vishal ve Ghosh, 2020). Pirinç-soya unu karışımından elde edilen hamura ait elastik Lissajous-Bowditch eğrisinde en yüksek LAOS geriniminde bile dikdörtgen şekil görülmemiştir (Şekil 5a). Bu da pirinç ununa soya unu ilavesinin hamurun yüksek deformasyonlar karşısındaki elastikiyetini artırdığını göstermektedir. Benzer şekilde, %200 gerinimde, karabuğday-soya unu hamuruna ait elastik Lissajous-Bowditch eğrisi karabuğday unu hamurununkine kıyasla daha dar elips şekli göstererek soya unu ilavesinin bu glutensiz un örneğinde de elastikiyeti artırdığını göstermiştir.

Her bir LAOS gerinim döngüsü için ham gerilim $[\sigma(t)]$ verisinin gerinime $[\gamma(t)]$ karşı çizilmesiyle, doğrusal olmayan davranış ile ilgili, G_1' ve G_1'' tarafından belirlenemeyen daha derinlemesine bilgi edinilebilmektedir (Ewoldt ve ark., 2008).

Gerinim arttıkça elastik Lissajous-Bowditch eğrilerinin saat yönünde dönmesi kademeli olarak artan bir yumuşamanın göstergesidir (Ewoldt ve ark., 2007). Şekil 5a' da verilen, seçili LAOS gerinimlerinde çizilmiş elastik Lissajous-Bowditch eğrileri, her bir hamur örneği için üst üste gelecek şekilde tek bir grafikte gösterilmiştir (Şekil 5b). Buna göre, artan LAOS gerinimlerinde en fazla yumuşama pirinç unu hamurunda görülmüştür. Soya unu ilavesiyle, elastik Lissajous-Bowditch eğrilerinin artan gerinim değerleriyle birlikte saat yönünde dönüşü azalmış ve pirinç unu hamuruna kıyasla yumuşama miktarında azalma kaydedilmiştir (Şekil 5b).

Tsatsaragkou ve ark. (2014) bu çalışmada olduğu gibi pirinç ununu belirli oranlarda keçiyoynuzu unuyla değiştirerek glutensiz un karışımı elde etmiş ve bu un karışımından elde edilen hamurun doğrusal olmayan viskoelastik rejimdeki davranışını incelemiştir. Keçiyoynuzu unu %50'nin üzerinde protein miktarıyla soya unu gibi yüksek protein içeren glutensiz bir un alternatifidir (Yazar ve ark., 2023). Dolayısıyla keçiyoynuzu unu ilavesiyle pirinç unu hamurunun doğrusal olmayan viskoelastik rejimde daha elastik bir davranış gösterdiği belirlenmiş (Tsatsaragkou ve ark., 2014) ve bu çalışmadaki sonuçla uyumlu bulunmuştur. Karabuğday unu hamurunda ise soya unu ilavesinin etkisi özellikle en yüksek LAOS geriniminde (%200) meydana gelmiştir. Daha düşük LAOS gerinimlerinde ($\gamma_0 < \%200$) karabuğday unu ve karabuğday-soya unu hamurlarına ait elastik Lissajous-Bowditch eğrileri benzer derecede yumuşamaya işaret etmektedir. LAOS gerinimlerinde elde edilen $\tan\delta$ değerleri (Çizelge 1) elastik Lissajous-Bowditch eğrilerinin (Şekil 5b) işaret ettiği yumuşama derecesiyle uyum göstermektedir. Pirinç ve karabuğday hamurlarına kıyasla, pirinç-soya ve karabuğday-soya hamurlarının $\tan\delta$ değerlerinde en bariz ve anlamlı azalma %200 LAOS deformasyonunda ($P < 0.05$) görülmüştür (Çizelge 1). Glutelin proteinlerince zayıf olan karabuğday ununa (Mariotti ve ark., 2008) soya unu ilavesinin SAOS rejiminde kazandırmış olduğu elastikiyet artan deformasyonlar tarafından gölgelenmiş olsa da (Çizelge 1) en yüksek LAOS deformasyonunda soya proteinleri karabuğday-soya hamur

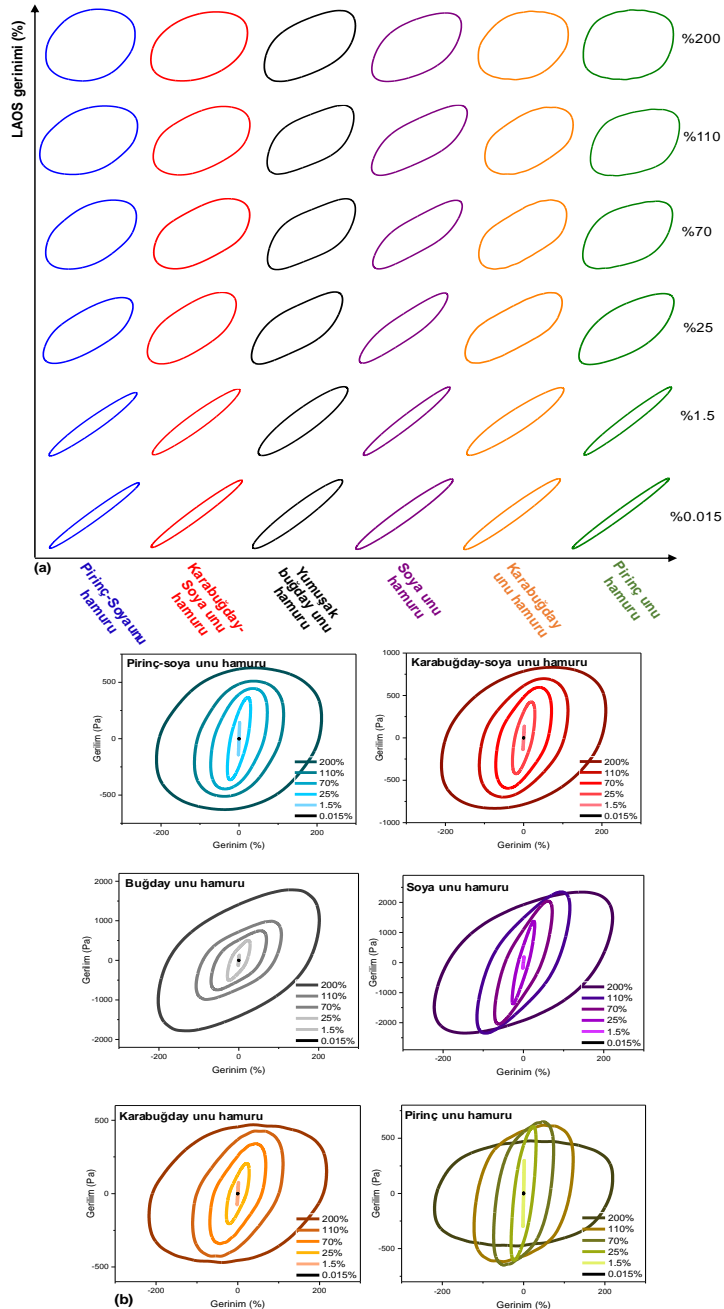
sisteminin deformasyon dayanıklılığını karabuğday hamuruna kıyasla artırmıştır (Şekil 5a,b). Diğer taraftan yüksek miktarda glutelin içermesine rağmen pirinç unu hamuru, SAOS rejiminin aksine (Şekil 3a), LAOS rejiminde en akışkan hamur yapısını sergilemiştir (Şekil 5a,b). Bunun nedeni ise pirinç glutelinlerinin fonksiyonel özelliklerinin zayıf olması ve yüksek molekül ağırlıklı suda çözünmeyen protein yapıları oluşturması ile açıklanmıştır (Amagliani ve ark., 2017). Dolayısıyla soya ununda bulunan 2S, 7S, ve 11S proteinleri pirinç unu hamurunun deformasyonlar karşısındaki elastikiyetini artırmıştır.

Elastik Lissajous-Bowditch eğrileri üzerinden gerinim katlaşması veya yumuşaması davranışı hakkında fikir edinmek de mümkün olmaktadır. LAOS gerinimi arttıkça eliptik şekilde meydana gelen bozulma gerinim katlaşmasının göstergesidir (Ewoldt ve ark., 2007). %25 gerinimde, ani gerilim artışı ile, hamur örneklerinin hepsinin elastik Lissajous-Bowditch eğrilerinin elips şeklinde bozulma meydana gelmiştir. Bu gerilim artışı söz konusu gerinim döngüsünde gerinim katlaşması davranışına işaret etmektedir. LAOS gerinimi arttıkça ($\gamma_0 > \%25$), elastik Lissajous-Bowditch eğrilerindeki gerilim artışına bağlı görülen gerinim katlaşması davranışı pirinç unu, soya unu, ve buğday unu hamurları için artarak devam ederken, glutensiz un karışımları ve karabuğday unu ile elde edilen hamur örneklerinde giderek yok olmuştur (Şekil 5a).

Glutensiz hamur örneklerine ait viskoz Lissajous-Bowditch eğrileri ise buğday unu hamuruna ait eğrilerle birlikte Şekil 6a' da verilmektedir. Doğrusal viskoelastik rejimde ($\gamma_0 = \%0.015$), tüm hamur örneklerine ait viskoz Lissajous-Bowditch eğrileri dairesel şekil göstermiştir. Daha önce benzer şekilde buğday unu hamurları (Yazar ve ark., 2016a; Yazar ve ark., 2016b) ve glutensiz hamurlar (Yazar ve ark., 2017) için doğrusal viskoelastik rejimde dairesel şekil gösteren viskoz Lissajous-Bowditch eğrileri elde edilmiştir. LAOS gerinimleri artıp hamur örnekleri doğrusal olmayan viskoelastik rejime geçince ($\gamma_0 \geq \%1.5$), dairesel şekildeki viskoz Lissajous-Bowditch eğrileri daralma göstermiştir. Artan

deformasyonlar karşısında dairesel şeklindeki viskoz Lissajous-Bowditch eğrilerinde en fazla daralma pirinç unu hamurunda görülmüştür. Bu da elastik Lissajous-Bowditch eğrilerinin işaret

ettiği gibi (Şekil 5a) en fazla viskoz bozulmanın pirinç unu hamurunda görüldüğünü desteklemektedir.

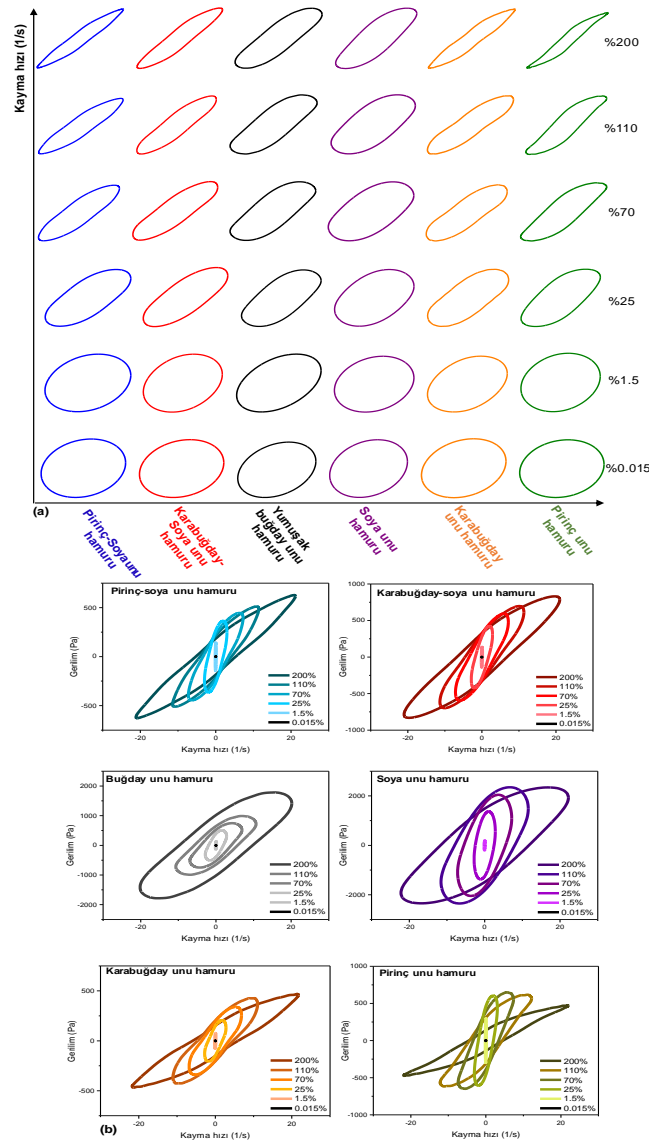


Şekil 5. Glutensiz hamur örnekleri ve yumuşak buğday unu hamuruna ait elastik Lissajous-Bowditch eğrileri: a) Eğrilerin seçili LAOS gerinimlerinde ayrı ayrı gösterimi, b) Seçili LAOS gerinimlerdeki eğrilerin tek grafikte gösterimi

Figure 5. Elastic Lissajous-Bowditch curves of gluten-free flour doughs and soft wheat flour dough: a) Separate plots of the curves at each selected LAOS strain, b) Overlay of the curves obtained at each selected LAOS strain

Pirinç unu hamurundan sonra, artan deformasyonlar karşısında en fazla daralma gösteren viskoz Lissajous-Bowditch eğrileri karabuğday unu hamurunda görülmüştür. Bu iki glutensiz una soya unu ilavesiyle elde edilen hamurlara ait viskoz Lissajous-Bowditch eğrileri LAOS deformasyonları arttıkça daralmadan daha çok şekil açısından değişime uğramıştır. Örneğin, yüksek deformasyonlarda pirinç unu hamuruna ait

viskoz Lissajous-Bowditch eğrilerinin uç kısımlarında sivrilme ve bükülme görülmektedir. Bu sivrilerek bükülme, pirinç ununa soya unu ilave edilmesiyle elde edilen hamurda azalmıştır (Şekil 6a). Maksimum kayma hızı değerinde viskoz Lissajous-Bowditch eğrilerinde görülen bükülmeler kayma incelmeleri davranışıyla ilişkilendirilmiştir (Macias-Rodriguez ve ark., 2018).



Şekil 6. Glutensiz hamur örnekleri ve yumuşak buğday unu hamuruna ait viskoz Lissajous-Bowditch eğrileri: a) Eğrilerin seçili LAOS gerinimlerinde ayrı ayrı gösterimi, b) Seçili LAOS gerinimlerindeki eğrilerin tek grafikte gösterimi

Figure 6. Viscous Lissajous-Bowditch curves of gluten-free flour doughs and soft wheat flour dough: a) Separate plots of the curves at each selected LAOS strain, b) Overlay of the curves obtained at each selected LAOS strain

Şekil 6a' da tüm hamur örnekleri için seçili LAOS deformasyonlarında verilmiş olan viskoz Lissajous-Bowditch eğrileri, her hamur için tek bir grafikte üst üste gelecek şekilde ayrıca verilmiştir (Şekil 6b). Ewoldt ve Bharadwaj (2013) kademeli olarak artan LAOS deformasyonları karşısında viskoz Lissajous-Bowditch eğrilerinin saat yönünde dönmelerini akışkanlığın artışı ve inceleme ile ilişkilendirmiştir. LAOS gerinimi arttıkça saat yönünde en az derecede dönüş soya unu ve buğday unu hamurlarında görülürken, en yüksek derecede dönüş pirinç unu hamuru ve sonrasında karabuğday unu hamurunda görülmüştür. Soya unu ilavesiyle elde edilen glutensiz un karışımlarıyla hazırlanan hamurlara ait viskoz Lissajous-Bowditch eğrilerinin artan deformasyonlar karşısında saat yönünde dönme derecesi pirinç ve karabuğday unu hamurlarına kıyasla azalmıştır (Şekil 6b). Şekil 6b' de verilen viskoz Lissajous-Bowditch eğrilerinin göstermiş olduğu saat yönünde dönme derecesiyle ifade edilen inceleme davranışı Şekil 4b'de verilen normalize edilmiş G'' verileriyle uyumaktadır.

Chebyshev sabitlerinin analizi

Hamur örneklerinin MAOS davranışları analiz edilirken de belirtildiği gibi, 3. derece elastik (e_3) ve viskoz (v_3) Chebyshev sabitlerinin büyüklüğü doğrusal viskoelastik rejimden doğrusal olmayan viskoelastik rejime geçiş hakkında fikir vermektedir (Yazar ve ark., 2019). 3. derece elastik Chebyshev sabitinin 1. derece elastik Chebyshev sabitine oranının pozitif bir değere sahip olması ($e_3/e_1 > 0$) döngü içi (gerinim döngüsü) gerinim katılaşması davranışı, negatif bir değere sahip olması ($e_3/e_1 < 0$) ise gerinim yumuşaması davranışı ile ilişkilendirilmiştir (Ewoldt ve ark., 2008). Glutensiz hamur örneklerine ait e_3/e_1 verileri Şekil 7' de verilmektedir. Yaklaşık 0.25 e_3/e_1 değeri ile pirinç unu hamuru en yüksek gerinim katılaşması davranışını göstermiştir ve bu davranış LAOS gerinimleri arttıkça artış göstermiştir (Şekil 7a). Pirinç unu hamurunun LAOS gerinimlerinde göstermiş olduğu yüksek gerinim katılaşması davranışının pirinç unu protein kalitesinin deformasyonlar karşısındaki düşük kalitesine ve dolayısıyla doğrusal olmayan davranışı nişasta fraksiyonunun üstleniyor olmasına bağlı olduğu belirtilmektedir (Yazar ve

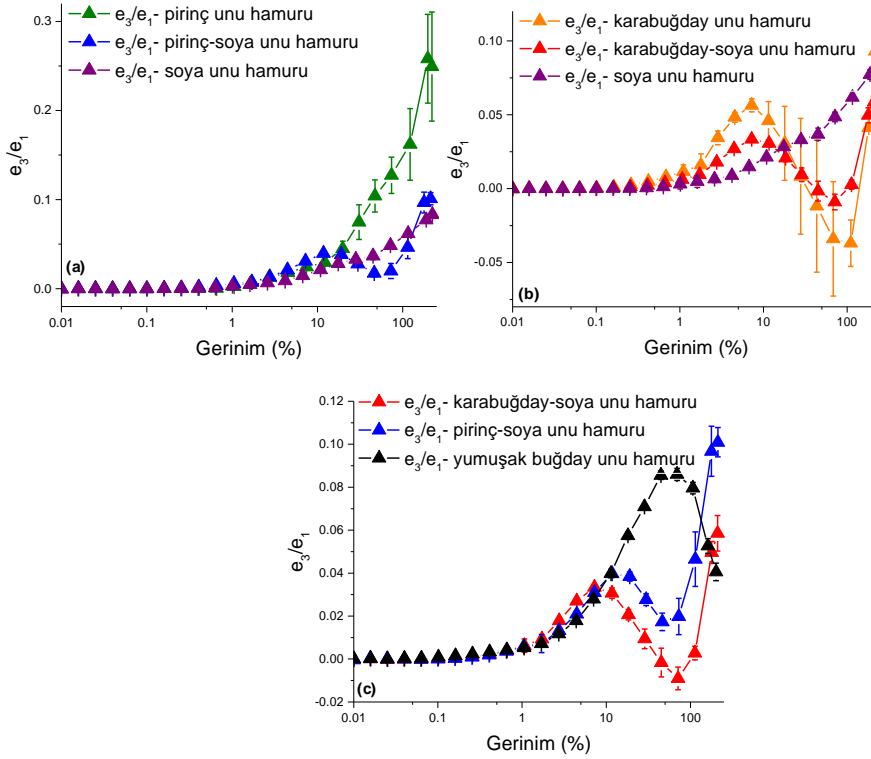
Demirkesen, 2022; Yazar ve ark., 2017). Soya unu hamuru da benzer şekilde artan LAOS deformasyonları karşısında sürekli artan gerinim katılaşması davranışı göstermiştir; fakat bu davranışın derecesi pirinç unu hamuruna kıyasla daha küçüktür (Şekil 7a). Sonuç olarak pirinç-soya unu hamurunun e_3/e_1 değerleri pirinç unu hamuruna kıyasla büyük ölçüde azalmış ($P < 0.05$) ve soya unu hamuruna yakın derecede gerinim katılaşması davranışı göstermiştir. Fakat pirinç-soya unu hamurunun e_3/e_1 değerleri artan LAOS gerinimleri karşısında artan, azalan ve tekrar artan bir eğilim göstermiştir (Şekil 7a).

Karabuğday unu hamuruna ait e_3/e_1 değerleri de pirinç-soya unu hamurunda olduğu gibi artıp azalan karmaşık bir eğilim göstermiştir. Fakat karabuğday unu hamurunda e_3/e_1 %40-110 LAOS gerinim aralığında negatif değerler göstererek gerinim yumuşaması davranışına işaret etmiştir. Karabuğday-soya unu hamuruna ait e_3/e_1 de pozitif ve negatif değerler göstermiştir, fakat bu değerler karabuğday unu hamuruna kıyasla azalmıştır (Şekil 7b). Dolayısıyla soya unu ilavesinin karabuğday unu hamurunun yüksek deformasyonlar altındaki gerinim katılaşması ve yumuşaması davranışını dengelediğini söylemek mümkündür. Artan deformasyonlar karşısında bazı materyallerin öncelikle gerinim katılaşması gösterip, daha yüksek deformasyonlarda gerinim yumuşaması da gösterebileceği belirtilmiştir (Ewoldt ve ark., 2007). Söz konusu kompleks doğrusal olmayan davranış yanıtı glutensiz un karışımlarıyla elde edilen hamur örneklerinde görülmektedir.

Şekil 7c' de glutensiz un karışımlarıyla elde edilen hamurların e_3/e_1 değerleri buğday unu hamuru ile kıyaslanmıştır. Glutensiz hamurlar buğday unu hamuruna kıyasla daha düşük LAOS deformasyonlarında gerinim katılaşması davranışında azalma göstermiştir. Artan LAOS gerinimleri karşısında hamur örneklerinin gerinim katılaşması davranışında meydana gelen azalmanın ekmek hacminin artışına katkı sağladığı tespit edilmiştir (Yazar ve ark., 2017). Fakat bu azalmanın glutensiz hamurlarda buğday unu hamuruna kıyasla daha düşük gerinimlerde meydana gelmiş olması glutensiz hamurların artan

deformasyonlar karşısında daha dayanıksız olduğunu göstermektedir. Farklı oranlarda soya unu veya başka yapı oluşturuçu bileşenlerin ilavesiyle glutensiz hamurların yüksek

deformasyonlar altında gösterdiği gerinim katılmaşması davranışını kontrol etmek mümkün olacaktır.



Şekil 7. Glutensiz hamur örnekleri ve yumuşak buğday unu hamurunun e_3/e_1 değerleri: a) Pirinç unu, soya unu ve karışımından elde edilen hamurlar, b) Karabuğday unu, soya unu ve karışımından elde edilen hamurlar, c) Glutensiz un karışımı ile elde edilen hamurların yumuşak buğday unu hamuru ile kıyaslanması

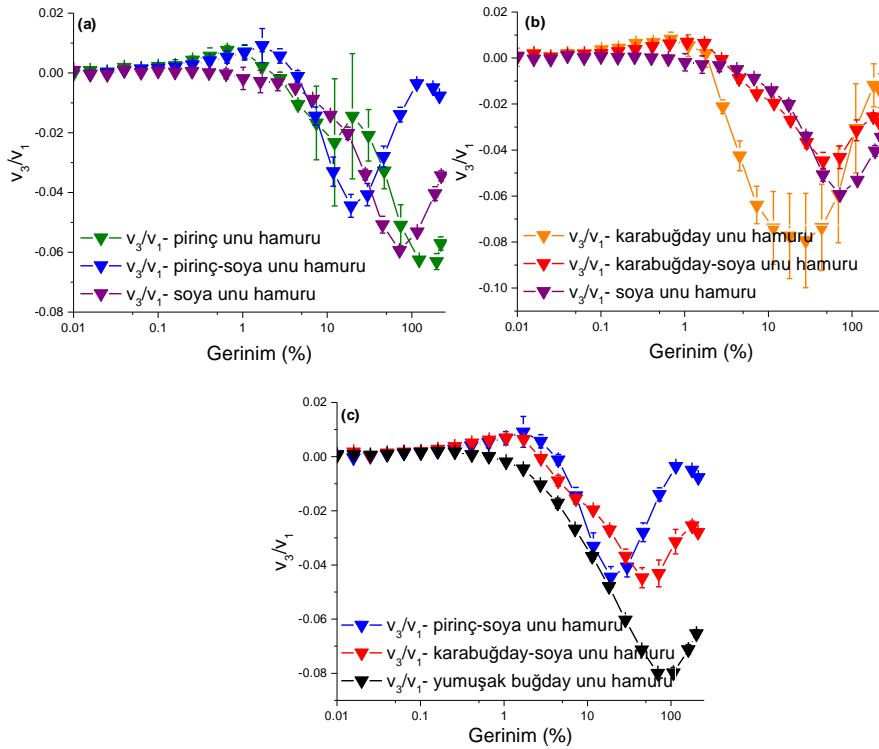
Figure 7. e_3/e_1 values of gluten-free flour doughs and soft wheat flour dough: a) Rice flour, soy flour, and rice-soy flour blend doughs, b) Buckwheat flour, soy flour, and buckwheat-soy flour blend doughs, c) Comparison of gluten-free flour blend doughs with soft wheat flour dough

3. derece viskoz Chebyshev sabitinin 1. derece viskoz Chebyshev sabitine oranının pozitif bir değere sahip olması ($v_3/v_1 > 0$) döngü içi kayma kalınlaşması, negatif bir değere sahip olması ($v_3/v_1 < 0$) ise kayma incilmesi davranışıyla ilişkilendirilmiştir (Ewoldt ve ark., 2008). Bu çalışmada, soya unu hamuru dışında, glutensiz hamurların MAOS rejiminde kayma kalınlaşması davranışı gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 8a,b). Soya unu hamuru gibi, buğday unu hamuru da doğrusal olmayan viskoelastik rejimde kayma kalınlaşması göstermemiştir (Şekil 8c). Soya unu hamuru dışındaki glutensiz hamurlarda görülen

kayma kalınlaşması sonrasında artan deformasyonlarla görülen kayma incilmesi davranışı (Şekil 8) nedeniyle bu hamurların v_3/v_1 değerleri MAOS rejiminde yüksek eğimle düşüş göstermiştir (Şekil 4c). Soya unu ilavesiyle her iki glutensiz un karışımı hamurunun da kayma incilmesi davranışının düzeyinde azalma meydana gelmiştir (Şekil 8a,b). Başka bir ifadeyle maksimum v_3/v_1 değerlerinde azalma görülmüştür. Diğer taraftan pirinç-soya unu hamuru pirinç unu hamuruna kıyasla daha düşük LAOS deformasyonlarında pik noktasına ulaşmıştır (Şekil 8a). Bu durumda, soya unu

ilavesiyle pirinç unu hamurunun kayma incelmeleri düzeyi azalsa da artan deformasyonlar karşısında kayma incelmeleri davranışı daha hızlı meydana gelmiştir. Karabuğday unu hamurunun kayma incelmeleri davranışı ise %25 LAOS geriniminde pik yaparken, karabuğday-soya unu hamurunun

kayma incelmeleri davranışı %45 LAOS geriniminde pik noktasına ulaşmıştır (Şekil 8b). Böylece soya unu ilavesiyle karabuğday unu hamurunun kayma incelmeleri davranışı açısından deformasyonlar karşısında dayanıklılığı artmıştır.



Şekil 8. Glutensiz hamur örnekleri ve yumuşak buğday unu hamurunun v_3/v_1 değerleri: a) Pirinç unu, soya unu ve karışımından elde edilen hamurlar, b) Karabuğday unu, soya unu ve karışımından elde edilen hamurlar, c) Glutensiz un karışımı ile elde edilen hamurların yumuşak buğday unu hamuru ile kıyaslanması

Figure 8. v_3/v_1 values of gluten-free flour doughs and soft wheat flour dough: a) Rice flour, soy flour, and rice-soy flour blend doughs, b) Buckwheat flour, soy flour, and buckwheat-soy flour blend doughs, c) Comparison of gluten-free flour blend doughs with soft wheat flour dough

Bu veriler buğday unu hamurunun v_3/v_1 değerleriyle kıyaslandığında ise %15 ile en düşük LAOS geriniminde kayma incelmeleri davranışında bir maksimum değere ulaşan hamur örneğinin pirinç-soya unu hamuru olduğu görülmektedir. Hem maksimum v_3/v_1 değerleri hem de en yüksek LAOS gerinimindeki (%200) v_3/v_1 değerleri kıyaslandığında her iki glutensiz hamurun da buğday unu hamuruna kıyasla daha düşük düzeyde kayma incelmeleri davranışı gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 8c).

SONUÇ

Glutensiz fırın ürünü üretiminde, üretimin ilk basamağında bir zorluk olarak karşımıza çıkan glutensiz unların optimum su kaldırma kapasitelerinin belirlenmesi, ampirik yöntemlere alternatif olarak temel bir yöntem olan frekans taraması testleri ile gerçekleştirilmiştir. Soya unu ilavesiyle elde edilen model glutensiz un karışımlarının su kaldırma kapasitelerinde artış belirlenmiştir. Glutensiz un karışımlarıyla elde edilen hamur örnekleri, Farinograf ile 500 BU konsistens değerinde elde edilen buğday unu

hamuruna denk kompleks viskozite (η^*) değerine sahip olsalar da LAOS testleri tüm hamur örneklerinin farklı deformasyonlar altında birbirinden farklı viskoelastik davranış gösterdiğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla bu çalışma, glutensiz unların optimum su kaldırma değerlerinin yanı sıra, düşükten yükseğe değişen üretim deformasyonları altında göstermiş oldukları viskoelastik davranışa bağlı olarak formülasyonların geliştirilmesinin son ürün kalitesi açısından daha faydalı olacağını göstermiştir. Ayrıca, literatürde glutensiz hamurların reolojik özellikleri çoğunlukla SAOS rejiminde incelenmiş ve küçük deformasyonlar altında elde edilen viskoelastik davranışlar son ürün kalitesi ile bağdaştırılmıştır. Ancak, bu çalışmada görüldüğü gibi, soya unu ilavesi pirinç unu hamurunun küçük deformasyonlar altında elastikiyetini azaltırken, yüksek deformasyonlarda elastikiyetini artırmıştır. Karabuğday unu hamurunda ise, soya unu ilavesi SAOS, MAOS ve LAOS gerinimlerinde genel olarak hamurun deformasyon dayanıklılığını artırmıştır. Bu sonuçlar glutensiz hamurların işlenebilirlik ve pişirme kalitelerinin daha doğru bir şekilde tahmin edilebilmeleri için doğrusal olmayan rejimdeki viskoelastik davranışlarının belirlenmesinin önemini vurgulamaktadır. Sonuç olarak bu çalışma, LAOS testleri ile elde edilen parametreler kullanılarak glutensiz hamur formülasyonlarının geliştirilebilmesi ve son ürün kalitesinin kontrol altında tutulabilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde katkıları olan ve desteklerini benden esirgemeyen sayın Prof. Dr. Kokini (Purdue University) ve Prof. Dr. Şebnem Tavman (Ege Üniversitesi)'a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

AACC (2010). Approved Methods of Analysis. 11th Edition, AACC International, St. Paul, MN.

Alvarez-Ramirez, J., Escarela-Perez, R., Vernon-Carter, E.J., Carrillo-Navas, H. (2019). Large amplitude oscillatory shear (LAOS) rheology of nixtamalized corn masa. *Journal of Cereal Science*, 88, 31-37.

Amagliani, L., O'Regan, J., Kelly, A.L., O'Mahony, J.A. (2017). The composition, extraction, functionality and applications of rice proteins: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 64, 1-12.

Ashokan, B.K., Kokini, J.L. (2005). Determination of the WLF constants of cooked soy flour and their dependence on the extent of cooking. *Rheologica Acta*, 45, 192-201.

Bharadwaj, N.A., Ewoldt, R. (2015). Constitutive model fingerprints in medium amplitude oscillatory shear. *Journal of Rheology*, 59(2), 557-592.

Bhinder, S., Kaur, A., Singh, B., Yadav, M.P., Singh, N. (2020). Proximate composition, amino acid profile, pasting and process characteristics of flour from different Tartary buckwheat varieties. *Food Research International*, 130, 108946.

Bian, Q., Sittipod, S., Garg, A., Ambrose, R. K. (2015). Bulk flow properties of hard and soft wheat flours. *Journal of Cereal Science*, 63, 88-94.

Cappelli, A., Oliva, N., Cini, E. (2020). A systematic review of gluten-free dough and bread: dough rheology, bread characteristics, and improvement strategies. *Applied Sciences*, 10, 6559.

Demirkesen, İ., Mert, B., Sumnu, G., Şahin, S. (2010). Rheological properties of gluten-free bread formulations. *Journal of Food Engineering*, 96(2), 295-303.

Dixit, Y., Bhattacharya, S. (2014). Rheological and sensory behaviour of rice flour dough: effect of selected additives in relation to dough flattening. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 4852-4862.

Duvarcı, Ö.Ç., Yazar, G., Doğan, H., Kokini, J.L. (2019). Linear and nonlinear rheological properties of foods. In: *Handbook of Food Engineering*, Heldman, D.R., Lund, D.B., Sabliov, C., (chief eds.), 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, pp. 1-152.

Edwards, N.M., Mulvaney, S.J., Scanlon, M.G., Dexter, J.E. (2003). Role of gluten and its components in determining durum semolina dough viscoelastic properties. *Cereal Chemistry*, 80(6), 755-763.

- Ertürk, M.Y., Le, A.N.M., Kokini, J.L. (2023). Advances in large amplitude oscillatory shear rheology of food materials. *Frontiers in Food Science and Technology*, 3, 1130165.
- Ewoldt, R.H., Hosoi, A.E., McKinley, G.H. (2007). Rheological fingerprinting of complex fluids using large amplitude oscillatory shear (Laos) flow. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 15, 3-8.
- Ewoldt, R.H., Hosoi, A.E., McKinley, G.H. (2008). New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear. *Journal of Rheology*, 52(6), 1427-1458.
- Ewoldt, R.H., Bharadwaj, N.A. (2013). Low-dimensional intrinsic material functions for nonlinear viscoelasticity. *Rheologica Acta*, 52, 201-219.
- Georgopoulos, T., Larsson, H., Eliasson, A.-C. (2004). A comparison of the rheological properties of wheat flour dough and its gluten prepared by ultracentrifugation. *Food Hydrocolloids*, 18, 143-151.
- Gujral, H.S., Guardiola, I., Carbonell, J.V., Rosell, C.M. (2003). Effect of cyclodextrinase on dough rheology and bread quality from rice flour. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3814-3818.
- Hadnadev, T.R.D., Torbica, A.M., Hadnadev, M.S. (2013). Influence of buckwheat flour and carboxymethyl cellulose on rheological behaviour and baking performance of gluten-free cookie dough. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 1770-1781.
- Huang, Y.C., Lai, H.M. (2010). Noodle quality affected by different cereal starches. *Journal of Food Engineering*, 97(2), 135-143.
- Hyun, K., Kim, S.H., Ahn, K.H., Lee, S.J. (2002). Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 107(1-3), 51-65.
- Hyun, K., and Wilhelm, M. (2018). Nonlinear Oscillatory Shear Mechanical Responses. In: *Nonlinear Dielectric Spectroscopy*, Richert, R. (ed.), Springer, Cham, Switzerland, pp. 321-368.
- Kim, Y.-R., Cornillon, P., Campanella, O.H., Strohshine, R.L., Lee, S., Shim, J.-Y. (2008). Small and large deformation rheology for hard wheat flour dough as influenced by mixing and resting. *Journal of Food Science*, 73, E1-E8.
- Korus, J., Juszczak, L., Witczak, M., Ziobro, R. (2020). Effect of citrus fiber on the rheological properties of dough and quality of the gluten-free bread. *Applied Sciences*, 10(19), 6633.
- Lazaridou, A., Duta, D., Papageorgiou, M., Belc, N., Biliaderis, C.G. (2007). Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. *Journal of Food Engineering*, 79, 1033-1047.
- Macias-Rodriguez, B.A., Ewoldt, R.H., Marangoni, A.G. (2018). Nonlinear viscoelasticity of fat crystal networks. *Rheologica Acta*, 57, 251-266.
- Mariotti, M., Lucisano, M., Pagani, M.A., Iametti, S. (2008). Macromolecular interactions and rheological properties of buckwheat-based dough obtained from differently processed grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 4258-4267.
- Morales, A., Kokini, J.L. (1997). Glass transition of soy globulins using differential scanning calorimetry and mechanical spectrometry. *Biotechnology Progress*, 13, 624-629.
- Özyiğit, E., Eren, İ., Kumcuoğlu, S., Tavman, Ş. (2020). Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) analysis of gluten-free cake batters: The effect of dietary fiber enrichment. *Journal of Food Engineering*, 275, 109867.
- Puncha-arnon, S., Uttapap, D. (2013). Rice starch vs. rice flour: Differences in their properties when modified by heat-moisture treatment. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 85-91.
- Shan, S., Chen, D., Federici, E., Jones, O.G., Campanella, O.H. (2022). The effects of whey protein fibrils on the linear and non-linear rheological properties of a gluten-free dough. *Frontiers in Nutrition*, 9, 909877.
- Singh, P.K., Soulages, J.M., Ewoldt, R. (2018). Frequency-sweep medium amplitude oscillatory shear (MAOS). *Journal of Rheology*, 62(1), 277-293.

- Song, H.Y., Hyun, K. (2019). First-harmonic intrinsic nonlinearity of model polymer solutions in medium amplitude oscillatory shear (MAOS). *Korea-Australia Rheology Journal*, 31(1), 1-13.
- Tandazo, A.S., Öztürk, O.K., Hamaker, B.R., Campanella, O.H. (2021). Rice starch and co-proteins improve the rheological properties of zein dough. *Journal of Cereal Science*, 102, 103334.
- Tomotake, H., Shimaoka, I., Kayashita, J., Nakajoh, M., Kato, N. (2002). Physicochemical and functional properties of buckwheat protein product. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(7), 2125-2129.
- Traynham, T.L., Myers, D.J., Carriquiry, A.L., Johnson, L.A. (2007). Evaluation of water-holding capacity for wheat-soy flour blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(2), 151.
- Tsatsaragkou, K., Yiannopoulos, S., Kontogiorgi, A., Poulli, E., Krokida, M., Mandala, I. (2014). Effect of carob flour addition on the rheological properties of gluten-free breads. *Food and Bioprocess Technology*, 7, 868-876.
- Vidaurre-Ruiz, J., Matheus-Diaz, S., Salas-Valerio, F., Barraza-Jauregui, G., Schoenlechner, R., Repo-Carrasco-Valencia, R. (2019). Influence of tara gum and xanthan gum on rheological and textural properties of starch-based gluten-free dough and bread. *European Food Research and Technology*, 245(7), 1347-1355.
- Villanueva, M., Pérez-Quirce, S., Collar, C., Ronda, F. (2018). Impact of acidification and protein fortification on rheological and thermal properties of wheat, corn, potato and tapioca starch-based gluten free bread doughs. *LWT-Food Science and Technology*, 96, 446-454.
- Villanueva, M., Harasym, J., Muñoz, J.M., Ronda, F. (2019). Rice flour physically modified by microwave radiation improves viscoelastic behavior of doughs and its bread-making performance. *Food Hydrocolloids*, 90, 472-481.
- Villanueva, M., Abebe, W., Collar, C., Ronda, F. (2021). Tef [*Eragrostis tef* (Zucc.) Trotter] variety determines viscoelastic and thermal properties of gluten-free dough and bread quality. *LWT- Food Science and Technology*, 135, 110065.
- Vishal, B., Ghosh, P. (2020). Rheological fingerprinting of complex fluids using Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) flow. *Nihon Reoraji Gakkaishi (Journal of the Society of Rheology, Japan)*, 48(1), 15-25.
- Weipert, D. (1990). The benefits of basic rheometry in studying dough rheology. *Cereal Chemistry*, 67, 311-317.
- Yazar, G., Duvarcı, O., Tavman, Ş., Kokini, J.L. (2016a). Effect of mixing on LAOS properties of hard wheat flour dough. *Journal of Food Engineering*, 190, 195-204.
- Yazar, G., Duvarcı, O., Tavman, Ş., Kokini, J.L. (2016b). Non-linear rheological properties of soft wheat flour dough at different stages of farinograph mixing. *Applied Rheology*, 26, 1-11.
- Yazar, G., Duvarcı, O., Tavman, Ş., Kokini, J.L. (2017). Non-linear rheological behavior of gluten-free flour doughs and correlations of LAOS parameters with gluten-free bread properties. *Journal of Cereal Science*, 74, 28-36.
- Yazar, G., Çağlar Duvarcı, Ö., Yıldırım Ertürk, M., Kokini, J.L. (2019). LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear) Applications for Semisolid Foods. In: *Rheology of Semisolid Foods*, Joyner, H. (ed.), Springer, Cham, Switzerland, pp. 97-131.
- Yazar, G., Kokini, J.L., Smith, B. (2022). Effect of endogenous wheat gluten lipids on the non-linear rheological properties of the gluten network. *Food Chemistry*, 367, 130729.
- Yazar, G., Demirkesen, İ. (2022). Linear and non-linear rheological properties of gluten-free dough systems probed by fundamental methods. *Food Engineering Reviews*, 15, 56-85.
- Yazar, G., Kokini, J.L., Smith, B. (2023). Comparison of mixing and non-linear viscoelastic properties of carob germ glutelins and wheat glutenin. *Food Hydrocolloids*, 143, 108922.
- Yazar, G. (2023a). Wheat flour quality assessment by fundamental non-linear rheological methods: A critical review. *Foods*, 12, 3353.

Yazar, G. (2023b). Impact of wet gluten content on non-linear viscoelastic properties of wheat flour doughs. *GIDA*, 48(6), 1276-1291.

Yoshimura, A.S., Prud'homme, R.K. (1988). Wall slip effects on dynamic oscillatory measurements. *Journal of Rheology*, 32, 575-584.

Zhang, D., Mu, T., Sun, H. (2017). Comparative study of the effect of starches from five different sources on the rheological properties of gluten-free model doughs. *Carbohydrate Polymers*, 176, 345-355.