



**REOLOJİK YÖNTEMLER KULLANILARAK
BALDA YAPILAN HİLELERİN ARAŞTIRILMASI**

Ramazan GÜN

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Murat KARAOĞLU

Doktora Tezi

Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2021

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**REOLOJİK YÖNTEMLER KULLANILARAK BALDA YAPILAN HİLELERİN
ARAŞTIRILMASI**

(Investigation of Adulterations in Honey using Rheological Methods)

DOKTORA TEZİ

Ramazan GÜN

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Murat KARAOĞLU

Erzurum
Aralık, 2021

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**REOLOJİK YÖNTEMLER KULLANILARAK BALDA YAPILAN HİLELERİN
ARAŞTIRILMASI**

Prof. Dr. M. Murat KARAOĞLU danışmanlığında, Ramazan GÜN tarafından hazırlanan bu çalışma, 17/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Gıda Mühendisliği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği (5/5)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Memnune ŞENGÜL <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Danışman:	Prof. Dr. M. Murat KARAOĞLU <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. M. Fatih ERTUGAY <i>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ümmügülsüm ERDOĞAN <i>Bayburt Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.

Enstitü Yönetim
Kurulunun .../.../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır.



TEZ BENZERLİK ORANI BEYAN FORMU¹

Öğrencinin Adı ve Soyadı	Ramazan GÜN
Öğrencinin Numarası	15041101002
Ana Bilim Dalı	Gıda Mühendisliği
Bilim Dalı	Gıda Mühendisliği
Öğrencinin Kayıtlı Olduğu Program	Doktora
Türü	Reolojik Yöntemler Kullanılarak Balda Yapılan Hilelerin
Tezin Adı	Araştırılması

Yukarıda bilgileri verilen tezin intihal tespit yazılımıyla (Turnitin) yapılan tarama sonucunda elde edilen benzerlik oranları aşağıdaki gibidir. Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	8	30
Kuramsal Temeller	0	30
Materyal ve Yöntem	4	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	6	20
Sonuçlar	0	20
Tezin Geneli	8	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Ramazan GÜN	Prof. Dr. Mehmet Murat KARAOĞLU
26.11.2021	26.11.2021
İmza: Aslı Islak İmzalıdır.	İmza: Aslı Islak İmzalıdır.

¹ Bu form bilgisayar ortamında doldurulmalı, çıktısı imzalanıp Tez Savunması Jüri Öneri Formu'yla birlikte Ana Bilim Dalı Başkanlığı aracılığıyla ÜBYS üzerinden Enstitüye iletilmelidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın düzenlenmesi, yürütülmesi ve sonuçların değerlendirilmesinde, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, bana yol gösteren ve destekleyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Murat KARAOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmamın laboratuvar aşamasını gerçekleştirmem için her türlü imkânı sağlayan Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne ve Bingöl Üniversitesi Pilot Üniversite Koordinasyon Merkez Birimi'ne (PIKOM) teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince bilgi ve desteğini benden esirgemeyen kıymetli dostum Dr. Öğretim. Üyesi Süleyman İPEK'e ve her daim olduğu gibi doktora eğitimim sürecinde de gösterdikleri özveri, maddi ve manevi desteklerin dolayısı annem Muhsine GÜN'e ve babam Kamil GÜN'e, kardeşlerime ve sevgili eşim Zeynep Sultan GÜN'e sevgi ve minnetlerimi sunarım.

Ramazan GÜN

ÖZET

DOKTORA TEZİ

REOLOJİK YÖNTEMLER KULLANILARAK BALDA YAPILAN HİLELERİN ARAŞTIRILMASI

Ramazan GÜN

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Murat KARAOĞLU

Amaç: Günümüzde, balda çeşitli hilelendirmeler yapılmaktadır. Ucuz, kolay tedarik edilebilir ve uygulanabilir olmasından dolayı şeker şurupları ile hilelendirme en yaygın olanlardandır. Bu çalışmada, hileli balların reolojik yöntemler kullanılarak belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Yöntem: İki farklı hakiki çiçek balı örneği glikoz-fruktoz (GFS) ve maltoz (MS) şeker şurupları ile %5, %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında hilelendirilmiştir. Elde edilen örnekler nem, pH, serbest asitlik, diastaz, elektrik iletkenliği, HMF, şeker profili, karbon izotopları oranı - C₄ şekerleri, prolin, renk, tekstürel (geri ekstrüzyon, yapışma testi, tekstür profil analizi) ve reolojik (dinamik viskozite, frekans taraması, sıcaklık taraması) testleri uygulanmıştır.

Bulgular: Şurup ilave seviyesinin ve çeşidinin elde edilen parametreler üzerinde genellikle istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p < 0,01$) etkili oldukları belirlenmiştir. Hakiki bal örneklerine ilave edilen GFS şurubu seviyesinin artmasıyla örneklerin nem içerikleri artarken, MS şurubu ilavesiyle azalmıştır. GFS ve MS şuruplarının ilave seviyelerindeki artış pH, HMF, C₄ şekerleri oranı, maltoz, L ve ΔE değerlerini artırır iken serbest asitlik, diastaz, elektrik iletkenliği, glikoz, fruktoz, glikoz + fruktoz, fruktoz / glikoz oranı, prolin, a ve b değerlerini azaltmıştır. Tekstürel testlerde, GFS şurubu ilavesiyle örneklerin geri ekstrüzyon (sertlik, kohesivlik, konsistens, viskozite indeksi), yapışma (yapışma kuvveti, sünme) ve TPA (sertlik, yapışkanlık, sakızimsılık) parametre değerlerinin azaldığı, MS şurubu ilavesiyle ise arttığı tespit edilmiştir. Reolojik testlerde ise genellikle GFS şurubu ilavesi ile örneklerin rotasyonel viskozite, sıcaklık taraması (E_a , η_{50}), frekans taraması (K'') parametre değerleri azalırken MS şurubu ilavesiyle bu değerlerin arttığı tespit edilmiştir.

Sonuç: Nem, pH, serbest asitlik, diastaz, elektrik iletkenliği, HMF, prolin, renk testlerinin hileleri belirlemede etkisiz kaldığı, şeker profili ve karbon izotopları oranı - C₄ şekerleri testleri ile %10-%50 aralığındaki hilelerin tespit edilebildiği belirlenmiştir. Reolojik ve tekstürel testlerinden elde edilen verilerin ise %5 – %50 aralığında uygulanan tüm hileleri belirlemede etkili olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: hakiki çiçek balı, hileli bal, şeker şurupları, hile, reolojik metotlar

Aralık 2021, 164 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

INVESTIGATION OF ADULTERATIONS IN HONEY USING RHEOLOGICAL METHODS

Ramazan GÜN

Supervisor: Prof. Dr. M. Murat KARAOĞLU

Purpose: Nowadays, different types of adulterations have been made in honey. The most common one is addition of different sugar syrups because; they are cheap, easily accessible and applicable. In this study, it is aimed to determine the adulterated honeys using rheological methods.

Method: Two authentic honey samples were adulterated with the addition of two different sugar syrups at a ratio of 5%, 10%, 20%, 30%, 40% and 50%. And the obtained samples subjected to a series of analyses. Namely, moisture, pH, free acidity, diastase, electrical conductivity, HMF, sugar profile, carbon isotope ratio - C₄ sugars ratio, proline, colour, textural (back extrusion, adhesion test, TPA) and reological (dynamic viscosity, frequency sweep, temperature sweep) analyses.

Findings: The addition level of sugar syrups and type were found statistically significant ($p < 0,01$) on the test parameters. While the moisture content of the samples increased with the increase of GFS syrup level, it decreased with the addition of MS syrup. The increase in the addition levels of GFS and MS syrups increased the pH, HMF, C₄ sugars ratio, maltose, L, and ΔE values, while decreased free acidity, diastase, electrical conductivity, glucose, fructose, glucose + fructose, fructose / glucose ratio, proline, a, and b values. In the textural tests, it was determined that the back extrusion (hardness, cohesiveness, consistency, viscosity index), adhesion (adhesive strength, creep) and TPA tests (hardness, stickiness, gumminess) parameter values of the samples decreased with the addition of GFS syrup, and increased with the addition of MS syrup. In the rheological tests, it was determined that while the rotational viscosity (η), temperature sweep (E_a , η_{50}), frequency sweep (K'') parameter values of the samples generally decreased with the addition of GFS syrup, these values increased with the addition of MS syrup.

Results: It was determined that moisture, pH, free acidity, diastase, electrical conductivity, HMF, proline, color tests were ineffective in determining adulteration, while sugar profile and carbon isotope ratio - C₄ sugars tests could detect adulteration in the range of 10%-50%. It was also concluded that the data obtained from the rheological and textural tests were effective in determining all adulteration applied in the range of 5% – 50%.

Keywords: authentic blossom honey, adulterated honey, sugar syrups, adulteration, rheological methods

December 2021, 164 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xix
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	7
Nem	7
pH.....	9
Serbest Asitlik	10
Diastaz Sayısı	11
Elektrik İletkenliği	12
HMF	13
Şeker Profili	14
Karbon İzotop Oranı ve C ₄ Şeker İçeriği	17
Prolin.....	19
Renk	20
Tekstür.....	21
Reoloji.....	22
Zamana bağlı olmayan akışkanlar.....	23
Zamana bağlı olan akışkanlar.....	24
MATERYAL VE METOT	29
Materyal	29
Metot	30
Nem içeriği tayini.....	30
pH ve serbest asitlik tayini	30
Diastaz sayısı tayini.....	31

HPLC ile Hidroksimetilfurfural (HMF) tayini.....	32
HPLC ile şeker profili analizi	34
Prolin Tayini	37
Elektrik iletkenliği tayini.....	39
EA-IRMS ile karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$) analizi ve %C ₄ şeker oranı	39
Renk tayini	40
Tekstür analizleri.....	40
Reolojik testler	43
İstatistiksel analizler.....	45
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	46
Nem	46
pH.....	49
Serbest Asitlik	51
Diastaz Sayısı	54
Elektrik İletkenliği	57
HMF	60
Şeker Profili	63
%Fruktoz miktarı	63
%Glikoz miktarı.....	65
%Fruktoz + %Glikoz miktarı.....	68
Fruktoz/Glikoz oranı	71
%Maltoz miktarı.....	74
% Sakkaroz miktarı	77
Karbon izotopları - C ₄ şekerleri oranı.....	77
Prolin.....	81
Renk	84
Tekstür.....	90
Geri ekstrüzyon	90
Yapışma.....	94
Tekstür profil analizi (TPA).....	98
Reoloji.....	104
Dinamik viskozite	104
Frekans taraması.....	112
Sıcaklık taraması	120
Temel Bileşen Analizi (PCA)	129

SONUÇLAR.....	132
KAYNAKLAR.....	133
ÖZGEÇMİŞ.....	142



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Çiçek Balı Kompozisyonu.....	2
Tablo 2. Çiçek Ballarında Aranan Özellikler	3
Tablo 3. Bal Üretim İstatistikleri	5
Tablo 4. Refraktif İndeks'e Karşılık Gelen Nem İçeriği	30
Tablo 5. Diastaz Sayısı Tayininde Alınan Çözelti Miktarları ve Reaktif Hacimleri.....	32
Tablo 6. Hazırlanan Glikoz, Fruktoz, Sakkaroz ve Maltoz Şekerleri Konsantrasyonları	35
Tablo 7. Örneklerin Ortalama Nem Değerleri	46
Tablo 8. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Nem Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.....	46
Tablo 9. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Nem Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	47
Tablo 10. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Nem Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	47
Tablo 11. Örneklerin Ortalama pH Değerleri	49
Tablo 12. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama pH Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	50
Tablo 13. Şurup Çeşidi Değişkeninin B2 Balı ile Hazırlanan Örneklerle Ait pH Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	50
Tablo 14. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait pH Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	50
Tablo 15. Örneklerin Ortalama Serbest Asitlik Değerleri	52
Tablo 16. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Serbest Asitlik Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	52
Tablo 17. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Serbest Asitlik Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	52
Tablo 18. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Serbest Asitlik Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	53
Tablo 19. Örneklerin Ortalama Diastaz Sayısı Değerleri	54
Tablo 20. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Diastaz Sayısı Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	55
Tablo 21. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Diastaz Sayısı Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	55
Tablo 22. Örneklerin Ortalama Elektrik İletkenliği Değerleri	57

Tablo 23. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Elektrik İletkenliği Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.	58
Tablo 24. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Elektrik İletkenliği Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	58
Tablo 25. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Elektrik İletkenliği Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	58
Tablo 26. Örneklerin Ortalama HMF Değerleri	60
Tablo 27. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama HMF Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	60
Tablo 28. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait HMF Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	61
Tablo 29. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine HMF Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	61
Tablo 30. Örneklerin Ortalama %Fruktoz Değerleri	63
Tablo 31. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Fruktoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	63
Tablo 32. Şurup Çeşidi Değişkenine Fruktoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	64
Tablo 33. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait % Fruktoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	64
Tablo 34. Örneklerin Ortalama % Glikoz Değerleri.....	66
Tablo 35. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Glikoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	66
Tablo 36. Şurup Çeşidi Değişkenine Fruktoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	66
Tablo 37. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Glikoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	67
Tablo 38. Örneklerin Ortalama %Fruktoz + %Glikoz Değerleri.....	68
Tablo 39. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Fruktoz + Glikoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları ...	69
Tablo 40. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Fruktoz +Glikoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	69
Tablo 41. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait %Fruktoz + %Glikoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	69
Tablo 42. Örneklerin Ortalama Fruktoz/Glikoz Oranı Değerleri	71

Tablo 43. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Fruktoz/Glikoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	72
Tablo 44. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait f / g Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	72
Tablo 45. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait f/g Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	72
Tablo 46. Örneklerin Ortalama %Maltoz Değerleri	74
Tablo 47. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Maltoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.....	75
Tablo 48. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Maltoz (%) Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	75
Tablo 49. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Maltoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	75
Tablo 50. Örneklerin Ortalama IR-MS (Bal $\delta^{13}C$, Protein $\delta^{13}C$, Protein- Bal Farkı $\delta^{13}C$ %C ₄) Değerleri	77
Tablo 51. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama C ₄ Maltoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.....	78
Tablo 52. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait %C ₄ Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	79
Tablo 53. Örneklerin Ortalama Prolin Değerleri	81
Tablo 54. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Prolin Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	82
Tablo 55. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Prolin Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	82
Tablo 56. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Prolin Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	82
Tablo 57. Örneklerin Ortalama L, a, b, ve ΔE Renk Değerleri	84
Tablo 58. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama L, a, b ve ΔE Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.....	85
Tablo 59a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait L, a ve b Renk Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	86
Tablo 59b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait L, a ve b Renk Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	86

Tablo 60a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait L, a, b ve ΔE Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	86
Tablo 60b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait L, a, b ve ΔE Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	87
Tablo 61. Örneklerin Ortalama Geri Ekstrüzyon Değerleri.....	90
Tablo 62. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Geri Ekstrüzyon Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.....	91
Tablo 63a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Geri Ekstrüzyon Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	91
Tablo 63b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Geri Ekstrüzyon Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	91
Tablo 64a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Geri Ekstrüzyon Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	92
Tablo 64b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Geri Ekstrüzyon Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	92
Tablo 65. Örneklerin Ortalama Yapışma Testi Değerleri.....	95
Tablo 66. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Yapışma Testi Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.....	95
Tablo 67. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Yapışkanlık ve Sünme Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	95
Tablo 68. İlave Seviyesi Değişkenine Ait Yapışma ve Sünme Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	96
Tablo 69. Örneklerin Ortalama TPA Testi Değerleri	98
Tablo 70a. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama TPA Sertlik, Yapışkanlık ve sakızımsılık Testi Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	99
Tablo 70b. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama TPA Kohesivlik ve Elastikiyet Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.....	100

Tablo 71a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Sertlik, Yapışkanlık ve Sakızımsılık Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	100
Tablo 71b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Sertlik, Yapışkanlık ve Sakızımsılık Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	100
Tablo 72a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Sertlik, Yapışkanlık ve Sakızımsılık, Kohesivlik ve Elastikiyet Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	101
Tablo 72b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Sertlik, Yapışkanlık ve Sakızımsılık, Kohesivlik ve Elastikiyet Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	101
Tablo 73. Örneklerin Ortalama Dinamik Viskozite Değerleri	105
Tablo 74. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Dinamik Viskozite Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	105
Tablo 75. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Viskozite Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	106
Tablo 76. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Viskozite Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	106
Tablo 77. Örneklerin Ortalama K', n', K" ve n" Frekans Taraması Değerleri	113
Tablo 78a. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama K' ve n' Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.....	114
Tablo 78b. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama K" ve n" Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	114
Tablo 79a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait K', n', K" ve n" Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	114
Tablo 79b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait K', n', K" ve n" Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	115
Tablo 80a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait K', n', K" ve n" Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	115
Tablo 80b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait K', n', K" ve n" Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	115

Tablo 81. Örneklerin Ortalama Aktivasyon Enerjisi Değerleri	121
Tablo 82. Balların Farklı Şuruplar ile Farklı Seviyelerde karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Aktivasyon Enerjisi Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları	121
Tablo 83. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Aktivasyon Enerjisi Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları.....	122
Tablo 84. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Aktivasyon Enerjisi Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	122
Tablo 85. Örneklerin Ortalama η_{50} Değerleri	127
Tablo 86. Farklı Seviyelerde Farklı Şuruplar Kullanılarak Hazırlanan Örneklerin Ortalama η_{50} Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları.....	127
Tablo 87. Şurup Çeşidi Değişkenine ait η_{50} Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	128
Tablo 88. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait η_{50} Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. TKG bal tebliğine göre bal çeşitleri	2
Şekil 2. Farklı akış davranışlarına göre akış kurveleri: (a) zamana bağlı olmayan akışkanlar ve (b) zamana bağlı olan akışkanlar.....	25
Şekil 3. Hazırlanan örnekler ve su banyosunda ısıtılmaları	29
Şekil 4. Sıcaklık uygulaması sonrası bir örneğe ait test tüplerindeki renk değişimi.....	32
Şekil 5. HMF standartlarına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi	33
Şekil 6. Üst üste çakıştırılmış HMF standartlarına (0,5 ppm – 1 ppm – 2ppm – 4 ppm – 8 ppm – 10 ppm) ait kromatogramlar.....	34
Şekil 7. Bir örneğe ait HMF kromatogramı	34
Şekil 8. Fruktoz, glikoz, sakkaroz ve maltoz şekerlerine ait kalibrasyon eğrileri ve denklemleri.....	36
Şekil 9. Fruktoz, glikoz, sakkaroz ve maltoz şekerleri standartlarına ait kromatogram	36
Şekil 10. Bir örneğe ait şeker analizi kromatogramı örneği.....	37
Şekil 11. EA IRMS cihazı ve numunelere ait çöktürülmüş ve kurutulmuş protein örnekleri.....	40
Şekil 12. Örnek bir geri ekstrüzyon kurvesi.....	41
Şekil 13. Örnek bir yapışkanlık testi kurvesi	42
Şekil 14. Örnek bir tekstür profil analizi kurvesi	43
Şekil 15. Reometreye ait paralel plaka sistemi ve örneğin yerleştirilmesi.....	44
Şekil 16. Örneklerin nem değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	48
Şekil 17. Örneklerin pH değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	51
Şekil 18. Örneklerin serbest asitlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	53
Şekil 19. Örneklerin diastaz sayısı değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	56
Şekil 20. Örneklerin elektrik iletkenliği değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	59
Şekil 21. Örneklerin HMF değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	62

Şekil 22. Örneklerin %fruktoz değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	65
Şekil 23. Örneklerin %glikoz değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	67
Şekil 24. Örneklerin %fruktoz + %glikoz değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	70
Şekil 25. Örneklerin f/g değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	73
Şekil 26. Örneklerin %maltoz değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	76
Şekil 27. Örneklerin %C ₄ değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	80
Şekil 28. Örneklerin prolin değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	83
Şekil 29. Örneklerin L değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	87
Şekil 30. Örneklerin a değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	88
Şekil 31. Örneklerin b değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	88
Şekil 32. Örneklerin ΔE değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	89
Şekil 33. Örneklerin geri ekstrüzyon sertlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	93
Şekil 34. Örneklerin geri ekstrüzyon kohesivlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	93
Şekil 35. Örneklerin geri ekstrüzyon konsistens değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	94
Şekil 36. Örneklerin viskozite indeksi değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	94
Şekil 37. Örneklerin yapışma kuvveti değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	97
Şekil 38. Örneklerin sünme değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları	97

Şekil 39. Örneklerin TPA sertlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksyonları	102
Şekil 40. Örneklerin TPA yapışkanlık değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksyonları	102
Şekil 41. Örneklerin TPA sakızimsılık değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksyonları	103
Şekil 42. Örneklerin TPA kohesivlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksyonları	103
Şekil 43. Örneklerin TPA elastikiyet değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksyonları	104
Şekil 44. Örneklerin dinamik viskozite değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksyonları	107
Şekil 45. B1-GFS ve B1-MS örneklerine ait kayma hızına karşı viskozite grafiği	108
Şekil 46. B2-GFS ve B2-MS örneklerine ait kayma hızına karşı viskozite grafiği	108
Şekil 47. GFS ve MS şuruplarına ait kayma hızına karşı viskozite grafiği	109
Şekil 48. GFS ve MS şuruplarına ait kayma hızına karşı kayma gerilmesi akış davranış grafiği	109
Şekil 49. B1-GFS ve B1-MS örneklerine ait kayma hızına karşı kayma gerilmesi akış davranış grafiği.....	110
Şekil 50. B2-GFS ve B2-MS örneklerine ait kayma hızına karşı kayma gerilmesi akış davranış grafiği.....	110
Şekil 51. Örnekler ait nem içeriğine karşı viskozite grafiği	111
Şekil 52. Örneklerin K' değeri üzerinde etkili olan şurup çeşidi: (A) x seviye (B) interaksyonları	116
Şekil 53. Örneklerin n' değeri üzerinde etkili olan şurup çeşidi: (A) x seviye (B) interaksyonları	117
Şekil 54. Örneklerin K" değeri üzerinde etkili olan şurup çeşidi: (A) x seviye (B) interaksyonları	117
Şekil 55. Örneklerin n" değeri üzerinde etkili olan şurup çeşidi: (A) x seviye (B) interaksyonları	118
Şekil 56. B1-FGS ve B1-MS örneklerinin açısal frekans'a karşı - elastik modülü (G') eğrileri.....	118
Şekil 57. B2-FGS ve B2-MS örneklerinin açısal frekans'a karşı - elastik modülü (G') eğrileri.....	119

Şekil 58. B1-FGS ve B1-MS örneklerinin açısal frekans'a karşı - viskoz modülü (G'') eğrileri.....	119
Şekil 59. B2-FGS ve B2-MS örneklerinin açısal frekans'a karşı - viskoz modülü (G'') eğrileri.....	120
Şekil 60. B1-GFS ve B1-MS örnekleri için $1/K$ 'e karşılık $\ln(\eta)$ arrhenius grafiği.....	124
Şekil 61. B2-GFS ve B2-MS örnekleri için $1/K$ 'e karşılık $\ln(\eta)$ arrhenius grafiği.....	124
Şekil 62. Örneklerin aktivasyon enerjisi değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksyonları	125
Şekil 63. GFS ve MS şuruplarının sıcaklığa karşı – viskozite eğrileri	125
Şekil 64. B1-GFS ve B1-MS örneklerinin sıcaklığa karşı – viskozite eğrileri	126
Şekil 65. B2-GFS ve B2-MS örneklerinin sıcaklığa karşı – viskozite eğrileri	126
Şekil 66. Örneklerin η_{50} değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksyonları	129
Şekil 67. Örneklerin reolojik test verilerinden elde edilen PCA puan grafikleri (GFS: Glikoz-Fruktoz Şurubu, MS: Maltoz Şurubu).....	130
Şekil 68. Örneklerin tekstürel test verilerinden elde edilen PCA puan grafikleri (GFS: Glikoz-Fruktoz Şurubu, MS: Maltoz Şurubu).....	131

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
°C	Santigrat derece
‰	Binde
^{12}C	Karbon 12 izotopu
^{13}C	Karbon 13 izotopu
$^{13}\delta\text{C}_{\text{bal}}$	Balın $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranı
$^{13}\delta\text{C}_{\text{protein}}$	Baldan izole edilen proteinin $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranı
a	X ekseninde yeşillik/kırmızılık (-a/+a) arasındaki fark
b	Z ekseninde mavilik/sarıklık (-b/+b) arasındaki fark
CAM	Krassulasean asit metabolizması
dk	dk.
E_a	Aktivasyon enerjisi
f/g	Fruktoz/glikoz oranı
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
G'	Elastik (depolama) modülü
g	Gram
G''	Viskoz (kayıp) modülü
GFS	Glikoz-fruktoz şurubu
HMF	Hidroksimetil furfural
IRMS	İzotop oranı kütle spektrometresi
J	Joule
K	Kelvin
K'	Elastik uyum indisi
K''	Viskoz uyum indisi
kg	Kilogram
KO	Kareler ortalaması
L	Y ekseninde açıklık/koyuluk (100-0) arasındaki fark
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
MS	Maltoz şurubu

n'	Elastik indeks değeri
n''	Viskoz indeks değeri
N	Newton
Pa	Paskal
PCA	Temel bilen analizi
ppm	Milyonda bir kısım
R	Gaz sabiti
R²	Determinasyon katsayısı
s	saniye
SD	Serbestlik derecesi
TGK	Türk Gıda Kodeksi
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UHPLC	Ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisi
UNFPA	Birleşmiş Milletler Nüfus Fonu
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
YFMS	Yüksek fruktozlu mısır şurubu
γ	Kayma hızı
ΔE	Delta E
η	Viskozite
η^*	Kompleks viskozite
η_{50}	50/s kayma hızındaki görünür viskozite
μS	Mikro siemens
τ	Kayma gerilimi
ω	Açısal frekans

GİRİŞ

Geleneksel bilgiye dayalı birçok gıda, dünya nüfusunun büyük bir bölümü için gelir, gıda ve sağlıklı yaşam kaynağı olabilmektedir. Bir gıda ürünü olarak bal da bunların başında gelmektedir. Bal, dünyada var olan en eski tatlandırıcı olarak bilinmektedir ve asırlar boyu besleyiciliğinin yanında tedavi edici özelliklerinden dolayı tüketimi hız kesmeden artarak devam etmektedir. İspanya'nın Valensiya şehrinde 1900'lü yıllarda keşfedilen bir mağarada bal toplayan bir insan figürü tespit edilmiş ve buna göre insanların bal ile tanışmasının yaklaşık olarak M.Ö. 8000 yıllarına kadar dayandığı ifade edilmiştir. Antik çağlardan beri bir şifa kaynağı olarak görülen bal, Sümerlerin tabletlerinde (M.Ö 6200) ve Mısırlıların yazıtlarında (M.Ö 1900-1250), Antik Yunanlarda, tüm kutsal kitaplarda, Hindistan, Pers ve Çin imparatorluklarının belgelerinde adı geçmektedir. (Boukraa, 2014; Nayik vd 2014).

Antik çağlardan günümüze kadarki bu süreçte bir gıda ürünü olarak balın önemi, yapılan bilimsel çalışmalar ışığında daha da artmıştır. Oldukça besleyici bir gıda olan bal çocuklar, yetişkinler ve yaşlılar için güvenli bir doğal üründür (Kumar vd 2010). Bal, tüketimiyle beraber yüksek miktarda enerji vermesinin yanında içerdiği multivitamin ve mineral maddeler, flavonoidler, fenolik maddeler, antioksidan ve antimikrobiyal özellikleriyle de vücut direncini arttıran bir besin olarak ön plana çıkmaktadır (Al-Waili vd 2011). Ayrıca, balın hidrojen peroksit içeriği, düşük su aktivitesi, yüksek ozmotik basınç ve düşük pH değerlerinden dolayı antimikrobiyal etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle monofloral balların polifloral ballara nazaran daha yüksek antimikrobiyal özelliklere sahip oldukları tespit edilmiştir. Örneğin, Yeni Zelanda'ya has manuka bitkisinin nektarından (*Leptospermum scoparium*) elde edilen manuka balının birçok çalışmada antimikrobiyal (antiviral, antibakteriyel) aktivitelere sahip olduğu özellikle açık yaralara direkt uygulanarak iyileşmesinde etkili olduğu kanıtlanmıştır (Mavric vd 2008; Watanabe vd 2014; Lusby vd 2002).

Türk Gıda Kodeksi (2020) bal tebliğine göre ballar kaynağına göre ve üretim ve/veya pazara sunulmuş şekline göre sınıflandırılmıştır (Şekil 1). Kaynağına göre ballar çiçek balı, çam balı ve salgı balı olarak sınıflandırılmıştır. Çiçek balı, bitki nektarından elde edilen bal olup içeriğinde nektara kıyasla eser miktarda bitki poleni de içermektedir. Çam balı, bal arılarının bazı çam ağaçları (*P.nigra*, *P. brutia*, ve *P. pinea*) üzerinde yaşayan *Marchalina hellenica* türüne ait böcek türünün gelişme döneminde bitki özsuğunu kullanarak ürettiği bal çiğini toplayıp bir takım değişikliklere uğratmasıyla oluşturduğu baldır. Salgı balı ise bitkilerin canlı

kısımlarından ve/veya bitkilerin üzerlerinde yaşayan bitki emici böceklerin (Hemiptera) salgılarından elde edilen baldır. Ballar, üretim ve/veya pazara sunulmuş şekline göre ise petek bal, doğal petekli bal, karakovan balı, süzme bal, petekli süzme bal, sızma bal, pres balı ve filtre edilmiş bal olarak sınıflandırılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. TKG bal tebliğine göre bal çeşitleri (Bal Tebliği, 2020)

Bal arılarının nektarı temin ettiği bitkilere, çevresel etmenlere, işleme tekniğine ve depolama şartlarına bağlı olarak balın içeriği değişkenlik gösterebilmektedir. Balın yaklaşık %95'ini şekerler ve su oluşturmaktadır. %5'lik kısmı ise besin değerleri yüksek minör bileşenler; aminoasitler, protein organik asitler, enzimler, karotenoidler, flavonoidler, vitaminler, mineraller ve aroma maddeleri oluşturmaktadır (Tewari ve Irudayaraj, 2004; Ahmed vd 2007). Balda bulunan ana monosakkaritler glikoz ve fruktoz şekerleri olup, sakkaroz, maltoz, trehaloz, turanoz şekerleri de çoğunlukla tespit edilen dissakkaritlerdir (Bogdanov vd 2013). Çiçek ballarına ait ortalama içerik Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çiçek Balı Kompozisyonu (Bogdanov, 2009)

Parametre	Ortalama değer (g/100g)	Minimum-maksimum değerler (g/100g)
Nem içeriği	17,2	15-20
Fruktoz	38,2	30-45
Glikoz	31,3	24-40
Sakkaroz	0,7	0,1-4,8
Diğer dissakaritler	5,0	2,8
Diğer şekerler (oligosakkaritler vb.)	4,5	0,5-1,0
Toplam şeker	79,2	-
Mineraller	0,2	0,1-0,5
Amino asit, protein	0,3	0,2-0,4
Asit	0,5	0,2-0,8
pH	3,9	3,5-4,5

Balın, üreticiler tarafından tekniğine uygun hijyenik bir şekilde üretilmesi ve tüketiciye ulaşmaya kadar olan süreç içerisinde balın kendine has özelliklerini korunması amacıyla Türk Gıda Kodeksi son olarak 2020 yılında bir bal tebliği yayımlanmıştır. Bu Tebliğin amacı; balın tekniğine uygun bir şekilde üretilmesi, hazırlanması, işlenmesi, depolanması, nakledilmesi ve piyasaya arz edilmesi aşamalarında taşınması gereken özellikleri belirlemektir. Tebliğe göre piyasaya arz edilen balın asgari sahip olması gereken asgari özellikleri ve limitleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Çiçek Ballarında Aranılan Özellikler (Bal tebliği, 2020)

Özellikler	Limitler
Nem (en fazla)	%20
Sakkaroz (% en fazla)	5
Maltoz (% en fazla)	4
Fruktoz +Glikoz (en az)	100 g’da 60 g
Fruktoz / Glikoz	0,9 - 1,4
$\delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$ değeri	-23 ve daha negatif
$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$ değerleri arasındaki fark	-1 veya daha pozitif
$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ ve $\delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$ değerlerinden hesaplanan C_4 şeker oranı (en fazla)	%7
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq/kg
Elektrik iletkenliği	En fazla 0,8 mS/cm
Diastaz sayısı (en az)	8
HMF (en fazla)	40 mg/kg
Prolin (en az)	300 mg/kg

TGK’ne göre gıda ürünlerinde hile (tağşiş) ve taklit yasaklanmıştır. Hile, mevzuata aykırı olacak şekilde ürünlere temel özelliğini veren bileşenlerin ve besin değerlerinin tamamının veya bir kısmının çıkarılması ve/veya miktarının değiştirilmesi ile beraber aynı değere sahip olmayan başka bir maddenin o madde yerine aynı maddeymiş gibi ilave edilmesidir. Taklit ise bir gıda maddesinin, bileşim, şekil ve nitelikleri bakımından kendisinde olmayan özelliklere sahipmiş gibi veya o ürünün aynısıymış gibi göstermektir.

Hileli gıdalar, halk sağlığını olumsuz yönde etkiler ve ilave edilen maddeler allerjik ve toksik özelliklerde olabilmektedir. Arı ve arı ürünleri üreticileri başta olmak üzere, hileli gıdalarla yapay bir pazar avantajı sağlanılarak endüstride haksız rekabete yol açılmakta ve mevcut istikrarın bozulmasına neden olunmaktadır. Sonuç olarak tüketiciler tarafından, hakiki balların üreticiler tarafından pahalıya satıldığı kanısına varılmaktadır (Everstine vd 2013; Sobrino-Gregorio vd 2017). Türk Gıda Kodeksi, Council Directive Codex Alimentarius, FAO ve WHO olmak üzere ulusal ve uluslararası ölçekteki tüm kurum ve kuruluşlara göre hile yasaktır. Bala hiçbir gıda bileşeni, herhangi bir madde eklenemez ve ballar sadece

harmanlanabilir (Codex Alimentarius Commision, 1981; European Council, 2001; Bal Tebliği, 2020).

Balın fiziksel ve kimyasal parametreleri göz önünde bulundurularak, kalitesine ve tüketilebilirliğine karar verilebilmektedir. Bunlar, nem içeriği, serbest asitliği, HMF miktarı, mineral içeriği, elektriksel iletkenliği, şeker içeriği ve şeker oranları gibi özelliklerdir (Tablo 2). Örneğin, balda sakkaroz limiti en fazla %5 olarak belirtilmiş ve bu miktarın üzerinde sakkaroz içeriğine sahip ballar saf olmayan ya da hileli ballar olarak kabul edilmiştir (Bal tebliği, 2020; Ouchemoukh vd 2007).

Doğal bir tatlı madde olan bal, sunduğu yüksek oranda besleyiciliğin yanı sıra kendine has aromasıyla diğer yapay ve doğal tatlandırıcılardan çok daha pahalı bir üründür. Bu nedenden dolayı, üreticiler ve satıcılar taklit ve hile yollarına başvururlar (Sivakeseva ve Irudayaraj, 2002). Bu tip hileler bala direkt şeker şurupları eklenerek ya da dolaylı yoldan arıların şeker şurupları ile beslenmesiyle yapılabilmektedir. Kullanılan şeker şuruplarının kaynakları çoğunlukla kristalize pancar/kamış şekeri, nişasta bazlı invert şeker şurupları (glikoz-fruktoz şurubu), yüksek fruktozlu mısır şurupları olabilmektedir (Codex Alimentarius, 1989).

Hakiki bal; bal arıları tarafından bitki nektarları toplanılarak üretilen ve herhangi bir katkı maddesi, şeker şurubu vb. ilaveler içermeyen baldır. Hileli bal; bal arılarının nektar toplama zamanında ek olarak çeşitli şeker şurupları ile beslenilerek ve/veya üretimden sonra hakiki bala şurup, su gibi katkıların ilavesiyle elde edilen baldır. Taklit bal; içeriğinde herhangi bir nektar içeriği bulunmayan direkt olarak şeker şurubu, yapay aroma/tatlandırıcılar ile tatlandırılan ve boyar maddeler ile renklendirilen baldır.

Ucuz ve kolay bir şekilde tedarik edilebilen nişasta bazlı şeker şurupları balların taşış ve taklitinde başvuru en yaygın yöntemdir. Nişastanın hidrolize edilerek şeker bileşenlerine parçalanması 1800'lü yıllara dayanmaktadır. Ticari olarak üretim ilk defa 1966 yılında Japonya'da *Pseudomonas hydrophila* bakteri hücresinden izole edilerek elde edilen ksiloz izomeraz enzimi vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel olarak ise Amerika'da 1968 yılında mısır nişastası ve şurup üreticisi Clinton Corn Refining şirketi tarafından bu enzimatik hidrolizasyon teknolojisi kullanılarak %42 fruktoz içeren mısır şurubu üretilmiştir. 1978 yılında geliştirilen teknoloji ile glikoz şekeri glikoz izomeraz enzimi vasıtasıyla fruktoza dönüştürülerek %90'a varan fruktoz şurupları üretilmiştir. Şuruplarda fruktoz oranı yüksek ise fruktoz-glikoz şurubu olarak, glikoz oranı yüksek ise glikoz-fruktoz şurubu olarak adlandırılır ve maltoz içeriği yüksek şuruplar ise maltoz şurubu olarak adlandırılır. Günümüzde nişasta bazlı şurup üretiminde çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunlar, asit ile hidrolize, enzim

ve asit ile hidrolize, asit ve sonrasında enzim ile hidrolize, enzim ile hidrolize teknikleridir. Nişasta moleküllerini parçalamak için asit olarak genellikle hidroklorik asit kullanılırken, enzim olarak α -amilaz, β -amilaz, glukoamilaz, isomerase, maltogenaz enzimleri kullanılmaktadır. Nişasta bazlı şeker şurupları için kullanılan bitkiler coğrafyalara göre farklılık göstermektedir. Kullanılan ana bitkiler, mısır, papates, buğday, arpa, pirinç, tapyokadır. Elde edilen şuruplar gıda endüstrisinde gazlı içecekler, şekerlemeler, bisküvi, çikolata, fırın ürünleri, dondurma, sos, bebek mamaları, reçel ve marmelatlar dahil olmak üzere neredeyse her gıda endüstrisi alanında kullanılmaktadır (Kearsley ve Dziedzic, 1995; Hull, 2010). Şeker şuruplarının fazla miktarda tüketilmesinin obezite, diyabet, metabolik sendromlar (karaciğer ve böbrek hastalıkları), kalp damar hastalıklarına yol açtıkları belirtilmektedir (Ferder vd 2010).

Türkiye, kovan sayısı ve bal üretimi bakımından dünyada Çin'den sonra (444 bin ton) en büyük ikinci bal üreticisi konumundadır. Tablo 3'te görüleceği üzere, 2019 itibari ile ülkemizde 8 milyon 128 bin 360 kovan ile 109 bin 330 ton bal üretilmekte, dünyada ise bu miktar 90 milyon 116 bin 413 kovan ile 1 milyon 852 bin 598 tondur. Kovan başına düşen verim ülkemizde 13,5 kg iken dünya ortalamasının 20,6 kg olduğu bilinmektedir (TUİK, 2019; FAO, 2019). 2021 yılı itibari ile ülkemizin nüfusu 83 milyon 614 bin, Dünya nüfusu ise 7 milyar 875 milyon olarak tespit edilmiştir (TUİK, 2021; UNFPA, 2021) Bu veriler göz önünde bulundurulduğunda ülkemiz ve genelde dünya nüfusuna nazaran üretilen bal miktarı çok yetersiz olduğu görülmektedir. Kişi başına düşen bal miktarı ülkemizde 3,58 g iken dünya ortalaması 0,65 g ile çok daha düşük miktardadır. Bu verilerden de görüleceği üzere dünya nüfusu göz önünde bulundurulduğunda, üretilen bal miktarı dünya nüfusuna oranla çok düşük seviyelerde olduğundan dolayı balda tağşiş ve taklidin kaçınılmaz olduğu sonucu çıkarılabilir.

Tablo 3. Bal Üretim İstatistikleri (TUİK 2019; FAO 2019)

Parametreler	Türkiye	Dünya
Kovan Sayısı	8.128.360	90.116.413
Kovan verimi	13,5 kg	20,6 kg
Bal Üretimi	109.330 ton	1.852.598 ton
Nüfus	83.614.000	7.875.000.000
Kişi başına düşen bal tüketim miktarı (g/gün)	3,58 g	0,65 g

Ballarda şeker şurupları ile yapılan hilelerin ve taklitlerin tespiti için ilk çalışmalar 1970'li yıllarda ince tabaka kromatografisi yönteminin kullanılmasıyla başlamıştır (Donvey, 2016). Günümüze kadar yapılan çalışmalarda başta kromatografik teknikler olmak üzere birçok metot geliştirilip kullanılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları; HPLC (Wang vd 2015; Xue vd 2013), GC-MS (Ruiz-Matute vd 2007; Beithlich vd 2014), Raman Spektroskopisi (Paradkar

ve Irudayaraj, 2001; Li vd 2012; Oroian vd 2018), UV VIS, Near-IR (Mishra vd 2010; Zhu vd 2010; Chen vd 2011), NMR (Riberio vd 2014), FTIR (Velanquez vd 2009; Sivakeseva ve Irudayaraj, 2001), PCR (Sobrino-Gregoria vd 2019), IRMS (Şimşek vd 2012; Chartrand ve Mester, 2019; Tosun, 2013) olarak sıralanabilir. Bu çalışmalarda, genellikle çok pahalı kimyasal sarf gereksiniminin yanı sıra aşırı ekipman ve cihaz maliyetlerinin fazla olmasından dolayı, daha az işgücü gerektiren ve maliyet daha az metotlarla hile ve taklidin tespiti elzemdir.

Bu çalışmada, çiçek balı örneklerine farklı seviyelerde glikoz-fruktoz şurubu (GFS) ve maltoz şurubu (MS) ilave edilerek hileli bal örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler, TKG’inde yer alan (Tablo 2) fiziksel ve kimyasal testlerin yanı sıra, reometre ve tekstür analiz cihazları kullanılarak hakiki ve hileli bal örneklerinin reolojik ve tekstürel özellikleri tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında kolay, ucuz, güvenilir ve hassas yöntemlerle hakiki ve hileli balların ayırt edilmesi amaçlanmıştır. Balda reolojik yöntemlerin etkinliğini araştırmak, hâlihazırda balda ve diğer gıdalarda hileyi belirlemek için kullanılan metotları ve reoloji testlerini geliştirerek, hakiki balı hileli baldan ayırt edebilmek bu araştırmanın temel amacıdır. Bu çalışmada hedeflenenler ise;

- Reolojik testlerden elde edilecek olan verilerin balda hileyi ve saflık derecesini belirlemede yararlılığını, uygunluğunu ve etkinliğini araştırmak.
- Daha az iş gücü, çok pahalı ekipmanlar gerektirmeyen, daha az sarf malzemesi tüketen ve doğal olarak daha az maliyet gerektiren bir reolojik test geliştirerek balda hilenin ve taklidin en kolay metot veya metotlarla belirlenmesini sağlamak.
- Reolojik metotlar geliştirerek bal kalitesini karakterize etmek.

Balın kalitesini, saflık derecesini belirlemede kullanılan çok pahalı ve zaman alıcı mevcut yöntemler yerine daha ucuz ve daha kolay metot olan reolojik yöntemler ile hilenin ve taklidin teşhis edilebilmesi bu alanda yeni bir yol açacaktır.

KURAMSAL TEMELLER

Nem

Tüm gıdalarda olduğu gibi baldaki nem içeriği de depolama şartları ve raf ömrünü belirleyen en önemli parametrelerden birisidir. Nem oranı balın stabilitesini, kristalizasyonunu reolojik özelliklerini ve vizkozitesini etkilemektedir. (Aabramovic vd 2008). Balın asıl kaynağı olan nektar, %30-%60 arasında nem içermektedir. Bal arısı tarafından ilave edilen invertaz enzimi yardımı ile sakkaroz disakkariti fruktoz ve glikoza indirgenir. Glukoz oksidaz enzimi vasıtasıyla balda asitlik oluşur ve bir miktar hidrojen peroksit meydana gelir. Balın olgunlaşması peteklerde devam eder. Kovan içerisindeki baldaki su miktarının 15-19 seviyesine düşmesi ile beraber bal peteği arılar tarafından sırlanır (White, 1978). Olgunlaşmış ballar genellikle %20'nin altında nem değerine sahiptirler. Balın nem içeriğinin azalması ile su aktivitesi de azalır ve mikroorganizmaların gelişimi ve çoğalması minimize edilmiş olur. %17.1'den daha az nem içeriğine sahip balların 1 seneye kadar fermentasyona dayanıklı oldukları bildirilmiştir (Wang ve Li, 2011). Nem miktarının fazlalığı, kristallenme, maya aktivitesi ve uygun ortam sıcaklığıyla beraber balda fermentasyon tetiklenir. Fermentasyon sırasında şekerlerin mayalar tarafından parçalanmasıyla alkol ve CO₂ açığa çıkar ve ortamdaki oksijen varlığı ile alkol asetik asite dönüştürülür (Snowdon ve Cliver, 1996).

Codex Alimentarius'a üye birçok ülkede genellikle balda nem içeriği maksimum %20 olarak belirlenirken ülkemizde de bu oran maksimum %20 olarak kabul edilmiştir (Codex, 1989; Bal Tebliği, 2020).

Nem içeriği, bal reolojisi üzerinde etkili olan en önemli parametrelerden biri olduğundan dolayı, balların reolojik ve tekstürel özellikleri üzerine yapılan çoğu çalışmada nem içeriği tayinlerine de yer verilmiştir.

Gomez-Diaz vd (2006) tarafından yapılan çalışmada, İspanya'nın Galicia bölgesine ait balların nem içeriklerin %16,89-%17,39 arasında olduğu tespit edilmiştir. Zaitoun vd 2001 yılında Ürdün balları üzerine yapılan çalışmada en yüksek nem değeri %16,78 olarak bulunmuştur. Belay vd (2017) yaptıkları çalışmada, monofloral Etiyopya ballarının nem içeriklerini %14,14 - %20,54 aralığında olduğunu belirlemiştir.

Boussaid vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, 6 farklı Tunus monofloral balının nem değerlerinin %17,16 - %20,13 arasında olduğu tespit edilmiştir. Santos vd 2014 yılında

yaptıkları çalışmada, Brezilya ballarının nem içeriklerini %17,45 ile %21,50 arasında bulunmuştur. Kayacier ve Karaman tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada, Türkiye’de üretilen 4 farklı monofloral balın su muhtevası %16,3 - %17,9 arasında olduğu belirlenmiştir.

Oroian ve ekibi 2013 yılında İspanya balları üzerine yaptıkları çalışmada, balların nem içeriklerini %16–%19 aralığında tespit etmişlerdir. Escriche vd 2017 yılında Mozambik ballarıyla yaptıkları araştırmada, en düşük %16,63 ve en yüksek %23,3 olarak belirlemişlerdir. Stelmakiene vd (2012) çalışmalarında, Litvanya’da üretilen 5 farklı monofloral bal örneğinde su içeriğini %14 ile %21,8 aralığında tespit etmişlerdir.

Yanniotis vd tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada, Yunanistan’da üretilen 6 farklı monofloral bal örneklerine ait nem içeriklerinin %15 ile %17,1 arasında olduklarını tespit etmişlerdir. Sopade vd (2002) çalışmalarında, Avustralya’da üretilen balların nem içerikleri en düşük %15,8 ve en yüksek %18 olarak tespit etmişlerdir.

Yılmaz vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, bal örneği sakkaroz ve fruktoz şekerleri ile %5-%50 aralığında hilelendirilmiştir. Hakiki balın nem içeriği %18,31 olarak bulunurken, %50 sakkaroz ve %50 fruktoz ilaveli ballarda nem içerikleri sırasıyla %22,45 ve %22,37’ye kadar yükseldiği belirlenmiştir.

Kamboj ve Mishra (2015) tarafından yapılan çalışmada, Hindistan’da üretilen farklı polifloral balları palmiye şekeri ile belirli oranlarda hilelendirilmiş ve hileli balların nem içerikleri %19,7 ile %21,6 aralığında tespit edilmiştir.

Mostafa vd (2017) çalışmalarında, Mısır’da üretilen çeşitli balları nişasta, glikoz, fruktoz, melas solüsyonları ve distile su ile farklı oranlarda hilelendirerek balların nem içeriklerini tespit etmişlerdir. Ballarda en düşük nem içeriği %18 olarak bulunurken, en yüksek nem değeri %29 olarak bulmuşlardır.

Özcan vd (2006) tarafından yapılan çalışmada, 3 farklı metotla bal üretimi yapılmıştır. Bunlar; arılara herhangi bir besin vermeden hakiki bal üretimi, arıların sakkaroz ve invert şeker şurubu ile beslendirilmesi ile üretilen ballardır. Üretim sonunda, elde edilen bal örneklerinde nem içerikleri; hakiki balda %15,36, invert şekerle beslenen arılardan elde edilen balda %15,50 ve son olarak en yüksek nem içeriği %17,11 ile sakkaroz şurubu ile beslenen arılar tarafından üretilen ballarda tespit edilmiştir.

Riberio vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, hakiki bal örneği %10, %25, %50 ve %75 oranlarında YFMS ile hilelendirerek balların nem içeriklerindeki değişim belirlenmiştir. Hakiki bal örneğinin ve YFMS’nun nem içerikleri sırasıyla %17,60 ve %22,80 olarak tespit edilmiştir. Şurup ilave seviyesi arttıkça hileli balların nem içeriklerinde de artış görülmüş ve

hileli ballarda en düşük nem değeri %10 şurup katkılı balda %18,20 ile tespit edilirken en yüksek nem değeri ise %75 şurup katkılı balda %20,80 olarak tespit edilmiştir.

Cohen ve Weish (2010) tarafından yapılan çalışmada, İsrail’de üretilen kalorisi azaltılmış (polidekstroz ve sorbitol ilaveli) ve katkısız bal örneklerinin nem içerikleri tespit edilmiştir. Düşük kalorili örneklerinin nem değerleri %17 ve %18 olarak bulunurken katkısız bal örneklerinin nem değerleri ise % 15,8 ve %16,5 olarak bulunmuştur.

pH

Balların karakterizasyonunda önemli yer tutan bir diğer parametre de pH’dır. Balın pH değeri, coğrafi ve botanik kaynağına göre değişiklik göstermektedir. Bal, içerdiği çeşitli asitler ve mineral madde içeriğinden dolayı sulu ortamda ortama H^+ iyonu vererek düşük pH değerlerine sahip olabilmektedir. Bu çeşitli asitler ve mineral maddeler ortamda tampon görevi gördüğünden dolayı da pH değeri direkt olarak serbest asit değeri ile ilişkili değildir. (Abu-Tarboush vd. 1993). Ballar, fenolik bileşen içeriği, hidrojen peroksit içeriği, ozmotik etki ile beraber sahip oldukları düşük pH değerleri ile antimikrobiyal etki göstererek mikrobiyal çoğalmaların ve gelişimlerin önüne geçerek mikrobiyal bozulmaları engellemektedir (Mandal ve Mandal, 2011).

Yılmaz ve Küfrevioğlu (2001) tarafından yapılan çalışmada Doğu ve Güneydoğu Anadolu’da üretilen 45 adet çiçek balının pH değerleri 3,2 ile 4,3 arasında değişkenlik gösterirken, ortalama pH değerleri 3,8 olarak bulunmuştur. Acquarone vd. (2007) çalışmalarında, Arjantin’de üretilen 19 farklı çiçek balının pH değerlerini 3,00 ile 3,88 arasında tespit etmişlerdir.

Riberio vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, hakiki bal örneğinin %10, %25, %50 ve %75 oranlarında YFMS ile hilelendirilerek pH ölçümleri yapılmıştır. Hakiki bal örneği ve YFMS’nun pH değerleri sırasıyla 3,10 ve 4,70 olarak tespit edilmiştir. Şurup ilave seviyesi arttıkça hileli balların pH değerlerinde de artış görülmüştür. Hileli ballarda en düşük pH değeri 3,30 ile %10 şurup katkılı balda tespit edilirken en yüksek pH ise %75 şurup katkılı balda 3,98 olarak tespit edilmiştir.

Tosun (2004) tarafından yapılan çalışmada, 3 farklı şeker şurubu ile %10-%50 aralığında hilelendirilen ballarda pH değerlerinde oluşan değişimleri tespit edilmiştir. Başlangıç seviyesinde 3,40 ile 3,76 arasında değişiklik gösteren balların pH değerleri şurup ilavelerindeki artışlar ile beraber genellikle düşüş eğilimi göstermiştir. En yüksek pH değerleri şurup katılmayan bal örneklerinde tespit edilirken, en düşük pH değerleri ise %50 şurup katkılı örneklerde tespit edilmiştir.

Oroian vd (2018) tarafından yapılan çalışmada, Romanya’da üretilen 55 adet hakiki bal ve fruktoz, glikoz, invert şeker, hidrolize ünilin şurupları ile %5-%50 oranlarında hilelendirilmiştir. Hakiki balların pH değerleri 4,04 ile 5,01 arasında değişkenlik gösterirken, hileli ballarda şeker şurubu ilavesi arttıkça pH değerlerinde de azalmalar tespit edilmiştir. En yüksek ve en düşük ortalama pH değerleri %5 ve %50 hileli ballarda sırasıyla 4,77 ve 3,84 olarak tespit edilmiştir.

Serbest Asitlik

Baldaki serbest asitliğin ve düşük pH’nın ana kaynağı içerdiği organik asitlerdir. Asitler, toplamda bal kompozisyonunda %0,5 civarında bulunmalarına rağmen balın organoleptik, fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir role sahiptirler (Karabagias vd, 2014). Serbest asitlik, balın botanik ve coğrafik kaynağının belirlenmesinde ve spesifik olarak çiçek balı ve çam balının birbirinden ayrımı tespitinde kullanılan yardımcı parametrelerdendir (Silva vd 2016; Sanz vd 2005). Balın sahip olduğu düşük pH değeri ile beraber baldaki asitlik belirli bir seviyede ise bal antimikrobiyal özellik gösterir ve bu özellik baldaki asitliği temsil eden organik asitlerden glukonik asidin oksidasyonu sonucu açığa çıkan hidrojen peroksit vasıtasıyla ile kazanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, ballarda 30’un üzerinde organik asit tespit edilmiştir. Bunlardan bazıları ve en önemlileri, formik asit, asetik asit, bütirik asit, sitrik asit laktik asit olarak sıralanabilir (Mato vd 2003). Serbest asitlik değeri fermentasyon indikatörü olarak da görülmektedir. Kötü depolama koşulları, direkt ısıya maruz bırakma, mikrobiyal kontaminasyon ve/veya balda doğal olarak bulunan mayaların aktif bir şekilde çalışması ile parçalanmış bileşenler serbest asitlik değerinin yükselmesine sebep olmaktadır. Bozulma ileri derecede ise olay fermentasyon ile sonlanabilmektedir.

Mendes vd (1998) çalışmalarında, Portekiz’de satışa sunulan 25 farklı marka balın serbest asitlik içeriğini en düşük 12,0 meq/kg en yüksek ise 38,7 meq/kg olarak tespit etmişlerdir. Boussaid vd (2015), araştırmalarında Tunus’ta üretilen farklı floral orijine sahip 60 adet bal örneğinde serbest asitlik değerlerini 8,15 meq/kg ile 27,77 meq/kg aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Al-Farsi vd (2018), Umman’da üretilen 50 adet monofloral ve 8 adet multifloral 58 adet bal örneğinde serbest asitlik değerlerini 1,99 meq/kg ile 126 meq/kg aralığında bulmuşlardır. Bergamo vd (2019), Brezilya’da üretilen, 16 adet çam balı ve 25 adet çiçek balı örneklerinin serbest asitlik değerlerini 11,71 meq/kg – 54,94 meq/kg aralığında yayılım gösterdiğini belirlemişlerdir.

Tosun (2004) çalışmasında fruktoz, glikoz ve sakkaroz şurupları ile %10-%50 arasında hilelendirdiği bal örneklerinde serbest asitlik miktarlarını 16,25 meq ile 33,0 meq/kg aralığında tespit etmiştir.

Oroian vd (2018) tarafından yapılan çalışmada, Romanya’da üretilen 55 adet hakiki bal ve 150 adet piyasadan elde edilen bal fruktoz, glikoz, invert şeker ve hidrolize ünilin şurupları ile sırasıyla %5-%50 oranlarında hilelendirilmiştir. Hakiki balların serbest asitlik değerleri 3,40 meq/kg ile 37,10 meq/kg arasında bulunurken hileli balların serbest asitlik değerlerinin 7,0 meq/kg - 332,2 meq/kg arasında yayılım gösterdiği belirlenmiştir.

Diastaz Sayısı

Bütün doğal gıdalar gibi bal da çeşitli enzimler içermektedir. Balda bulunan enzimlerin kaynağının bal arası, polen ve nektar olduğu bilinmektedir (Odda vd 1990). Arı, topladığı nektarı kendi bünyesinde bir süre tutar yutak bezlerinde ürettiği diastaz, invertaz, glikoz oksidaz gibi enzimler ekleyerek kısmen olgunlaştırır ve nektar-enzim karışımını kovana ilave eder. Enzimlerin aktivitesi kovanda da devam eder ve nektarın bala dönüşümü için gerekli olan olgunlaşmanın büyük kısmı kovan içerisinde gerçekleşir. İnvertaz enzimi sakkarozu glikoz ve fruktoza parçalarken, glikoz oksidaz enzimi glikozun çok az bir kısmını hidrojen peroksit ve glukonik aside dönüştürerek balın asitliğini yükselterek balın antimikrobiyal kapasitesini artırır (Suare, 2017). Baldaki diastaz enziminin varlığı ilk olarak Auszinger tarafından 1910 yılında tespit edilmiştir (White, 2015). Diastaz enziminin substratı ise nişastadır ve nişasta moleküllerini, dekstrinlere, oligosakkaritlere, dissakkaritleri ve monosakkaritlere dönüştürebilmektedir. Diastaz, α amilaz ve β amilazdan oluşur ve α 1-4 glikozidik bağları üzerinden dallanmış zincirleri indirgen olmayan uçtan başlayarak parçalar (CE Atwell, 1997). Diastaz, ısıyla kolayca tahrip edilebildiğinden balın tazeliğinin ve ısıl işleme tabi tutulup tutulmadığının bir göstergesi olarak kalite parametrelerinden biri sayılmaktadır (Da Silva vd 2016).

Kahraman vd (2010) tarafından yapılan çalışmada Marmara ve Doğu Anadolu bölgelerinde üretilen 110 balın diastaz sayısı ortalamaları sırasıyla 9,89 olarak 9,7 olarak tespit edilmiştir. Pasiasa vd (2018) çalışmalarında, Yunanistan’da üretilen 11 adet monofloral ve 30 adet multifloral bal örneğinin diastaz sayısı ortalamalarını 14 olarak bulmuşlardır. Seran vd (2007) tarafından yapılan çalışmada, İspanya’da üretilen 49 adet bal örneğinin diastaz aktiviteleri 3,99 ile 49,42 arasında yayılım gösterdiği ve ortalama değerlerinin 12,34 olduğu tespit edilmiştir.

Tos vd (2008) tarafından yapılan araştırmada, Arjantin’de üretilen 6 adet multifloral balın diastaz aktiviteleri ölçölmüş ve sonrasında 60 °C, 70°C, 80°C, 90°C ve 100 °C aralıklarında ısıt işlemlere maruz bırakılmıştır. 6 adet kontrol bal örneğinin diastaz sayıları, başlangıçta 11,2 – 25,8 arasında değışkenlik gösterirken, uygulanan sıcaklık değeri yükseldikçe örneklerin diastaz aktivitelerinin düştöğü gözlenmiş ve 100 °C ısıt işleminde herhangi bir diastaz aktivitesine rastlanmamıştır. Ölçölebilen en düşük aktiviteler 90°C sıcaklıkta minimum 5,2 olarak tespit edilmiştir.

Özcan vd (2006) tarafından yapılan araştırmada, sakkaroz şurubu ve invert şurup ile beslenen arılardan elde edilen balların diastaz aktiviteleri, şekerle beslenmeyen arılardan elde edilen balla kıyas edilmiştir. En yüksek diastaz değeri 10,9 ile hakiki balda, en düşük diastaz değeri 5,0 ile invert şurup ile beslenen arılardan elde edilen balda tespit edilmiştir. Sakkaroz şurubu ile beslenen arıların ürettiğ i balın diastaz aktivitesi ise 8,3 olarak bulunmuştur.

Tosun (2004) tarafından yapılan araştırmada, hakiki balları fruktoz, sakkaroz ve glikoz şurupları ile belirli oranlarda hilelendirmiş ve hilelendirilen ballarda diastaz sayısında meydana gelen değışimi ölçölmüştür. Ballardaki şeker şurubu oranı arttıkça diastaz sayısında düşme gözlemlenmiştir. Bal örneğinin diastaz sayısı %10’luk sakkaroz şurubu ilavesi ile 14,28 olan diastaz sayısı 13,4’e düşerken, %50’lik şurup ilavesi ile 6,70 değeriine kadar gerilemiştir. Benzer düşüşler diğ er şeker şurubu ilavelerinde de tespit edilmiştir.

Elektrik İletkenliğı

Elektrik iletkenliğı, genellikle balların botanik ve coğrafi kaynağının belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır (Yadata, 2014). Ç iğ ek ballarında bulunması gereken maksimum iletkenlik miktarı 800 µS/cm iken bu değ er salgı ballarında ise minimum 800 µS/cm olarak belirlenmiştir (TGK, 2020). Elektrik iletkenliğı direkt olarak balın iç erdiğ i mineral madde ile orantılı olarak değışmektedir. Ş eker şuruplarında mineral maddeler genellikle çok az veya hiç bulunmadığından dolayı ballarda yapılan taklit ve hilenin belirlenmesinde de kullanılan önemli bir parametre olarak önümüze çıkmaktadır.

Simsek vd (2012) çalışmalarında, Türkiye’nin 22 farklı şehrinden temin ettikleri 31 farklı ç iğ ek, ç am ve kestane balı örneklerinde elektrik iletkenliğı testi yaparak balların tağışış e uğrayıp uğramadıklarını kontrol etmişler ve tüm balların bal kodeksi (2020) kapsamında uygun iletkenlik değ erlerine sahip olduklarını belirlemişlerdir.

Czipa vd (2019) tarafından yapılan çalışmada, 44 farklı akasya balı örneğ i %30 ve %40 oranlarında glikoz, fruktoz ve iki farklı invert şeker şurubu ile hilelendirilmiştir. Başlangıç seviyesinde balların ortalama elektrik iletkenlik değ erlerini 141,00 µS/cm olarak tespit

edilirken glikoz, fruktoz ve invert şeker şuruplarında ise sırasıyla 7,49 $\mu\text{S/cm}$, 11,00 $\mu\text{S/cm}$ 39,10 $\mu\text{S/cm}$ ve 65,20 $\mu\text{S/cm}$ olarak bulunmuştur. İlave edilen şeker şurupları ile balların iletkenlik değerlerinin de düştüğü tespit edilmiştir. En düşük değer %40 glikoz şurubu ilave edilen örnekte 137,00 $\mu\text{S/cm}$ olarak tespit edilmiştir.

HMF

Balda bulunan sakkaroz şekerinin inversiyonu ve heksoz şekerlerinin (fruktoz ve glikoz) asidik ortamda kötü ortam koşulları ve sıcaklıkla beraber dehidrasyonu sonucu üç molekül su kaybetmesi sonucu HMF bileşiği meydana gelmektedir Taze bal, çok az HMF içerir veya hiç içermez ve 15mg/kg altında HMF içeren ballar taze olarak nitelendirilir (Belitz ve Grosch, 1999).

Balda metalik iyonlarının artışının HMF'yi katalizledikleri belirtilmiştir (Anam ve Dart, 1995). Balda HMF miktarını arttıran en önemli parametreler sıcaklık, şeker şurubu ilaveleri ve kötü depolama koşullarıdır (uygun olmayan ortam nemi, yüksek sıcaklık ve uzun depolama süresi). Baldaki konsantrasyonuna göre HMF'nin toksik ve kanserojen olabileceği belirtilmiştir. Yapılan çalışmalarda bala ilave edilen şeker şuruplarının HMF oranını arttırdığı bilinmektedir. İlave edilen şekerlerin bal-şurup karışımında homojen bir şekilde dağılması ve tekdüze bir görünüm kazanması için karışım şurup ilave edildikten sonra ısıtılmaktadır ve bu işlem HMF oranının artışına neden olmaktadır (Fallico, 2004; Bath, 1999; Anidiobu vd 2019). HMF içeriğinin yüksek miktarda tespit edilmesi halinde balın, ısıl işleme maruz bırakıldığı ve/veya kötü ortam koşullarında uzun süre depolandığı sonucu çıkartılabilir. Ülkemizde ballarda HMF içeriği maksimum 40mg/kg olarak belirlenmiştir (Bal tebliği, 2020).

Escrice vd (2016) çalışmalarında Burkina Faso'da üretilen 27 adet bal örneğinde HMF içeriklerini 1,02 mg/kg ile 35,60 mg/kg arasında olduklarını belirlemişlerdir. Oroian (2012) çalışmasında, Romanya'da üretilen 17 adet bal örneğinde HMF değerlerinin 0,5 mg/kg - 22,6 mg/kg aralığında yayılım gösterdiğini tespit etmiştir. Smanalieva ve Senge (2009) yaptıkları araştırmada, Almanya'da üretilen 39 adet monofloral yalancı akasya balı, püren balı, ayçiçeği ve kanola ballarında ortalama HMF içeriklerini sırasıyla 10,93 mg/kg, 11,93 mg/kg, 17,17 mg/kg ve 12,8 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Bath (1999) tarafından yapılan çalışmada ayçiçeği balı ve okaliptüs ballarının HMF içeriklerini sırasıyla 44,5 mg/kg ve 12,3 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Aynı ballar, 50, 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda sırasıyla 15, 30, 45 ve 60 dk ısıl işleme maruz bırakılmış ve HMF değişimi belirlenmiştir. 70 °C 'de 60 dk'lık ısıl işlemde ayçiçek ve okaliptüs ballarının HMF miktarlarının sırasıyla 76,6 mg/kg ve 31 mg/kg'a yükseldiği tespit edilmiştir.

Fallico vd (2004) tarafından yapılan çalışmada, portakal çiçeği balında HMF miktarı 3,43 mg/kg olarak bulunurken okaliptüs balında HMF tespit edilememiştir. Örneklerin 50 °C’de 48 ile 144 saat arasında ısıtılma tutulması sonucunda ise HMF belirlenmiştir. HMF içermeyen okaliptüs balında ilk olarak 108 saat sonunda 12mg/kg HMF tespit edilirken 144 saat sonunda bu miktarın 20,5 mg/kg’a çıktığı belirlenmiştir. Uygulanan ısıtılma işlemi sonunda, portakal çiçeği balının HMF değerinde ise 6 mg/kg’dan 27,6mg/kg’a kadar yükselen bir değişim gözlenmiştir.

Anidiobu (2019) tarafından yapılan araştırmada hakiki balda HMF miktarı 23,99 mg/kg olarak tespit edilirken, sakkaroz şurubu ile %10, %50, %70, %90 oranlarında hilelendirilen katkılı ballarda HMF değerleri sırasıyla 88,91 mg/kg, 201,22 mg/kg, 220,34 mg/kg ve 288,75 mg/kg bulunmuştur.

Craciun vd (2020) çalışmalarında, bal örneğini fruktoz, glikoz, sakkaroz ve maltoz şeker şurupları ile hilelendirmenin yanı sıra, bal arılarını da aynı şuruplarla besleyerek elde edilen balların HMF değerlerini belirlemişlerdir. Katkısız balda HMF değerini 1,21 mg/kg olarak tespit ederlerken, şurup ile hilelendirilen örneklerin HMF değerlerini 18,5 mg/kg - 24,6 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Şeker şurupları ile besledikleri arılardan elde ettikleri ballarda ise 23,0 mg/kg ile 40,9 mg/kg aralığında HMF tespit etmişlerdir.

Tosun (2004) araştırmasında 5,85 mg/kg ve 3,35 mg/kg HMF değerlerine sahip hakiki balları sakkaroz, fruktoz ve glikoz şurupları ilave ederek hilelendirmiştir. Glikoz ve fruktoz şurubu ilaveli ballarda şurup oranı arttıkça HMF miktarında da artış tespit ederken, sakkaroz şurubu ilaveli ballarda şurup miktarının artışıyla beraber karışımdaki HMF miktarında azalma tespit etmiştir. En düşük HMF miktarı 1,53 mg/kg ile %50 glikoz şurubu ilave edilen balda tespit ederken, en yüksek HMF oranını %50 fruktoz içeren örnekte 29,66 mg/kg olarak saptanmıştır.

Şeker Profili

Balın karbonhidrat kompozisyonunu belirleyen bazı faktörler vardır. Bunlar; botanik ve coğrafik orijin, nektarın toplandığı bitkiler ve salgının toplandığı ağaçlar, çevresel ve iklimsel etmenlerdir (Mateo & Bosch-Reig, 1997; Smanalieva, 2009). Monosakkaritler, dissakkaritler, trisakkaritler ve yüksek molekül ağırlıklı oligosakkaritlerle birlikte karbonhidratlar balın toplam kuru maddesinin %95’e yakın kısmını teşkil ederler. Çiçek balında, ana bileşenler fruktoz ve glikoz monosakkaritleridir. Fruktoz ballarda baskın olarak bulunan şeker olup glikoz ile beraber balın yaklaşık %70’ini oluşturmaktadır. Sakkaroz, maltoz, turanoz ve trehaloz ise çiçek balında balda majör olarak bulunabilen dissakkaritler olup melezitoz ve rafinoz şekerleri

de am balında daha fazla rastlanılan dissakkaritlerdir. Yapılan bazı çalışmalarda, balda minör olarak gentiobioz, erloz, panoz, izomaltoz, erloz, melibioz, maltotetraose, maltotrioz, nigeroz, kojibioz, gibi şekerler de tespit edilmiştir (Bogdanov vd 2013; Doner, 1977; Pascual-Mate vd 2018; Bodanov vd 2009; Lazaridou vd 2004).

Balda taklit ve hileyi engellemek amacıyla şeker içeriği için belirli kriterler bulunmaktadır. TK bal tebliğine göre, maltoz ve sakkaroz sırasıyla maksimum %4 ve %5 oranında bulunabilirler ayrıca glikoz + fruktoz toplamı minimum % 60 olmakla beraber fruktoz / glikoz oranının 0,9-1,4 aralığında olması gerekmektedir. Bu kriterlere uymayan ballar hileli olarak nitelendirilir (Bal tebliği, 2020).

Karbonhidrat grubunda yer alan şekerler, balın kuru maddesinin yaklaşık olarak %95'ini oluşturduğundan dolayı balın fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal özelliklerinden direkt olarak sorumludur. Balın şeker profili; fruktoz/glikoz oranı, içerdiği disakkarit ve trisakkaritlerin miktarı, yüksek moleküllü şeker içeriği ve şekerlerin kristalize olabilme özelliğinden dolayı balın tekstürel ve reolojik davranışlarını belirlemektedir. Ayrıca, balın viskozitesini, kristalizasyonun derecesini, raf ömrünü belirlemektedir. Örneğin, birçok bal glikoz açısından aşırı doygun çözeltilerdir ve glikoz, oda sıcaklığında bile glikoz monohidrat formunda kristalleşebilmektedir. Bu yüzden düşük fruktoz/glikoz oranına sahip ballarda kristallenme oranı ve hızı daha yüksek olduğu bilinmektedir. Yarı katı bir gıda olarak nitelendirilen balın fruktoz/glikoz oranının 1'in üzerinde olması durumunda balın kristalize halinden öte akışkan sıvı durumda olacağının göstergesi olarak kabul edilir. Fruktoz/glikoz oranının 1'in altında en yüksek, 1,33 değerinin üzerinde olması durumunda kristalizasyon hızı en düşük konumdadır. Glikoz/su miktarı da kristalizasyonu belirleyen önemli bir parametredir ve oran 1,7'nin altında ise düşük 2'nin üzerinde ise yüksek olasılıkla kristalizasyonunun gerçekleştiği belirtilmektedir (Oroian vd 2013; Dobre vd 2012; White, 1978). Ballar genellikle newtonian akış özelliği göstermektedir. Fakat kristalizasyon ve şeker kompozisyonunda yüksek moleküllü şeker bileşiklerinin bulunması newtonian olmayan özelliklerin belirmesine sebep olabilmektedir (Witczak vd 2011). Kristalizasyon balın sıvı fazında nem oranının artmasına neden olur ve reolojik ve tekstürel özelliklerin değişmesine yol açar bu da balda doğal olarak bulunan mayaların çoğalmasına neden olur. Böylece ilerleyen süreçte ürünün fermentasyona maruz kalmasına neden olur (Lazaridou vd 2004; Doner, 1977).

Lazaridou vd (2004) tarafından yapılan çalışmada, Yunanistan'da üretilen 24 adet am balı ve 9 adet iek balının GC metodu ile şeker profili analizi gerçekleştirilmiş ve glikoz, fruktoz, sakkaroz maltozun yanısıra 8 farklı farklı şeker içeriği tespit edilmiştir. Bunlardan bazıları, izomaltoz, rafinoz, erloz, melezitoz olarak belirlenmiştir. Balların, glikoz ve fruktoz

miktarları sırasıyla, %13,5-%36,3 ve %22,1-%41,3 aralığında tespit edilirken maltoz miktarı %1,9 ile %6,7 arasında değişkenlik göstermiştir.

Oroian vd (2013) tarafından yapılan çalışmada, İspanya’da üretilen 6 farklı monofloral ve polifloral balın HPLC metodu ile şeker profili analizi yapılmıştır. Örneklerin fruktoz miktarları %31,50-36,09 arasında, glikoz değerleri %26,56 ile %31,20 aralığında ve sakkaroz miktarları %2,12 ile %3,42 aralığında tespit edilmiştir. Fruktoz/glikoz oranlarının ise 1,02 ile 1,32 aralığında değişkenlik gösterdiği belirtilmiştir.

Escriche vd (2016) tarafından yapılan araştırmada, 18 adet Burkina Faso’da üretilen farklı bölgelere ait balların şeker içerikleri HPAEC-PAD metodu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada glikoz + fruktoz miktarı ortalama 62-78 % bulunurken, sakkaroz şekeri %1-2 oranında tespit edilmiştir.

Dobre vd (2012) tarafından yapılan çalışmada, Romanya’da üretilen 52 adet çam balı ve çiçek balı örneklerinin şeker içerikleri HPAEC-PAD metodu ile analiz edilmiş ve fruktoz, glikoz, glikoz/su, sakkaroz oranları belirlenmiştir. Örneklerin fruktoz miktarı %37,7 ile %42,3 arasında değişkenlik gösterirken, glikoz içerikleri %28,2 - %38,7 oranında bulunmuştur. Sakkaroz ve maltoz şekerleri ise sırasıyla, %1,43-%2,3 ve %1,2 ile %1,9 arasında tespit edilmiştir. Bu şekerler haricinde bazı ballarda %1’in altında trehaloz ve melezitoz şekerleri belirlenmiştir.

Smanalieva ve Senge (2009) çalışmalarında, Almanya’da üretilen 6 çeşit baldan oluşan 39 adet bal örneğinin şeker profilini incelemişler ve fruktoz, glikoz, sakkaroz ve maltozun yanısıra, trehaloz, izomaltoz ve erloz şekerlerini de tespit etmişlerdir. Örneklerin fruktoz içeriğini %37,29 - %43,63, glikoz miktarlarını %24,96 - %40,83 ve fruktoz/glikoz oranı da 1,75-0,95 aralığında olduğunu belirlemişlerdir.

Oroian vd (2018) araştırmalarında, katkısız çam balını belirli oranlarda fruktoz, glikoz, hidrolize inülin, malt ekstraktı invert şeker şurupları ile hilelendirerek balın şeker profilinin değişimini incelemişlerdir. Katkısız bal örneğinde fruktoz, glikoz, sakkaroz, maltoz ve melezitoz şeker içeriği sırasıyla, %41,8, %33,08, %2,03, %0,56 ve %2,01 olan çam balı farklı hileleme oranlarıyla tağşişe maruz bırakıldıktan sonra belirtilen şeker içeriklerinin maksimum ve minimum değerlerini belirlemişlerdir. Fruktozu %20,92 - %60,92; glikozu %16,5 - %56,54, sakkarozu %1,01 - %2,3; maltozu % 0,28 - %24,92 ve son olarak melezitozu; %1,01 - %1,91 aralığında tespit etmişlerdir.

Yılmaz vd (2014) çalışmalarında, Türkiye’de üretilen bal örneğini hazırladıkları fruktoz ve sakkaroz şurupları ile hilelendirerek balın şeker profilindeki değişmeyi ölçmüşlerdir. Hakiki

balın fruktoz, glikoz ve sakkaroz miktarları sırasıyla, %32,47, %29,77 ve %1,64 olarak belirlemişlerdir. Şuruplar ile %5-%50 derecelerinde hilelendirilen bal-şurup karışımları sonuç olarak %23,13 - %44,44 arasında fruktoz miktarına, %15,34 - %32,31 aralığında glikoz içeriğine ve %0,92 - %33,97 aralığında sakkaroz içeriğine sahip olduklarını belirlemişlerdir.

Tosun (2004) tarafından yapılan çalışmada, üç farklı bal örneği glikoz, YFMS ve sakkaroz şurupları ile %10 ile %50 arasında hilelendirilmiş ve HPLC metodu ile şeker profil analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerde, bal-şurup karışımlarında YFMS şurubu içeren karışımların fruktoz oranı artarken glikoz ve sakkaroz miktarının düştüğü, glikoz şurubunun kullanıldığı karışımlarda glikoz oranı artarken sakkaroz ve fruktoz oranının azaldığı, sakkaroz şurubu kullanılan karışımlarda ise sakkaroz miktarının arttığı, glikoz ve fruktoz miktarlarının azaldığı tespit edilmiştir. Hazırlanan hileli ballarda ölçülen maksimum-minimum şeker miktarları; fruktoz %18,35-%39,50 aralığında; glikoz %28,27 ile %36,61 arasında; sakkaroz %0- %5,40 aralığında ve son olarak maltoz şekeri %0,2 ile %7,76 aralığında tespit edilmiştir.

Karbon İzotop Oranı ve C₄ Şeker İçeriği

Bitkiler fotosentez sınıflandırmasına göre C₃ (Calvin döngüsü), C₄ (Hatch-Slack döngüsü), ve CAM (krassulasean asit metabolizması) bitkileri olarak gruplandırılır. C₃ bitkilerine örnek olarak şeker pancarı, buğday, pirinç, arpa, yulaf, pamuk, okaliptüs, ayçiçeği ve patates bitkileri verilebilir. Buna karşılık şeker kamışı, mısır, sorgum gibi bitkiler C₄ bitkileri içerisinde yer alırken; agave (sabır otu) bitkisi de CAM bitki grubuna dahildir (Jenkins, 2014). Verilen bitki örneklerine bakılacak olursa C₃, C₄, ve CAM bitkileri arasında hileli ve taklit bal üretiminde kullanılan bitkiler bulunmaktadır. Mısır, pirinç, papates ve agave gibi bitkilerin nişastalarından elde edilen şeker şurupları balda hilelendirme ajanı olarak kullanılırken; şeker pancarı ve kamışından elde edilen şekerler bala direkt veya dolaylı yollarla ilave edilebilmektedir.

$\delta^{13}\text{C}$ ‰ olarak ifade edilen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ İzotop oranı temel alınarak geliştirilen metot ile şurup ilaveli hileli balların tespiti gerçekleştirilebilmektedir. Bu metot için IRMS (İzotop oranı kütle spektrofotometresi) cihazları kullanılmaktadır. Analiz sonucunda, elde edilen bala ait $\delta^{13}\text{C}$ ‰ değeri ile bala dışardan şeker ilavesi olup olmadığı açığa çıkarılmaktadır. Bal arıları bal üretiminde genellikle C₃ bitkilerinden elde ettikleri özleri kullandıkları kabul edilmektedir. $\delta^{13}\text{C}$ IRMS metodu ile balda C₄ kaynaklı şeker şurupları mısır nişastasından elde edilen şuruplar, şeker kamışı şurubu ilaveleri kolaylıkla tespit edilebilirken bal ile yakın $\delta^{13}\text{C}$ değerlerine sahip C₃ bitki grubundaki bitkilerden elde edilen şeker şurupları (pancar şekeri ve pirinç nişastası şurubu) hileleri $\delta^{13}\text{C}$ metodu ile tespit edilememektedir. (Cabanero vd 2006; Kroff vd 2010). C₃, C₄ ve CAM bitkilerinin sahip oldukları $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla, $\delta^{13}\text{C}$ ‰-22 ile $\delta^{13}\text{C}$ ‰-33

aralığında, $\delta^{13}\text{C}$ ‰-10 ile $\delta^{13}\text{C}$ ‰-20 ve $\delta^{13}\text{C}$ ‰-11 ve $\delta^{13}\text{C}$ ‰-13,5 aralığında olduğu belirtilmektedir (Padovan vd 2007).

Simsek vd (2012) çalışmalarında, üreticilerden temin ettikleri 31 adet ve ticari olarak satılan 43 bal örneğinde olmak üzere toplamda 74 çam, çiçek ve kestane balı örneklerinde karbon izotop metoduna göre balda hile analizlerini yapmışlardır. Üreticilerden temin ettikleri ballarda herhangi bir hile tespit edemezlerken, 43 ticari balın 9'u çiçek balı 1'i çam balı olmak üzere hile oranları %7,9 ile %84,65 arasında değişen 10 hileli bal tespit etmişlerdir.

Tosun (2013) tarafından yapılan çalışmada, pancar şekerinden hazırlanan sakkaroz şurubu ve mısır nişastasından elde edilen glikoz şurubu ve YFMS ile ballar %10, %20, %40 ve %50 oranlarında hilelendirmiş ve $\delta^{13}\text{C}$ Karbon izotop metoduna göre hile belirleme çalışması yapılmıştır. Analiz sonucunda, sakkaroz ve %10 glikoz şurubu ilave edilen ballarda hile tespit edilemezken %20, %40, %50 glikoz şurubu ilaveli ballarda sırasıyla %14,3, %32,8 ve %41,65 hile tespit edilmiştir. YFMS ilaveli ballarda, %10 karışımda hile tespit edilemezken, %20, %40 ve %50 hile oranlarında sırasıyla, %12,55, %29,85 ve %39,30 oranlarında hileler tespit edilmiştir.

Çınar vd (2014) tarafından yapılan araştırmada, 2006-2008 yılları arasında Türkiye'de üretilen 100 farklı çam balı örneğinde karbon izotop oranına göre ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = \delta^{13}\text{C}$) balda hile analizi yapılmıştır. $\delta^{13}\text{C}_{\text{pro}}$ değerleri ‰-24,9 ile ‰-25,4 arasında olduğu tespit edilirken, $\delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$ değerlerinin ‰ -24,6 ile ‰ -25,1 aralığında değişkenlik gösterdiği ve ballarda herhangi bir hilenin söz konusu olmadığı belirlenmiştir.

Güler vd (2014) çalışmalarında YFMS-85, YFMS-55, glikoz sakkaroz ve arı yemi şurubu ile besledikleri arı kolonilerinden elde ettikleri ballar ile şurup ile beslenmeyen arılar tarafından üretilen ballarda $\delta^{13}\text{C}$ Karbon izotop metoduna göre hile belirleme çalışması yapmışlardır. YFMS-85 ile 20L/koloni ve 100L/koloni ile beslenen arılardan elde edilen ballarda ve YFMS-55 ile 100L/koloni oranında beslenen arılardan elde edilen ballarda hileler tespit edilebilmiştir. Glikoz şurubu, arı yemi şurubu ve sakkaroz şurubu ile beslenen arılardan elde edilen ballarda ise hile tespit edilememiştir.

Chartrand ve Mester (2019) araştırmalarında Kanada ve Brezilya'dan temin ettikleri 200'ün üzerinde gıda maddesinde (bal, bal içeren soslar, akçaağaç şurubu, mısır şurubu, hurma şurubu, soslar, ketçaplar vd) kararlı karbon izotop ölçümleri yapmışlardır. Balların, $\delta^{13}\text{C}$ değerleri ‰-25,25 ile ‰-28,03 arasında tespit edilerek tağşişe maruz bırakılmadıklarını belirlemişlerdir.

Prolin

Bal arısı tarafından bala ilave edilen aminoasit ve proteinler bal kompozisyonunda nispeten daha az yer kaplamakla birlikte balın kalitesini belirlemede bir indikatör olarak sayılmaktadır. Prolin balda baskın olarak bulunan aminoasit olup toplam aminoasit içeriğinin %50-85'ini oluşturduğundan dolayı balda protein miktarının göstergesi olarak görülmektedir (Iglesias vd 2004; White, 1978). Prolinin yanısıra balda, botanik kaynağına göre 26 farklı aminoasit bulunabilmektedir. Bunlardan bazıları; glutamik asit, asparajin, histidin, alanin, fenilalanin, tirozin, leusin ve izoleusin balda gözlemlenen bazı aminoasitlerdir. Baldaki proteinin kaynağı olarak polen gösterilirken, baldaki arısütü kontaminasyonunun da protein ve aminoasit içeriğine etkisi olduğu belirtilmektedir. (Krell, 1996; Hermosin vd 2003). Balda bulunan bazı minör bileşenlerin azotlu içerikleri ve sahip oldukları protein yapılarıyla balın protein içeriği üzerine etkisi olduğu savunulmaktadır. Bunlar; nükleik asitler, koenzimler, enzimler (invertaz, katalaz, glikozoksidaz, fosfataz), hormonlar, bazı vitaminlerdir (riboflavin, niasin, nicotinic acid, pantotenik asit, folik asit) (Kus, 2020)

Balın kalite indikatörlerinden biri olarak gösterilen protein ve aminoasit içeriği, balın taklit ve tağşişe uğrayıp uğramadığının ve olgunlaşma derecesinin bir göstergesi olarak kullanılır. Bu yüzden, ulusal ve uluslararası ölçekte birçok kodeks, tebliğ ve regülasyonlarda balda bulunması gereken asgari prolin miktarı belirlenmiştir. Ülkemizde, balın en az 300 mg/kg prolin içermesi gerektiği TKG bal tebliğinde (2020) belirtilmiştir.

Bath ve Singh (1999) araştırmalarında, Hindistan'da üretilen ayçiçeği ve okaliptüs ballarında prolin içeriklerini sırası ile 193 mg/kg ve 304 mg/kg olarak ölçmüşlerdir. Escriche vd (2016) çalışmalarında, Burkina Faso'da üretilen 18 adet multifloral, 2 adet çam balı ve 7 adet monofloral olmak üzere, 27 adet bal örneğinde prolin miktarlarını en düşük 437,8 mg/kg ve en yüksek 2169,4 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Al-Farsi vd (2018) tarafından yapılan çalışmada, Umman'da üretilen 58 adet çiçek balı örneğinin prolin miktarları maksimum 1168 mg/kg ve minimum 539 mg/kg olarak tespit edilirken ortalama prolin içerikleri 877 mg/kg olarak bulunmuştur. Nayik vd (2019) çalışmalarında, Hindistan orijinli 37 adet balda prolin miktarlarını 205,3 mg/kg ile 551,4 mg/kg arasında tespit etmişlerdir.

Hermosin vd (2003) tarafından yapılan çalışmada, İspanya'da üretilen 48 adet ticari bal örneğinde, prolin dahil olma üzere 23 farklı aminoasit tespit edilmiştir. Bunlardan bazıları, asparajin, glutamik asit, histidin, fenilalanin leusin, triptofan ve valanin'dir. Prolin miktarı en yüksek, lavanta balında 879 mg/kg, en düşük ise, kekik balında 70,2 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Özcan vd (2006) çalışmalarında, invert şurup ve sakkaroz şurubu ile besledikleri arılardan elde ettikleri bal örneklerinde toplam protein değerlerini katkısız olarak üretimini yaptıkları arılardan ettikleri balla mukayese etmişlerdir. Hakiki bal, sakkaroz ve invert şurupları ile beslendirilen arılardan elde edilen ballarda protein miktarlarını sırasıyla 1765 mg/kg, 1014 mg/kg ve 964 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Güler vd (2007) tarafından yapılan araştırmada hakiki bal, kontrol balı (arılar sadece bahar döneminde şeker şurubu ile güçlenmeleri için beslendirilmiş) ve hileli bal (arılar her gün şeker şurupları ile beslendirilerek bal üretimi sağlanmış) olmak üzere üç farklı çiçek balı kontrolü bir şekilde üretilmiştir. Hileli bal, kontrol balı ve hakiki bal örneklerinde sırasıyla ortalama 416,4 mg/kg, 501,6 mg/kg ve 530 mg/kg prolin tespit edilmiştir.

Czipa vd (2019) çalışmalarında hakiki balı glikoz, fruktoz ve iki farklı invert şeker şurubu ile %30 ve %40 oranlarında hilelendirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda, en düşük prolin miktarı %40 fruktoz şurubu ile hileli balda 179 mg/kg olarak tespit ederlerken, en yüksek prolin miktarını ise %30 glikoz şurubu ilaveli balda 274 mg/kg bulmuşlardır.

Renk

Ballarda renk değişkenliği balın elde edildiği nektar ve içerdiği polen miktarı dolayısıyla bitki orijinine bağlıdır. Birçok ülkede tüketicilerin tercihini etkileyen en önemli fiziksel parametrelerden birisi olması nedeniyle balın piyasa fiyatının belirlenmesi aşamasında önemli rol oynamaktadır (Krell, 1996). Bal rengi, balın floral kaynağının bir karakteristik özelliği olmasının yanı sıra balın ısıtılma tabi tutulup tutulmadığı, depolama süresinin uzunluğu ve depolama sıcaklığı hakkında bilgi vermektedir. Uygun olmayan yüksek sıcaklık koşullarında uzun süre depolama ve ısıtılma maruz kalmış balların renginde koyulaşma görülebilmektedir. Ayrıca renk parametresi, monofloral balların tespitinde bir sınıflandırma kriteri olarak kullanılmaktadır. Genellikle koyu renkli balların, açık renkli ballara oranla daha yoğun tat ve aroma karakterine sahip olduğu belirtilmektedir (Jaganathan ve Mandal, 2009). Koyu renkli balların açık renkli ballara kıyasla daha fazla fenolik madde ve mineral içeriğine sahip olduğu fakat daha düşük flavonoid içerdikleri raporlanmıştır (Bogdanov vd 2004; Belay vd 2015; Oroian vd 2016).

Renk yoğunluğu, şeker şurupları ile hilelendirilen ballarda hilenin belirlenebilmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Nişasta hidrolizi ile elde edilen; glikoz, fruktoz, maltoz, hidrolize inülin şurupları açık berrak renkli hatta renksiz olarak nitelendirilirler. Bu nedenle, bu şurupların hakiki ballara ilave edilmesiyle elde edilen hileli balların renklerinde açılma gözlenir (Schellart, 2011). Bunun yanı sıra hilelemede kullanılan bazı şuruplar; örneğin malt ekstraktı,

palmiye şekeri şurubu (jaggery), hurma şurubu gibi katkıları diğer şuruplara göre daha koyu renk yoğunluğuna sahip olup bala daha yakın hatta bazen baldan daha koyu renklerde de olabilmektedirler (Kamboj ve Mishra, 2015).

Balda renk analizi tayininde kullanılan L, a ve b değerleri sırasıyla; parlaklık (0-100), kırmızı-yeşil (+kırmızı, -yeşil), ve sarı-mavi (+sarı, -mavi)'yi temsil etmektedirler.

Yılmaz vd (2014) tarafından yapılan çalışmada bal örneği, sakkaroz ve fruktoz şurupları ile %10-%50 aralığında hilelendirilmiştir. Şurup ilave seviyesinin artışıyla örneklerin orantılı olarak L değerinin de arttığı, a ve b değerlerinin ise azaldığı belirlenmiştir.

Riberio vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, hakiki bal örneğinin %10, %25, %50 ve %75 oranlarında YFMS ile hilelendirilerek renk parametre ölçümleri yapılmıştır. Hakiki bal örneğinin L, a ve b değerleri sırasıyla 48,17, 7,88 ve 40,22 olarak ölçülmüştür. YFMS'nun L, a ve b değerleri sırasıyla 74,60, 6,57 ve 27,74 olarak belirlenmiştir. Şurup ilave seviyesi arttıkça hileli balların L değerlerinde kademeli olarak artış tespit edilirken b değerlerinde ise kademeli olarak azalmalar tespit edilmiştir. En yüksek L, a değerleri ve en düşük b değeri %75 şurup içeren örnekte sırasıyla 74,60, 11,33 ve 30,31 olarak tespit edilmiştir.

Tekstür

Gıdalarda 4 ana kalite faktörü vardır. Bunlar; 1- görünüş (renk, şekil, ebat), 2- tat aroma ve koku, 3- besin değeri (karbonhidrat, yağ, protein, mineral, vitaminler vb.) ve son olarak 4- tekstür (Bourne, 2020). Her gıdanın kendine özgü tekstürel özellikleri vardır. Tekstür; taze, işlenmiş ve işlenmemiş gıdaların ana kalite parametrelerinden biridir ve tüketici tarafından ürünün tercih edilebilirliğini etkileyen önemli etmenlerdendir. Bu nedenle son zamanlarda yapılan çalışmalarda, fizikokimyasal testlerin yanında tekstürel parametreler de göz önünde bulundurularak balların botanik kaynağını belirlenmesinde, hileli balların tespitinde, depolama sürecinde balların kalite parametrelerinin değişimlerinin ölçülmesinde tekstürel özellikler kullanılmaktadır. Ballara yapışkanlık, TPA ve geri ekstrüzyon testleri uygulanarak; yapışkanlık, sertlik, konsistens, kohesivlik, viskozite indeksi, elastikiyet, çiğnenebilirlik, yapışma kuvveti parametreleri elde edilmektedir (Conforti vd 2007; Mehryar vd 2011; Ameriei vd 2020; Sakdatorn, 2018; Oroian, 2017; Oroian, 2016).

Amariei vd (2020) tarafından yapılan çalışmada, trehaloz disakkarit şekerinin balın depolanması sürecinde kristalizasyon üzerinde olan etkilerini ölçmek için bala farklı miktarlarda ilave edilmiştir. Kontrol örnekleri ve trehaloz ilaveli bal örneklerine TPA uygulayarak sertlik, elastiklik, kohesivlik, yapışkanlık (adhesiveness), çiğnenebilirlik parametreleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, trehaloz ilaveli balların depolama

sürecinde kristalizasyon ve TPA kurvelerinde değişim gözlenmezken, trehaloz içermeyen örneklerin parametrelerinde değişimler gözlenmiştir. Örneğin, akasya balı kontrol örneğinde üçüncü aydan sonra kristalizasyon gerçekleşmiş ve kohesivlik 1,12 değerinden 0,96'ya düşerken sertlik 0,80 N'dan 0,88 N'a, yapışkanlık ise 1,55 N.s'den 1,67 N.s'ye yükselmiştir.

Mehryar vd (2011) tarafından yapılan çalışmada, 6 farklı botanik orijine sahip İran ballarında, balların viskozite ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri ile tekstürel özellikleri arasındaki ilişki yapışkanlık (stickness) testi ile ölçülmüştür. Örneklerin T_g değeri arttıkça yapışkanlık değerlerinin arttığı ve aralarında liner bir korelasyon ($R^2=0,85$) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca balların viskozite değerlerindeki artışın yapışkanlık miktarını arttırdığı tespit edilmiştir.

Sakdatorn vd (2018) uyguladıkları çalışmada, Tayland'da üretilen bal örneğini farklı derecelerde manyetik alan işlemine (1173 G, 1929 G ve 2289 G) ve farklı sıcaklıklarda (2 saat 15 °C ve 28 °C) ısıtılma tabi tutarak balların tekstürel ve reolojik özellikleri üzerine etkisi geri ekstrüzyon testi uygulanarak ölçülmüştür. Ölçüm sonucunda, sertlik konsistens, kohesivlik, viskozite indeksi parametreleri elde edilmiştir. En yüksek sertlik 15 °C'de kontrol örneğinde ölçülürken, manyetik alan işleminin tüm tekstür parametrelerinde azalma meydana getirdiği belirlenmiştir.

Oroian vd (2016) tarafından yapılan araştırmada, balların kimyasal kompozisyonunun ve ballara farklı derecelerde uygulanan (20, 30, 40, 50 and 60 °C) sıcaklık uygulamalarının tekstürel parametreler üzerine etkisini ölçmek için örneklerle TPA analizi uygulanmıştır. Örneklerle uygulanan sıcaklık derecesi arttıkça tekstürel parametrelerin (sertlik, elastiklik, kohesivlik, yapışkanlık çığnenebilirlik) değerlerinde azalmaların meydana geldiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde, örneklerin nem içeriğindeki artışın tekstürel parametre değerlerinin azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Fruktöz içeriğindeki artışın sertlik, yapışkanlık, kohesivlik ve çığnenebilirlik parametrelerinde azalmaya neden olurken, elastikiyet (springiness) değerinde artışa yol açtığı belirlenmiştir.

Reoloji

Reoloji terimi ilk olarak 1920'li yıllarda Eugene Bingham tarafından eski Yunanlı filozofların 'her şey akar' söyleminden yola çıkılarak kullanılmış olup maddenin akışını ve deformasyonunu incelemektir diye tanımlanmıştır. Bütün maddeler reolojik özelliklere sahiptir bu nedenden dolayı gıda teknolojisi, beton teknolojisi, plastik prosesi, polimer-kompozit teknolojisi, elektorreoloji gibi birçok alanda reoloji bilimine başvurulmaktadır. (Norton vd 2011).

Gıdalar; katılar, homojen sıvılar, katı içeren sıvı süspansiyonlar, jeller ve emülsiyonlar olarak farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Sıvı gıdaların kendilerine ait sabit bir şekilleri olmayıp konuldukları kabın şeklini alırlar. İçerisinde eriyik, ya da süspansiyon halinde katı bulunduran sıvı gıdalar; viskoz, elastik, visko-elastik özelliklerde olabilmektedirler. Bu tür sıvı gıdalar genellikle newtonian olmayan özelliktedirler. Bunun yanı sıra, bünyesinde eriyik halde düşük moleküllü bileşikler içeren (örneğin şeker gibi) sıvı gıdalar da genellikle newtonian özellikte olmaktadır. Bu gıdalar içerisinde az da olsa eriyik halde polimer bulundurması durumunda bazı newtonian olmayan davranışlar gösterebilirler (Norton vd 2011). Literatürde, bal reolojisi üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında, balların büyük çoğunluğu newtonian akış göstermekle birlikte az da olsa newtonian olmayan özelliklerde ballar bulunmaktadır. Bunlardan; karabuğday, püren ve manuka ballarının tiksotropik özellik gösterdiği ve okaliptüs balının içerdiği yüksek moleküllü bileşenlerden dolayı (örneğin protein ve polisakkaritler gibi) dilatant karakterde olduğu belirtilmiştir (Smanalieva ve Senge, 2009; Witczak vd 2011; Yanniotis vd 2006; Oses vd 2017).

Akışkan davranışları zamana bağlı ve zamana bağlı olmayan akışkanlar olarak 2 ana sınıfta incelenebilir.

Zamana bağlı olmayan akışkanlar

Çoğu maddenin akması zamandan bağımsızdır. Newtonian sıvılarda viskozite, kayma gerilmesinin kayma hızına oranıdır ve viskozite hem zamandan hem de kayma hızından bağımsızdır.

- **Newtonian akışkanlar:** Sabit sıcaklıkta, kayma gerilmesi veya kayma hızının değişmesi durumunda sabit bir viskoziteye sahip olan sıvılardır.
- **Newtonian olmayan akışkanlar:** Sabit sıcaklıkta, kayma gerilmesi veya kayma hızının değişmesi durumunda viskozitesi değişkenlik gösteren sıvılardır.
- **Kayma kalınlaşması gösteren akışkanlar (Dilatant):** Kayma gerilmesi altında kalınlaşan sıvılardır. Karıştırma veya kayma hızında artış ile bu tip sıvılar kalınlaşmaktadır. Sıvı bir ortamda katı partiküller içeren süspansiyonlar bu özelliği gösterebilmektedir.
- **Kayma incelmesi gösteren akışkanlar (Pseudoplastik):** Dilatant sıvılarının tersi özellikte olup kayma incelmesi davranışını gösterirler. Sabit sıcaklıkta, kayma gerilmesi veya kayma hızının değişmesiyle beraber viskozitesi azalan akışkanlardır. Ekmek hamuru, konsantre meyve suları, kremalar, birçok boya ve kozmetik ürünleri bu tür akışkanlara örnek olarak verilebilir.

- **Bingham plastik akışkanlar:** Bu tür sıvıların akabilmesi için belirli bir gerilme seviyesine ulaşmaları gerekmektedir. Kritik gerilme seviyesine ulaştıklarında malzeme akmaya başlar, bu aşamadan sonra sıvı newtonian akış özellikleri gösterir. Örneğin, ketçabın ambalajında akışını sağlamak için çalkalamak veya ambalajı belir bir miktar sıkmak gerekir. Kritik gerilme seviyesine kadar sıkılan ketçap sonrasında akmaya başlar.

Zamana bağlı olan akışkanlar

- **Tiksotropik akışkanlar:** Sabit kayma hızı altında akışkanın viskozitesi azalmaktadır. Baskının kalkması ile beraber materyal belirli bir süre içerisinde önceki haline geri döner. Nişasta kolası, jelatin, mayonez bu akışı gösteren bazı gıdalardır.
- **Reopektik akışkanlar:** Tiksotropik akışkanların tersi olarak sabit kayma hızı altında akışkanın viskozitesi artmaktadır.

Zamana bağlı olan akış eğilimindeki yapılarda kayma gerilimi yapının üzerinden kaldırıldığında yapı eski haline dönemez ve genellikle geri dönüşümü mümkün olmayan değişimler gerçekleşir. Çapraz bağlama, degradasyon, koagülasyon gibi fiziksel ve fiziko-kimyasal olaylar yapıların zamana bağlı akış göstermelerine neden olmaktadır.

Akış davranışı gösteren tüm sıvılar akışkan olarak nitelendirilir. Bütün akan sıvıların molekülleri arasında bağıl devinim hareketi görülür ve akış iç sürtünme kuvvetiyle kombine bir şekilde ilerler. Bu nedenle hareket halindeki tüm akışkanlar için belirli bir akış direnci oluşur. Akmaya karşı gösterilen bu dirence viskozite denir.

İdeal akış gösteren newtonian akış davranışlı akışkanlarda viskozite, kayma gerilmesinin kayma hızına oranıyla belirlenir ve bu iki parametrenin oluşturduğu akış eğrisinin yardımıyla (Şekil 2) viskozite değeri belirlenmektedir.

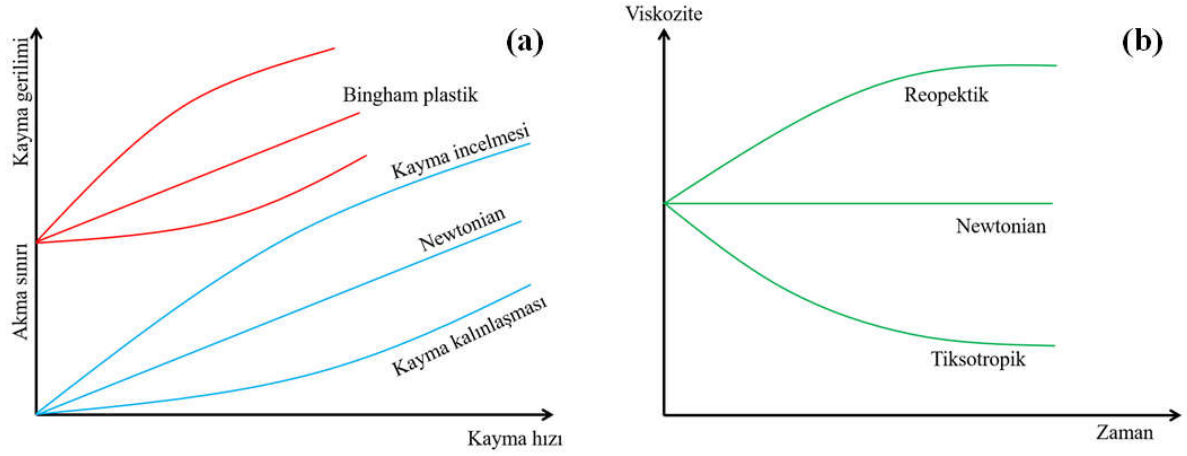
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ (Pa.s) (Newton Yasası)}$$

burada;

η , viskozite (Pa.s)

τ , kayma gerilimi (Pa)

$\dot{\gamma}$, kayma hızı (s^{-1})



Şekil 2. Farklı akış davranışlarına göre akış kurveleri: (a) zamana bağlı olmayan akışkanlar ve (b) zamana bağlı olan akışkanlar

Kayma gerilimi, birim alana uygulanan kuvvettir ve aşağıdaki bağıntıyla belirlenebilir:

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ (N/m}^2\text{)}$$

burada;

F, kuvvet (N)

A, alan (m²)

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/m.sn}^2$$

Kayma hızı ise aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir:

$$\dot{\gamma} = v/h \text{ (s}^{-1}\text{; 1/s)}$$

burada;

v, hız (m/s)

h, ıslak tabaka kalınlığı (m)

Elastik (Depolama) modülü G' (Pa): Örnek tarafından depolanan deformasyon enerjisini ölçen değer olup materyalin elastik davranışlarını temsil eder. Analiz sürecinde örneğe uygulanan kayma etkisi kaldırıldıktan sonra, örnek depoladığı enerjiyi eski haline dönmek için harcar ve bu dönüş genellikle kısmi olarak kazanılabilmektedir. Örneğin elastik yapısı ne kadar fazla ise G' değeri de o oranda artar ve geri kazanım o oranda artar.

Viskoz (Kayıp) modülü G'' (Pa): Örneğin viskoz davranışını temsil eder. Analiz süresince uygulanan kayma etkisi ile örnek tarafından kullanılan deformasyon enerjisini ölçen değerdir. Enerji, proses sırasında örneğin yapısını değiştirmek için kullanılır.

Balın en önemli karakteristik özelliklerinden birisi reolojisidir. Yarı katı, akışkan bir gıda olarak tanımlanan bal, sıvı halde iken genellikle newtonian özellik göstermektedir. Balın

reolojik özellikleri; kimyasal kompozisyonuna, sıcaklığa, içeriğindeki kolloidal madde miktarına, nem içeriğine, yapısındaki kristallenme miktarına ve kristallerin büyüklüğe bağlıdır (Oroian, 2015; Bhandari vd 1999). Reolojik özelliklerden en önemlisi olarak da viskozite öne çıkmaktadır. Viskozite; sıcaklık, nem içeriği, kimyasal kompozisyonu gibi parametrelere göre değişkenlik gösterebilmektedir. Yüksek miktarda katı madde içeriği barındıran süspansiyonlarda partiküller birbirilerine yakınlaşır ve daha güçlü partiküller arası interaksiyon gerçekleşmesi sonucunda viskozite artışı görülür. Balın viskozitesi, duyu kaliteyi etkilemesinin yanı sıra bal üretiminde sağımdan başlamak üzere baştan sona kadar tüm aşamalarda önemli roller oynamaktadır. Balın reolojik özellikleri, özellikle viskozitesi göz önünde bulundurularak ekipman proses dizaynı yapılır ve tüketiciye sunulmasına kadarki tüm proseslerde ısıtma, karıştırma, filtreleme, hidrolik transportasyon, şişeleme taşıma gibi aşamalarda elzem rol oynamaktadır (Yoo,2004; Yanniotis vd 2006). Bal viskozitesinin, ayrıca ürünün stabilitesinde ve raf ömrünün belirlenmesinde rol oynadığı bilinmektedir. Aynı miktardaki disakkaritler, monosakkaritlere nazaran balın viskozitesini daha fazla arttırmaktadır. (Chirife ve Buera, 1997). Baldaki disakkarit, trisakkarit ve yüksek molekül ağırlıklı ve uzun zincir yapılarına sahip polimerler ve kolloidal maddeler viskozite artışına neden olmaktadır (Bhandari vd 1999; Al-Mahasneh vd 2013). Balın fiziko-kimyasal özelliklerinin yanı sıra, hakiki balın kendine has reolojik ve tekstürel özellikleri bala hile yapıp yapılmadığı konusunda yol gösterici olabilir.

Viskozimetre ile balın saflığını belirleme çalışmaları ilk olarak 1911 yılında Fellenberg tarafından bala su karıştırılıp ostwald viskozimetresinde ölçümler yapılmasıyla başlamıştır (Blair, 1935). Bal reolojisi üzerine yapılan çalışmalar 1900'lü yılların ikinci çeyreğinde yoğunlaşmaya başlamıştır. Munro (1943) çalışmasında; karabuğday, sarı ve beyaz yonca, altınbaşak, adaçayı ve püren balı örneklerinin nem içeriklerini ve sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimlerini incelemiştir. Örnek viskozitelerini, 0°C-80°C aralığında MacMichael viskozimetresi ile ölçmüş ve sonuçları poise birimi cinsinden elde etmiştir.

Munro (1943) çalışmasında, günümüzde halen geçerlikleri olan şu sonuçları çıkarmıştır; nem içeriğindeki %1'lik eksilme ile meydana gelecek olan viskozite artışını önceki haline getirmek 3,5°C artışla mümkün olmaktadır. 15°C'nin altındaki sıcaklıklarda sıcaklığın viskozite üzerine etkisi maksimum olup oda sıcaklığından 30°C sıcaklığa kadar olan aralıkta viskozite düşüşü en yüksek hızda iken, 30°C'den sonra viskozitenin düşme hızında azalma meydana gelir. Aynı veya çok yakın nem içeriğine sahip iki farklı floraya ait balların viskozite değerleri de farklı olabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemlerinde bünyedeki

kolloidalllerin koagölasyonu sonucu balın renginde koyulaşma ve viskozitede kalıcı viskozite artışına neden olur.

Juszczak ve Fortuna (2006) tarafından yapılan çalışmada, Polonya’da üretilen karabuğday, ıhlamur, kolza ve çam balı örneklerine reolojik testler uygulanmıştır. Rotasyonel reoloji analizi yapılan tüm ballar newtonian akış özelliklerini göstermiştir. Balların viskoziteleri değerleri, flora kaynağına ve sıcaklığa göre değişkenlik göstermektedir. 25°C ölçüm sıcaklığında en yüksek viskozite 21,4 Pa.s ile ıhlamur balında, en düşük viskozite 9,0 Pa.s ile karabuğday balında ölçülmüştür. Balların aktivasyon enerjileri Arrhenius denklemi yardımıyla belirlenmiş ve E_a değerleri 92,34 kJ/mol ile 105,25 kJ/mol arasında tespit edilmiştir.

Escrache vd (2016) tarafından yapılan çalışmada, Burkina Faso’da üretilen 18 adet bal örneğine frekans taraması testi uygulanarak depolama (G'), kayıp modülü (G'') ve kompleks viskozite (η^*) parametrelerinden yola çıkılarak reolojik davranışları incelenmiştir. G' ve G'' parametrelerinde uygulanan frekans ile artış görüldüğü ve G'' modülünün G' modülünden daha yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Fruktöz içeriğinin G'' ve η^* parametre azaltıcı yönde etkisi olduğu, glikoz içeriğinin ise parametrelerde artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Belay vd (2017) tarafından yapılan çalışmada, Etiyopya’da üretilen 322 adet monofloral bal örneğine sıcaklık taraması (25°C-45°C) uygulanmıştır. Balların viskozite değerleri içerdikleri, nem ve sahip oldukları su aktivite değerleriyle bağlantılı oldukları sonucuna varmışlardır. Düşük su aktivitesi ve nem değerlerine sahip balların daha yüksek viskoziteye sahip oldukları belirlenmiştir. Örneklerin 25°C’de ölçülen viskozite değerleri 6,14 Pa.s – 22,49 Pa.s arasında bulunmuştur. Arrhenius denklemi kullanılarak elde edilen balların aktivasyon enerjilerinin ise 13,49 kJ/mol 98,59 kJ/mol arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. 25-45°C aralığında yapılan ölçümlerde tüm bal örneklerinin newtonian akış gösterdikleri belirtilmiştir.

Oroian vd (2018) tarafından, Romanya’da üretilen akasya, ayçiçeği ve polifloral çiçek ve çam ballardan oluşan 51 adet bal örneğine osilasyon testi uygulanmıştır. Reolojik testlerde, n^* kompleks viskozitesinin uygulanan frekanstan etkilenmediği viskoz modülünün elastik modülünden daha büyük değere sahip olduğu ($G'' \gg G'$) ve balların newtonian akış davranışı gösterdikleri belirlenmiştir.

Yoo (2012) tarafından yapılan araştırmada, Kore’de üretilen akasya balını invert şeker şurubu ile %10-%40 oranlarında hilelendirilmiş ve hazırlanan hileli örneklerle 0°C ile -14°C arasında osilasyon (frekans taraması) testi uygulanmıştır. Ölçümlerde G'' (viskoz) modülünün ve G' elastik (depolama) modülünden daha yüksek olduğu ve sıcaklık düşüktüçe (1dk/°C) en düşük sıcaklığa doğru bu farkın daha da arttığı gözlemlenmiştir. G'' değeri hileli bal

örneklerinde hakiki bala kıyasla %32,2-%37,4 arasında daha düşük değerlere sahip oldukları saptanmıştır.

Yılmaz vd (2014) tarafından yaptıkları çalışmada, Türkiye’de üretilen ticari bal örneği %10-%50 oranlarında sakkaroz ve fruktoz şurupları ile hilelendirilmiştir. Elde edilen hileli bal örneklerine sıcaklık taraması, sünme ve toparlanma, rotasyonel viskozite ve frekans taraması testleri uygulanmıştır. Şeker şuruplarının, bal örneğinin ve hileli bal örneklerinin newtonian akış sergiledikleri tespit edilmiştir. Hileli balların, hakiki bala kıyasla akış davranışları, visko-elastik ve sünme davranışlarında belirgin değişmelerin uygulanan reolojik testlerle belirlenebildiği sonucuna varılmıştır. Yüksek determinasyon katsayılarına sahip rotasyonel viskozite ve frekans taramalarından elde edilen η , G'' parametrelerinin hileyi belirlemede etkin rol aldığı belirtilmiştir.

Kamboj ve Mishra (2015) tarafından yapılan çalışmada, Hindistan’da üretilen polifloral ham bal örneği %5-30 arasında 6 farklı konsantrasyonda palmiye şeker şurubu ile hilelendirilmiş ve hazırlanan hileli ballara bazı reolojik testler uygulanmıştır. Sıcaklık taraması testi, sabit durum testi ve osilasyon testi uygulayarak hakiki ve hileli bal örneklerinde hilenin belirlenmesi amaçlanmıştır. Tüm hakiki bal örneklerinin newtonian akışta oldukları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda, hilenin sadece viskozite parametresine etki ettiği belirtilmiş, osilasyon testlerinden hileli balların hakiki ballardan ayrımı için belirgin parametreler elde edilememiştir. Hileli balların hakiki balardan farklı olarak newtonian olmayan bingham plastik modeline uydukları tespit edilmiştir.

Mostafa vd (2017) tarafından yapılan çalışmada, Mısır’da üretilen 4 farklı monofloral bal örneği nişasta solüsyonu, glikoz şurubu, melas ve distile su ile %1 ile %24 oranlarında hilelendirilerek reolojik karakterleri test edilmiştir. Hileli balların viskozitelerinin hakiki ballara nazaran daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Hileli balların kayma incelmesi davranışa ve newtonian akışa yakın özelliklere sahip oldukları belirtilmiştir.

Oroian vd (2018) tarafından yapılan çalışmada Romanya’da üretilen çam balı malt ekstraktı, glikoz, fruktoz, hidrolize ünilin, invert şeker şurubu ile %5-50 arasında hilelendirilmiştir. Örnekler, sünme ve toparlanma, rotasyonel viskozite ve frekans taraması testleri uygulanmıştır. Şeker şuruplarının ve bal örneğinin ve hileli bal örneklerinin newtonian akış sergiledikleri tespit edilmiştir. Bu testlerden elde edilen reolojik parametrelerden; rotasyonel viskozite, kayıp modülü, tiksotropik alan ve J_{max} (maksimum sünme uyumu) değerlerinin %5’e kadar uygulanan hileyi tespit etme imkânını verdiği belirtilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Araştırma materyali olarak, 2 farklı çiçek balı ve 2 farklı nişasta bazlı şeker şurubu kullanılmıştır. Çiçek balları, Bingöl ilinin iki farklı bölgesinden direkt olarak arıcılardan temin edilmiştir. Ballar kontrollü bir şekilde üretilmiş olup arılar herhangi bir şekilde şeker şurupları ile beslenilmemiştir. Bal 1 (B1) ve Bal 2 (B2) hakiki ballarının sağımları sırasıyla 17.08.2020 ve 18.08.2020 tarihlerinde yapılmıştır. Şeker şurupları, SRF 30 Hüner Glikoz-Fruktoz Şurubu (GFS) ve SM 40 Hüner Maltoz Şurubu (MS) Erzurum ili, organize sanayi bölgesinde şekerleme üretimi yapan bir işletmeden tedarik edilmiştir.

Denemenin Düzenlenmesi: Bal numuneleri GFS ve MS şeker şurupları ile 6 farklı seviyede (%5, %10, %20, %30, %40, %50) hilelendirilerek 24 adet hileli bal 2 adet kontrol balı ve 2 adet şurup örneği olmak üzere toplamda 28 adet örnek elde edilmiştir.

Örneklerin Hazırlanması: Kilit kapaklı şişe cam kaplarının içerisine karışım ağırlığı toplamda 750 g olacak şekilde bal-şurup karışımları tartılmıştır. Örnekler, 35 °C ayarlı su banyosunda (Şekil 3) 1 saat kadar bekletildikten sonra cam bagetler yardımı ile 3 dk. boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılarak karışımların homojen bir hal alınmaları sağlanmıştır. Hazırlanan örnekler ışık almayacak şekilde 25 °C ortam sıcaklığında analizleri yapılncaya dek muhafaza edilmiştir.



Şekil 3. Hazırlanan örnekler ve su banyosunda ısıtılmaları

Metot

Nem içeriği tayini

Örneğin nem içeriği ABBE refraktometresi kullanılarak 20°C ölçülmüştür. Örnek, cam bir baget yardımı ile karıştırılıp homojen hale getirildikten sonra kırılma indisi değeri okunmuştur. Kırılma indisine karşılık gelen nem içeriği Tablo 4 kullanılarak tespit edilmiştir.

Tablo 4. Refraktif İndeks'e Karşılık Gelen Nem İçeriği (IHC, 2009)

Nem İçeriği (g/100 g)	Refraktif İndeks (20°C)	Nem İçeriği (g/100 g)	Refraktif İndeks (20°C)	Nem İçeriği (g/100 g)	Refraktif İndeks (20°C)	Nem İçeriği (g/100 g)	Refraktif İndeks (20°C)
13,0	1,5044	16,0	1,4966	19,0	1,4890	22,0	1,4815
13,2	1,5038	16,2	1,4961	19,2	1,4885	22,2	1,4810
13,4	1,5033	16,4	1,4956	19,4	1,4880	22,4	1,4805
13,6	1,5028	16,6	1,4951	19,6	1,4875	22,6	1,4800
13,8	1,5023	16,8	1,4946	19,8	1,4870	22,8	1,4795
14,0	1,5018	17,0	1,4940	20,0	1,4865	23,0	1,4790
14,2	1,5012	17,2	1,4935	20,2	1,4860	23,2	1,4785
14,4	1,5007	17,4	1,4930	20,4	1,4855	23,4	1,4780
14,6	1,5002	17,6	1,4925	20,6	1,4850	23,6	1,4775
14,8	1,4997	17,8	1,4920	20,8	1,4845	23,8	1,4770
15,0	1,4992	18,0	1,4915	21,0	1,4840	24,0	1,4765
15,2	1,4987	18,2	1,4910	21,2	1,4835	24,2	1,4760
15,4	1,4982	18,4	1,4905	21,4	1,4830	24,4	1,4755
15,6	1,4976	18,6	1,4900	21,6	1,4825	24,6	1,4750
15,8	1,4971	18,8	1,4895	21,8	1,4820	24,8	1,4745

pH ve serbest asitlik tayini

Öncelikle, 4,01, 7,00 ve 10,01 pH değerlerine sahip buffer solüsyonları (Thermo Scientific) ile pH metrenin (Thermo Scientific ORION 3 STAR) kalibrasyonu yapılmıştır. Sonrasında, 0,01 g hassasiyetle 10,00 g örnek 250 ml'lik beher içerisine tartılmıştır. Üzerine 75 ml distile su ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımı ile balın tamamen çözünmesi sağlanmıştır. pH metrenin elektrotu, karışmakta olan çözelti içerisine daldırılarak pH değeri 0,01 hassasiyette sabitlendikten sonra pH ölçümü sonlandırılmıştır. Devamında, hazırlanan 0,05N NaOH çözeltisiyle pH 8,3'e erişinceye kadar örnek titre edilmiştir. Harcanan NaOH miktarı formülde yerine konularak serbest asitlik ölçümü tamamlanmıştır. (IHC, 2009).

$$\text{Serbest asitlik} = \frac{50a}{m}$$

m, tartılan numune miktarı (g)

a, harcanan NaOH çözeltisi (ml)

Diastaz sayısı tayini

Diastaz sayısı, Gothe unit'e göre, 1 g balda bulunan diastaz enziminin 1 saatte tamamen hidrolize edebileceği %1'lik nişasta çözeltisinin ml cinsinden miktarıdır.

Kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları

0,1 N İyot Çözeltisi (Potasyum İyodür: Fisher bioreagents CAS: 7681-11-0, İyot: Merck CAS: 7533-56-2): 18 g KI, bir miktar distile su ile çözüldükten sonra içerisine 12,7 g I₂ ilave edilerek çözülmesi sağlandıktan sonra hacim distile su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

NaCl çözeltisi (Sigma Aldrich CAS: 7647-16-5): 2,9 g NaCl bir miktar distile su ile çözülerek 100 ml ölçülü balona alınıp hacmi distile su ile 100 ml'ye tamamlanarak 0,1 N'lik NaCl çözeltisi elde edilmiştir.

Nişasta Çözeltisi (Sigma Aldrich CAS: 9005-84-9): 10 g nişasta, bir miktar distile su içinde kaynatılıp soğutulduktan sonra 1000ml'lik ölçülü balona alınıp hacmi distile su ile 1000ml'ye tamamlanarak %1'lik nişasta çözeltisi elde edilmiştir.

Fosfat Sitrat Tamponu (Sitrik asit: Sigma Aldrich CAS: 5949-29-1, HCl: IsoLab CAS: 932.106.2501 Sodyum Fosfat: Carlo Erba CAS: 10028-24-7): 21,01 g sitrik asit monohidrat bir miktar distile suda çözündürüldükten sonra 1000ml'lik ölçülü balona alınıp hacmi distile su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan 0,5 N'lik HCl'den yeterli bir miktar ilave edilerek çözeltinin pH'sı 5,2 olarak ayarlanmıştır.

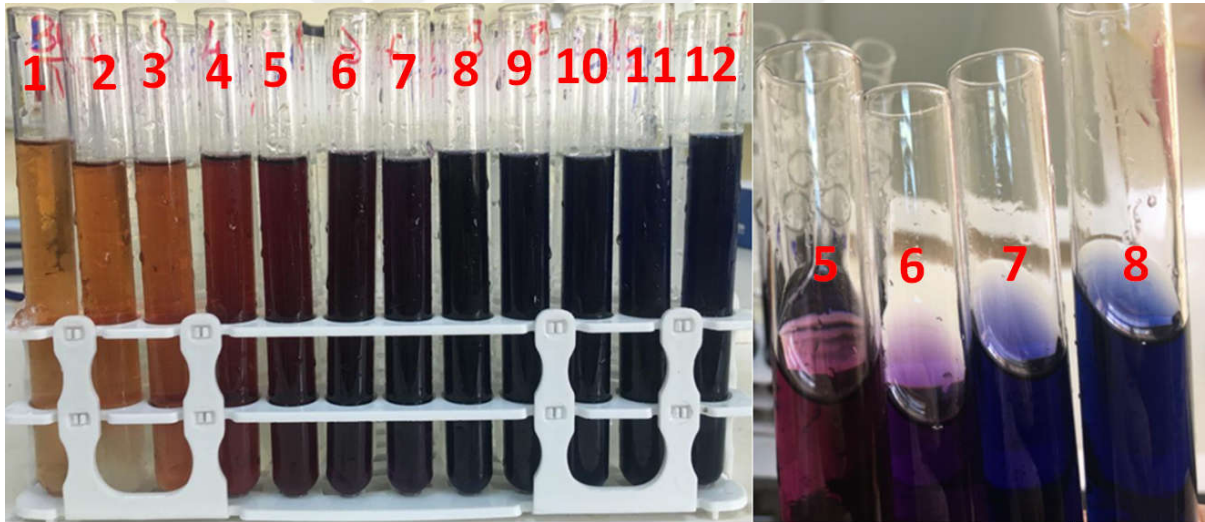
Nişasta – Tampon Karışımı: Tampon çözeltisinden 40 ml alınıp 100 ml nişasta çözeltisi ve 20 ml 0,1 N sodyum klorür çözeltisi ile karıştırılarak hazırlanmıştır.

Analizin yapılışı

10,00 g bal 0,01 duyarlıkta bir beher içerisine tartılıp bir miktar distile su ilave edilerek tamamen çözülmüş ve 100 ml'lik ölçülü balona alınıp üzeri 100 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan her bir örnek için 12 adet deney tüpü 1'den 12'ye kadar numaralandırılıp seri halinde dizilmiştir. Tablo 6'da verilen bal çözeltisi, nişasta-tampon çözeltisi ve distile su miktarları tüplere eklenerek her tüpte toplamda 18ml karışım olması sağlanmıştır. Tüpler alt üst edilip karıştırılarak 47 ° C su banyosuna alınmış ve 1 saat bekletilmiştir. Sonrasında, tüpler çıkartılıp hemen buzlu suya daldırılarak ani soğutma yapılmıştır. 1 numaralı tüpten başlanarak her tüpe hazırlanan 0,1 N iyot çözeltisinden damlatılarak tüpler ters düz edilmek suretiyle karışmaları sağlanmıştır. Tamamen lacivert rengi gösteren ilk tüp diastaz sayısı için sınır olarak alınıp Tablo 5'te karşılık gelen diastaz değeri okunmuştur. Bir örneğe ait test tüplerindeki renk değişimi Şekil 4'te verilmiştir.

Tablo 5. Diastaz Sayısı Tayininde Alınan Çözelti Miktarları ve Reaktif Hacimleri

Tüp Numarası	Bal Çözeltilisi (mL)	Distile Su (mL)	Nişasta-Tampon Karışımı(mL)	Toplam Hacim (mL)	Diyastaz Sayısı
1	6,0	4,0	8,0	18,0	8,33
2	5,0	5,0	8,0	18,0	10,0
3	4,0	6,0	8,0	18,0	12,5
4	3,4	6,6	8,0	18,0	14,7
5	3,0	7,0	8,0	18,0	16,16
6	2,7	7,3	8,0	18,0	18,51
7	2,4	7,6	8,0	18,0	20,83
8	2,0	8,0	8,0	18,0	25,0
9	1,8	8,2	8,0	18,0	27,77
10	1,6	8,4	8,0	18,0	31,25
11	1,4	8,6	8,0	18,0	35,71
12	1,2	8,8	8,0	18,0	41,66

**Şekil 4.** Sıcaklık uygulaması sonrası bir örneğe ait test tüplerindeki renk değişimi

HPLC ile Hidroksimetilfurfural (HMF) tayini

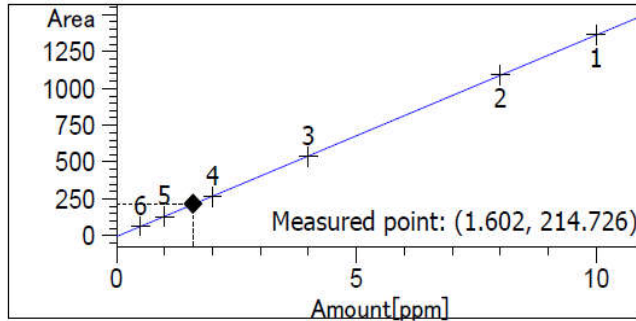
HMF tayini için HPLC metodu kullanılmıştır. Analiz şartları, kullanılan ekipman ve malzemeler aşağıda verilmiştir;

- | | |
|-----------------------|------------------------------------|
| - Cihaz adı ve modeli | UHPLC Agilent 1260 Infinity II |
| - Detektör | 1260 WR Diode Array Dedektör (DAD) |
| - Dalga boyu | 285 nm |
| - Kolon | 250x4.6 mm id, packing: ACE 5 C18 |
| - Mobil faz | Metanol: Su - 10:90 |
| - Pompa akış hızı | 1 ml/dk. |

- Enjeksiyon hacmi	20 µl
- Detektör ve kolon sıcaklığı	30 °C
- Ultra saf su cihazı	Sartorius Stedim Arium Comfort Minisart
- Enjektör	Beybi 10ml'lik tek kullanımlı steril enjektör
- Filtre	0,45 µm'lik Sartorius Stedim Minisart steril filtre
- Metanol	Sigma Aldrich CHROMASSOLV (CAS: 67-56-1)
- HMF standardı	J&K (CAS 67-47-0)

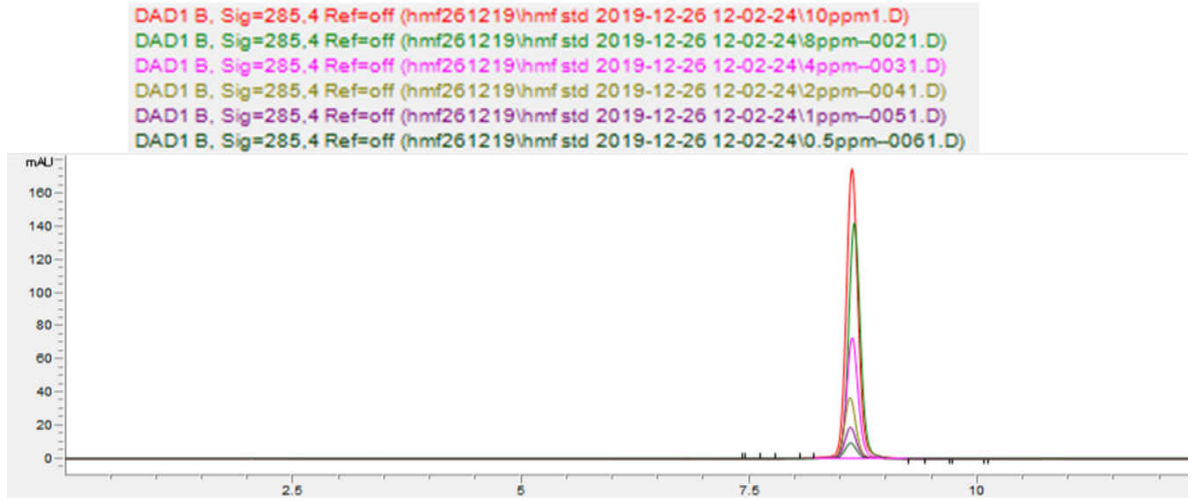
HMF standartlarının hazırlanışı ve kalibrasyon eğrisinin oluşturulması

%99,9 saflıktaki HPLC grade HMF standardından 0,01 g tartılarak bir miktar ultra saf su ile beherde çözüldükten sonra 100ml'lik ölçülü balona alınmış ve hacmi 100ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan 100 ppm'lik stok çözeltisinden gerekli seyretmeler yapılarak 0,5 ppm – 1 ppm – 2 ppm – 4 ppm – 8 ppm – 10 ppm'lik HMF standartları hazırlanmış ve en seyreltikten en derişige olacak şekilde cihaza okutulmuştur. Standartların belirlenen pik alanları Agilent ChemStation Software kullanılarak 6 noktalı kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 5). Üst üste çakıştırılmış HMF standartlarına ait kromatogramlar Şekil 6'da ve HMF pikine ait retensiyon zamanını gösteren kromatogram Şekil 7'de verilmiştir.

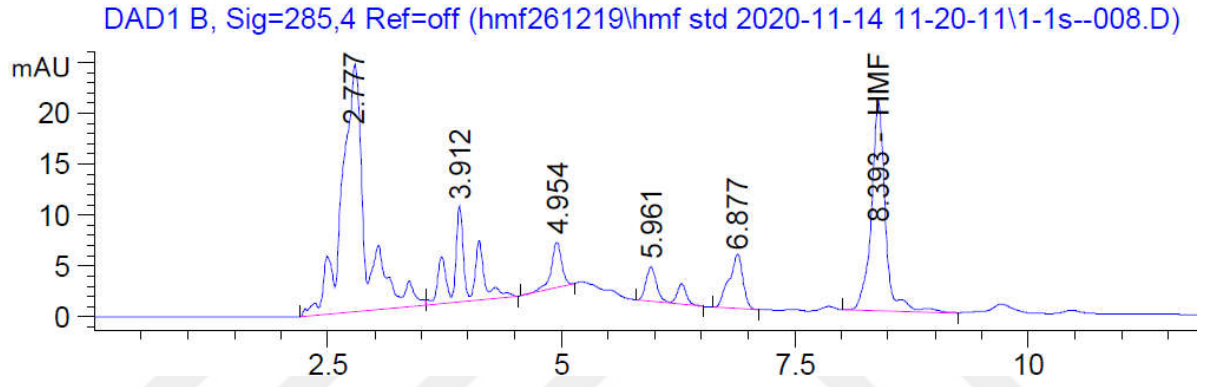


HMF at exp. RT: 8.360
DAD1 B, Sig=285,4 Ref=off
Correlation: 0.99999
Residual Std. Dev.: 2.94809
Formula: $y = mx + b$
m: 136.71214
b: -4.33583
x: Amount [ppm]
y: Area

Şekil 5. HMF standartlarına ait kalibrasyon eğrisi ve denklemi



Şekil 6. Üst üste çakıştırılmış HMF standartlarına (0,5 ppm – 1 ppm – 2ppm – 4 ppm – 8 ppm – 10 ppm) ait kromatogramlar



Şekil 7. Bir örneğe ait HMF kromatogramı

Numune hazırlanışı

0,01g yaklaşık 10,00 g bal bir beher içerisine tartılıp üzerine bir miktar ultra saf su eklenerek çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti 50ml’lik bir ölçülü balona alınıp hacmi ultra saf su ile tamamlanmıştır. Elde edilen çözeltiden yeterli miktarda steril enjektöre konulup 0.45 µm’lik membrandan süzülüp HPLC vialine aktarılmıştır. Yukarıda verilen analiz şartlarına hazır hale getirilen cihazda okumalar yapılmış ve elde edilen HMF pik alanı Agilent ChemStation Software yardımıyla hazırlanan HMF kalibrasyon eğrisi formülünde yerine konularak sonuçlar ppm (mg /kg) olarak elde edilmiştir (IHC,2009).

HPLC ile şeker profili analizi

HPLC metodu kullanılarak balda şeker profili analizi yapılmıştır. Analiz şartları, kullanılan ekipman & malzemeler aşağıda verilmiştir;

Cihaz adı ve modeli	UHPLC Agilent 1260 Infinity II
- Detektör	1260 Refraktif İndeks Detektör (RID)
- Kolon	4,6 x 250mm 5-Micron Zorbax NH2

- Mobil Faz Asetonitril:Su: Su - 80:20
- Pompa akış hızı 1,3 ml/dk.
- Enjeksiyon hacmi 10 µl
- Detektör/kolon sıcaklığı 30 °C
- Ultra Saf Su Cihazı Sartorius Stedim Arium Comfort Minisart
- Enjektör Beybi 10ml’lik tek kullanımlı steril enjektör
- Filtre 0,45 µm’lik Sartorius Stedim Minisart steril filtre
- Metanol Sigma Aldrich CHROMASSOLV CAS: 67-56-1
- Asetonitril HPLC Grade Sigma Aldrich CAS:75-08-8
- Şeker Standartları D(-)-Fruktoz (Sigma Aldrich) CAS: 57-48-47
D-(+)-Maltoz Monohidrat (Fisher Scientific), CAS: 6363-57-7
Sakkaroz (Fluka), CAS: 57-50-1
D-Glikoz Anhidrat Standardı (Fluka), CAS: 50-99-7

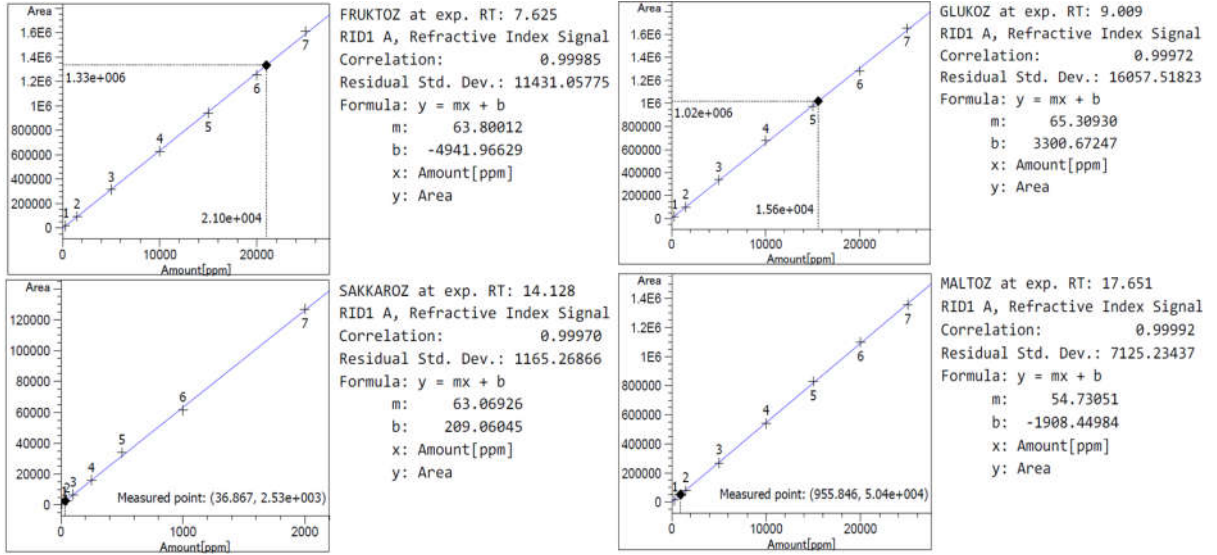
Şeker standartlarının hazırlanışı ve kalibrasyon eğrisinin oluşturulması

Kalibrasyon için glikoz, fruktoz, sakkaroz, maltoz miks standart solüsyonları hazırlanmıştır (Tablo 7). Solüsyonlar için gerekli miktarlar tartılıp bir beher içerisinde karıştırıldıktan sonra ultra saf su ilavesiyle çözümleri sağlanmıştır. Çözünen şekerler, 100 ml’lik ölçülü balona alınıp üzerlerine 25 ml HPLC grade metanol eklendikten sonra hacmi 100 ml’ye tamamlanmıştır. Hazırlanan standart solüsyonlar, steril enjeksiyona konulup 0.45 µm’lik membran filtreden süzülerek HPLC viallerine aktarılmış ve en seyreltikten başlanarak HPLC cihazında okutulmuştur (TS 13359).

Okutulan standart solüsyonlarından elde edilen pik alanları Agilent ChemStation Software yardımıyla 7 noktalı kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Şekerlere ait kalibrasyon eğrileri ve denklemleri Şekil 8’de verilmiştir.

Tablo 6. Hazırlanan Glikoz, Fruktoz, Sakkaroz ve Maltoz Şekerleri Konsantrasyonları

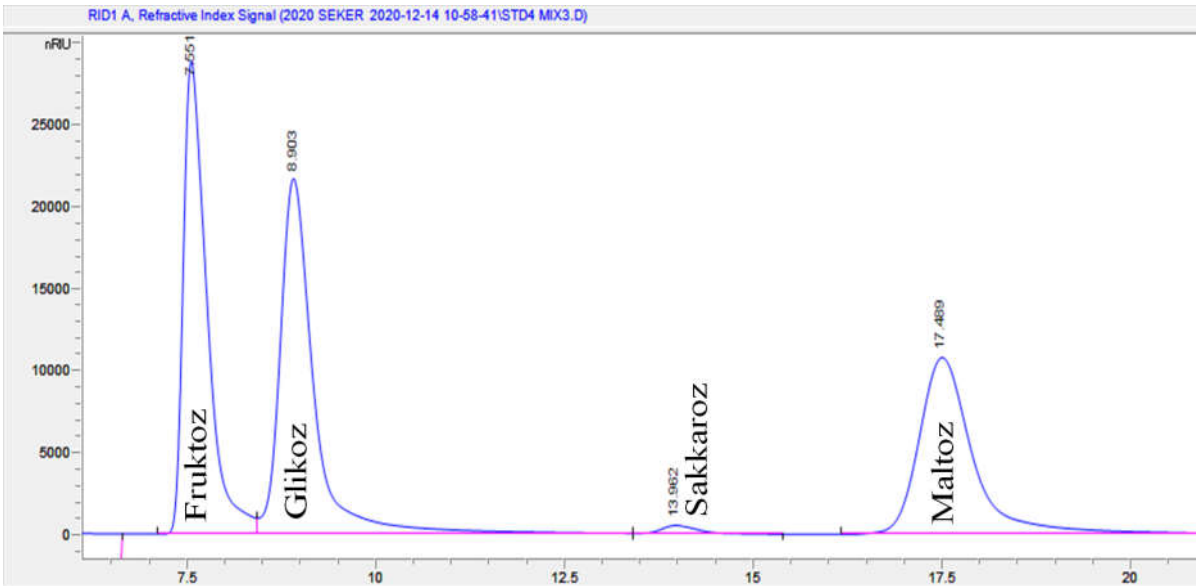
Solüsyon no	Fruktoz Standart Konsantrasyonu (ppm)	Glikoz Standart Konsantrasyonu (ppm)	Sakkaroz Standart Konsantrasyonu (ppm)	Maltoz Standart Konsantrasyonu (ppm)
1	300	300	10	300
2	1500	1500	50	1500
3	5000	5000	100	5000
4	10000	10000	250	10000
5	15000	15000	500	15000
6	20000	20000	1000	20000
7	25000	25000	2000	25000



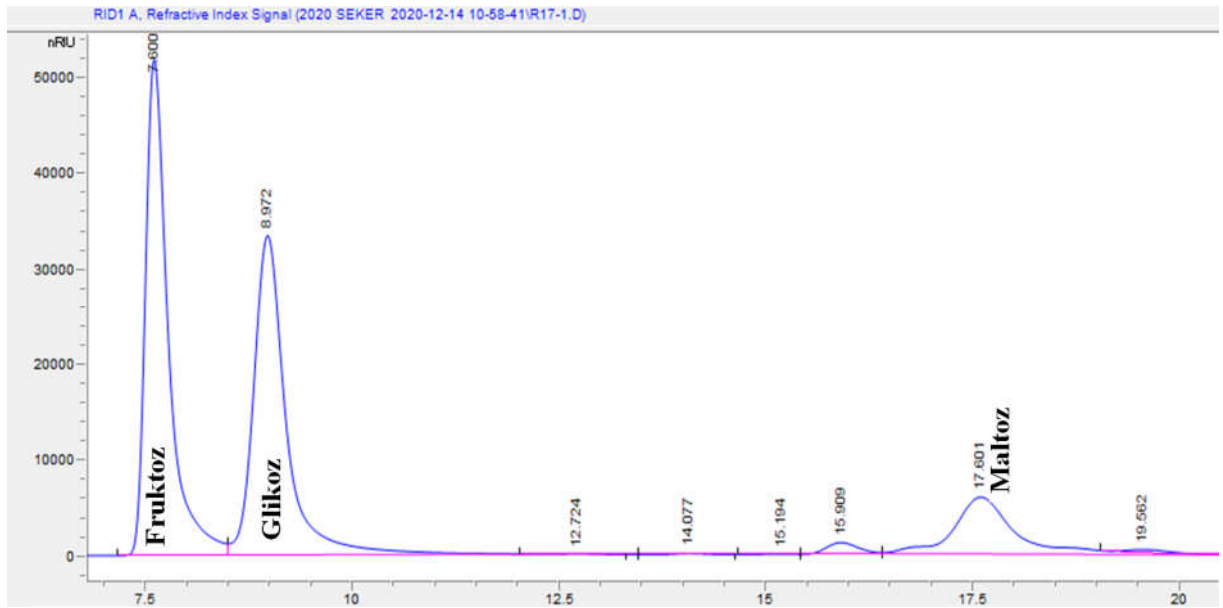
Şekil 8. Fruktöz, glikoz, sakkaroz ve maltoz şekerlerine ait kalibrasyon eğrileri ve denklemleri

Numune hazırlanışı

0,01g yaklaşık 5,00 g bal bir beher içerisine tartılıp bir miktar ultra saf su ilave edilerek cam bir baget yardımı ile çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti, önceden 25ml metanol ilave edilen ölçülü balona alınıp hacmi ultra saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Çözeltiden bir miktar alınıp steril enjektöre konulup 0.45 µm'lik membran filtreden süzülerek HPLC vialine aktarılmıştır. Elde edilen pik alanı kalibrasyon eğrilerindeki formüller kullanılarak şeker konsantrasyonları elde edilmiştir. Fruktöz, glikoz, sakkaroz ve maltoz piklerine ait retensiyon zamanları sırasıyla, 7,55 dk. – 8,90 dk. - 13,96 dk. – 17,48 dk. olarak tespit edilmiştir (Şekil 9). Bir örneğe ait kromatogram örneği de Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 9. Fruktöz, glikoz, sakkaroz ve maltoz şekerleri standartlarına ait kromatogram



Şekil 10. Bir örneğe ait şeker analizi kromatogramı örneği

Prolin Tayini

Numunelerin prolin muhtevası tayini spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar aşağıda verildiği gibidir;

- | | |
|--------------------------------|---|
| - Cihaz | Çift ışın yollu Jasco V-650 UV Spektrofotometre |
| - Ninhidrin | Sigma Aldrich (CAS 485-47-2) |
| - Formik asit | Sigma Aldrich (CAS 64-18-6) |
| - Etilen glikol monometil eter | Fisher Chemical (CAS 10986,4) |
| - 2-propanol | Carlo Erba (CAS 67-63-0) |
| - L-prolin | Merck (CAS 147-85-3) |

Bal numunesinin hazırlaması

5,00 g bal 0,01 g hassasiyetinde tartılarak bir beher içerisinde cam baget yardımıyla bir miktar distile su ile çözülmüştür. Elde edilen solüsyon 100 ml ölçülü balona alınarak üzeri 100 ml'ye tamamlanmıştır (TS 13357).

Prolin standart solüsyonunun hazırlaması

40 mg prolin standardı bir miktar saf suda çözülerek 50 ml'lik ölçülü balona alınmış saf su ile hacmi 50 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan prolin çözeltisinden 1 ml alınarak 25ml'lik ölçülü balonda üzeri saf su ile tamamlanarak prolin standart çözeltisi elde edilmiştir.

Ninhidrin çözeltisinin hazırlanması

1,50 g ninhidrin 0,01 g hassasiyetle tartılıp bir miktar etilen glikol metil eter ile çözdürülmüştür. Çözelti 50 ml'lik ölçülü balona alınarak hacmi etilen glikol metil eter ile 50 ml'ye tamamlanmıştır.

Ölçüm örneklerinin hazırlanması

Hazırlanan bal örneğinden 1. deney tüpüne 0,5 ml, prolin standart çözeltisinden 2. deney tüpüne 0,5 ml ve tanık numune için distile sudan 0,5 ml 3. deney tüpüne ilave edilmiştir. Devamında, ninhidrin çözeltisinden 1'er ml 3 deney tüpüne ilave edildikten sonra 1ml formik asit her üç deney tüpüne ilave edilerek tüpler sızdırmaz bir şekilde kapatılmıştır. Tüpler, 400 rpm'de 15 dk. çalkalandıktan sonra kaynar su banyosuna alınmıştır. Burada 15 dk. bekletilen tüpler sonrasında, 70 dereceye ayarlı su banyosuna alınıp 10 bekletilmiştir. Bu bekleme esnasında her bir tüpe %50'lik 2-propanol'dan 5'er ml eklenerek ağızları kapatılmıştır. Sonrasında, alınan tüpler oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak tüplerdeki çözeltilerin renklerinin son halini almaları sağlanmıştır.

Spektrofotometrik ölçümün yapılması

Soğuyup oda sıcaklığına gelen çözeltilerin absorbans değerleri 510 nm dalga boyunda çift ışık yollu spektrofotometrede ölçülmüştür. Okumalar 1cm ışın yoluna sahip kuvars küvetlerde yapılmıştır.

Prolin miktarını hesaplama

Örneklerin prolin içerikleri aşağıda verilen bağıntı kullanılarak elde edilmiştir;

$$P_m = \frac{N_p}{P_s} \times M_1 \times SF / M_2$$

P_m , numunedeki prolin miktarı (mg/kg)

N_p , numune çözeltisinin absorbansı

P_s , prolin standart çözeltisinin ortalama absorbans değeri

M_1 , prolin çözeltisinin başlangıçtaki numune kütlesi (40mg)

SF, numunenin seyreltme faktörü (80)

M_2 , numunenin başlangıçtaki kütlesi (5 g)

Elektrik iletkenliği tayini

Örnek çözeltisinin hazırlanması

Nem içeriği belirlenen örnekten 20,00 g kuru bala eşdeğer olan bal miktarı 0,01 hassasiyetle bir beher içerisine tartılıp bir miktar distile su ile çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti 100 ml'lik ölçülü balona alınarak 20°C ortam sıcaklığında hacmi distile su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Cihazın (Consort C3010) kalibrasyonu için 0,01M, 0,1M ve 1M'lık KCl standart çözeltileri kullanılarak 20°C iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Sonrasında, 50ml'lik beher içerisine probu kaplayacak şekilde bir miktar örnek çözeltisinden ilave edilerek okuma yapılmış ve iletkenlik değeri μS olarak kaydedilmiştir (TS 13366).

EA-IRMS ile karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$) analizi ve %C₄ şeker oranı tayini

Analiz, Thermo Scientific Flash 2000 Elemental Analiz İzotop Oranı Kütle Spektrometresi (EA-IRMS) ile yapılmıştır.

Çözelti hazırlama

0,335 M Sülfürik Asit, H₂SO₄ (Sigma-Aldrich CAS: 7664-93-9): 1,88 ml derişik H₂SO₄ pipet yardımı ile alınıp 100 ml'lik ölçülü balona aktarılarak üzeri ultra saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

%10'luk Tungstik Asit Sodyum Tuzu, Na₂WO₄ · 2H₂O (Merck CAS:10213-10-2) : 4 g Na₂WO₄ · 2H₂O falkon tüpü içerisine tartılıp üzerine 40 ml ultra saf su ilave edilmiş ve hızlı bir şekilde çalkanarak tuzun tamamen çözünmesi sağlanmıştır.

Proteini numunesinin hazırlanması

12,00 g bal örneğinden tartılıp üzerine 4 ml ultra saf su ilave edilerek çalkalayıcı yardımı ile çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan çözelti üzerine, hazırlanan Na₂WO₄ ve H₂SO₄ çözeltilerinden 2'şer ml eklenerek karıştırılıp 80°C'ye ayarlanmış su banyosunda 30 dk. bekletilmiştir. Sonrasında, Na₂WO₄ ve H₂SO₄ çözeltilerinden 1'er ml ilave edilip karıştırıldıktan sonra su banyosunda tekrardan 30 dk. bekletilmiştir (bu basamak 3 defa tekrarlanmıştır). Sonrasında, su banyosundan alınan örnek üzerine 25 ml ultra saf su ilave edilip karıştırıldıktan sonra 1500 rpm'de 5 dk. santrifüj edilmiştir. Santrifüj tüpünde berrak üst faz oluşuncaya kadar 5'er dk'lık periyotlar ile santrifüj edilen örneğin üst fazı alınarak üzeri her defasında ultra saf su ile tamamlanmıştır. Berrak üst faz ve protein peltesi elde edilince santrifüj işlemine son verilmiştir. Elde edilen protein peltesi saat camının üzerine alınarak 70°C'ye ayarlı etüvde tamamen kuruyana kadar yaklaşık 45 dk. bekletilmiştir (Şekil 11). Kuruyan bal protein numunesi ve bal örneği 150 – 200 μg arasında tin kapsül içerisine tartılıp katlanmıştır. Örnekler,

IR-MS cihazının numune kabına yerleştirilip ve ölçümler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilen denklemde yerine konularak % C₄ değerleri tespit edilmiştir (TS 13359).

$$\% C_4 = \left[\frac{(\delta \%_{\text{protein}} - \delta \%_{\text{bal}})}{(\delta \%_{\text{protein}} - \delta \%_{\text{şurup}})} \right]$$



Şekil 11. EA IRMS cihazı ve numunelere ait çöktürülmüş ve kurutulmuş protein örnekleri

Renk tayini

Örnek, 50°C’de 1 saat kadar ısıtılarak olası kristal yapılar ve hava kabarcıklarının elemine edilmesi sağlanmıştır. Sonrasında, 4ml hacimli makro küvete (Biosigma S.p.A.) alınıp ortam sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakılmıştır. Devamında, renk analiz cihazında (Konica Minolta CR5) ölçümü yapılmıştır.

Ölçüm sonunda L, a, b değerleri elde edilmiştir. Örneklerle ait L, a, b değerlerinden de toplam renk farkı değeri olan ΔE değerine ulaşılmıştır.

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

L, Y ekseninde açıklık/koyuluk (100-0) arasındaki farkı

a, X ekseninde yeşillik/kırmızılık (-a/+a) arasındaki farkı

b, Z ekseninde mavilik/sarıklık (-b/+b) arasındaki farkı tanımlar.

Tekstür analizleri

TA.XT Plus Texture Analyser (Stable Micro Systems Ltd., Godalming, Surrey, UK) cihazı kullanılarak örneklerle geri ekstrüzyon, tekstür profil analizi (TPA) ve yapışkanlık testleri

uygulanmıştır. Numuneler test edilmeden önce 50°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma tabi tutularak bünyelerinde bulunabilecek kristalize yapıların erimesi ve hava kabarcıklarının elemine edilmesi sağlandıktan sonra örneklerin sıcaklığı 20°C'ye düşürülerek ölçümler yapılmıştır.

Geri ekstrüzyon testi

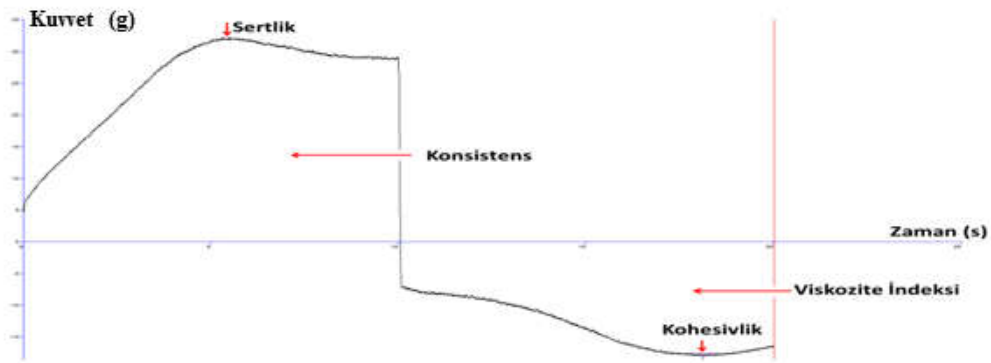
Geri ekstrüzyon testi için 50 mm çapındaki silindirik kaba 25 mm yüksekliğinde ilave edilen örneğe, 35 mm'lik prob kullanılarak 1mm/s test hızı, 3 mm/s test sonrası hız, 10 mm ilerleme mesafesi ve 5 g tetikleme gücü uygulanmıştır. Elde edilen kurvelerden (Şekil 12) aşağıda verilen parametreler hesaplanmıştır

Sertlik (Firmness): Örnek içerisinde ilerleyen proba uygulanan maksimum sıkıştırma gücünden elde edilmiştir (g).

Kohesivlik: Probun örnekten çekilmesi sırasında uygulanan maksimum sıkıştırma gücü ölçülerek elde edilmiştir (g).

Konsistens (Consistency): İleri ekstrüzyon sırasında elde edilen curve altında kalan alandan elde edilmiştir (g.s).

Viskozite indeksi: Probun geri dönüşü sırasında oluşan negatif curve alanından elde edilmiştir (g.s)



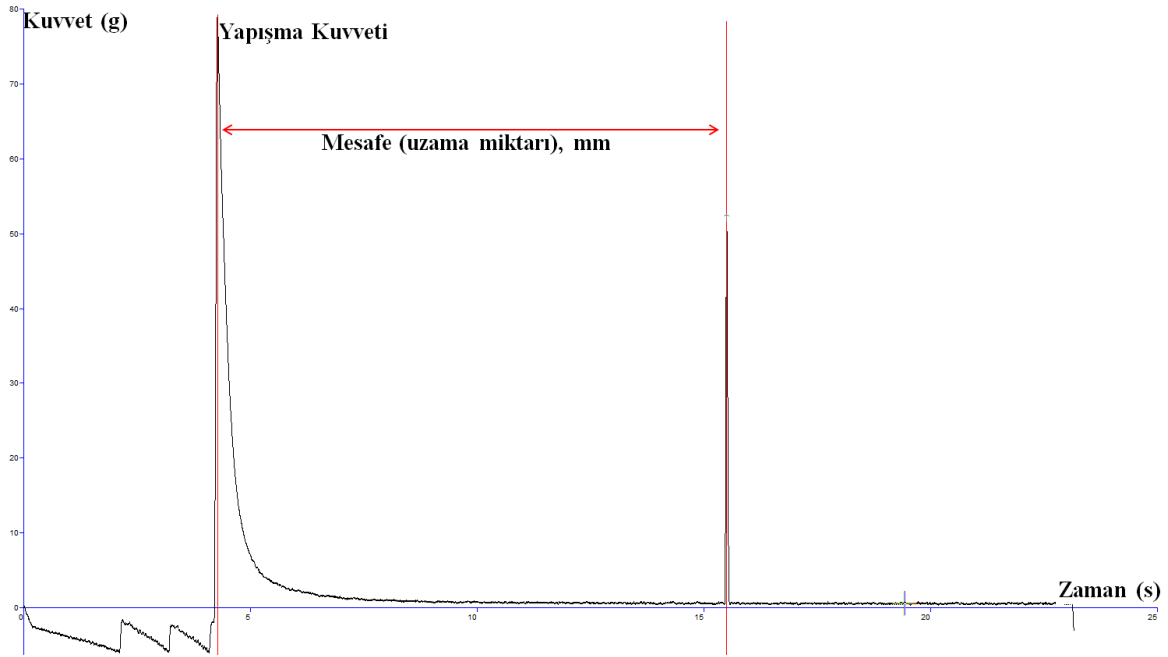
Şekil 12. Örnek bir geri ekstrüzyon kurvesi

Yapışkanlık testi

65 mm çapındaki metal kaba 25 mm yüksekliğinde ilave edilen örneğe, 25 mm'lik perspex prob kullanılarak 0,5 mm/s test hızı, 10 mm/s test sonrası hız, 6 g kuvvet, 2 s temas süresi ve 1 g tetikleme gücü uygulanmıştır. Elde edilen kurvelerden (Şekil 13) aşağıda verilen parametreler hesaplanmıştır.

Yapışma kuvveti (adhesive force): Birinci sıkıştırma anında ölçülen maksimum kuvvetin ölçülmesi ile elde edilmiştir.

Uzama (sünme): Probun geri çekilmesi sonrasında örneğin kopma anında yol aldığı mesafenin ölçülmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 13. Örnek bir yapışkanlık testi kurvesi

Tekstür profil analizi (TPA)

55 mm çapındaki silindirik kaba 25 mm yüksekliğinde konulan örneğe, P25 perspex probu kullanılarak 5 mm/s test hızı, 5 mm/s test sonrası hız, 10 mm ilerleme mesafesi ve 1 g tetikleme gücü uygulanmıştır. Elde edilen kurvelerden (Şekil 14) aşağıda verilen parametreler hesaplanmıştır.

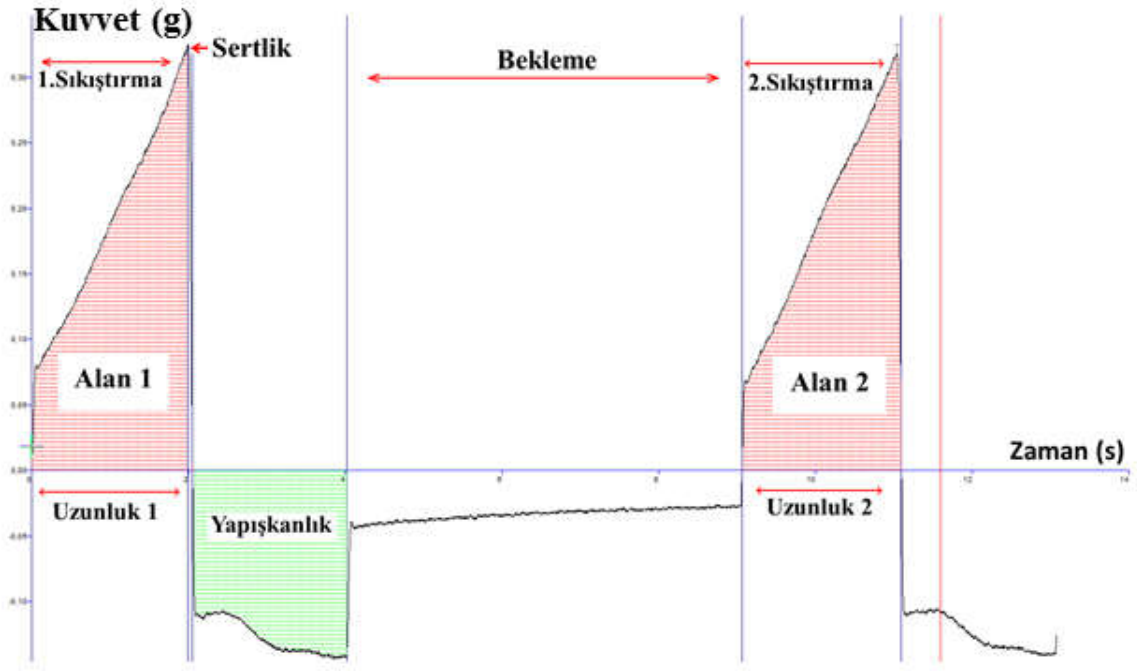
Sertlik (Firmness): Birinci sıkıştırma anında ölçülen maksimum kuvvetin ölçülmesi ile elde edilmiştir (N).

Yapışkanlık (Adhesiveness): İlk sıkıştırmadan sonra örnek yüzeyi ile prob arasındaki çekim kuvvetini aşmak için gerekli olan iştir ve analiz kurvesindeki ilk negatif alandan elde edilmiştir (g.s).

Sakızımsılık (Gumminess): 1. sıkıştırmadan elde edilen maksimum kuvvet ile 2. sıkıştırmadan elde edilen alanın çarpılması ile elde edilmiştir (g.mm).

Kohesivlik (Cohesiveness): TPA kurvesinde, 2. sıkıştırma anında elde edilen alanın 1. Sıkıştırtmadan elde edilen alana oranı ile bulunmuştur (A_2/A_1).

Elastikiyet (Springiness): Materyalin ilk sıkıştırmadan sonra eski yüksekliğine kadar çıkabilme yeteneğinin bir göstergesi olup ikinci sıkıştırmadaki mesafenin (uzunluk 2), ilk sıkıştırmadaki mesafeye (uzunluk 1) bölünmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 14. Örnek bir tekstür profil analizi kurvesi

Reolojik testler

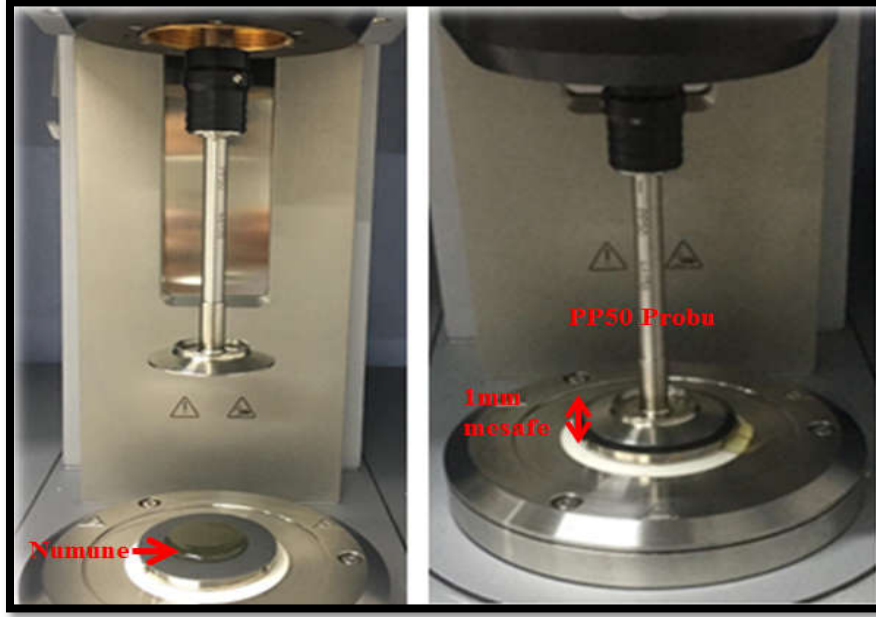
Rotasyonel test olarak, rotasyonel viskozite (akış eğrisi) ve sıcaklık taraması testleri yapılırken, osilasyon testlerinden frekans taraması testi uygulanmıştır. Bu kapsamda Anton Paar MCR 102 (Austria) reometresi ticari isimli reometre ve Reocompass 1.25 adlı yazılım kullanılarak reolojik testler yapılmıştır. Deney kapsamında paralel plaka sistemi ve PP50 (50 mm) probu kullanılmıştır (Şekil 15)

Numune Ön Hazırlığı: Tüm testler için, numuneler test edilmeden önce 50°C su banyosunda 1 saat bekletildikten sonra 25 °C'ye ayarlanan etüvde 12 saat kadar dinlendirilerek örneklerin viskozitesini etkileyecek olan kristalize yapılar ve hava kabarcıklarından elemine edilmesi sağlanmıştır (Bahandari, 1999).

Rotasyonel viskozite (Akış eğrisi) testi

Örnekler, 25 °C ölçüm sıcaklığında belirlenen düşük kayma hızından (0,1/s) başlanarak her 10 saniyede bir viskozite ölçümü alınacak şekilde 100 s⁻¹ kayma hızına ulaşana dek toplamda 250 saniye süren test süresince farklı kayma hızlarına maruz bırakılmıştır. Viskozite değeri, Newton yasasına göre, test boyunca alınan 25 adet viskozite ölçümü ile kayma hızının bir fonksiyonu olarak ortaya çıkan kayma gerilmesinin kayma hızına oranıyla bulunmuştur.

Analiz sonunda, kayma hızına karşılık viskozite değeri ve kayma hızına karşılık kayma gerilmesi grafikleri cihaza ait Anton Paar Reocompass 1.25 software kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 15. Reometreye ait paralel plaka sistemi ve örneğin yerleştirilmesi

Frekans tarama testi

Örneğe sabit 1 Hz frekans ile artan miktarda (%0,01-%100) gerinim uygulanarak liner viskoelastik bölge tespiti sağlanarak optimum gerinme değeri elde edilmiştir. Tespit edilen %0,1 γ liner viskoelastik bölge gerinme değeri kullanılarak örneklerle giderek artan etkide (0,1-10 Hz) frekans uygulanarak örneklerin viskoelastik akış davranışları tespit edilmiştir. Test, 25 °C'ye ayarlı paralel plaka sistemi ile plakalar arası 1mm olacak şekilde yapılmıştır.

Örneklere ait viskoz ve elastik davranışlarını temsil eden parametreler (G' , G'' , K' , n' , K'' ve n'') elde edilmiştir. Örneklerin G' , G'' parametrelerinin fonksiyonları olarak ortaya çıkan K' , n' , K'' ve n'' değerleri örneklerin viskoz ve elastik davranışlarının tespitinde kullanılmıştır.

$$G' = K. (\omega)^{n'} \text{ ve } G'' = K''. (\omega)^{n''}$$

burada;

G' ve G'' , elastik ve viskoz modülleri

K' ve K'' , elastik ve viskoz uyum indisleri

n' ve n'' , elastik ve viskoz indeks değerleri

ω , açısal frekans

Sıcaklık taraması testi

Örnekler, sıcaklığa karşı viskozite değişimlerinin ölçülmesi için 5°C'den başlanılarak 50°C'ye ulaşan sıcaklık değişimine maruz bırakılmıştır. Arrhenius modeli yardımıyla

örneklerin aktivasyon enerji değerleri tespit edilerek viskozite değerlerinin sıcaklığa karşı duyarlılıkları belirlenmiştir.

Arrhenius modeli kullanılarak sıcaklığın viskozite üzerine etkisi tespit edilmiştir. Bu modelden aktivasyon enerjisi parametresi, $1/T$ (Kelvin) değerlerine karşılık örneklerin $\ln(\eta)$ değerleriyle çizilen grafiklerden elde edilmiştir.

$$\eta = \eta_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \Rightarrow \ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{RT}$$

burada;

η , viskozite

E_a , aktivasyon enerjisi

R , gaz sabiti

T , Kelvin cinsinden sıcaklık

η_0 , sıfır viskozite

Sıcaklık tarama testinden elde edilen bir başka parametre ise 50°C sıcaklığında 50/s kayma hızındaki görünen viskozite (η_{50}) değeridir.

İstatistiksel analizler

Araştırma sonucunda elde edilen veriler, SPSS paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuştur. Varyans analizinde önemli bulunan varyasyon kaynaklarına ait ortalamalar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi kullanılarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca, reolojik ve tekstürel testlerden elde edilen veriler XLSTAT (XLSTAT, 2021, Addinsoft, New York, NY) paket programı kullanılarak PCA (Temel Bileşen Analizi) analizi yapılmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Nem

Örneklerin ortalama nem değerleri Tablo 7’de, varyans analiz sonuçları Tablo 8’de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 9 ve Tablo 10’da, şurup çeşidi x seviye interaksiyonları Şekil 16’da verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonunun nem değerleri üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili oldukları tespit edilmiştir (Tablo 8).

Tablo 7. Örneklerin Ortalama Nem Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		Nem (%)	Nem (%)
GFS	0 (K)	14,96±0,00	14,56±0,00
	5	15,03±0,12	14,63±0,12
	10	15,09±0,12	14,69±0,12
	20	15,36±0,00	14,96±0,00
	30	15,56±0,00	15,16±0,00
	40	15,89±0,12	15,63±0,12
	50	15,96±0,00	15,83±0,12
	100	17,16±0,00	17,16±0,00
MS	0 (K)	14,96±0,00	14,56±0,00
	5	14,89±0,12	14,43±0,12
	10	14,76±0,00	14,36±0,00
	20	14,49±0,23	14,23±0,12
	30	14,36±0,00	14,16±0,00
	40	14,23±0,12	14,09±0,12
	50	14,09±0,12	14,03±0,12
	100	13,76±0,00	13,76±0,00

Tablo 8. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Nem Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Nem (%)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	16,803	2016,40**	1	15,641	2085,44**
Seviye (%) (B)	7	0,190	22,80**	7	0,639	85,19**
A x B	7	1,916	229,89**	7	1,807	240,87**
Hata	32	0,008	-	32	0,007	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 7’de verilen örneklerin nem değerlerinden de görüleceği üzere, GFS şurubu MS şurubuna kıyasla daha yüksek nem içerdiği için her iki bal ile hazırlanan örneklerde, GFS şurubu ilaveli örneklerin MS şurubu ilaveli örneklere nazaran nem değerleri daha yüksek bulunmuştur (Tablo 9).

Tablo 9. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Nem Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Nem (%)	
		B1 Balı	B2 Balı
GFS	24	15,63±0,70a	15,33±0,84a
MS	24	14,44±0,41b	14,18±0,23b

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

B1 balı ile hazırlanan örneklerde, düşük seviyelerde şurup ilavesinin örneklerin nem değerlerinde değişmeye neden olmadığı, ilave seviyesindeki artış ile beraber genel olarak örneklerin nem değerlerini yükselten yönde etkisi olmuştur. B2 balı ile hazırlanan örneklerde ise şurup ilave seviyesinin artmasıyla genellikle nem değerlerinin arttığı görülmektedir (Tablo 10).

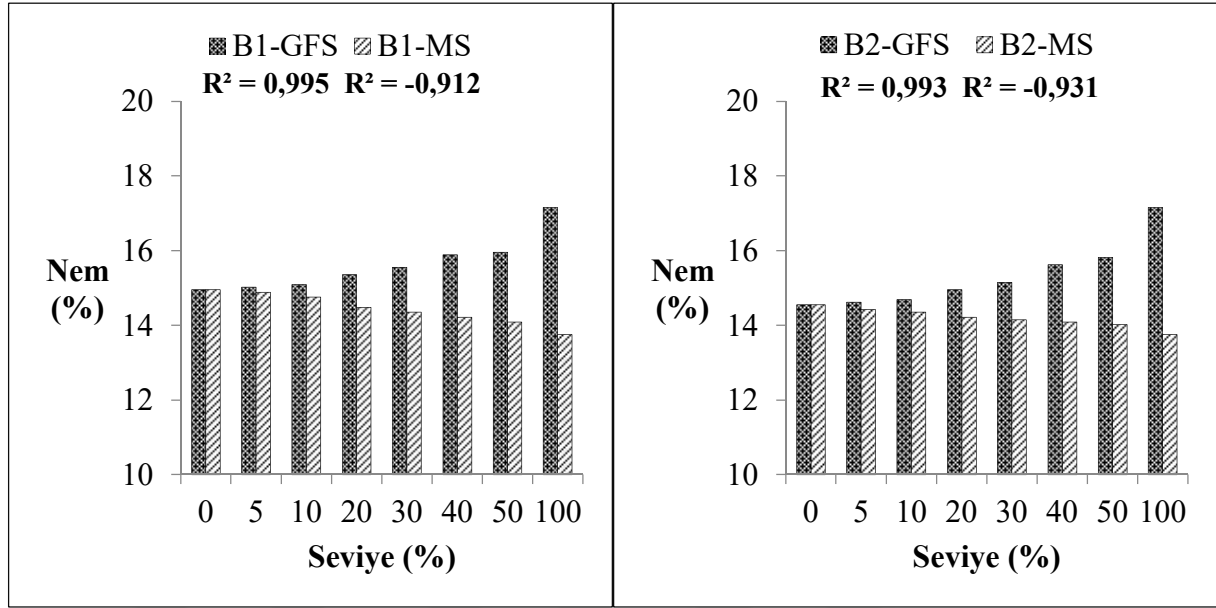
Tablo 10. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Nem Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Nem (%)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	14,96bc	14,49d
6	5	14,96bc	14,52d
6	10	14,92c	14,52d
6	20	14,92c	14,59cd
6	30	14,96bc	14,66c
6	40	15,06b	14,86b
6	50	15,02bc	14,92b
6	100	15,46a	15,46a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

B1 ve B2 hakiki bal örneklerinin nem değerleri sırasıyla %14,96 ve %14,56 olarak belirlenirken GFS ve MS şuruplarının nem değerleri sırasıyla %17,16 ve %13,76 olarak bulunmuştur (Tablo 7). Şekil 16’da verilen şurup çeşidi x seviye etkileşimleri incelendiğinde, şurup ilave seviyesi ile örneklerin nem değerlerindeki artış ve azalışların yüksek korelasyonlarda oldukları tespit edilmiştir. B1 ve B2 hakiki ballarından daha yüksek nem içeriğine sahip olan GFS şurubu, ilave edildiği örneğin nem değerini artırmıştır. MS şurubu ise B1 ve B2 hakiki ballarından daha düşük nem içerdiğinden dolayı ilave edildiği örneğin nem içeriğini azaltmıştır. En yüksek nem içeriği %15,96 ile %50 GFS şurubu içeren B1-GFS

örneğinde bulunurken en düşük nem içeriği %14,03 ile %50 MS şurubu ilave edilen B2-MS örneğinde tespit edilmiştir.



Şekil 16. Örneklerin nem değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

Güler vd (2007) tarafından yapılan çalışmada, farklı miktarlarda sakkaroz şurupları ile beslenen arılardan elde edilen balın nem içeriği, kontrollü bir şekilde üretilen katkısız bal ile karşılaştırılmıştır. Şurup ile beslenen arılardan elde edilen balın ve kontrol balının nem içerikleri sırasıyla %15,57 ve %16,40 olarak tespit edilmiştir.

Kamboj ve Mishra (2015) tarafından yapılan çalışmada, palmye şekeri şurubu ile %5-%30 aralığında hilelendirilen balın nem içeriğinin ilave edilen şurup seviyesinin artışıyla beraber arttığı ve %19,7 seviyesinden %21,6 değerine kadar yükseldiği tespit edilmiştir.

Yılmaz vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, bal örneği sakkaroz ve fruktoz şurupları ile %10-%50 aralığında hilelendirmişlerdir. Hile oranı arttıkça, örneklerin nem içeriklerinde de artış tespit edilmiştir. Bal örneğinin nem içeriği %18,69 seviyesinden, sakkaroz ve fruktoz şurupları ile %50 oranında hilelendirmeler ile sırasıyla %22,45 ve %22,33 değerlerine kadar yükseldiği tespit edilmiştir.

Tosun (2004) çalışmasında, 3 adet bal örneğini glikoz, yüksek fruktozlu mısır ve sakkaroz şurubu ile %10-%50 aralığında hilelendirmiştir. Balların nem içerikleri, ilave edilen sakkaroz ve yüksek fruktozlu mısır şurubu ilaveleriyle yükselirken, glikoz şurubu ilavesiyle örneklerin nem içeriklerinde azalma gözlenmiştir. Başlangıç seviyesinde balların nem içerikleri %20 değerinin altında iken, sakkaroz ve mısır şurubu ilaveli örneklerde bu miktar %40, %50 katkılı örneklerde limit değeri olan %20 sınırını aştığı bulunmuştur. En yüksek nem içeriği %21,3 ile %50 sakkaroz şurubu katkılı örnekte tespit edilmiştir.

TGK bal tebliğine (2020) göre, çiçek ballarının nem içeriklerinin %20'yi aşmaması gerektiği belirtilmiştir. Bu çalışmada, hakiki ballar ve şeker şuruplarının nem içerikleri %20 nem içeriğinin altında olduğundan dolayı hakiki ballar ve hileli bal örneklerinin hiçbirinin %20 yasal sınırı aşmadığı tespit edilmiştir (Tablo 7). Fakat yukarıda verilen literatür çalışmalarından da görüleceği üzere, direkt olarak farklı şeker şurupları ile hilelendirilen ballarda hile oranı artışıyla beraber nem içeriğinin %20 yasal sınırını aşabildiği, arıların şuruplar ile beslendirilerek elde edilen ballarda ise yasal sınırın aşılmadığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmadan elde edilen veriler ve yukarıda verilen literatür çalışmaları incelendiğinde, hileli balların nem içeriğine göre tespiti her zaman mümkün olamadığı sonucuna varılmıştır.

pH

Örneklerin ortalama pH değerleri Tablo 11'de, varyans analiz sonuçları Tablo 12'de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 13 ve Tablo 14'te ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonları Şekil 17'de verilmiştir. Şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonunun pH üzerinde çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili oldukları tespit edilmiştir. B1 balı ile hazırlanan örneklerde şurup çeşidi istatistiksel olarak önemli seviyede ($p<0,05$) etkili olduğu tespit edilirken, B2 ile hazırlanan örneklerde şurup çeşidinin istatistiksel olarak etkisiz ($p>0,05$) olduğu tespit edilmiştir (Tablo 12).

Tablo 11. Örneklerin Ortalama pH Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		pH	pH
GFS	0 (K)	3,70±0,02	3,76±0,03
	5	3,73±0,00	3,75±0,01
	10	3,73±0,00	3,76±0,01
	20	3,74±0,02	3,76±0,01
	30	3,77±0,01	3,75±0,01
	40	3,77±0,01	3,76±0,01
	50	3,76±0,02	3,79±0,02
	100	5,19±0,07	5,19±0,07
MS	0 (K)	3,70±0,02	3,76±0,03
	5	3,70±0,00	3,74±0,01
	10	3,71±0,01	3,74±0,01
	20	3,72±0,01	3,75±0,00
	30	3,72±0,00	3,77±0,00
	40	3,73±0,01	3,78±0,01
	50	3,73±0,01	3,80±0,01
	100	5,42±0,00	5,42±0,00

Tablo 12. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama pH Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	pH					
	B1 Balı			B2 Balı		
	SD	KO	F	SD	KO	F
Varyasyon kaynakları						
Şurup çeşidi (A)	1	0,00005208	0,13	1	0,010	21,54**
Seviye (%) (B)	7	1,860	4648,89**	7	1,777	3860,04**
A x B	7	0,013	32,73**	7	0,010	22,143**
Hata	32	0,000	-	32	0,000	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 11’de verilen örneklerin pH değerlerinden görüleceği üzere, MS şurubu GFS şurubundan daha yüksek pH değerine sahip olduğundan dolayı MS ilaveli örneklerin GFS ilaveli örneklere kıyasla daha yüksek pH değerlerine sahip oldukları görülmektedir (Tablo 13).

Tablo 13. Şurup Çeşidi Değişkeninin B2 Balı ile Hazırlanan Örneklerle Ait pH Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	pH
		B2 Balı
GFS	24	3,940±0,48b
MS	24	3,969±0,55a

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

Her iki bal ile hazırlanan örneklerde genel olarak şurup ilave seviyesindeki artış ile beraber örneklerin ortalama pH değerlerinde artışlar görülmektedir. MS şurubu GFS şurubuna oranla daha yüksek pH değerine sahip olduğundan dolayı pH artışının MS şurubu ilaveli örneklerde GFS şurubu ilaveli örneklere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Tablo 14).

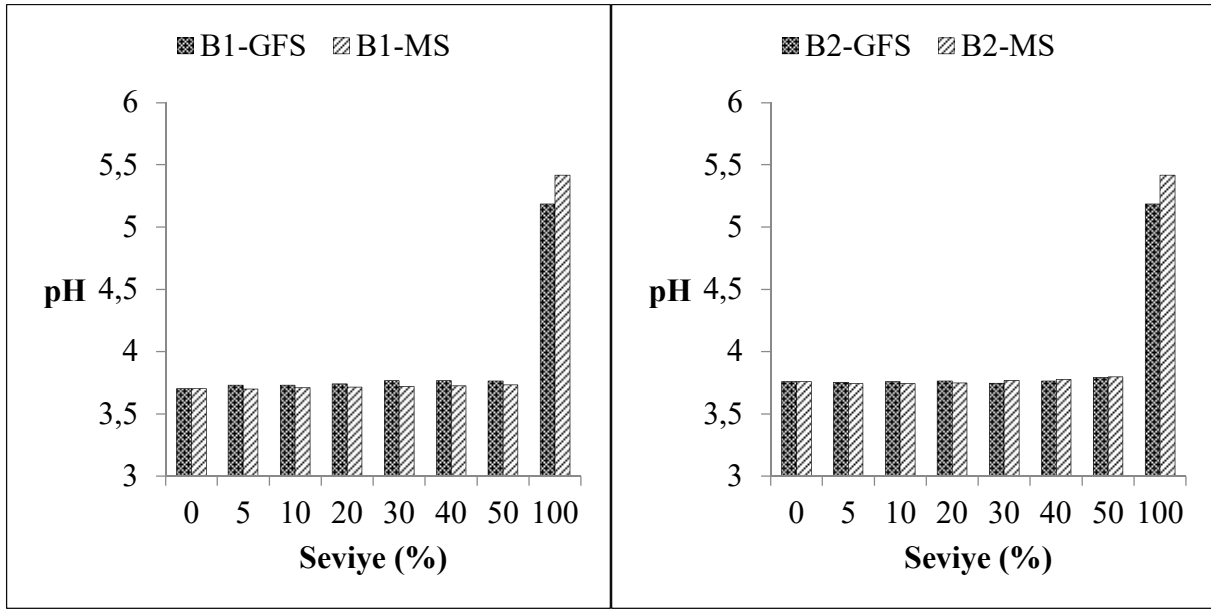
Tablo 14. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait pH Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	pH	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	3,703c	3,760c
6	5	3,715c	3,748c
6	10	3,720bc	3,751c
6	20	3,725bc	3,756c
6	30	3,741b	3,758c
6	40	3,743b	3,770bc
6	50	3,745b	3,795b
6	100	5,301a	5,301a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

B1 ve B2 hakiki ballarında pH değerleri sırasıyla 3,70 ve 3,76 olarak tespit edilirken GFS ve MS şuruplarında pH değerleri sırasıyla 5,19 ve 5,42 olarak bulunmuştur (Tablo 11). B1 ve B2 hakiki ballarıyla hazırlanan örneklerde, şurup ilave seviyeleri arttıkça örneklerin pH

değerlerinin de arttığı görülmektedir. Şurup ve bal örneklerine ait pH değerleri göz önünde bulundurulduğunda şurup ilave seviyesinin artışıyla beraber elde edilen örneklerin pH değerlerinin daha yüksek seviyeleri çıkması beklenirken bal matriksinin tampon özellik göstererek hileli örneklerin pH değerlerini daha düşük seviyelerde tutmasından dolayı pH değerlerinde beklenenden daha düşük artışlar gerçekleşmiştir (Şekil 17). Benzer sonuçlar Tosun (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da elde edilmiştir. Bu nedenden dolayı, pH'nın ballarda şurup katkısıyla yapılan hilelerin tespitinde önemli bir kriter olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 17. Örneklerin pH değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları

Serbest Asitlik

Örneklerin ortalama serbest asitlik değerleri Tablo 15'te, varyans analiz sonuçları Tablo 16'da, Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 17 ve Tablo 18'de ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonları ise Şekil 18'de verilmiştir. Örneklerin şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonlarının serbest asitlik değerleri üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p < 0,01$) etkili oldukları belirlenmiştir. Şurup çeşidinin B1 balı ile hazırlanan örneklerde istatistiksel olarak önemli seviyede ($p < 0,05$) ve B2 balı ile hazırlanan örneklerde ise çok önemli seviyede ($p < 0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 16).

Tablo 15. Örneklerin Ortalama Serbest Asitlik Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		Serbest Asitlik (meq/kg)	Serbest Asitlik (meq/kg)
GFS	0 (K)	27,00±0,50	18,5±0,00
	5	24,33±0,29	18,00±0,00
	10	23,67±0,29	17,16±0,29
	20	20,83±0,29	15,83±0,29
	30	19,17±0,29	14,17±0,29
	40	16,33±0,58	12,50±0,50
	50	14,00±0,00	11,50±0,00
	100	1,63±0,11	1,63±0,11
MS	0 (K)	27,00±0,5	18,5±0,00
	5	24,00±0,50	17,67±0,29
	10	23,50±0,50	17,00±0,29
	20	20,50±0,76	15,33±0,29
	30	18,67±0,29	13,83±0,29
	40	16,17±0,29	12,33±0,29
	50	13,83±0,29	10,83±0,29
	100	1,40±0,10	1,40±0,10

Tablo 16. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Serbest Asitlik Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Serbest Asitlik (meq/kg)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	0,677	4,95*	1	0,935	14,622**
Seviye (%) (B)	7	384,926	2812,25**	7	181,737	2841,492**
A x B	7	0,034	0,249	7	0,080	1,258
Hata	32	0,137	-	32	0,064	-

*(p<0,05); **(p<0,01) düzeyinde önemli

GFS şurubu MS şurubuna kıyasla daha yüksek serbest asitlik değerine sahip olduğundan dolayı, her iki bal örneğiyle hazırlanan örneklerde GFS şurubu ilaveli örneklerin MS şurubu ilave edilen örneklere oranla daha yüksek serbest asitlik değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir (Tablo 17).

Tablo 17. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Serbest Asitlik Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Serbest Asitlik (meq/kg)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	18,37±7,65a	13,66±5,24a
MS	24	18,13±7,66b	13,38±5,28b

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

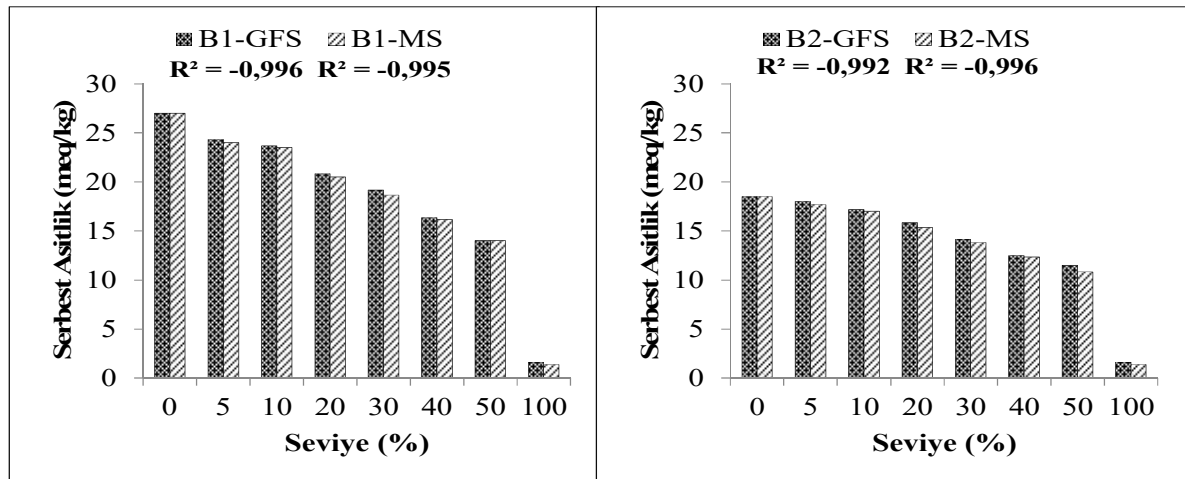
Tablo 18’de şurup ilave seviyelerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, her iki bal ile hazırlanan örneklerde, şurup ilave seviyesi artışının örneklerin serbest asitlik değerlerini azaltan yönde bir etki sağladığı görülmektedir.

Tablo 18. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Serbest Asitlik Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Serbest Asitlik (meq/kg)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	27,00a	18,50a
6	5	24,17b	17,83b
6	10	23,58c	17,17c
6	20	20,67d	15,58d
6	30	18,92e	14,00e
6	40	16,25f	12,41f
6	50	13,92g	11,17g
6	100	1,52h	1,52h

*Aynı kolonda harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

B1 ve B2 hakiki ballarının serbest asitlik değerleri sırasıyla 27,0 meq/kg ve 18,5 meq/kg olarak belirlenirken, GFS ve MS şuruplarında sırasıyla 1,63 meq/kg ve 1,40 meq/kg olarak bulunmuştur (Tablo 15). Serbest asitlik değerleri ile ilave edilen şurup miktarları arasında yüksek negatif korelasyonlar olduğu tespit edilmiştir. Şurup ilave seviyesi arttıkça hileli örneklerin serbest asitlik değerlerinde düşüş görülmektedir (Şekil 18). B1 ve B2 ballarından elde edilen %50 hileli ballarda serbest asitlik miktarları sırasıyla 14meq/kg ve 11 meq/kg’a kadar düştüğü tespit edilmiştir. TGK bal tebliğine göre serbest asitlik miktarının maksimum 50 meq/kg olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilen ışığında, kullanılan şeker şuruplarının serbest asitlik miktarları hakiki balardan daha düşük olduğundan tüm örneklerde balın kalite parametrelerinden biri olan serbest asitlik miktarına beklenenin aksine pozitif etki sağladıkları belirlenmiştir.



Şekil 18. Örneklerin serbest asitlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları

Tosun (2004) çalışmasında, bal örneklerini %10-%50 aralığında fruktoz, glikoz ve sakkaroz şurupları ile hilelendirmiş ve şurupların ilave seviyesi arttıkça balların serbest asitlik miktarının düştüğünü tespit etmiştir. Şurup ilavesiz ballarda serbest asitlik miktarları 23,55 meq/kg ve 25,95 meq/kg iken eklenen %50'lik glikoz şurubu ile bu miktar sırasıyla 16,25 meq/kg ve 20,9 meq/kg olarak ölçülmüştür. Fruktoz ve sakkaroz şeker şurupları ilaveleriyle de benzer sonuçlar elde etmiştir.

Oroian vd (2018) tarafından yapılan çalışmada, bal örnekleri fruktoz, glikoz, invert şeker, hidrolize ünilin şurupları %10-%50 aralığında hilelendirilmiştir. İlave edilen şeker şuruplarının serbest asitlik miktarları 15,03 meq/kg ile 126,94 meq/kg arasında değişim gösterirken, tağşişe maruz bırakılan balların serbest asitlik miktarları ortalama değerleri 6,98 meq/kg ile 21,08 meq/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Çalışmada hazırlanan hileli balların çoğunun 50 meq/kg sınırını çok fazla aştığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma ve literatürde yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, serbest asitlik parametresinden yola çıkarak şurup ilaveli ballarda hileyi tespit etmek her zaman mümkün olamamakla birlikte şurupların serbest asitlik değeri üzerinde pozitif etki sağlayabileceği de ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada, ballarda şeker şurubu ilavesiyle yapılan hilelerin tespitinde serbest asitlik değerinin önemli bir kriter olmadığı sonucuna varılmıştır.

Diastaz Sayısı

Örneklerin ortalama diastaz sayısı değerleri Tablo 19'da, varyans analiz sonuçları Tablo 20'de, şurup ilave seviyesi değişkenine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 21'de ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonları Şekil 19'da verilmiştir. Şurup ilave seviyesinin diastaz değerleri üzerinde istatistiksel çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 20).

Tablo 19. Örneklerin Ortalama Diastaz Sayısı Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		Diastaz Sayısı	Diastaz Sayısı
GFS	0 (K)	28,93±2,01	32,74±2,57
	5	28,93±2,01	31,25±0,00
	10	27,60±0,29	31,25±0,00
	20	26,85±1,60	28,93±2,01
	30	25,00±0,00	25,92±1,60
	40	23,61±2,41	23,61±2,41
	50	17,89±1,07	20,06±1,34
	100	0,00±0,00	0,00±0,00

Tablo 19. (devam)

	0 (K)	28,93±2,01	32,74±2,57
	5	28,93±2,01	31,25±0,00
	10	28,93±2,01	31,25±0,00
MS	20	27,77±0,00	30,09±2,01
	30	26,85±1,60	27,77±0,00
	40	23,61±2,41	25,00±0,00
	50	18,51±0,00	20,83±0,00
	100	0,00±0,00	0,00±0,00

Tablo 20. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Diastaz Sayısı Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Diastaz Sayısı					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	3,876	1,63	1	3,625	1,953
Seviye (%) (B)	1	580,725	244,306**	1	688,513	371,059**
A x B	7	0,730	0,307	7	0,915	0,493
Hata	28	2,377	-	28	1,856	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli

Şurup ilave seviyesi değişkenine ait diastaz sayısı değerleri ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma test sonuçları incelendiğinde, her iki bal ile hazırlanan örneklerde, GFS ve MS şurupları diastaz içeriğine sahip olmadığından dolayı (Tablo 19) genel olarak şurup ilave seviyesinin artması örneklerin diastaz sayısı değerini azaltan yönde etki göstermiştir (Tablo 21).

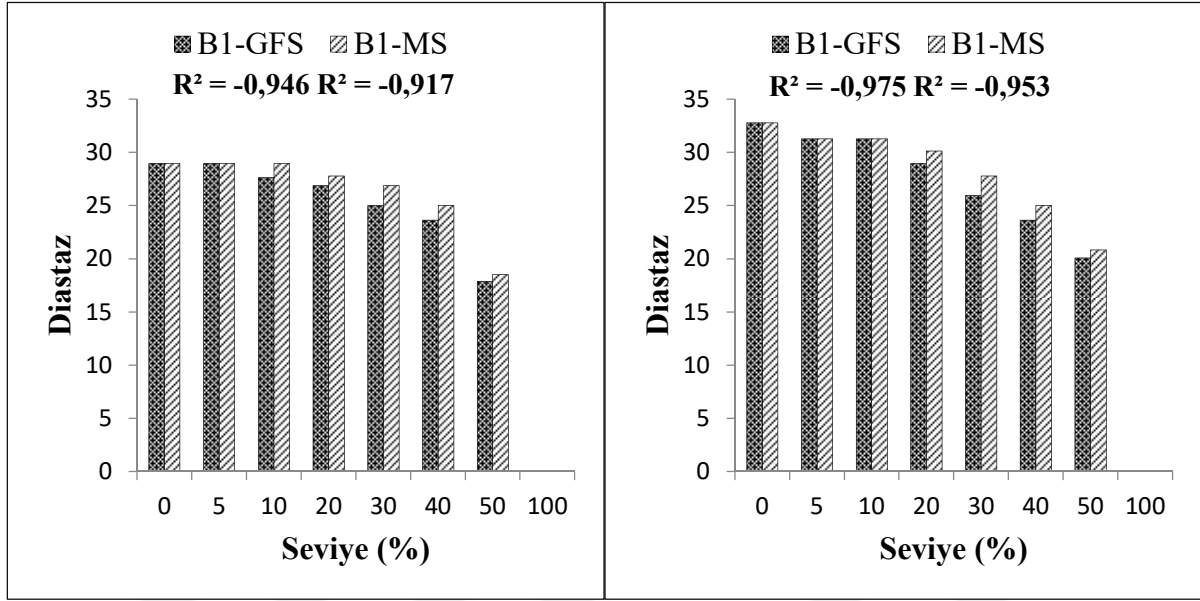
Tablo 21. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Diastaz Sayısı Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Diastaz Sayısı	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	28,93a	32,73a
6	5	28,93a	31,25a
6	10	28,35a	31,25a
6	20	27,31ab	29,51b
6	30	25,92b	26,84c
6	40	23,61c	24,30d
6	50	18,20d	20,83e
6	100	0,00e	0,00f

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$)

B1 ve B2 hakiki ballarının diastaz sayıları sırasıyla 28,93 ve 32,74 olarak tespit edilirken, GFS ve MS şuruplarında ise diastaz tespit edilememiştir. Örneklerle ilave edilen şurup

miktarı ile diastaz sayıları arasında negatif korelasyonlar bulunmaktadır. (Şekil 19). B1 ve B2 balları başlangıçta sırasıyla 28,93 ve 32,74 diastaz sayılarına sahip iken her iki şeker şurubu katkı oranlarının artması ile beraber diastaz sayılarında azalmalar belirlenmiştir. B1-GFS ve B1-MS karışımlarında %5 şurup katkılı ballarda diastaz sayısında düşme gözlenmezken, %10'dan başlayarak %50'ye kadar olan hilelemelerde diastaz sayılarında azalmalar meydana gelmiştir. B2 balı ile hazırlanan hileli ballarda ise %5 şurup ilave seviyesi dahil olmak üzere bütün şurup ilavelerinde örneklerin diastaz sayılarında düşmeler tespit edilmiştir.



Şekil 19. Örneklerin diastaz sayısı değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları

Özcan vd (2006) tarafından yapılan çalışmada, bal arıları sakkaroz ve invert şeker şurupları ile beslenerek diastaz sayısında meydana gelen değişim ölçülmüştür. Şekerle beslenmeyen arıların ürettiği ballarda diastaz aktivitesini 10,9 olarak bulunurken, sakkaroz şurubu ve invert şuruplar ile beslenen arıların ürettiği taklit ballarında ise diastaz sayıları sırasıyla 8,30 ve 5,00 olarak tespit edilmiştir.

Tosun (2004) çalışmasında, fruktoz, glikoz ve sakkaroz şuruplarını %10-%50 aralığında hilelendirmiştir. Başlangıç seviyesinde 14,28 ve 13,00 diastaz aktivitelerine sahip olan balların %50 glikoz şurubu ilavesiyle 4,20-3,80 seviyelerine kadar indiği tespit edilmiştir. Fruktoz ve sakkaroz şurubu katkılı ballarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Craciun vd (2020) yapılan araştırmada, ballara direkt olarak (3 farklı şeker şurubu ilavesiyle) ve dolaylı yolla (arıları şeker şurupları ile besleyerek) hilelendirerek ballardaki diastaz aktivitesindeki değişimleri ölçülmüştür. Hakiki bal örneklerinde diastaz sayısı değerleri 13,60 - 14,20 aralığında iken, direkt şeker şurubu ilavesi yapılan ballarda 6,30 ile 6,51 arasında, bal arılarının şeker şurupları ile beslenmesi sonucu elde edilen ballarda ise diastaz sayısı 4,94

– 5,07 aralığında yayılım göstermiştir. En düşük diastaz sayısı dolaylı hilelendirme yapılan balalarda, en yüksek değer ise hakiki ballarda tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, Tablo 19’da görüleceği üzere %50’ye kadar hilelendirilen hakiki ballarda en düşük diastaz değeri 17,89 olarak tespit edilmiştir ve bu değer TKG bal tebliğinin belirlediği alt limit olan 8 değerinin oldukça üstündedir. Benzer şekilde, yukarıda belirtilen çalışmalarda da (Tosun, 2004; Özcan vd 2006) şeker şurupları ile hilelendirilmiş balların çoğunlukla bu limitin üstünde kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma ve literatürde yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, şeker şurupları ile hilelendirilen balların diastaz sayılarında önemli ölçüde bir düşüş gözlenmiştir, fakat hilenin tespitinde diastaz testinin etkisiz kaldığı sonucuna varılmıştır.

Elektrik İletkenliği

Örneklerin ortalama elektrik iletkenliği değerleri Tablo 22’de, varyans analiz sonuçları Tablo 23’te, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 24 ve Tablo 25’te ve şurup çeşidi x seviye etkileşimleri Şekil 20’de verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye etkileşimi elektrik iletkenliği değerleri üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olmuştur (Tablo 23).

Tablo 22. Örneklerin Ortalama Elektrik İletkenliği Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		Elektrik İletkenliği ($\mu\text{S/cm}$)	Elektrik İletkenliği ($\mu\text{S/cm}$)
GFS	0 (K)	307,00±1,00	242,00±1,00
	5	295,00±1,00	233,00±1,00
	10	283,67±0,58	224,00±1,00
	20	256,67±0,58	206,00±1,00
	30	234,00±1,00	188,10±0,36
	40	210,67±0,58	168,57±0,25
	50	185,00±0,46	151,20±0,26
	100	5,20±0,10	5,20±0,1
MS	0 (K)	307,00±1,00	242,00±1,00
	5	295,33±1,15	232,00±1,00
	10	284,00±0,00	223,00±0,00
	20	257,33±1,53	204,00±1,00
	30	233,00±1,00	186,80±0,70
	40	206,00±0,00	168,87±0,42
	50	181,73±0,15	148,53±0,25
	100	4,10±0,00	4,10±0,00

Tablo 23. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Elektrik İletkenliği Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Elektrik İletkenliği (µS/cm)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	14,192	22,890**	1	14,410	28,784**
Seviye (%) (B)	7	57152,629	92181,659**	7	35030,902	69974,336**
A x B	7	5,542	8,939**	7	1,392	2,780**
Hata	32	0,620	-	32	0,501	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 22’de görüleceği üzere, GFS şurubu MS şurubuna oranla daha yüksek elektrik iletkenliği değerlerine olduğundan dolayı GFS şurubu içeren örneklerin MS şurubu içeren örneklere oranla daha yüksek elektrik iletkenliği değerlerine sahip oldukları görülmektedir (Tablo 24).

Tablo 24. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Elektrik İletkenliği Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Elektrik İletkenliği (µS/cm)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	222,150±92,92a	177,25±72,93a
MS	24	221,063±93,60b	176,16±73,09b

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

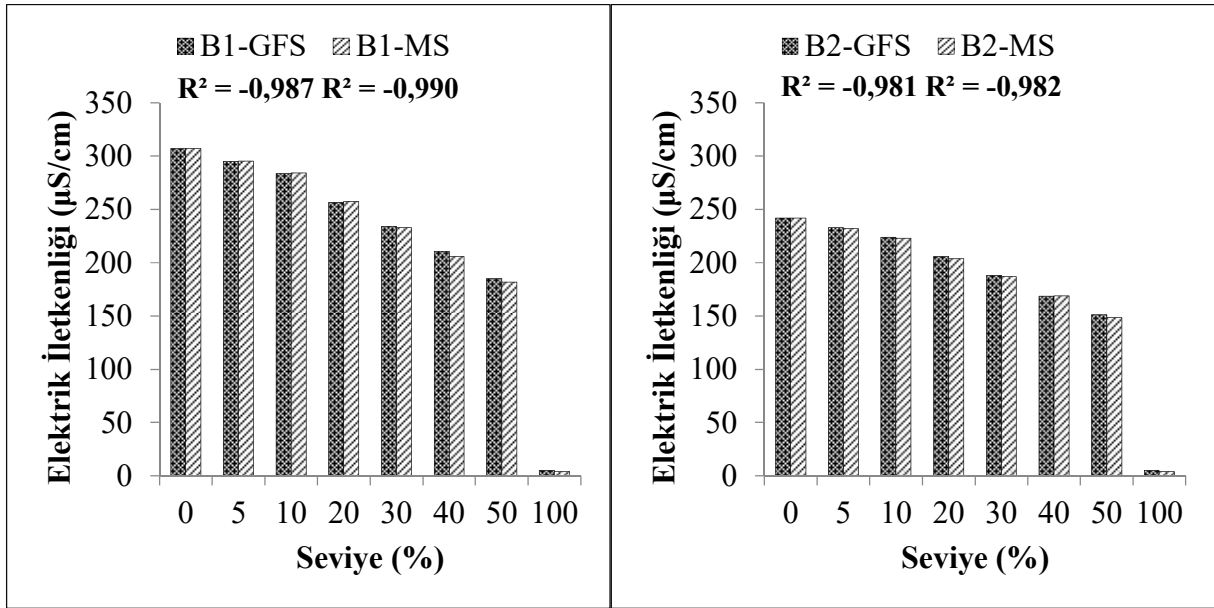
Tablo 25’te verilen şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarından görüleceği üzere, şurup ilave seviyesinin her iki bal ile hazırlanan örneklerde elektrik iletkenliği değerleri üzerinde azalan yönde etki yapmıştır.

Tablo 25. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Elektrik İletkenliği Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Elektrik İletkenliği (µS/cm)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	307,00a	242,00a
6	5	295,17b	232,50b
6	10	283,83c	223,50c
6	20	257,00d	205,00d
6	30	233,50e	187,45e
6	40	208,33f	168,72f
6	50	183,37g	149,87g
6	100	4,65h	4,65h

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

B1 ve B2 hakiki ballarının elektrik iletkenliği değerleri sırasıyla 307,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve 242,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak tespit edilirken GFS ve MS şuruplarının elektrik iletkenliği değerleri sırasıyla 5,20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve 3,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak bulunmuştur. Yapılan ölçümlerde, ilave edilen şurup seviyesi ile elektrik iletkenliği arasında yüksek negatif korelasyonlar tespit edilmiştir. İlave edilen şeker şurubu miktarı arttıkça elektrik iletkenliği miktarının da orantısal olarak azaldığı belirlenmiştir. (Şekil 20). Hileli ballarda en yüksek ve en düşük iletkenlik değerleri sırasıyla %5 GFS şurubu içeren B1-GFS ve %50 MS şurubu içeren B2-MS örneklerde sırasıyla 295 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve 149,87 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak tespit edilmiştir (Tablo 22).



Şekil 20. Örneklerin elektrik iletkenliği değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

Tosun (2004) çalışmasında, hakiki balları fruktoz, glikoz, sakkaroz şurupları ile belirli oranlarda hilelendirmiş (%10-%50 aralığında) ve örneklerdeki elektrik iletkenliği değişimini gözlemlemiştir. En yüksek ve en düşük iletkenlik değerlerini hakiki ve %50'lik fruktoz şurubu içeren ballarda sırasıyla 317 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve 11,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak tespit etmiştir.

Oroian vd (2018), farklı şeker şurupları (fruktoz, invert, malt ekstraktı, hidrolize ünilin şurupları) ile hilelendirdiği ballarda hileleme oranı arttıkça elektrik iletkenliğinin arttığını tespit etmiştir. Hilesiz balda 472,32 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülen değer, %50 şurup katkılıda 765,96 olarak ölçülmüştür.

TGK bal tebliğine göre, çiçek ballarında bulunması gereken elektrik iletkenlik değeri maksimum 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak belirlenmiş ve alt limit olarak herhangi bir değer belirtilmemiştir. Hazırlanan tüm hileli numuneler TGK bal tebliğine göre elektrik iletkenlik kriterlerine uygun olduğu görülmektedir. Bu çalışma ve literatürde yapılan çalışmalardan elde edilen veriler ışığında, ballara ilave edilen şeker şuruplarının hakiki balların elektrik iletkenliği değerlerinde

değişimlere neden olduğu gözlemlenmiştir, fakat şurup ilavesi ile hilelendirilmiş ballarda hilenin belirlenmesinde elektrik iletkenliği testinin tek başına yeterli olamadığı sonucuna varılmıştır.

HMF

Örneklerin HMF değerleri Tablo 26’da, varyans analiz sonuçları Tablo 27’de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 28 ve Tablo 29’da ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonları Şekil 21’de verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonu HMF üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olmuştur (Tablo 27).

Tablo 26. Örneklerin Ortalama HMF Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	HMF (mg/kg)	HMF (mg/kg)
GFS	0 (K)	7,12±0,00	5,31±0,06
	5	7,97±0,13	5,86±0,05
	10	8,36±0,22	6,47±0,16
	20	9,08±0,32	7,59±0,08
	30	9,95±0,42	8,63±0,04
	40	10,61±0,30	9,79±0,06
	50	11,94±0,08	10,70±0,09
	100	16,96±0,27	16,96±0,27
MS	0 (K)	7,12±0,00	5,31±0,06
	5	7,39±0,13	5,68±0,03
	10	7,42±0,08	5,73±0,04
	20	7,55±0,06	6,07±0,04
	30	7,64±0,11	6,57±0,08
	40	7,84±0,03	6,88±0,02
	50	8,21±0,02	7,26±0,20
	100	10,53±0,15	10,53±0,15

Tablo 27. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama HMF Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	HMF (mg/kg)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	62,609	1754,57**	1	55,966	4551,59**
Seviye (%) (B)	7	26,266	736,08**	7	43,855	3566,64**
A x B	7	6,427	180,10**	7	6,729	547,22**
Hata	32	0,36	-	32	0,012	-

** $p<0,01$ düzeyinde önemli

Tablo 26'dan görüleceği üzere, GFS şurubu MS şurubuna göre daha yüksek düzeyde HMF içerdiğinden dolayı GFS şurubu içeren örneklerin MS şurubu içeren örneklerle kıyasla daha fazla HMF değerlerine sahip oldukları görülmektedir (Tablo 28).

Tablo 28. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait HMF Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	HMF (mg/kg)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	10,24±2,99a	8,91±3,59a
MS	24	7,96±1,04b	6,75±1,59b

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

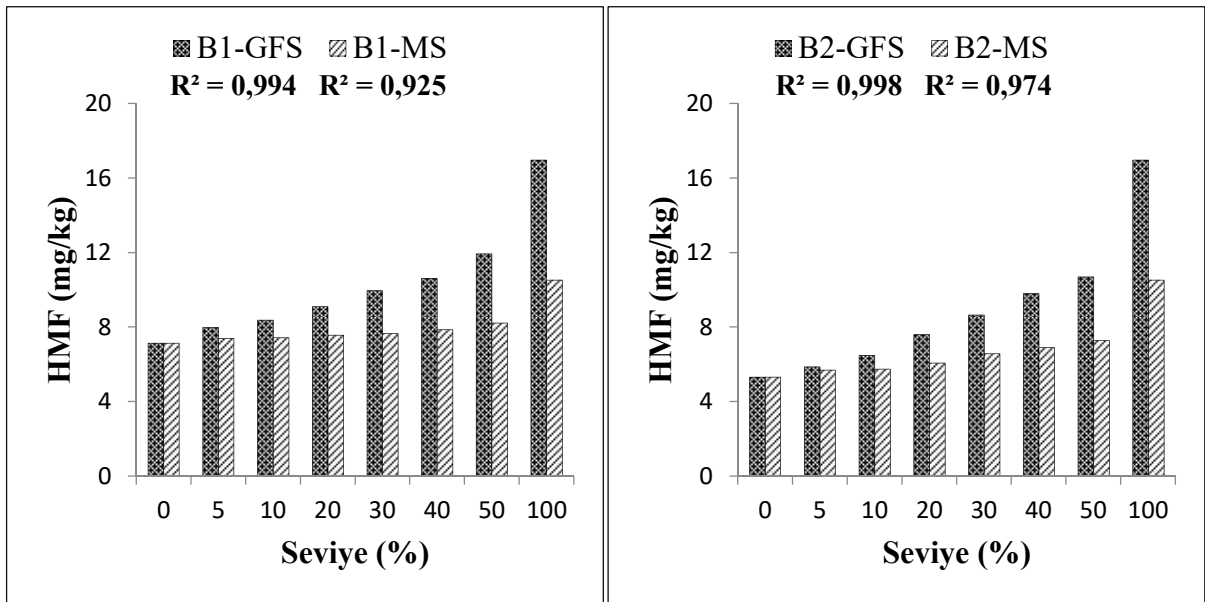
Şurup İlave Seviyesi Değişkenine HMF Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, her iki bal örneği için de şurup ilave seviyesinin örneklerin HMF miktarını arttıran yönde etki yaptığı görülmektedir.

Tablo 29. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine HMF Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Nem İçeriği (g/100 gr)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	7,12g	5,31h
6	5	7,68f	5,77g
6	10	7,88f	6,10f
6	20	8,31e	6,83e
6	30	8,79d	7,60d
6	40	9,22c	8,33c
6	50	10,07b	8,98b
6	100	13,74a	13,74a

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

B1 ve B2 hakiki ballarında HMF değerleri sırasıyla 7,12 mg/kg ve 5,21 mg/kg olarak tespit edilirken, GFS ve MS şuruplarında sırasıyla 16,96 mg/kg ve 10,53 mg/kg olarak bulunmuştur. Hazırlanan hileli örneklerde, şurup ilave seviyesi arttıkça HMF miktarlarının da orantılı olarak arttığı ve artışın yüksek pozitif korelasyona bağlı olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 21). Hileli ballarda en düşük HMF miktarı 5,68 mg/kg ile %5 MS şurubu içeren B2-MS örneğinde tespit edilirken, en yüksek HMF miktarı ise 11,94 mg/kg ile %50 GFS şurubu içeren B1-GFS örneğinde tespit edilmiştir.



Şekil 21. Örneklerin HMF değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları

Anidiobu (2019) çalışmasında, hakiki bal örneğinde HMF içeriğini 23,99 mg/kg olarak tespit ederken, sakkaroz şurubu ile %10-%90 oranlarında hilelendirdiği ballarda HMF miktarlarını 88,91 mg/kg - 288,75 mg/kg aralığına yükseldiğini belirlemiştir.

Craciun vd (2020) tarafından yapılan çalışmada, 3 farklı şeker şurubu direkt olarak hakiki ballara ilave edilerek ve dolaylı yoldan arılar şeker şuruplarıyla besletilerek hileli ballar elde edilmiştir. Hakiki balların ortalama HMF içeriği 1,21 mg/kg iken direkt olarak şurup katkılı balların HMF ortalaması 21,2 mg/kg olarak tespit edilirken, şeker şurupları ile beslenen arılardan elde edilen hileli ballarda ise ortalama HMF değeri 29,9 mg/kg olarak bulunmuştur.

Tosun (2004) çalışmasında, glikoz, fruktoz, sakkaroz şeker şuruplarını bala direkt ilave ederek balları hilelendirmiş ve HMF içerik tespiti yapmıştır. Çalışmada, sakkaroz şurubu ilave ettiği ballarda ilave oranı arttıkça HMF miktarında azalma görülürken, glikoz ve fruktoz ilaveli ballarda HMF miktarı şurup ilave miktarı ile orantılı olarak arttığı görülmüştür. Hileli ballarda, en düşük HMF miktarı 2,30 mg/kg ile %50 glikoz şurubu içeren balda görülürken en yüksek HMF miktarı ise 29,66 mg/kg ile %50 mısır şurup ilaveli balda tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, tüm hileli bal örneklerinde HMF içeriğinde belirli oranlarda artış görülmesine rağmen, TKG bal tebliğinde belirlenen HMF üst sınırı olan 40 mg/kg'ı aşmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanısıra, yukarıda verilen literatür çalışmalarında elde edilen veriler incelendiğinde, ballara ilave edilen şeker şuruplarının HMF içeriğini genellikle arttırdığı fakat belirlenen limit değerlerinin her zaman aşılmadığı görülmektedir. Bu nedenden dolayı, HMF testi ballarda hilelerin tespitinde belirleyici bir rol almadığı sonucuna varılmıştır.

Şeker Profili

%Fruktoz miktarı

Örneklerin % fruktoz değerleri Tablo 30’da, varyans analiz sonuçları Tablo 31’de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 32 ve Tablo 33’te, şurup çeşidi x seviye interaksiyonları Şekil 22’de verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonunun fruktoz miktarı üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 31).

Tablo 30. Örneklerin Ortalama %Fruktoz Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		Fruktoz (%)	Fruktoz (%)
GFS	0 (K)	40,37±0,18	41,89±0,35
	5	39,02±0,09	40,70±0,75
	10	37,61±0,72	38,80±0,60
	20	35,09±0,56	36,76±0,11
	30	32,01±1,52	33,73±0,49
	40	28,56±0,67	31,67±0,43
	50	25,62±0,88	28,97±0,31
	100	16,62±0,54	16,62±0,54
MS	0 (K)	40,37±0,17	41,89±0,35
	5	39,00±0,42	39,44±1,08
	10	35,84±1,11	37,44±0,18
	20	32,53±0,16	33,22±0,33
	30	28,14±0,73	28,66±1,33
	40	25,50±0,19	24,51±0,27
	50	20,14±0,55	21,40±0,18
	100	0,40±0,01	0,40±0,01

Tablo 31. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Fruktoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Fruktoz (%)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	204,21	464,41**	1	325,740	1005,28**
Seviye (%) (B)	7	659,41	1499,63**	7	702,902	2169,26**
A x B	7	40,96	93,14**	7	41,833	129,10**
Hata	32	0,44	-	32	0,324	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli

GFS şurubu MS şurubuna kıyasla daha yüksek düzeyde fruktoz içerdiğinden dolayı (Tablo 30), Tablo 32’de şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları

incelendiğinde, GFS şurubunu içeren örneklerin MS şurubu ilave edilen örneklerle kıyasla daha yüksek fruktoz içerdikleri görülmektedir.

Tablo 32. Şurup Çeşidi Değişkenine Fruktoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Fruktoz (%)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	31,86±7,68a	33,64±7,84a
MS	24	27,73±12,44b	28,43±12,87b

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

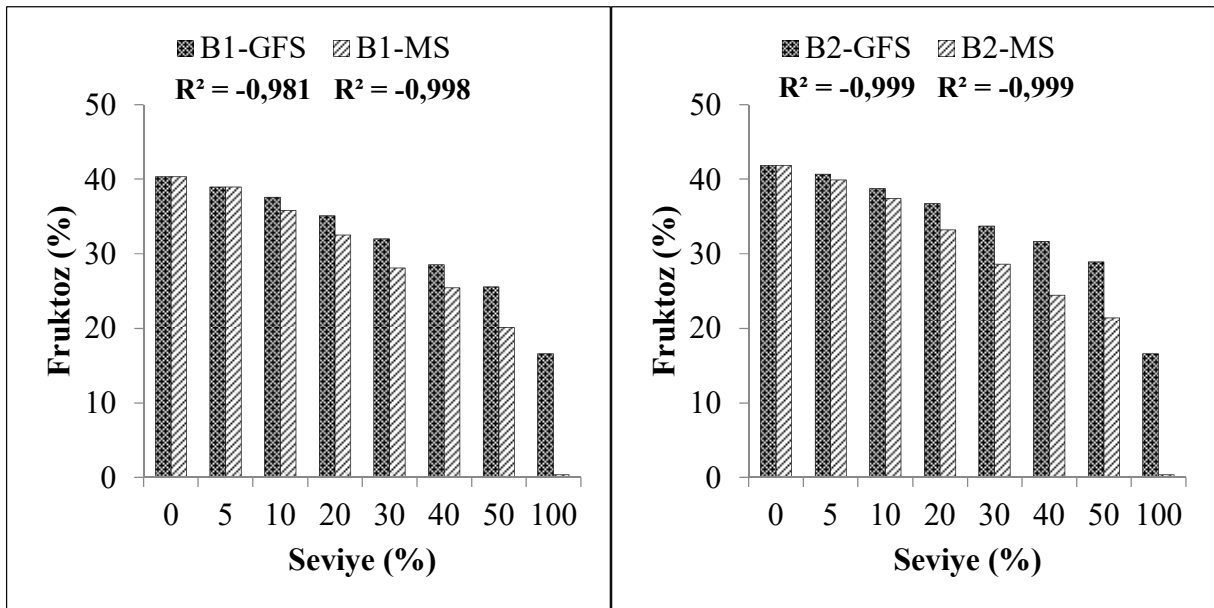
Şurup ilave seviyesindeki artışların örneklerin % fruktoz değerlerinde düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir. (Tablo 33).

Tablo 33. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait % Fruktoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Fruktoz (%)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	40,37a	41,89a
6	5	39,00b	40,32b
6	10	36,72c	38,12c
6	20	33,80d	34,99d
6	30	30,07e	31,17e
6	40	27,02f	28,09f
6	50	22,87g	25,19g
6	100	8,51h	8,51h

*Aynı kolonda harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05)

B1 ve B2 hakiki ballarında yüzde fruktoz değerleri sırasıyla %40,37 ve %41,89 olarak belirlenirken, GFS ve MS şuruplarında sırasıyla %16,62 ve %0,40 olarak bulunmuştur (Tablo 30). Şekil 22’de görüleceği üzere, hazırlanan tüm örneklerde % fruktoz değerleri, ilave edilen şurup miktarları ile orantılı olarak bir düşüş gösterdiği ve bu düşüşlerin yüksek negatif korelasyonlarda oldukları belirlenmiştir.



Şekil 22. Örneklerin %fruktoz değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

Yılmaz vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, çiçek balı örneği fruktoz ve sakkaroz şurupları ile %10-%50 aralığında hilelendirilmiştir. Başlangıç seviyesinde %32,47 fruktoz içeren bal örneğinin fruktoz değeri %50 fruktoz şurubu ilavesi ile %44,44'e kadar yükselirken, %50 sakkaroz şurubu ilavesi ile %23,13 oranına kadar düştüğü tespit edilmiştir.

Oroian vd (2018) tarafından yapılan çalışmada, hakiki çam balı örneği glikoz, fruktoz, invert şeker, hidrolize inülin ve malt şurupları ile %5-%50 aralığında hilelendirilmiştir. Balın fruktoz içeriği %41,83'den %50 glikoz şurubu ilavesiyle %20,92'ye kadar indiği ve %50 fruktoz şurubu ilavesiyle %60,92'ye ulaştığı tespit edilmiştir.

Başka bir çalışmada (Tosun, 2004), %38,02 ile %38,55 arasında fruktoz değerlerine sahip bal örnekleri fruktoz, glikoz, sakkaroz şurupları ile %10-%50 aralığında hilelendirilmiş ve hileli örneklerin fruktoz değerlerinin %18,35 ile %39,50 arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir.

%Glikoz miktarı

Örneklerin % glikoz değerleri Tablo 34'te, varyans analiz sonuçları Tablo 35'te, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 36 ve Tablo 37'de, şurup çeşidi x seviye etkileşimleri ise Şekil 23'te verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye etkileşiminin glikoz miktarı üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p < 0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 35).

Tablo 34. Örneklerin Ortalama % Glikoz Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		Glikoz (%)	Glikoz (%)
GFS	0 (K)	32,56±0,17	31,17±0,27
	5	31,58±0,35	30,74±0,38
	10	30,75±0,74	30,48±0,52
	20	29,93±0,77	29,82±1,30
	30	29,10±1,38	29,27±0,50
	40	27,91±1,16	28,51±0,69
	50	25,70±0,73	27,96±0,39
	100	21,91±0,17	21,91±0,17
MS	0 (K)	32,56±0,17	31,17±0,27
	5	31,34±0,29	29,99±0,42
	10	29,10±1,20	27,76±0,62
	20	26,23±0,28	25,95±0,56
	30	24,15±0,72	22,82±0,92
	40	22,98±0,47	20,76±0,84
	50	18,76±0,71	17,79±0,45
	100	1,80±0,05	1,80±0,05

Tablo 35. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Glikoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Glikoz (%)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	339,023	671,16**	1	503,762	1370,08**
Seviye (%) (B)	7	263,66	521,97**	7	230,286	626,31**
A x B	7	62,55	123,83**	7	63,611	173,00**
Hata	32	0,505	-	32	0,368	-

** (p<0,01) düzeyinde önemli

GFS şurubu MS şurubundan daha yüksek oranda glikoz içerdiğinden dolayı (Tablo 34), Tablo 36'da şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarından görüleceği üzere GFS şurubu ilave edilen örneklerin MS şurubu ilave edilen örneklere kıyasla daha yüksek düzeyde glikoz içerdikleri belirlenmiştir.

Tablo 36. Şurup Çeşidi Değişkenine Fruktoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Glikoz (%)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	28,68±3,39a	28,73±2,88a
MS	24	23,36±9,41b	22,25±9,03b

* Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

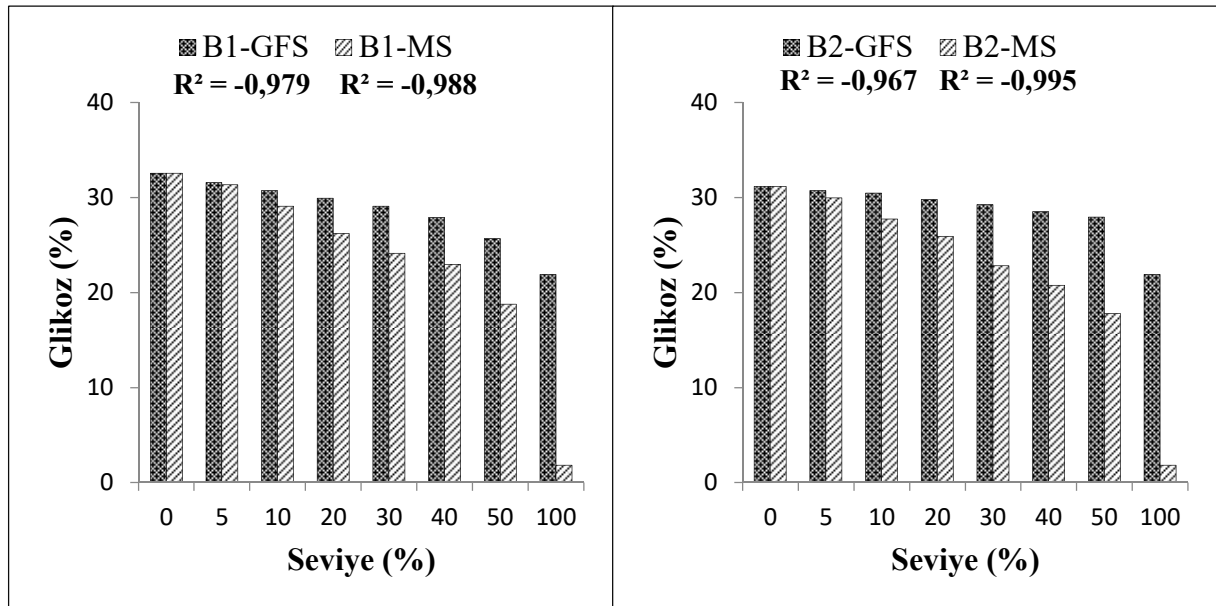
GFS ve MS şurupları B1 ve B2 ballarından daha düşük miktarda glikoz içerdiklerinden dolayı şurup ilave seviyesi artıkça, her iki bal ile hazırlanan örneklerin glikoz içeriklerinde azalmalar görülmektedir (Tablo 37).

Tablo 37. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Glikoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Glikoz (%)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	32,56a	31,17a
6	5	31,46b	30,36b
6	10	29,92c	29,12c
6	20	28,07d	27,89d
6	30	26,62e	26,04e
6	40	25,44f	24,64f
6	50	22,22g	22,87g
6	100	11,85h	11,86h

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p < 0,05$).

B1 ve B2 hakiki ballarında sırasıyla %32,56 ve %31,17 oranlarında glikoz tespit edilirken GFS ve MS şuruplarında sırasıyla %21,91 ve %1,80 oranlarında glikoz tespit edilmiştir. Şekil 23 incelediğinde, her iki bal örneğine ilave edilen GFS ve MS şuruplarının ilave seviyelerindeki artış ile beraber örneklerin glikoz miktarlarında yüksek negatif korelasyonlarda azalmalar gerçekleşmiştir. %21,91 glikoz içeriğine sahip GFS şurubuna nazaran çok daha az (%1,80) glikoz içeriğine sahip MS şurubu ilave edildiği örneklerde glikoz oranlarında çok daha yüksek düşümlere neden olmuştur. Hileli bal örneklerinde en düşük glikoz değeri %50 MS içeren B2-GFS örneğinde %17,79 olarak ölçülmüştür (Tablo 34).



Şekil 23. Örneklerin %glikoz değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

Yılmaz vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, %29,77 glikoz içeren bal örneği sakkaroz ve fruktoz şurupları 10-%50 aralığında hilelendirilmiştir. Hileli ballarda en yüksek ve en düşük glikoz miktarları sırasıyla %5 sakkaroz ve %50 fruktoz şurubu ilaveli örneklerde sırasıyla %33,34 ve %15,34 olarak tespit edilmiştir.

Oroian vd (2018) çalışmalarında, %33,08 glikoz içeren çam balı örneğini glikoz, fruktoz, invert şeker, hidrolize inülin ve malt şurupları ile %5-%50 oranlarında hilelendirmişlerdir. Hileli ballarda, en düşük ve en yüksek glikoz miktarları %50 fruktoz ve %50 glikoz şurubu ilaveli örneklerde sırasıyla %16,53 ve %56,54 olarak bulunmuştur.

Tosun (2004) çalışmasında, başlangıçta %30,51 ile %32,27 arasında glikoz içeriğine sahip bal örneklerini fruktoz, glikoz, sakkaroz şurupları ile %10-%50 aralığında hilelendirmiştir. Hileli ballarda en düşük ve en yüksek glikoz değerleri %28,37 ve %35,56 ile sırasıyla %50 yüksek fruktozlu mısır ve %50 glikoz şurubu katkılı bal örneklerinde tespit etmiştir.

%Fruktoz + %Glikoz miktarı

Örneklerin ortalama %fruktoz + %glikoz değerleri Tablo 38’de, varyans analiz sonuçları Tablo 39’da, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 40 ve Tablo 41’de, şurup çeşidi x seviye etkileşimini Şekil 24’te verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye etkileşimini %fruktoz + %glikoz üzerinde istatistiksel olarak istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olmuştur (Tablo 39).

Tablo 38. Örneklerin Ortalama %Fruktoz + %Glikoz Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		Fruktoz + Glikoz (%)	Fruktoz + Glikoz (%)
GFS	0 (K)	72,93±0,01	73,06±0,62
	5	70,60±0,43	71,44±0,86
	10	68,37±1,45	69,28±1,12
	20	65,02±0,39	66,58±1,33
	30	61,12±2,81	63,00±0,98
	40	56,47±1,80	60,19±0,66
	50	51,31±1,61	56,93±0,27
	100	38,73±0,60	38,73±0,60
MS	0 (K)	72,93±0,01	73,06±0,62
	5	70,34±0,69	69,93±1,48
	10	64,94±2,29	65,20±0,77
	20	58,75±0,24	59,17±0,62
	30	52,29±1,29	51,48±2,23
	40	48,48±0,46	45,27±1,03
	50	38,90±1,25	39,19±0,53
	100	2,19±0,07	2,19±0,07

Tablo 39. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Fruktoz + Glikoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Fruktoz + Glikoz (%)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	1069,552	663,17**	1	1639,523	1649,360**
Seviye (%) (B)	7	1752,841	1086,84**	7	1733,716	1744,12**
A x B	7	204,463	126,77**	7	208,031	209,28**
Hata	32	1,613	-	32	0,994	-

**($p < 0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 40'ta verilen şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, MS şurubuna nazaran daha yüksek düzeyde glikoz ve fruktoz içeriğine sahip olduğundan dolayı (Tablo 38), GFS şurubu ilave edilen örneklerin %fruktoz + % glikoz değerleri MS şurubu ilave edilen örneklerle kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 40. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Fruktoz +Glikoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Fruktoz + Glikoz (%)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	60,54±11,03a	62,38±10,64a
MS	24	51,10±21,82b	50,69±21,89b

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p < 0,05$).

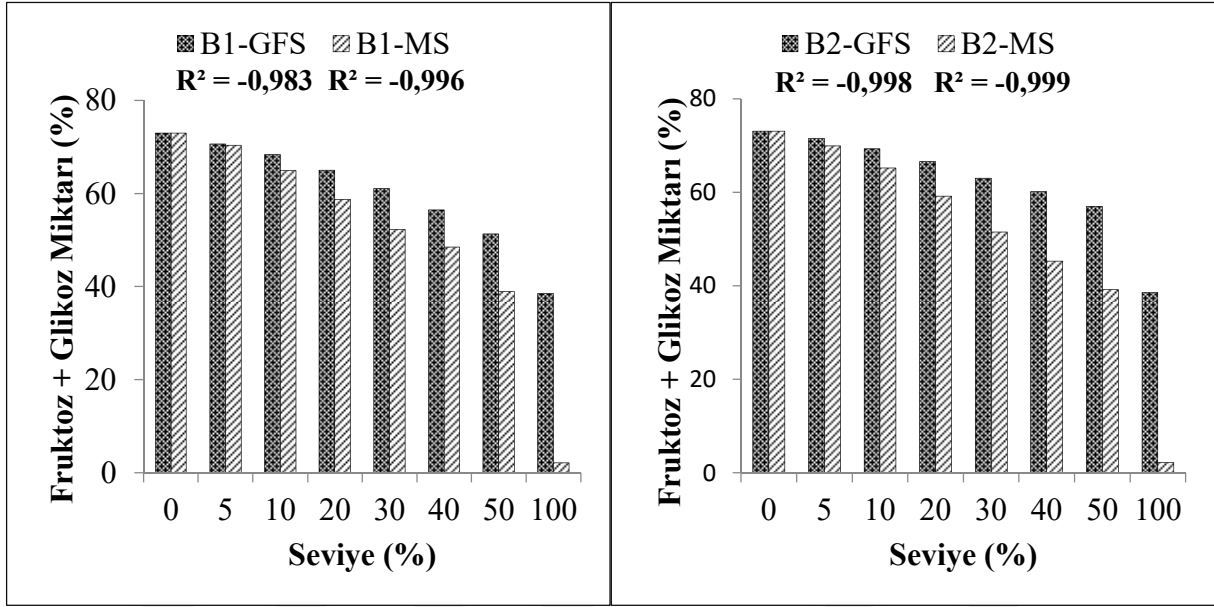
Tablo 41'de şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, ilave seviyesinin her iki bal örneği için %fruktoz + % glikoz değerlerini azaltan yönde etki ettiği görülmektedir.

Tablo 41. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait %Fruktoz + %Glikoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Fruktoz + Glikoz (%)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	72,93a	73,06a
6	5	70,47b	70,69b
6	10	66,65c	67,23c
6	20	61,88d	62,87d
6	30	56,70e	57,24e
6	40	52,48f	52,73f
6	50	45,10g	48,06g
6	100	20,37h	20,37h

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p < 0,05$).

B1 ve B2 hakiki ballarında %fruktoz + %glikoz değerleri sırasıyla %72,93 ve %73,06 olarak tespit edilirken, GFS ve MS şuruplarında bu değerler sırasıyla %38,73 ve %2,19 olarak bulunmuştur (Tablo 38). Şekil 24'ten görüleceği üzere, GFS ve MS ilaveli ballarda şurup ilave miktarları arttıkça örneklerin % fruktoz + % glikoz değerlerinde belirli negatif korelasyonlar ile azalmalar meydana geldiği belirlenmiştir. En düşük % fruktoz + glikoz miktarı %38,90 ile %50 MS şurubu içeren B1-MS örneğinde, en yüksek değer ise %5 GFS şurubu içeren B2-GFS örneğinde %71,44 olarak tespit edilmiştir (Tablo 38).



Şekil 24. Örneklerin %fruktoz + %glikoz değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

TGK bal tebliğine göre ballarda bulunması gereken minimum %fruktoz + %glikoz miktarı %60 olarak belirlenmiş ve bu limitin altında kalan ballar hileli bal olarak nitelendirilmiştir. B1 balı ile hazırlanan örneklerde, %30 ve %40 GFS ilaveli B1-GFS örnekleri ve %20, %30, %40, %50 MS şurubu içeren B1-MS örnekleri %60 sınırının altında kalmıştır. B2 Balı ile hazırlanan örneklerinde ise, %50 GFS şurubu içeren B2-GFS örneği ile %20, %30, %40 ve %50 MS şurubu içeren B2-MS örnekleri %60 sınırının altında kalarak hileli bal kategorisine girmişlerdir (Tablo 38).

Yılmaz vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, % 62,24 fruktoz + glikoz içeren bal örneği sakkaroz ve fruktoz şurupları ile %10-%50 aralığında hilelendirilmiştir. Sakkaroz ile %20, %30, %40 ve %50 ile hileli ballarda ve %50 fruktoz şurubu ile hileli balda %60 olan yasal limitin altına inilmiştir.

Oroian vd (2018) tarafından yapılan çalışmada, %74,91 oranında fruktoz + glikoz içeren çam balı örneği glikoz, fruktoz, invert şeker, hidrolize inülin ve malt şurupları ile %5-%50

oranlarında hilelendirmişlerdir. %30, %40, %50 malt şurubu katkılı örnekler hariç tüm örneklerde % fruktoz + glikoz miktarı %60 olan yasal limitin üzerinde tespit edilmiştir.

Yapılan çalışma ve literatürde yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda şeker şurupları ilavesi ile hilelendirilen balların bazıları %fruktoz + %glikoz TKG bal tebliğinin belirlediği yasal limitinin altında kalabilmektedir. Bu bakımdan, HPLC metodu ile belirlenen %fruktoz + %glikoz içeriği ballarda hilelerin belirlenmesinde kısmen de olsa etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Fruktoz/Glikoz oranı

Örneklerin ortalama fruktoz/glikoz oranları Tablo 42’de, varyans analiz sonuçları Tablo 43’te, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 44 ve Tablo 45’te ve şurup çeşidi x seviye etkileşimi Şekil 25’te verilmiştir. Her iki bal örneğiyle hazırlanan örneklerde şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye etkileşiminin fruktoz/glikoz üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili oldukları tespit edilmiştir. Şurup çeşidi değişkeni B1 Balı ile hazırlanan örnekler üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olurken B2 balı ile hazırlanan örneklerde istatistiksel olarak etkili ($p>0,05$) olmadığı tespit edilmiştir (Tablo 43).

Tablo 42. Örneklerin Ortalama Fruktoz/Glikoz Oranı Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		Fruktoz/Glikoz	Fruktoz/Glikoz
GFS	0 (K)	1,240±0,01	1,344±0,03
	5	1,236±0,01	1,324±0,00
	10	1,223±0,01	1,273±0,01
	20	1,173±0,05	1,234±0,04
	30	1,100±0,03	1,153±0,02
	40	1,024±0,02	1,111±0,02
	50	0,997±0,01	1,036±0,03
	100	0,759±0,02	0,759±0,02
MS	0 (K)	1,240±0,01	1,344±0,03
	5	1,244±0,01	1,332±0,02
	10	1,232±0,02	1,349±0,03
	20	1,240±0,02	1,281±0,03
	30	1,165±0,03	1,256±0,02
	40	1,110±0,03	1,181±0,04
	50	1,074±0,01	1,204±0,03
	100	0,225±0,00	0,225±0,00

Tablo 43. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Fruktoz/Glikoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Fruktoz/Glikoz					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	0,009	19,65**	1	0,001	0,857
Seviye (%) (B)	7	0,378	843,51**	7	0,467	593,31**
A x B	7	0,064	142,12**	7	0,071	90,54**
Hata	32	0,000	-	32	0,001	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 44'te şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, şurup çeşidinin B1 Balı ile hazırlanan örneklerde GFS şurubu MS şurubuna nazaran daha yüksek f/g değerine sahip olduğundan dolayı (Tablo 42) GFS ile hilelendirilen örneklerin MS ilave edilen örneklere kıyasla daha yüksek f/g değerleri içerdiği görülmektedir.

Tablo 44. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait f / g Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Fruktoz/Glikoz
		B1 Balı
GFS	24	1,094±0,16a
MS	24	1,067±0,33b

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

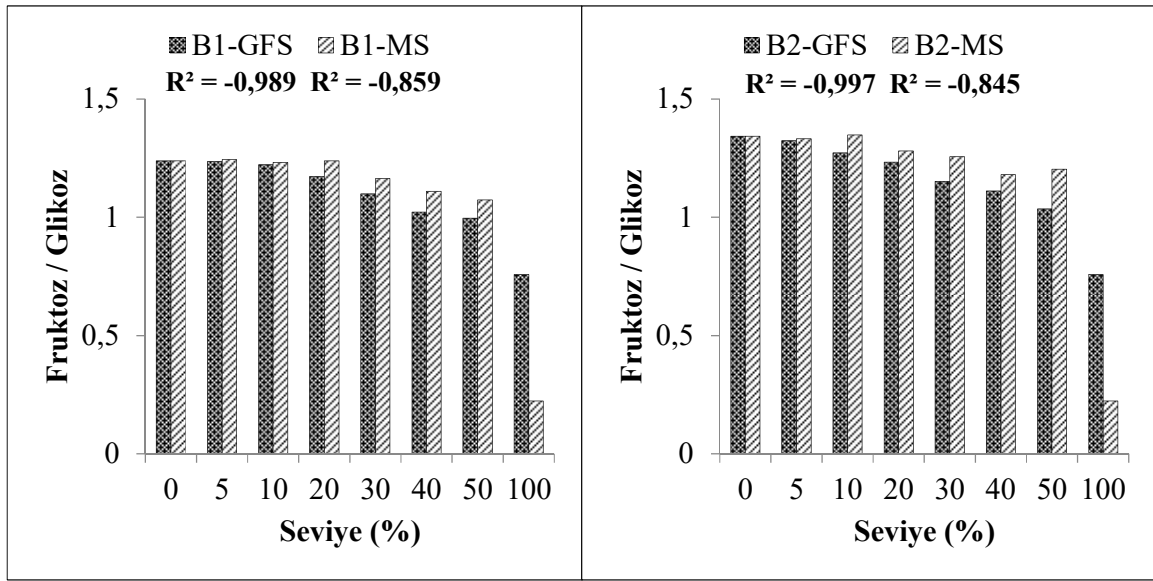
Tablo 45'te şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, her iki bal örneğinde de ilave seviyesinin f/g oranında azalmalara neden olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 45. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait f/g Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Fruktoz/Glikoz	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	1,240a	1,343a
6	5	1,241a	1,330a
6	10	1,228ab	1,311a
6	20	1,206b	1,258b
6	30	1,131c	1,205c
6	40	1,066d	1,145d
6	50	1,035e	1,118d
6	100	0,491f	0,492e

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

B1 ve B2 hakiki ballarında fruktoz/glikoz oranları sırasıyla 1,240 ve 1,344 olarak tespit edilirken, GFS ve MS şuruplarında bu değerler sırasıyla 0,759 ve 0,225 olarak bulunmuştur (Tablo 42). İlave edilen şurupların f/g değerleri B1 ve B2 ballarına kıyasla daha düşük değerde olduğundan dolayı ilave edildikleri bal örneklerinde f/g oranında düşüşlere neden olmuşlardır. Bu düşüşlerin ilave seviyesi ile yüksek derecede negatif korelasyon içerisinde oldukları belirlenmiştir (Şekil 25). Hileli bal örneklerinde en yüksek f/g değeri 1,324 ile %5 GFS şurubu içeren B2-GFS örneğinde tespit edilirken, en düşük değer ise 0,997 ile %50 GFS şurubu içeren B1-GFS örneğinde tespit edilmiştir. Hazırlanan bütün örneklerin yasal limit olan 0,9-1,4 f/g aralığı içerisinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 25. Örneklerin f/g değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

Yılmaz vd (2014) çalışmalarında, f/g oranını 1,090 olarak tespit ettikleri bal örneğini sakkaroz ve fruktoz şurupları ile hilelendirmişler (%10-%50 arasında). Elde edilen hileli ballarda sakkaroz şurubu ilavesiyle hazırlanan bal örneklerinde f/g oranı azalırken, fruktoz şurubu ilaveli ballarda bu oran artış göstermiştir. Hileli ballarda, en düşük ve en yüksek f/g oranı sırasıyla 1,031 ve 2,897 olarak tespit edilmiştir. Sakkaroz şurubu ilaveli tüm hileli ballar yasal limit değerleri arasında kalırken, %20, %30, %40 ve %50 fruktoz şurubu ilaveli balların üst limit olan 1,4 f/g oranını aştığı tespit edilmiştir.

Oroian vd (2018) çalışmalarında, 1,264 f/g değerine sahip çam balı örneğini glikoz, fruktoz, invert şeker, hidrolize inülin ve malt şurupları ile %5-%50 oranlarında hilelendirmişlerdir. Hileli bal örneklerinde fruktoz ve hidrolize inülin şurubu ilaveli ballarda f/g glikoz oranında artış belirlenirken, glikoz, malt şurubu ve invert şeker şuruplarında ise bu değerde azalmalar tespit edilmiştir. En düşük ve en yüksek f/g değerleri sırasıyla 0,370 ile %50 glikoz şurubu ilaveli balda ve 3,683 ile %50 fruktoz şurubu ilaveli balda tespit edilmiştir.

Tosun (2004) çalışmasında 1,17-1,25 aralığında f/g değerlerine sahip bal örneklerini sakkaroz, fruktoz ve glikoz şurupları ile 10-%50 oranlarında hilelendirmiştir. Elde ettiği hileli bal örneklerinde sakkaroz ve fruktoz şurubu ilaveli ballarda f/g değerinin azaldığını ve glikoz şurubu ilaveli ballarda ise bu oranının azaldığını tespit etmiştir. Sakkaroz ve fruktoz şurubu ile hilelendirilen balların f/g değeri 0,9-1,4 yasal limit aralığında kalırken (1,29-1,37), glikoz şurubu ilaveli örneklerde bu oran %40 ve %50 şurup ilavelerinde 0,9 değerinin altına inerek 0,53 seviyesine kadar inmiştir.

Bu çalışmada, bütün hileli bal örnekleri TGK bal tebliğinin belirlediği yasal limitler içerisinde iken yukarıda verilen literatürde yapılan çalışmalarda bazı şeker şurupları ilavesi ile hilelendirilen balların bazıları TGK bal tebliğinin belirlediği yasal limitinin altında kalmıştır. Bu nedenle, HPLC metodu ile belirlenen f/g içeriği ballarda hilelerin belirlenmesinde her zaman etkin rol alamayacağı sonucuna varılmıştır.

%Maltoz miktarı

Örneklerin ortalama % maltoz içerikleri Tablo 46’da, varyans analiz sonuçları Tablo 47’de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 48 ve Tablo 49’da, şurup çeşidi x seviye interaksyonu Şekil 26’da verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksyonunun maltoz miktarı üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 47).

Tablo 46. Örneklerin Ortalama %Maltoz Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye%	B1 Balı	B2 Balı
		Maltoz (%)	Maltoz (%)
GFS	0 (K)	1,87±0,05	3,00±0,01
	5	3,15±0,13	3,93±0,08
	10	4,20±0,17	4,92±0,05
	20	5,94±0,11	6,92±0,21
	30	7,33±0,32	8,82±0,21
	40	9,01±0,44	10,86±0,39
	50	10,17±0,40	12,58±0,19
	100	19,99±0,59	19,99±0,59
MS	0 (K)	1,87±0,05	3,00±0,01
	5	3,58±0,12	5,35±0,17
	10	5,26±0,19	7,34±0,18
	20	8,99±0,19	10,78±0,22
	30	13,28±0,40	14,04±0,54
	40	16,52±0,16	17,34±0,34
	50	19,93±0,49	20,01±0,45
	100	38,19±0,51	38,19±0,51

Tablo 47. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Maltoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Maltoz (%)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	395,81	3883,55**	1	380,273	3793,52**
Seviye (%) (B)	7	462,219	4535,10**	7	423,276	4222,51**
A x B	7	56,768	556,97**	7	48,232	481,15**
Hata	32	0,102	-	32	0,100	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 48’de şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, MS şurubu GFS şurubuna kıyasla daha yüksek düzeyde maltoz içerdiğinden dolayı (Tablo 46) MS şurubu ilaveli bal örnekleri GFS şurubu ilaveli örneklere kıyasla daha yüksek maltoz içeriğine sahip oldukları görülmektedir.

Tablo 48. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Maltoz (%) Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Maltoz (%)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	7,70±5,47b	8,88±5,36b
MS	24	13,45±11,32a	14,51±10,72a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

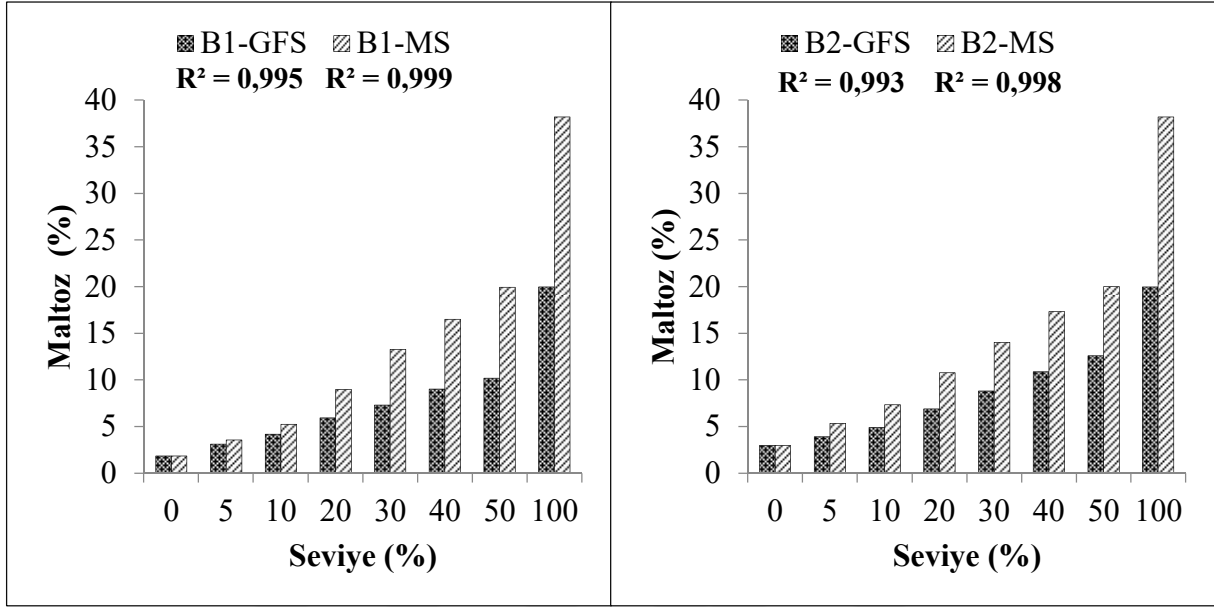
Tablo 49’da şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, ilave seviyesinin artmasının B1 ve B2 ballarıyla hazırlanan örneklerde maltoz değerini artırdığı görülmektedir.

Tablo 49. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Maltoz Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Maltoz (%)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	1,87h	3,00h
6	5	3,36g	4,64g
6	10	4,73f	6,13f
6	20	7,47e	8,85e
6	30	10,30d	11,43d
6	40	12,77c	14,10c
6	50	15,05b	16,29b
6	100	29,09a	29,08a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

B1 ve B2 hakiki ballarında sırasıyla %1,87 ve %3,00 maltoz tespit edilirken, FGS ve MS şuruplarında ise sırasıyla %19,99 ve %38,19 maltoz tespit edilmiştir (Tablo 46). GFS ve MS şurubu ilaveli hileli bal örneklerinde maltoz içeriklerinde şurup miktarları arttıkça her iki bal ile hazırlanan örneklerde şurup ilave seviyeleri ile örneklerin maltoz içerikleri arasında yüksek pozitif korelasyon olduğu tespit edilmiştir (Şekil 26).



Şekil 26. Örneklerin %maltoz değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

TGK bal tebliğine göre ballarda bulunmasına izin verilen maksimum maltoz miktarı %4 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan hileli bal örneklerinde sadece %5 GFS içeren B1-GFS örneği %3,15 içeriğiyle ve %5GFS içeren B2-GFS örneği %3,93 maltoz içeriğiyle bu limitin altında kaldığı belirlenmiştir. %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında GFS ve MS ile hilelendirilen balların tümünde ise hileler belirlenebilmiş ve örnekler hileli bal kategorisinde değerlendirilmiştir.

Oroian vd (2018) çalışmalarında, %0,56 maltoz içeriğine sahip çam balını glikoz, fruktoz, invert şeker, hidrolize inülin ve malt şurupları ile %5-%50 oranlarında hilelendirmişlerdir. Elde edilen hileli bal örneklerinde malt şurubu ilave edilen bal örneklerinde maltoz içeriği artarken, glikoz, fruktoz, invert ve hidrolize inülin ilaveli ballarda maltoz miktarında azalmalar tespit edilmiştir. En düşük maltoz miktarı %0,28 ile %50 glikoz, fruktoz, invert ve hidrolize inülin ilaveli bal örneklerinde tespit edilirken, en yüksek değer %24,92 ile %50 malt şurubu ilaveli bal örneğinde tespit edilmiştir.

Tosun (2004) çalışmasında, %0,31 ile %1,72 arasında maltoz içeriklerine sahip bal örneklerini glikoz, fruktoz, sakkaroz şurupları ile %5-%50 oranlarında hilelendirmiştir. Hileli ballarda, sakkaroz şurubu ilaveli balların maltoz miktarlarında azalma tespit edilirken, glikoz

ve fruktoz şurubu ile hileli balların maltoz içeriklerinde artışlar gerçekleşmiştir. %40 ve %50 sakkaroz şurubu içeren bal örneklerinde maltoz içeriği tespit edilemezken en yüksek maltoz içeriği %5,89 ile %50 glikoz şurubu ilaveli bal örneğinde bulunmuştur.

Yapılan çalışma ve yukarıda verilen literatür çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda hileli bal örneklerinden bazılarının TKG bal tebliğinin belirlediği yasal limitler içerisinde iken bazılarının bu limiti aştığı görülmektedir. Bu nedenle, HPLC metodu ile belirlenen % maltoz içeriği ballarda hilelerin belirlenmesinde kısmen de olsa etkin rol alacağı sonucu çıkarılmıştır.

% Sakkaroz miktarı

B1, B2 ballarında ve GFS, MS şuruplarında sakkaroz içeriğine rastlanılmazken hileli tüm örneklerde de sakkaroz içeriği tespit edilmemiştir. Ballarda sakkaroz içeriği TKG bal tebliğine göre %5 ile sınırlandırılmıştır. Ballarda yüksek miktarda sakkaroz içeriğinin tespiti genellikle balın yeteri kadar olgunlaşmadan hasta edildiğinin ya da şeker şurupları ile hilelendirildiğinin göstergesidir. Bu çalışmada kullanılan GFS ve MS şuruplarının içeriğinde sakkaroz tespit edilemediğinden dolayı hazırlanan hileli bal örnekleri %5 sınırının altında kalarak bal tebliğindeki sınırı aşmamıştır. Bu nedenden dolayı, bu çalışma için HPLC ile sakkaroz içeriği tespitinin ballarda hilelerin tespitinde etkin rol almadığı sonucuna varılmıştır.

Karbon izotopları - C₄ şekerleri oranı

Örneklerin ortalama %C₄ şekeri değerleri Tablo 50’de, varyans analiz sonuçları Tablo 51’de, şurup ilave seviyesi değişkenine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 52’de ve şurup çeşidi x seviye interaksyonları Şekil 27’de verilmiştir. İlave seviyesinin C₄ üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede (p<0,01) etkili olduğu belirlenmiştir (Tablo 51).

Tablo 50. Örneklerin Ortalama IR-MS (Bal $\delta^{13}C$, Protein $\delta^{13}C$, Protein- Bal Farkı $\delta^{13}C$ %C₄) Değerleri

Bal çeşidi	Seviye %	Şurup Çeşidi	Bal $\delta^{13}C$ (‰)	Protein $\delta^{13}C$ (‰)	Protein-Bal Farkı $\delta^{13}C$ (‰)	C ₄ Şekerleri (%)
B1 Balı	0	GFS	-25,80±0,14	-25,92±0,08	-0,12±0,22	0,97±1,02
	5		-26,13±0,07	-26,51±0,13	-0,39±0,07	3,64±0,56
	10		-25,34±0,12	-26,05±0,12	-0,71±0,24	6,96±2,30
	20		-24,20±0,15	-25,72±0,18	-1,52±0,03	15,37±0,02
	30		-22,95±0,09	-25,34±0,74	-2,39±0,82	24,90±6,76
	40		-21,58±0,12	-25,19±0,66	-3,61±0,78	35,25±6,18
	50		-20,44±0,04	-24,65±0,18	-4,21±0,22	47,90±1,52
	100		-15,86±0,38	-	-	-

Tablo 50. (devam)

Bal çeşidi	Seviye %	Şurup Çeşidi	Bal $\delta^{13}C$ (‰)	Protein $\delta^{13}C$ (‰)	Protein-Bal Farkı $\delta^{13}C$ (‰)	C4 Şekerleri (%)
B1 Balı	0	MS	-25,80±0,14	-25,92±0,08	-0,12±0,22	0,97±1,02
	5		-25,76±0,09	-26,16±0,20	-0,40±0,30	3,97±2,90
	10		-25,25±0,11	-26,02±0,00	-0,77±0,11	7,79±1,07
	20		-24,25±0,01	-25,75±0,06	-1,50±0,05	15,64±0,41
	30		-22,76±0,13	-25,15±0,30	-2,39±0,43	26,47±3,91
	40		-21,55±0,32	-25,23±0,04	-3,69±0,36	40,52±3,79
	50		-20,56±0,24	-24,92±0,66	-4,36±0,90	49,42±6,52
	100		-15,86±0,38	-	-	-
B2 Balı	0	GFS	-26,13±0,23	-26,08±0,10	0,05±0,34	1,45±0,47
	5		-25,67±0,07	-26,43±0,06	-0,75±0,01	7,13±0,10
	10		-25,27±0,07	-26,20±0,00	-0,93±0,06	8,95±0,60
	20		-24,27±0,36	-25,68±0,04	-1,41±0,40	14,37±4,03
	30		-23,19±0,04	-25,38±0,04	-2,19±0,00	23,01±0,12
	40		-21,84±0,19	-25,02±0,53	-3,18±0,72	34,55±5,86
	50		-20,86±0,07	-25,04±0,16	-4,18±0,09	45,57±0,14
	100		-16,14±0,87	-	-	-
	0	MS	-26,13±0,23	-26,08±0,10	0,05±0,34	1,45±0,47
	5		-25,78±0,27	-26,29±0,09	-0,51±0,17	5,07±1,71
	10		-25,22±0,09	-25,83±0,17	-0,62±0,26	6,33±2,54
	20		-24,22±0,22	-25,56±0,15	-1,34±0,37	14,20±3,68
	30		-23,32±0,68	-25,34±0,81	-2,01±0,13	21,89±0,50
	40		-21,14±0,41	-24,08±0,48	-2,94±0,89	36,74±9,00
	50		-20,42±0,15	-24,36±1,00	-3,95±1,15	47,49±8,18
	100		-16,14±0,87	-	-	-

Tablo 51. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama C4 Maltoz Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	C4 (%)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	13,741	1,095	1	0,489	0,31
Seviye (%) (B)	6	1318,680	104,889**	6	1114,831	70,12**
A x B	6	3,287	0,262	6	3,412	0,22
Hata	14	12,560	-	14	15,898	-

**(p<0,01) düzeyinde önemli

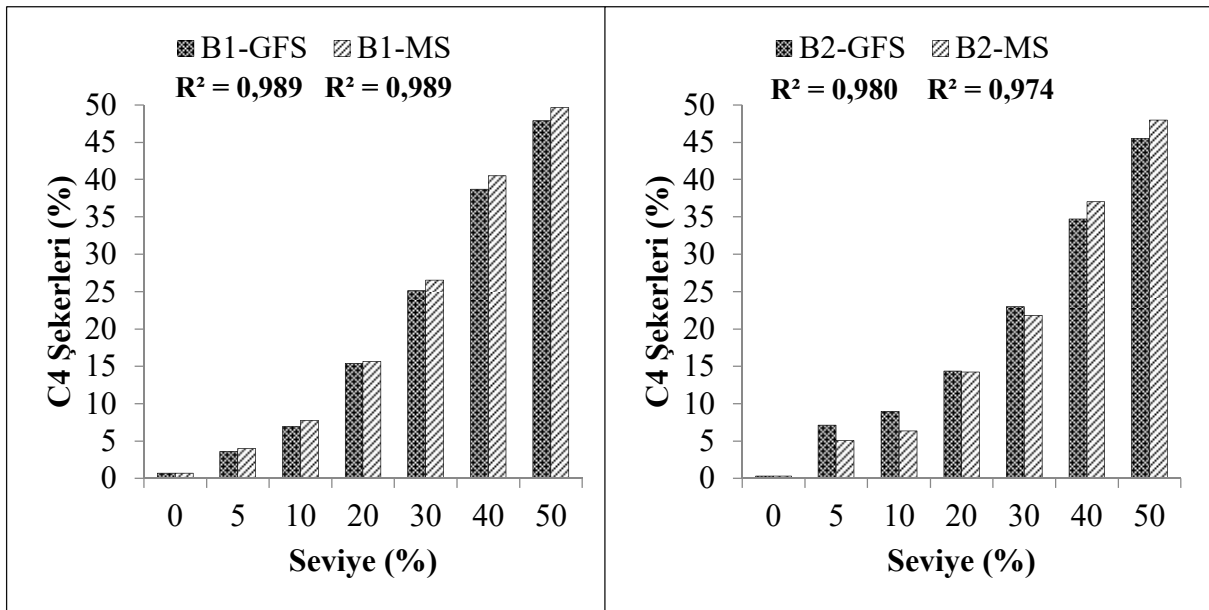
Tablo 52’te verilen şurup ilave seviyesine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde her iki bal örneği için de şurup ilave seviyesi C₄ değerlerini arttıran yönde etki yaptığı görülmektedir.

Tablo 52. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait %C₄ Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	C ₄ (%)	
		B1 Balı	B2 Balı
4	0	0,96f	1,45e
4	5	3,80ef	6,10e
4	10	7,36e	7,64e
4	20	15,50d	14,29d
4	30	25,69c	22,45c
4	40	37,89b	35,65b
4	50	48,66a	46,53a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05)

B1 ve B2 hakiki bal örneklerinde %C₄ şekeri değerleri sırasıyla %0,97 ve %1,45 olarak tespit edilmiştir. Örneklerle ilave edilen şurup miktarı arttıkça tespit edilen C₄ oranının da orantılı olarak arttığı ve bu artışın yüksek bir pozitif korelasyonda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 27). B1- TGK bal tebliğine göre tespit edilen C₄ şeker oranı %7’nin altında ise hile oranı %0 olarak kabul edilmektedir. B1 balı ile hazırlanan örneklerde, %5 ve %10 GFS şurubu içeren B1-GFS örnekleri ve %5 MS şurubu içeren B1-MS örneğinde C₄ değeri %7’nin altında tespit edilmiştir. Benzer şekilde, B2 balı ile hazırlanan örneklerde %5 GFS şurubu içeren B2-GFS ve %5 ve %10 MS şurubu içeren örneklerde C₄ değeri %7’nin altında tespit edilmiştir. B1-GFS örneklerinde %0-%50 GFS şurubu ilavelerinde C₄ değeri %0,97-%47,90 aralığında tespit edilirken B1-MS örneklerinde bu değerler %0,49-%49,42 aralığında değişkenlik göstermiştir. Benzer şekilde B2-GFS ve B2-MS örneklerinin C₄ değerleri sırasıyla %1,45-%45,47 ve %1,45-%47,49 aralığında tespit edilmiştir (Tablo 50).



Şekil 27. Örneklerin %C₄ değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları

Güler vd (2014) çalışmalarında, YFMS 55, YFMS 85, glikoz şurubu, sakkaroz şurubu ve arı yemi şurubu ile besledikleri arı kolonilerinden elde ettikleri ballarda δ_{13} Karbon izotop metodu ile göre hile belirleme çalışması yapmışlardır. Arı kolonilerini, her gün koloni başına 5L, 20L ve 100L olacak şekilde 3 farklı derecede beslemişlerdir. YFMS-85 ile hileli ballarda 20L/koloni ve 100L/koloni oranında besledikleri arılardan elde ettikleri ballarda hile tespit edilirken 5L/koloni oranında tespit edilememiştir. YFMS-55 ile beslenen arılardan elde edilen ballarda ise 5L/koloni ve 20L/koloni oranlarında beslenen arılardan elde edilen ballarda hile tespit edilemezken 100L/koloni ile beslenenlerden tespit edilebilmiş. Glikoz şurubu, arı yemi şurubu ve sakkaroz şurubu ile beslenen arılardan elde edilen ballarda ise hile tespit edilememiştir.

Tosun (2013) tarafından yapılan çalışmada, bal örneklerini YFMS, glikoz şurubu ve sakkaroz şurupları ile %10-%50 aralığında hilelendirmiştir. Sakkaroz şurubu ile hileli ballarda %C₄ değeri 0,25 - %0,55 (<%7) aralığında tespit edilmiş ve tüm şurup ilave seviyelerinde hile tespit edilememiştir. Glikoz şurubu ile hileli ballarda ise %10 ilave seviyesinde %C₄ değeri %5,10 olarak tespit edilirken %20, %40 ve %50 hileli ballarda sırasıyla %14,30, %32,80, %41,65 olarak tespit edilmiştir. YFMS şurubu ilaveli ballarda ise %10, %20, %40, %50 hileli ballarda %C₄ değerleri sırasıyla %4,15, %12,55, %29,85, %39,30 olarak tespit edilmiştir.

Padovan vd (2007) tarafından yapılan araştırmada, hakiki bal örnekleri %0,5-%70 aralığında mısır ve pancar şekeri şurubu ile hilelendirmiştir. Hakiki bal örneklerinde yasal limit %7 değeri %10-%70'lik şurup ilavelerinde aşılırken %0,5, %1, %2 ve %5 tağşiş oranlarındaki hilelendirmeler tespit edilememiştir.

Yukarıda verilen literatür çalışmaları incelendiğinde, direkt olarak şeker şurubu ilavesiyle hilelendirilen ballarda glikoz ve YFMS şurubu ile hileli ballarda %5 şurup ilavesinden sonra yasal limit olan %7 C₄ değeri aşılrken sakkaroz şurubu ile hileli ballarda hile bazen tespit edilememektedir. Bunun yanısıra, arıların şuruplar ile beslenerek üretilen hileli ballarda ise hilenin belirlenmesi şurup çeşidine ve besleme miktarına bağlı olmakla beraber hilenin belirlenmesi direkt şurup ilavelere nazaran daha zor olduğu sonucuna varılabilir. Bu çalışmada, GFS ve MS şurupları ile hilelendirme ile elde edilen ballarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak, kısıtlı olmakla beraber (en az %10 hile limiti) IRMS-Karbon İzotopları Oranı tespiti çalışmaları ile ballarda hileyi belirlemede etkin rol aldığı sonucuna varılmıştır.

Prolin

Örneklerin ortalama prolin değerleri Tablo 53'te, varyans analizi Tablo 54'te, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 55 ve Tablo 56'da, şurup çeşidi x seviye interaksyonu Şekil 28'de verilmiştir. Şurup çeşidi ve şurup ilave seviyesi her iki bal ile hazırlanan örneklerde prolin miktarı üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir. Şurup çeşidi x seviye interaksyonu ise B1 balı ile hazırlanan örneklerde prolin üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olduğu belirlenmiştir (Tablo 54).

Tablo 53. Örneklerin Ortalama Prolin Değerleri

Seviye %	Şurup Çeşidi	B1 Balı	B2 Balı
		Prolin (mg/kg)	Prolin (mg/kg)
0 (K)	GFS	965,54±5,74	587,37±13,23
5		902,53±2,60	537,13±18,49
10		830,96±6,02	502,52±2,51
20		703,76±6,50	470,98±9,10
30		656,11±14,04	412,87±12,15
40		513,38±11,60	359,29±4,70
50		438,22±7,92	314,96±11,72
100		53,14±0,47	53,14±0,47
0 (K)	MS	965,54±5,74	587,37±13,23
5		916,40±6,41	556,20±3,59
10		858,18±6,48	517,58±6,92
20		746,69±11,21	482,20±3,05
30		668,18±28,68	418,29±16,78
40		540,00±15,99	373,47±2,46
50		486,24±4,12	320,47±4,54
100		85,88±0,39	85,89±0,39

Tablo 54. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Prolin Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Prolin (mg/kg)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	7762,026	67,137**	1	1997,062	21,780**
Seviye (%) (B)	7	512418,461	4432,15**	7	163670,179	1784,953**
A x B	7	392,90	3,398**	7	153,801	1,677
Hata	32	115,614	-	32	91,694	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli.

Tablo 55'te şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, MS şurubu GFS şurubuna nazaran daha fazla prolin içerdiğinden dolayı (Tablo 53) MS şurubu ilave edilen örneklerin GFS şurubu ilave edilen örneklere kıyasla daha yüksek prolin içerdiği görülmektedir.

Tablo 55. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Prolin Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Prolin (ppm)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	632,96±283,64b	404,78±161,21b
MS	24	658,39±275,29a	417,68±154,91a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$)

Tablo 56'da şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, ilave seviyesinin B1 ve B2 balları ile hazırlanan örneklerin prolin değerlerinde azalmalara neden olduğu görülmektedir.

Tablo 56. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Prolin Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Prolin (mg/kg)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	965,54a	587,37a
6	5	909,46b	535,67b
6	10	844,57c	510,05c
6	20	725,23d	476,59d
6	30	662,15e	415,58e
6	40	526,69f	366,38f
6	50	462,23g	317,71g
6	100	69,52h	69,52h

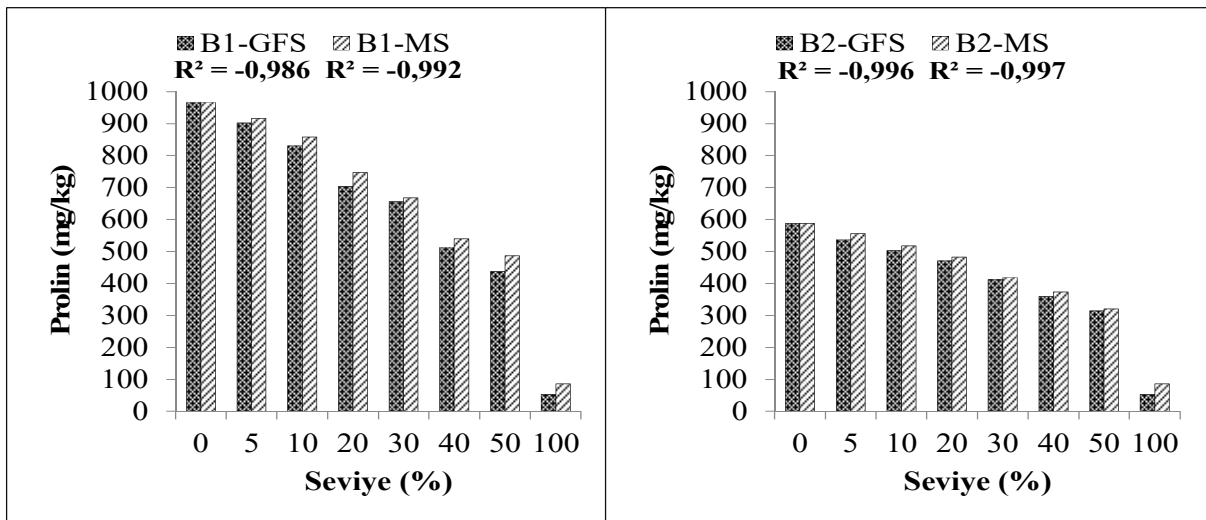
*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$)

B1 ve B2 hakiki ballarında sırasıyla 965,54 mg/kg ve 587,37 mg/kg prolin tespit edilmiştir. GFS ve MS şuruplarının prolin değerleri ise sırasıyla 53,14 mg/kg ve 85,88 mg/kg olarak bulunmuştur (Tablo 53). İlave edilen şuruplar ile örneklerin prolin değerleri arasında negatif korelasyonlar belirlenmiştir. Hazırlanan tüm örneklerde, şurup oranı arttıkça prolin değerinde belirli bir orantı ile düşme tespit edilmiştir (Şekil 27). Örneklerde, en düşük prolin değeri 314,96 mg/kg ile %50 GFS şurubu içeren B2-GFS örneğinde görülürken en yüksek değer ise 916,40 mg/kg ile %5 MS şurubu içeren B1-MS örneğinde tespit edilmiştir (Tablo 53).

Czipa vd (2019) tarafından yapılan çalışmada, hakiki bal örneği fruktoz, glikoz ve 2 farklı invert şeker şurubu ile %30 ve %40 oranlarında hilelendirilmiştir. Hakiki balın prolin değeri 284 mg/kg olarak tespit edilirken şurup katkılı bal örneklerinde prolin değerlerinin düştüğü ve örneklerin prolin değerlerinin 179 mg/kg ile 274 mg/kg aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Güler vd (2007) tarafından yapılan çalışmada, bal arılarını farklı oranlarda sakkaroz şurubu ile beslenen arılardan elde edilen balların prolin değerleri karşılaştırılmıştır. Sürekli şeker şurubu ile beslenen, sadece bahar döneminde şeker şurubu ile beslenen ve şeker şurubuyla beslenmeyen arılardan elde ettikleri ballarda sırasıyla 416,4 mg/kg, 501,6 mg/kg ve 630 mg/kg prolin miktarı tespit edilmiştir.

Tosun (2004), hakiki balları fruktoz, glikoz, sakkaroz şurupları ile %10-%50 oranlarında hilelendirerek prolin değerlerindeki değişimi ölçmüştür. Hakiki balların prolin değerleri 356 mg/kg ve 348,5 mg/kg iken şeker ilavelerinin artışı ile beraber prolin değerlerinin düştüğü belirtilmiştir. En düşük prolin miktarı, %50 sakkaroz şurubu katkılı balda 161,9 mg/kg olarak tespit edilmiştir.



Şekil 28. Örneklerin prolin değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

TGK bal tebliğine göre, hakiki balın prolin değeri 300 mg/kg'ın altında olamaz ve 300 mg/kg'ın altındaki değerlere sahip ballar hileli veya taklit bal olarak değerlendirilir. Bu çalışmadaki tüm örneklerde, prolin değeri 300 mg/kg'ın üzerinde tespit edilmiştir bu nedenle bal tebliğine göre tüm örnekler bu parametreye göre hakiki bal olarak kabul edilmektedir. Benzer şekilde yukarıda verilen literatür çalışmaları incelendiğinde, çeşitli şeker şurupları ile direkt ve/veya dolaylı yolla hilelendirilen ballarda prolin değerinin her zaman yasal limit değeri olan 300 mg/kg'ın altına düşmediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, prolin değerinin ballarda hilelerin tespit edilmesinde tek başına yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır.

Renk

Örneklere ait ortalama L, a, b ve ΔE değerleri Tablo 57'de, varyans analiz sonuçları Tablo 58'de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 59a-59b ve Tablo 60a -60b'de ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonları sırasıyla Şekil 29, 30, 31 ve 32'de verilmiştir. Şurup ilave seviyesinin B1 ve B2 balları ile hazırlanan bütün örneklerde L, a, b ve ΔE değerlerinin üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olduğu belirlenmiştir. Şurup çeşidi B1 balı ile hazırlanan örneklerde L ve b değerleri üzerinde, B2 balı ile hazırlanan örneklerde L ve a değerleri üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olurken, B2 balı ile hazırlanan örneklerde b değeri üzerinde önemli seviyede ($p<0,05$) etkili olduğu tespit edilmiştir. Şurup çeşidi x seviye interaksiyonu B1 balı ile hazırlanan örneklerde L ve b değerleri ve B2 balı ile hazırlanan örneklerde L, a ve b değerleri üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 58).

Tablo 57. Örneklerin Ortalama L, a, b, ve ΔE Renk Değerleri

Bal Çeşidi	Seviye %	Şurup Çeşidi	L	a	b	ΔE
B1 Balı	0	GFS	75,05±0,04	3,59±0,58	49,36±0,07	0,00
	5		75,55±0,04	3,33±0,02	47,47±0,24	2,03±0,26
	10		76,54±0,15	2,93±0,01	45,95±0,84	3,82±0,74
	20		79,27±0,22	1,97±0,02	43,51±0,09	7,41±0,23
	30		81,15±0,28	1,13±0,02	39,67±0,05	11,72±0,21
	40		83,25±0,29	0,34±0,02	36,17±0,10	15,87±0,18
	50		85,08±0,27	-1,00±0,13	31,34±0,03	21,00±0,27
	100		95,39±0,15	-1,50±0,09	1,08±0,02	52,53±0,15

Tablo 57. (devam)

B2 Balı	MS	0	75,05±0,04	3,59±0,58	49,36±0,07	0,00
		5	76,04±0,03	3,44±0,02	47,92±0,06	1,81±0,06
		10	76,61±0,34	3,01±0,01	46,35±0,021	3,47±0,30
		20	77,58±0,08	2,06±0,00	42,45±0,11	7,53±0,17
		30	80,39±0,06	1,12±0,01	38,87±0,01	12,04±0,17
		40	82,15±0,05	0,39±0,01	34,91±0,06	16,42±0,20
		50	83,35±0,36	-0,8±0,04	29,92±0,38	21,49±0,39
		100	95,31±0,27	-1,40±0,04	0,75±0,04	52,80±0,22
	GFS	0	83,35±0,32	-0,73±0,01	29,11±0,03	0,00
		5	84,09±0,11	-0,77±0,01	28,49±0,03	0,97±0,16
		10	85,14±0,94	-0,86±0,02	27,26±0,36	2,69±0,85
		20	85,94±0,30	-1,04±0,02	25,15±0,05	4,75±0,24
		30	87,64±0,05	-1,25±0,01	22,75±0,22	7,69±0,29
		40	88,40±0,20	-1,34±0,02	20,04±0,11	10,40±0,02
		50	89,78±0,41	-1,36±0,02	17,02±0,17	13,72±0,22
		100	95,39±0,15	-1,50±0,01	1,08±0,02	30,50±0,15
	MS	0	83,35±0,32	-0,73±0,01	29,11±0,03	0,00
		5	84,52±0,11	-0,79±0,02	28,47±0,07	1,34±0,22
		10	84,81±0,18	-0,84±0,01	27,63±0,02	2,08±0,18
		20	85,84±0,58	-1,01±0,02	24,97±0,11	4,87±0,38
		30	86,79±0,17	-1,16±0,02	22,16±0,04	7,77±0,18
		40	87,92±0,26	-1,23±0,01	20,38±0,24	9,87±0,32
		50	88,50±0,21	-1,25±0,01	16,65±0,07	13,48±0,08
		100	95,31±0,27	-1,40±0,04	0,75±0,04	30,78±0,22

Tablo 58. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama L, a, b ve ΔE Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Bal Çeşidi		B1 Balı				B2 Balı			
Varyasyon Kaynağı	Şurup Çeşidi (A)	Seviye (B)	A x B	Hata	Şurup Çeşidi (A)	Seviye (B)	A x B	Hata	
L	KO	4,29	263,83	1,07	0,042	1,34	86,45	0,43	0,13
	F	103,47**	6354,66**	25,79**	-	10,72**	689,86**	3,41**	-
a	KO	0,072	22,380	0,007	0,044	0,037	0,439	0,005	0,001
	F	1,665	513,951**	0,150	-	40,294**	480,424**	5,05**	-
b	KO	3,04	1487,18	0,817	0,062	0,111	516,29	0,172	0,019
	F	48,81**	23880,05**	13,12**	-	5,82*	27039,95**	9,01**	-
ΔE	KO	0,272	1755,13	0,154	0,077	0,053	596,59	0,195	0,086
	F	3,52	22769,35**	1,99	-	0,615	6969,08**	2,28	-

*(p<0,05) düzeyinde önemli; **(p<0,01) düzeyinde önemli

Tablo 59a ve Tablo 59b’de verilen şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, GFS şurubu MS şurubuna kıyasla daha yüksek L ,a ve b değerlerine sahip olduğundan dolayı GFS ilave edilen örneklerin MS ilave edilen örneklere kıyasla B1 balı ile hazırlanan örneklerde L ve b değerlerinin ve B2 ile hazırlanan örneklerde L, a ve b değerlerinin daha yüksek çıktığı görülmektedir.

Tablo 59a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait L, a ve b Renk Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B1 Balı				
Şurup Çeşidi	n	L	a	b
GFS	24	81,40±6,41a	-	36,81±14,95a
MS	24	80,81±6,28b	-	36,31±15,14b

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

Tablo 59b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait L, a ve b Renk Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B2 Balı				
Şurup Çeşidi	n	L	a	b
GFS	24	87,46±3,71a	-1,106±0,28a	21,36±8,80a
MS	24	87,13±3,57b	-1,05±0,23b	21,26±8,93b

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

Tablo 60a ve Tablo 60b’de verilen şurup ilave seviyesine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçlarından görüleceği üzere, örneklere ilave edilen şurup miktarı ile L ve ΔE değerlerinde artış, a ve b değerlerinde ise azalış meydana gelmiştir.

Tablo 60a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait L, a, b ve ΔE Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B1 Balı					
n	Seviye (%)	L	a	b	ΔE
6	0	75,05h	3,58a	49,36a	0,00h
6	5	75,79g	3,38a	47,69b	1,91g
6	10	76,57f	2,96b	46,15c	3,64f
6	20	78,42e	2,01c	42,97d	7,74e
6	30	80,77d	1,12d	39,27e	11,88d
6	40	82,70c	0,36e	35,53f	16,15c
6	50	84,21b	-0,89f	30,63g	21,25b
6	100	95,35a	-,145g	0,91h	52,67a

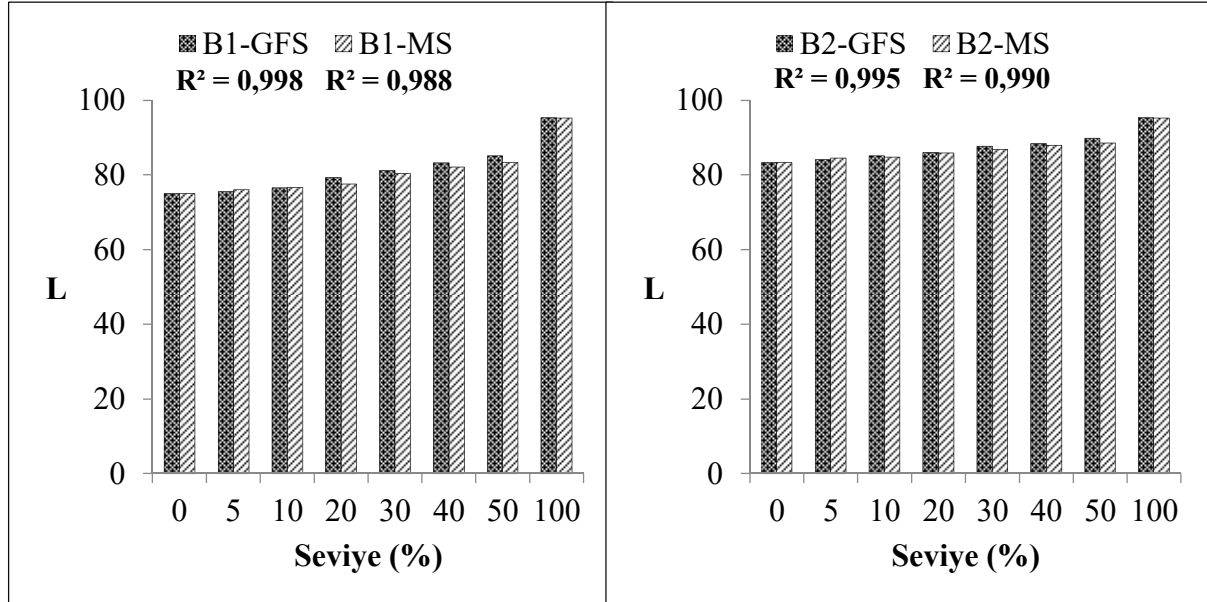
*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05)

Tablo 60b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait L, a, b ve ΔE Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

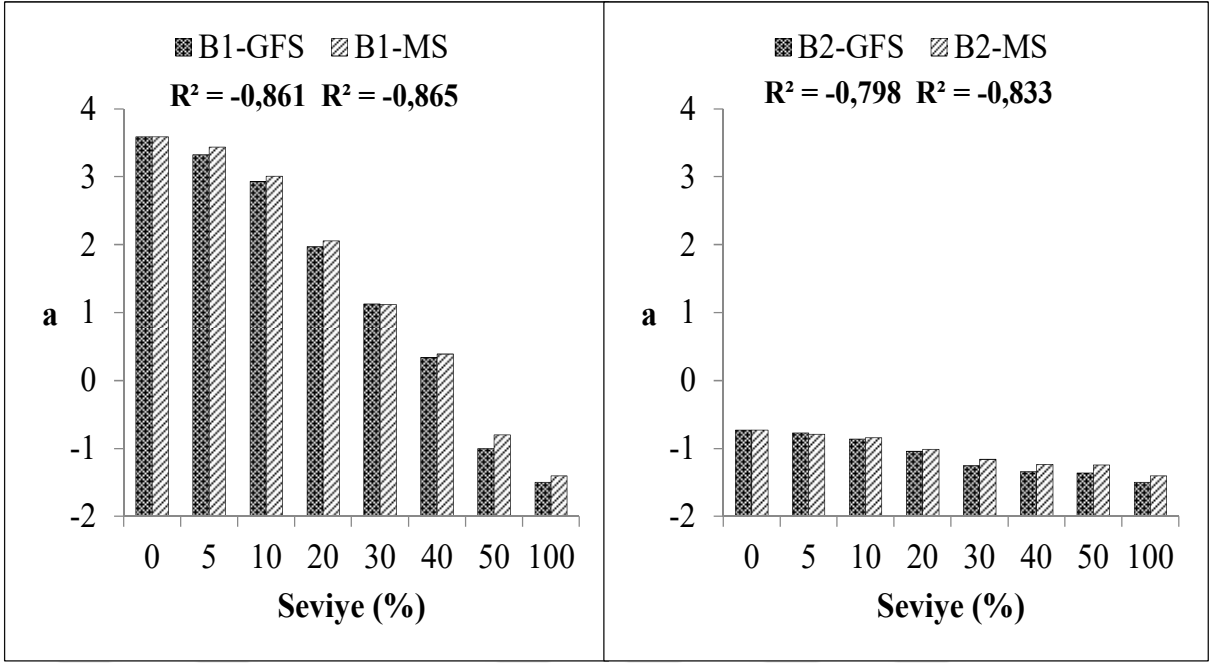
B2 Balı					
n	Seviye (%)	L	a	b	ΔE
6	0	85,35h	-0,73a	29,11a	0,00h
6	5	84,30g	-0,77b	28,48b	1,15g
6	10	84,97f	-0,84c	27,44c	2,39f
6	20	85,88e	-1,02d	25,06d	4,81e
6	30	87,21d	-1,20e	22,45e	7,72d
6	40	88,15c	-1,28f	20,20f	10,14c
6	50	89,13b	-1,30f	16,83g	13,60b
6	100	95,35a	-1,45g	0,92h	30,64a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

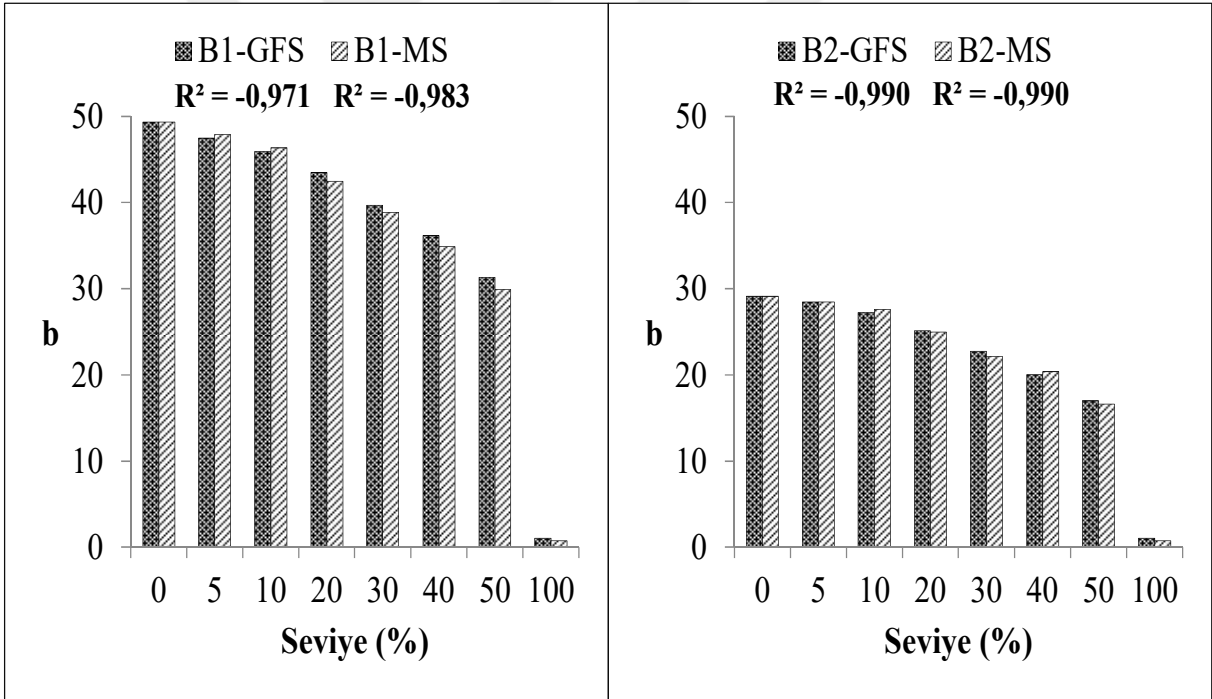
Renk analiz testi sonucunda, örnekler için L, a ve b değerleri ve bu değerlerden türetilen ΔE değeri elde edilmiştir. Örneklerde, GFS ve MS şurup ilave seviyelerindeki artış ile beraber örnekler için L ve ΔE değerlerinde kademeli olarak artışlar gözlemlenirken, a ve b değerlerinde ise kademeli olarak azalmalar tespit edilmiştir (Şekil 29, 30, 31 ve 32). Hileli örneklerde en yüksek L ve ΔE değerleri sırasıyla %50 GFS şurubu içeren B2-GFS örneğinde ve %50 MS şurubu içeren B1-MS örneğinde tespit edilmiştir. En düşük a değeri %50 GFS şurubu içeren B2-GFS örneğinde -1,36 olarak bulunurken, en düşük b değeri ise 16,65 ile %50 MS şurubu içeren B2-MS örneğinde tespit edilmiştir (Tablo 57).



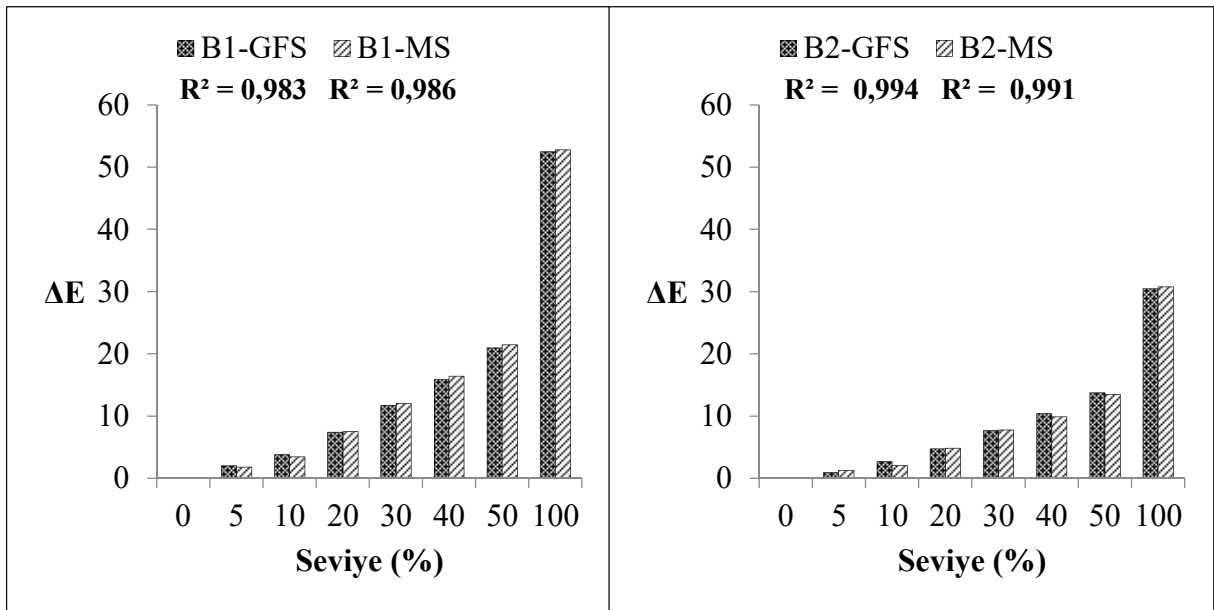
Şekil 29. Örneklerin L değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri



Şekil 30. Örneklerin a değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları



Şekil 31. Örneklerin b değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları



Şekil 32. Örneklerin ΔE değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

Yılmaz vd (2014) çalışmalarında piyasadan temin ettikleri bal örneğini %5-%50 aralığında fruktoz ve sakkaroz şurupları ile hilelendirip L, a ve b değerlerindeki değişimi tespit etmişlerdir. Bal örneğine ilave edilen şurup oranındaki artış ile L değerinde artış, a ve b değerlerinde azalmalar tespit edilmiştir. En yüksek L değeri %50 sakkaroz şurubu ilaveli örnekte tespit edilirken, en düşük a ve b değerleri sırasıyla %50 sakkaroz ve %50 fruktoz şurubu ilaveli örneklerde tespit edilmiştir.

Oroian vd (2018) tarafından yapılan araştırmada, bal örnekleri glikoz, fruktoz, hidrolize ünilin, invert şeker şurupları ve malt ekstraktı ile %5 - %50 oranlarında hilelendirilmiştir. Glikoz, fruktoz, hidrolize ünilin ve invert şeker şurupları ile hilelendirilen bal örneklerinin L, a ve b değerleri hakiki ballarla benzerlik gösterirken, malt ekstraktı ile hilelendirilen balların L ve b değerlerinde düşüşler tespit edilmiştir.

Ribeiro vd (2014) tarafından yapılan çalışmada, bal örnekleri yüksek fruktozlu mısır şurubu ile %10-%75 oranlarında hilelendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, şurup ilave edilen balların L değeri şurup ilave oranıyla beraber artış gösterirken, b değerinde ise orantısız olarak azalmalar tespit edilmiştir.

Yapılan çalışma ve yukarıda verilen literatür çalışmalarına bakıldığında, şurup ilavesi ile hilelendirilen ballarda şurup ilave seviyesi artışı ile orantılı olarak genellikle L değerlerinde artış gözlemlenirken, a ve b değerlerinde düşüşler tespit edilmiştir.

Tekstür

Geri ekstrüzyon

Örneklerin geri ekstrüzyon testi ortalama sertlik, kohesivlik, konsistens, viskozite indeksi değerleri Tablo 61’de, varyans analiz sonuçları Tablo 62’de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 63a-63b ve Tablo 64a-64b’de, şurup çeşidi x seviye interaksiyonları Şekil 33, 34, 35 ve 36’da verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonunun sertlik, kohesivlik, konsistens ve viskozite indeksi üzerinde çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili oldukları tespit edilmiştir.

Tablo 61. Örneklerin Ortalama Geri Ekstrüzyon Değerleri

Bal Çeşidi	Şurup Çeşidi	Seviye %	Sertlik (g)	Kohezivlik (g)	Konsistens (g.s)	Vizkozite İndeksi (g.s)
B1 Balı	GFS	%0 (K)	36,65±0,57	21,72±0,62	291,18±4,86	163,48±5,92
		%5	32,57±0,43	18,58±0,52	260,05±5,00	136,90±4,56
		%10	31,69±0,19	18,13±0,1	252,25±1,84	129,60±1,13
		%20	30,34±0,48	17,33±0,11	241,59±2,66	117,70±1,03
		%30	28,84±0,81	16,35±0,23	231,24±7,32	107,13±6,53
		%40	28,19±0,22	16,26±0,14	225,11±1,06	99,18±4,17
		%50	27,42±0,43	15,85±0,08	218,79±2,28	93,10±2,78
		%100	23,73±0,33	14,16±0,13	189,09±2,89	60,85±1,04
	MS	%0 (K)	36,65±0,57	21,72±0,62	291,18±4,86	163,48±5,92
		%5	37,46±0,88	20,73±0,45	299,60±1,71	168,45±6,13
		%10	37,87±0,83	21,66±0,30	302,06±6,39	173,14±4,11
		%20	38,72±1,22	22,02±0,60	307,65±8,26	178,68±14,97
		%30	41,70±0,68	23,31±0,13	327,59±3,86	195,36±3,33
		%40	47,18±0,09	27,47±0,44	372,34±1,89	234,39±2,27
		%50	49,12±1,54	28,71±0,96	390,78±13,31	247,73±11,12
		%100	115,78±2,31	84,81±3,22	877,79±29,02	683,33±18,97
B2 Balı	GFS	%0 (K)	49,74±0,52	28,70±0,92	394,60±5,52	250,18±4,52
		%5	46,17±1,14	26,29±0,56	364,61±13,76	226,21±6,06
		%10	43,41±0,74	24,85±1,01	349,98±6,36	209,07±7,74
		%20	38,53±0,84	21,70±0,81	308,38±3,12	176,45±7,66
		%30	36,59±0,26	20,71±0,08	294,71±3,80	164,53±2,84
		%40	32,75±0,60	18,47±0,41	261,44±2,62	134,77±5,44
		%50	31,60±0,35	18,04±0,26	252,57±8,98	130,04±3,91
		%100	23,73±0,33	14,16±0,13	189,09±2,89	60,85±1,04
	MS	%0 (K)	49,74±0,52	28,70±0,92	394,60±5,52	250,18±4,52
		%5	50,11±0,66	29,55±0,42	396,10±6,75	253,28±2,39
		%10	50,59±0,93	29,56±0,66	405,80±12,93	259,11±5,96
		%20	51,03±0,27	29,96±0,97	409,66±9,14	260,48±4,12
		%30	54,93±1,69	31,49±1,22	427,88±3,89	279,65±10,53
		%40	57,33±0,58	34,94±1,02	457,22±4,86	306,95±8,40
		%50	61,04±1,54	36,33±1,90	477,11±6,74	321,47±12,85
		%100	115,78±2,31	84,81±3,22	877,79±29,02	683,33±18,97

Tablo 62. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Geri Ekstrüzyon Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Bal Çeşidi	Varyasyon Kaynağı	SD	Sertlik		Kohesivlik		Konsistens		Viskozite İndeksi	
			KO	F	KO	F	KO	F	KO	F
B1 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	5108,19	6179,39**	2353,54	2815,07**	298029,48	3603,98**	242230,77	5082,96**
	Seviye (B)	7	864,77	1046,11**	628,56	751,83**	46468,00	561,92**	34866,90	731,64**
	A X B	7	1327,94	1606,42**	814,45	974,18**	73881,46	893,43**	60551,84	1270,61**
	Hata	32	0,827	-	0,836	-	82,69	-	47,65	-
B2 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	5896,77	6358,11**	3232,60	2405,00**	383838,92	3327,01**	294478,50	3934,85**
	Seviye (B)	7	453,22	488,68**	383,93	285,64**	20724,38	179,63**	16009,97	213,92**
	A X B	7	1311,65	1414,27**	781,81	581,65**	72699,77	630,14**	59706,98	797,81**
	Hata	32	0,927	-	1,344	-	115,37	-	74,83	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 63a ve Tablo 63b’de verilen şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, MS şurubu GFS şurubuna kıyasla daha yüksek sertlik, kohesivlik, konsistens ve viskozite indeksi değerlerine sahip olduğundan dolayı (Tablo 61) MS şurubu ilave edilen örnekler GFS şurubu ilave edilen örneklere göre daha yüksek sertlik, kohesivlik, konsistens ve viskozite indeksi değerlerine sahip oldukları görülmektedir.

Tablo 63a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Geri Ekstrüzyon Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B1 Balı					
Varyasyon Kaynağı	n	Sertlik	Kohesivlik	Konsistens	Viskozite İndeksi
GFS	24	29,93±3,70b	17,29±2,18b	238,53±29,37b	113,49±29,87b
MS	24	50,56±25,59a	31,30±20,87a	396,12±189,42a	255,57±167,97a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

Tablo 63b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Geri Ekstrüzyon Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B2 Balı					
Varyasyon Kaynağı	n	Sertlik	Kohesivlik	Konsistens	Viskozite İndeksi
GFS	24	37,81±8,16b	21,61±4,62b	301,92±64,59b	169,01±58,33b
MS	24	59,98±21,72a	38,02±18,31a	480,77±156,27a	325,66±140,52a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

Tablo 64a ve Tablo 64b’te verilen şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, genel olarak her iki bal örneği için de düşük seviyelerde şurup ilave seviyesi edilmesi sertlik, kohesivlik, konsistens ve viskozite indeksi değerlerinde azalmalara neden olurken ilave seviyesinin artması çoğunlukla bu değerleri artırıcı yönde etki yaptığı görülmektedir.

Tablo 64a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Geri Ekstrüzyon Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B1 Balı					
n	Seviye (%)	Sertlik	Kohesivlik	Konsistens	Viskozite İndeksi
6	0	36,64c	21,71b	291,18c	163,48c
6	5	35,01d	19,66c	279,82d	152,37c
6	10	34,77d	19,89c	277,15d	151,37c
6	20	34,53d	19,67c	274,62d	148,19c
6	30	35,27d	19,83c	278,88d	151,25c
6	40	37,69bc	21,87b	298,72bc	166,79b
6	50	38,27b	22,28b	304,78b	170,42b
6	100	69,76a	49,48a	533,44a	372,08a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

Tablo 64b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Geri Ekstrüzyon Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

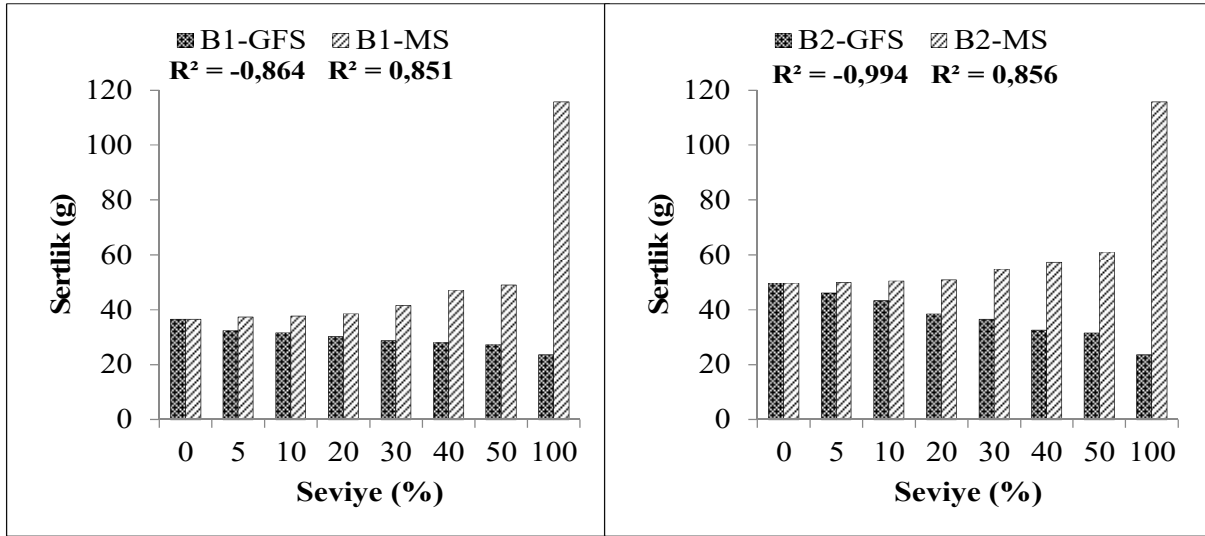
B2 Balı					
n	Seviye (%)	Sertlik	Kohesivlik	Konsistens	Viskozite İndeksi
6	0	49,74b	28,70b	394,60b	250,17b
6	5	47,99c	27,56bc	380,36c	239,19c
6	10	46,76d	27,20c	377,89c	234,09cd
6	20	44,83e	25,63d	359,02d	217,29e
6	30	43,81e	26,10cd	361,29d	222,09e
6	40	43,84e	26,70cd	359,33d	218,02e
6	50	44,47e	27,18c	364,84d	225,75de
6	100	69,76a	49,49a	533,44a	372,08a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

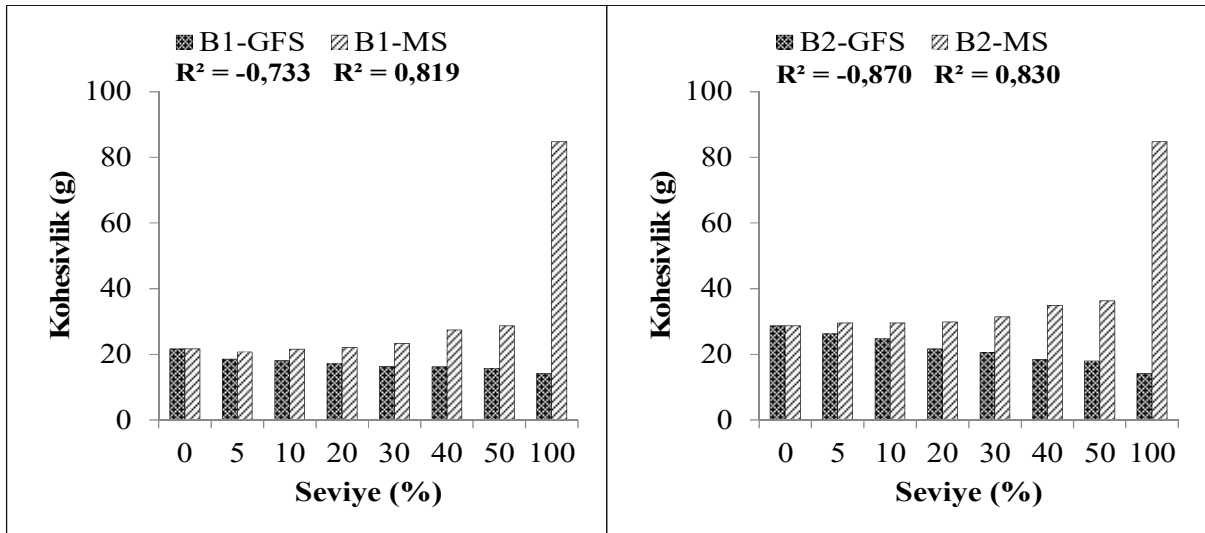
MS şurubu içerdiği yüksek miktardaki maltoz içeriğinden dolayı en yüksek geri ekstrüzyon değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Maldonado vd (2018) balda şeker içeriğinin özellikle maltoz oranının geri ekstrüzyon parametreleri üzerinde etkili olduğunu belirtmiştir. Örnekler ilave edilen şurup miktarının artışıyla beraber, MS şurubu ilave edilen örneklerin sertlik, kohesivlik, konsistens ve viskozite indeksi değerleri artar iken, GFS şurubu ilave edilen örneklerde bu değerlerde düşüş meydana gelmiştir (Şekil 33, 34, 35 ve 36). Sertlik, kohesivlik, konsistens ve viskozite indeksi değerleri arasında pozitif bir korelasyon olduğu görülmektedir.

Koca vd (2015) tarafından yapılan çalışmada sertlik parametresinin kohesivlik, konsistens ve viskozite indeksi değerleri ile pozitif bir korelasyon gösterdiği belirtilmiştir.

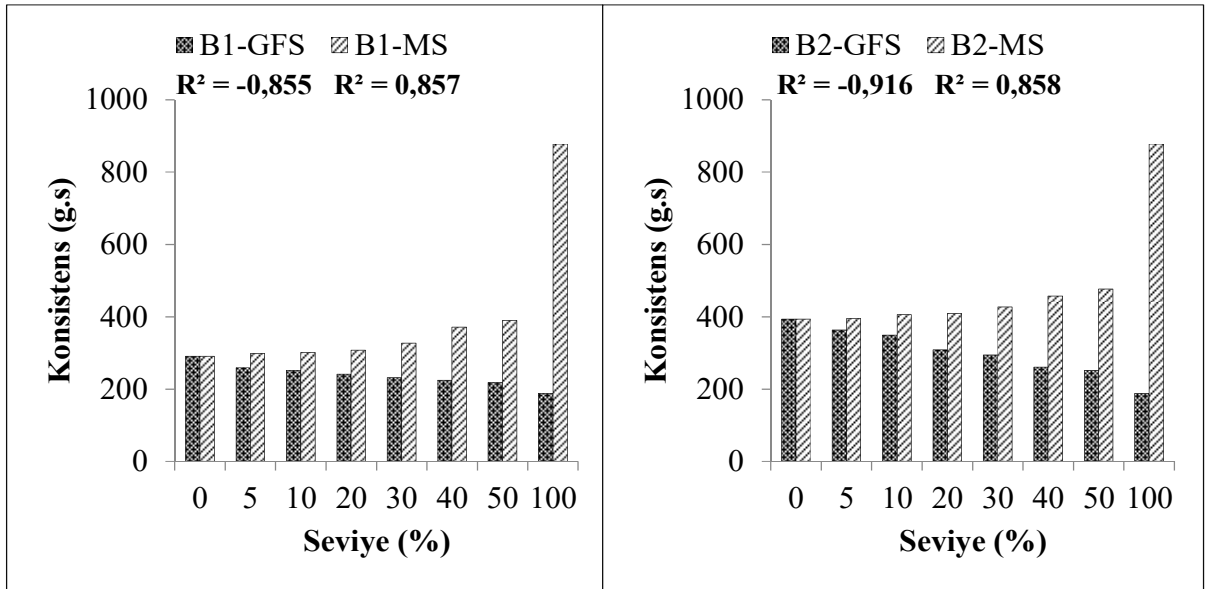
Tablo 7’de verilen örneklerin nem içerikleri ve Tablo 73’te sunulan viskozite değerleri incelendiğinde, örneklere ilave edilen MS şurubu miktarı arttıkça örneklerin nem değerlerinin azaldığı ve viskozite değerlerinin arttığı, GFS şurubu ilavesiyle de örneklerin nem değerlerinin arttığı ve viskozite değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, örneklerin nem ve viskozite değerleri ile geri ekstrüzyon parametreleri arasında sırasıyla negatif ve pozitif korelasyonlar olduğu görülmektedir. Hileli bal örneklerinde en düşük nem ve en yüksek viskozite değerine sahip %50MS ilaveli B2-MS örneği en yüksek sertlik, kohesivlik, konsistens ve viskozite indeksi değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Tablo 61).



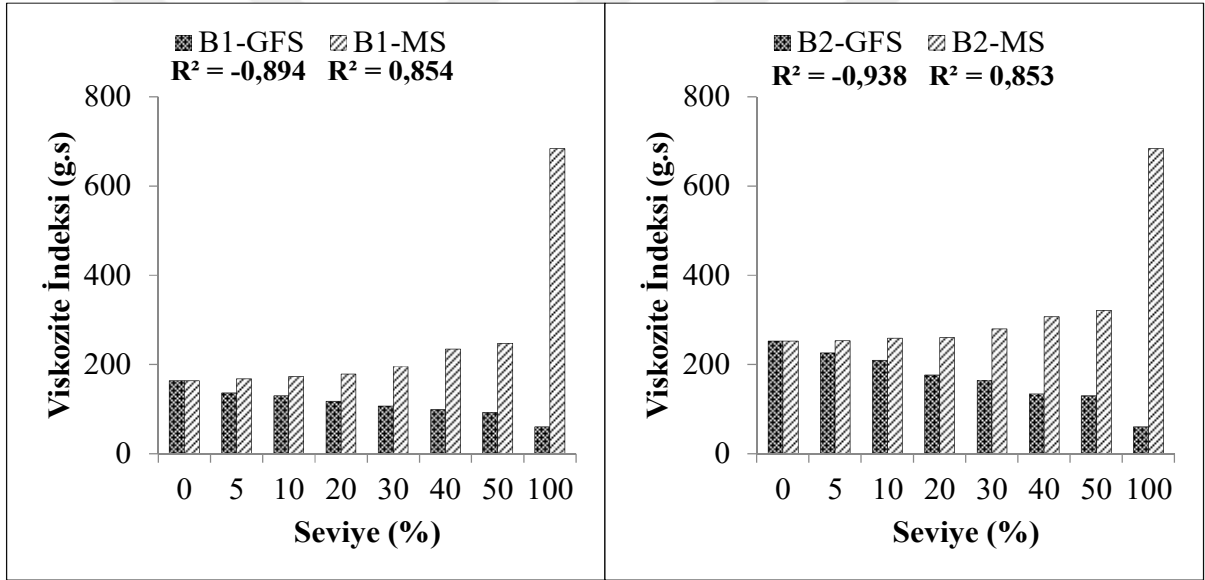
Şekil 33. Örneklerin geri ekstrüzyon sertlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri



Şekil 34. Örneklerin geri ekstrüzyon kohesivlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri



Şekil 35. Örneklerin geri ekstrüzyon konsistens değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri



Şekil 36. Örneklerin viskozite indeksi değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

Yapışma

Örneklerin ortalama yapışma ve sünme değerleri Tablo 65'te, varyans analiz sonuçları Tablo 66'da, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 67 ve Tablo 68'de, şurup çeşidi x seviye etkileşimleri sırasıyla Şekil 37 ve 38'de verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye etkileşimi sertlik, kohesivlik, konsistens ve viskozite indeksi üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p < 0,01$) etkili olmuştur (Tablo 66).

Tablo 65. Örneklerin Ortalama Yapışma Testi Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	Yapışma Kuvveti (g)	Sünme (mm)	Yapışma Kuvveti (g)	Sünme (mm)
GFS	0 (K)	86,20±0,17	107,93±1,23	96,93±0,25	153,21±4,86
	5	85,50±0,36	103,33±1,10	95,37±0,46	144,93±2,50
	10	84,30±0,36	98,51±0,87	94,47±0,60	139,90±1,25
	20	83,03±0,40	94,43±3,37	91,40±3,91	132,93±4,88
	30	81,80±0,60	88,00±2,38	85,80±0,60	113,67±5,24
	40	79,90±0,66	83,51±2,01	84,07±0,64	102,67±2,31
	50	76,60±2,00	80,40±2,43	80,83±3,41	94,37±2,14
	100	73,60±1,13	60,33±0,66	73,60±1,13	60,33±0,66
MS	0 (K)	86,20±0,17	107,93±1,23	96,93±0,25	153,21±4,86
	5	87,07±0,40	111,63±0,64	99,87±0,15	158,37±0,45
	10	89,50±2,10	113,77±1,55	100,93±0,31	162,63±2,11
	20	92,93±0,45	118,47±1,30	101,90±0,60	166,63±2,83
	30	95,47±1,10	129,93±9,85	105,87±1,27	175,83±1,78
	40	98,53±1,10	148,17±9,48	112,83±3,50	183,33±1,36
	50	112,13±4,28	173,23±7,08	120,53±1,88	193,20±2,19
	100	217,89±11,58	-	217,89±11,58	-

Tablo 66. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Yapışma Testi Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Yapışma Kuvveti					Sünme				
	B1 Balı		B2 Balı			B1 Balı		B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	KO	F	SD	KO	F	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	9809,80	945,33**	12118,98	1068,16**	1	13075,12	669,28**	20796,63	2099,33**
Seviye (%) (B)	7	2495,41	240,47**	1742,09	153,54**	6	342,82	17,54**	107,40	10,84**
A x B	7	3468,74	334,27**	3364,82	296,57**	6	1679,96	85,99**	2026,98	204,61**
Hata	32	10,37		11,34		28	19,53		9,90	-

*Aynı sütunda aynı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır **($p<0,01$).

Tablo 67’de verilen şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında MS şurubu GFS şurubuna nazaran daha yüksek yapışma ve sünme değerlerine sahip olduğundan dolayı (Tablo 65) MS şurubu ilaveli örnekler GFS şurubu ilaveli örneklere kıyasla daha yüksek yapışma ve sünme değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 67. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Yapışkanlık ve Sünme Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	Yapışma				Sünme			
	n	B1 balı	n	B2 balı	n	B1 balı	n	B2 balı
GFS	24	81,36±4,29b	24	87,80±7,96b	21	93,73±9,89b	21	125,95±21,56b
MS	24	109,95±42,55a	24	119,58±38,81a	21	129,01±23,15a	21	170,45±13,75a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$)

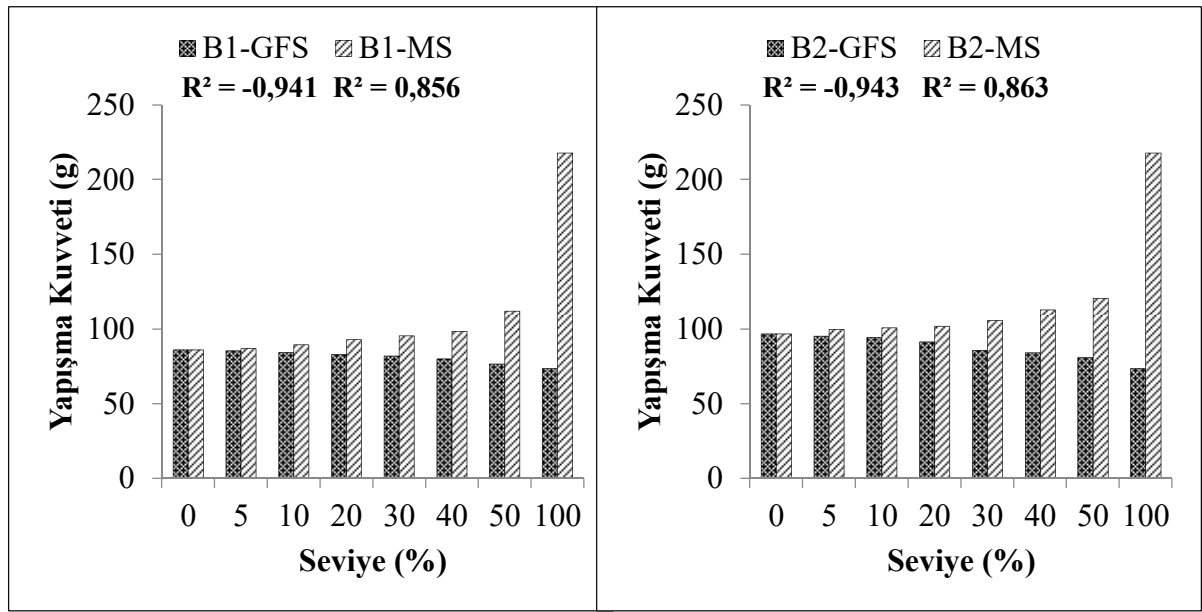
Tablo 68’de verilen şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, düşük ilave seviyesinin her iki bal ile hazırlanan örneklerde sünme değerlerini düşürdüğü, ilave seviyesinin artışıyla beraber yapışma değerlerinin arttığı görülmektedir. Bununla beraber, ilave seviyesinin her iki bal ile hazırlanan örneklerin sünme parametresi üzerinde önce azalan sonra artan (kaotik) yönde etki ettiği tespit edilmiştir.

Tablo 68. İlave Seviyesi Değişkenine Ait Yapışma ve Sünme Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

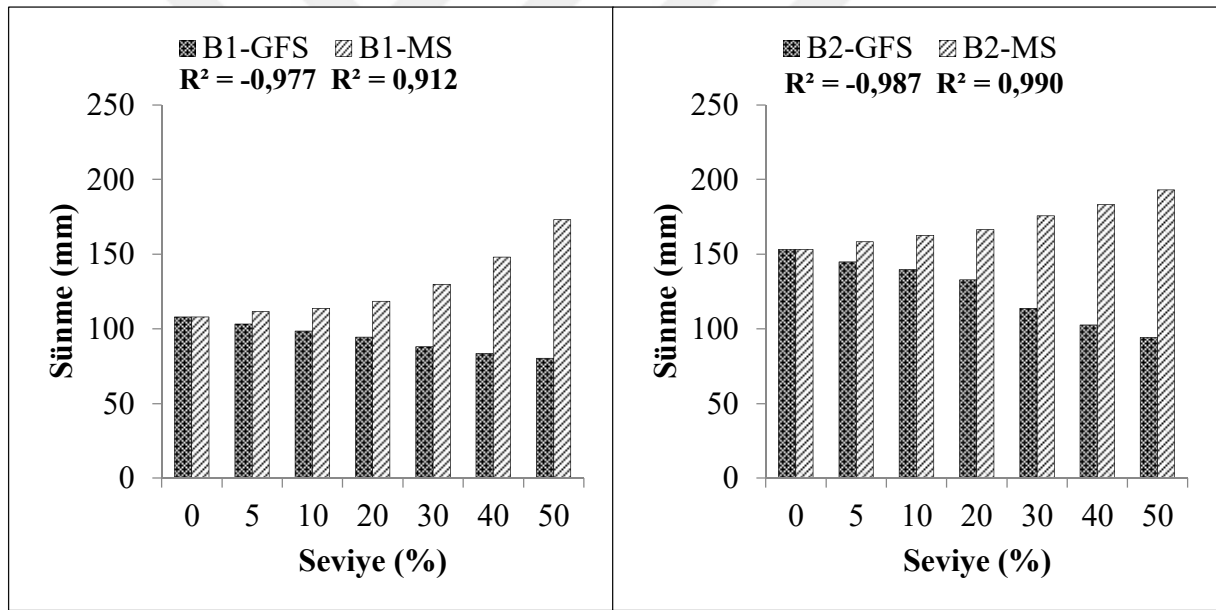
6	Seviye (%)	B1 Balı		B2 Balı	
		Yapışma	Sünme	Yapışma	Sünme
6	0	86,20c	107,93c	96,93bc	153,21a
6	5	86,28c	107,48c	97,61bc	151,65a
6	10	86,90c	106,13c	97,70bc	151,26a
6	20	87,98c	106,45c	96,65bc	149,78a
6	30	88,63c	108,96c	95,83c	144,74b
6	40	89,21c	115,83b	98,45bc	143,00b
6	50	94,36b	126,81a	100,63b	143,78b
6	100	145,71a	-	145,71a	-

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$)

Şurup ilave seviyelerindeki artış ile beraber hileli bal örneklerinde, GFS şurubu ilave seviyesi arttıkça yapışma kuvveti ve sünme değerlerinde kademeli olarak azalmalar tespit edilirken, MS şurubu ilave seviyesindeki artış ile beraber ise yapışma kuvveti (Şekil 37) ve sünme değerlerinde (Şekil 38) kademeli olarak artış meydana gelmiştir. Tablo 7’de verilen örneklere ait nem değerleri göz önünde bulundurulduğunda yapışkanlık ve sünme değerlerinin nem içeriğindeki artış ile azaldığı tespit edilmiştir. Hileli bal örneklerinde en düşük yapışma kuvveti ve sünme değerleri sırasıyla 77,35 g ve 80,40 mm olarak %50 GFS şurubu ilaveli B1-GFS örneğinde tespit edilmiştir. En yüksek yapışma kuvveti ve sünme değerleri ise sırasıyla 120,53 g ve 193,20 mm olarak %50 MS şurubu ilaveli B2-MS örneğinde bulunmuştur.



Şekil 37. Örneklerin yapışma kuvveti değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları



Şekil 38. Örneklerin sünme değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları

Florek vd (2020) tarafından yapılan çalışmada, 7 farklı bal örneği oda sıcaklığında ve dondurucuda (-18 C) depolanarak sıcaklık parametresinin tekstürel değerler üzerindeki etkisini tespit edilmiştir. Yapışma kuvvetinin ortalama değerlerini dondurucuda depolanan örneklerde 1998,57 g olarak tespit ederlerken, oda sıcaklığında depolanan örneklerde 564 g olarak bulunmuştur. Balların sertlik değerleri ortalamalarının yapışma kuvveti değerleriyle pozitif bir korelasyon (spearman korelasyon katsayısı $r = 0,684$) içerisinde oldukları belirlenmiştir. Dondurucuda ve oda sıcaklığında depolanan örneklerin sertlik değerleri sırasıyla 3022,14 g ve

713,43 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, yapışkanlık-yapışkanlık kuvveti arasında ($r=0,936$) yüksek derecede pozitif korelasyon tespit edilmiştir.

Tekstür profil analizi (TPA)

Örneklerin ortalama TPA testi parametre değerleri Tablo 69’da, varyans analiz sonuçları Tablo 70a ve 70b’de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 71a-71b ve Tablo 72a-72b’de, şurup çeşidi x seviye interaksiyonları Şekil 39, 40, 41, 42 ve 43’te verilmiştir. B1 ile hazırlanan örneklerde şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonunun sertlik, yapışkanlık, sakızimsılık, kohesivlik ve elastikiyet değerleri üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir. B2 balı ile hazırlanan örneklerde ise, şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonu sertlik, yapışkanlık, sakızimsılık ve elastikiyet üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili, kohesivlik parametresi için şurup çeşidi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonu önemli seviyede ($p<0,05$) etkili olmuştur (Tablo 70a-70b).

Tablo 69. Örneklerin Ortalama TPA Testi Değerleri

Bal Çeşidi	Seviye %	Şurup Çeşidi	Sertlik (g)	Yapışkanlık (g.s)	Sakızimsılık (g.mm)	Kohesivlik	Elastikiyet
B1 Balı	0 (K)	GFS	32,69±0,29	25,75±0,91	31,72±0,30	0,97±0,00	0,99±0,00
	%5		32,57±0,51	24,74±0,60	31,57±0,49	0,97±0,00	0,99±0,00
	%10		31,40±0,13	22,91±0,08	30,45±0,17	0,97±0,00	0,99±0,00
	%20		28,42±0,85	19,13±0,50	27,51±0,84	0,97±0,00	0,99±0,00
	%30		27,84±0,35	16,87±0,62	26,96±0,24	0,97±0,00	0,99±0,00
	%40		26,34±0,20	15,57±0,36	25,51±0,27	0,97±0,00	0,99±0,00
	%50		25,57±0,02	14,28±0,21	24,75±0,06	0,97±0,00	0,99±0,00
	%100		20,11±0,23	6,24±0,18	19,75±19,75	0,98±0,00	0,99±0,00
	0 (K)	MS	32,69±0,29	25,75±0,91	31,72±0,30	0,97±0,00	0,99±0,00
	%5		33,50±1,08	26,10±0,40	32,55±1,04	0,97±0,00	0,99±0,00
	%10		34,91±0,50	27,64±0,67	33,88±0,50	0,97±0,00	0,99±0,00
	%20		35,35±0,49	27,98±0,31	34,33±0,53	0,97±0,00	0,99±0,00
	%30		38,25±0,67	33,03±0,52	37,22±0,59	0,97±0,00	0,99±0,00
	%40		43,21±1,39	40,50±0,30	42,04±1,39	0,97±0,00	0,99±0,00
	%50		44,98±1,31	43,11±0,76	43,68±1,14	0,97±0,00	0,99±0,00
	%100		94,92±0,83	115,10±1,93	92,89±92,89	0,98±0,00	0,99±0,00

Tablo 69. (devam)

B2 Balı	GFS	0 (K)	42,85±0,49	39,68±0,89	41,14±0,37	0,97±0,00	0,99±0,00
		%5	40,76±0,97	36,43±0,51	39,64±1,03	0,97±0,00	0,99±0,00
		%10	39,43±0,26	34,45±0,27	38,32±0,37	0,97±0,00	0,99±0,00
		%20	34,75±0,51	27,97±0,52	33,80±0,51	0,97±0,00	0,99±0,00
		%30	32,52±0,66	24,60±0,49	31,54±0,68	0,97±0,00	0,99±0,00
		%40	28,59±0,33	18,87±0,54	27,64±0,31	0,97±0,00	0,99±0,00
		%50	28,39±0,28	18,27±0,17	27,49±0,33	0,97±0,00	0,99±0,00
		%100	20,11±0,23	6,24±0,18	19,75±19,75	0,98±0,00	0,99±0,00
	MS	0 (K)	42,85±0,49	39,68±0,89	41,14±0,37	0,97±0,00	0,99±0,00
		%5	42,93±0,96	39,82±0,11	41,65±0,49	0,97±0,00	0,99±0,00
		%10	43,03±0,92	40,24±0,55	41,76±0,89	0,97±0,00	0,99±0,00
		%20	43,69±0,68	41,41±0,24	42,51±0,70	0,97±0,00	0,99±0,00
		%30	46,46±0,25	45,84±0,53	45,14±0,34	0,97±0,00	0,99±0,00
		%40	49,09±0,98	49,08±0,17	47,76±0,91	0,97±0,00	0,99±0,00
		%50	50,81±0,58	52,21±0,56	49,46±0,59	0,97±0,00	0,99±0,00
		%100	94,92±0,83	115,1±1,93	92,89±92,89	0,98±0,00	0,99±0,00

Tablo 70a. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama TPA Sertlik, Yapışkanlık ve sakızimsılık Testi Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Bal Çeşidi	Varyasyon Kaynağı	SD	Sertlik		Yapışkanlık		Sakızimsılık	
			KO	F	KO	F	KO	F
B1 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	3309,94	6742,78**	7039,80	13663,60**	3172,65	6962,37**
	Seviye (B)	7	443,19	902,85**	921,48	1788,52**	435,25	955,15**
	A X B	7	904,39	1842,37**	1924,90	3736,05**	863,54	1895,03**
	Hata	32	0,49	-	0,51	-	0,456	-
B2 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	4016,87	9522,79**	8822,59	18832,31**	3833,83	10414,54**
	Seviye (B)	7	230,78	547,11**	467,62	998,15**	229,00	622,08**
	A X B	7	885,69	2099,70**	1868,46	3988,34**	848,00	2303,59**
	Hata	32	0,422	-	0,468	-	0,368	-

**(p<0,01).

Tablo 70b. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama TPA Kohesivlik ve Elastikiyet Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Bal Çeşidi	Varyasyon Kaynağı	SD	Kohesivlik		Elastikiyet	
			KO	F	KO	F
B1 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	0,0000532	11,236**	0,000002403	33,215**
	Seviye (B)	7	0,00009139	19,279**	0,0000003392	4,688**
	A X B	7	0,000007149	1,508**	0,0000004136	5,717**
	Hata	32	0,000004741	-	0,00000007235	-
B2 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	0,00001726	5,236*	0,000004134	64,304**
	Seviye (B)	7	0,00007805	23,681**	0,000000266	4,138**
	A X B	7	0,000009673	2,935*	0,0000002906	4,521**
	Hata	32	0,000003296	-	0,00000006428	-

*(p<0,05) ve **(p<0,01) düzeyinde önemli

Tablo 71a ve 71b’de verilen şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına incelendiğinde, MS şurubu GFS şurubuna oranla daha yüksek sertlik, yapışkanlık, sakızimsılık, kohesivlik ve elastikiyet değerlerine sahip olduğundan dolayı (Tablo 69) MS şurubu ilave edilen örneklerin GFS şurubu ilave edilen örneklere kıyasla daha yüksek TPA değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 71a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Sertlik, Yapışkanlık ve Sakızimsılık Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B1 Balı						
Varyasyon Kaynağı	n	Sertlik	Yapışkanlık	Sakızimsılık	Kohesivlik	Elastikiyet
GFS	24	28,11±4,05b	18,18±6,16b	27,27±3,87b	0,971±0,00b	0,994±0,0b
MS	24	44,73±19,85a	42,40±28,79a	43,53±19,51a	0,973±0,00a	0,995±0,0a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05)

Tablo 71b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Sertlik, Yapışkanlık ve Sakızimsılık Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B2 Balı						
Varyasyon Kaynağı	n	Sertlik	Yapışkanlık	Sakızimsılık	Kohesivlik	Elastikiyet
GFS	24	33,42±7,30b	25,81±10,68b	32,41±6,99b	0,972±0,0b	0,994±0,0b
MS	24	51,72±16,94a	52,92±24,44a	50,28±16,71a	0,973±0,0a	0,995±0,0a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05)

Tablo 72a ve 72b’de verilen şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, ilave seviyesinin her iki bal ile hazırlanan örneklerin TPA parametreleri üzerinde düzenli olmayan (kaotik) yönde değişimlere neden olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 72a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Sertlik, Yapışkanlık ve Sakızımsılık, Kohesivlik ve Elastikiyet Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Bal Çeşidi	n	Seviye (%)	Sertlik	Yapışkanlık	Sakızımsılık	Kohesivlik	Elastikiyet
B1 Balı	6	0	32,69cd	25,75c	31,71cd	0,9701b	0,9947a
	6	5	33,03c	25,41c	32,05c	0,9703b	0,9943bc
	6	10	33,15c	25,27c	32,16c	0,9705b	0,9943bc
	6	20	31,88d	23,55d	30,92d	0,9693b	0,9944bc
	6	30	33,04c	24,95c	32,09c	0,9709b	0,9944bc
	6	40	34,77b	28,03b	33,77b	0,9704b	0,9941c
	6	50	35,27b	28,69b	34,21b	0,9700b	0,9945ab
	6	100	57,51a	60,68a	56,31a	0,9812a	0,9947a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$)

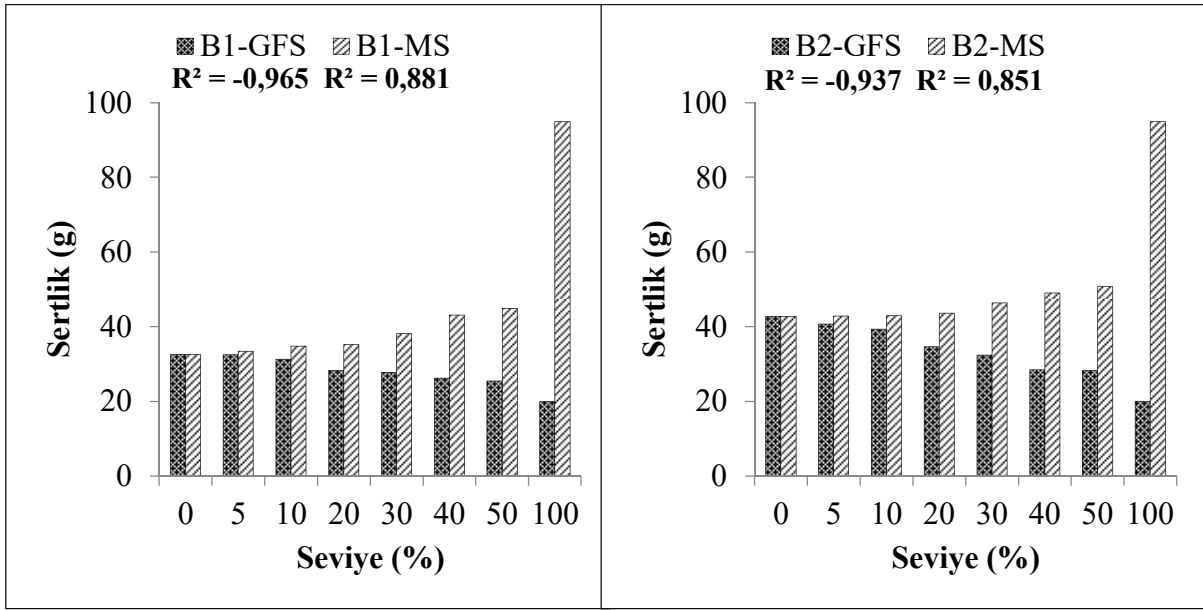
Tablo 72b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Sertlik, Yapışkanlık ve Sakızımsılık, Kohesivlik ve Elastikiyet Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Bal Çeşidi	n	Seviye (%)	Sertlik	Yapışkanlık	Sakızımsılık	Kohesivlik	Elastikiyet
B2 Balı	6	0	42,84b	39,68b	41,14b	0,9735b	0,9947a
	6	5	41,84c	38,12c	40,64bc	0,9721bc	0,9943bc
	6	10	41,22c	37,34c	40,03c	0,9726bc	0,9943bc
	6	20	39,22d	34,69de	38,15de	0,9719bc	0,9944bc
	6	30	39,49d	35,21d	38,33de	0,9713bcd	0,9944bc
	6	40	38,83d	33,97e	37,70e	0,9692d	0,9941d
	6	50	39,60d	35,24d	38,48d	0,9707cd	0,9945ab
	6	100	57,51a	60,68a	56,31a	0,9812a	0,9947a

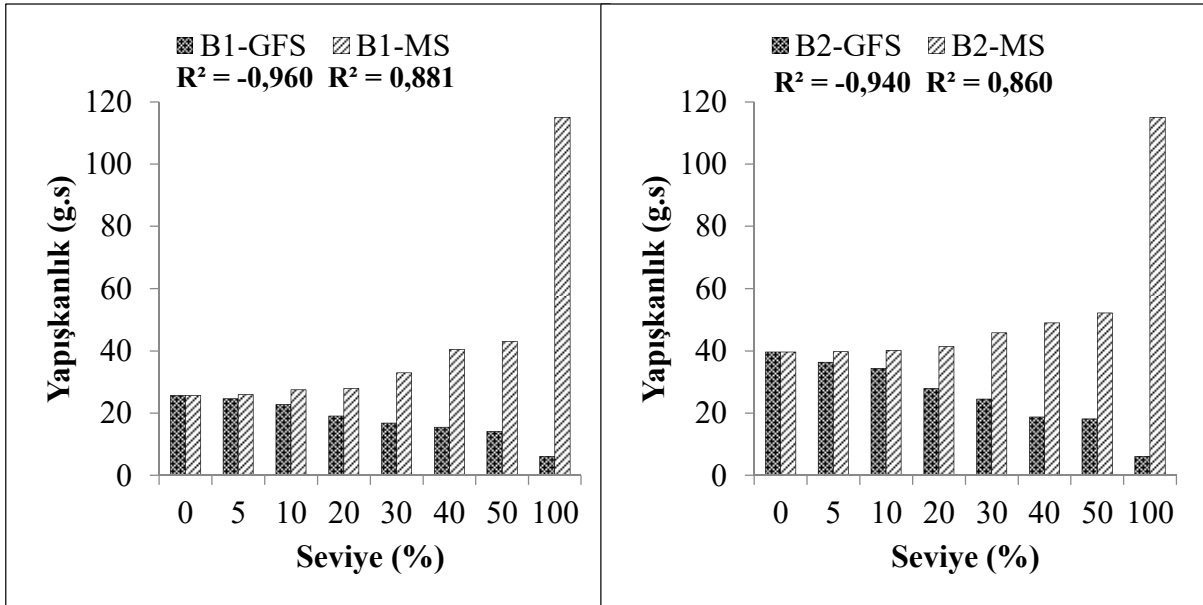
*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$)

TPA testi ile örneklere ait sertlik, yapışkanlık, sakızımsılık, kohesivlik ve elastikiyet değerleri elde edilmiştir. GFS şurubu ilavesindeki artış ile beraber örneklere ait sertlik, yapışkanlık, sakızımsılık değerlerinde kademeli olarak azalma meydana geldiği tespit edilirken, kohesivlik ve elastikiyet değerlerinde değişiklik tespit edilememiştir. MS şurubu ilave seviyesindeki artış ile beraber ise örneklere ait sertlik, yapışkanlık, sakızımsılık değerlerinde kademeli olarak artışlar gözlemlenirken (Şekil 39, 40 ve 41) kohesivlik ve elastikiyet değerlerinde herhangi bir değişiklik tespit edilememiştir (Şekil 42 ve 43).

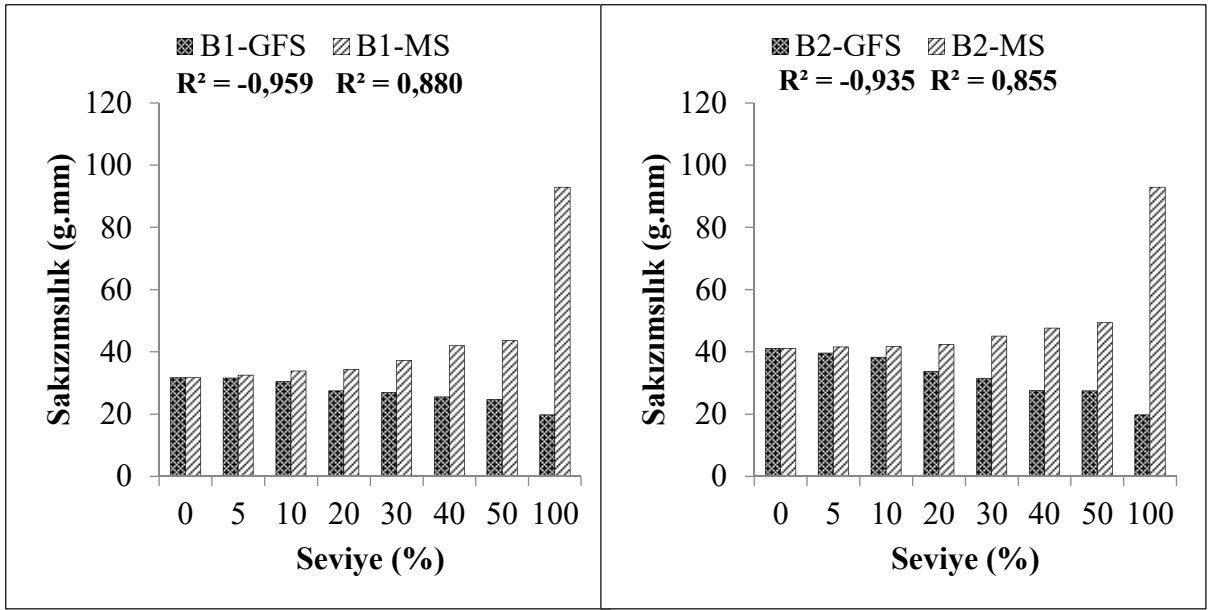
Tablo 7’de verilen örneklere ait nem değerleri ve Tablo 73’te sunulan viskozite değerleri incelendiğinde, sertlik, yapışkanlık ve sakızimsılık değerlerinin örneklerin nem ve viskozite değerleri ile sırasıyla negatif ve pozitif korelasyonlar gösterdiği tespit edilmiştir. Kohesivlik ve elastikiyet değerlerinin ise nem içeriği ve viskozitede olan değişimlerden bağımsız olduğu ve sabit kaldıkları tespit edilmiştir. En düşük sertlik, yapışkanlık, sakızimsılık değerleri %50 GFS şurubu içeren B1-GFS örneğinde sırasıyla 25,557 g, 14,28 g.s, ve 24,75 g.mm olarak tespit edilmiştir. En yüksek sertlik, yapışkanlık, sakızimsılık değerleri ise %50 MS şurubu içeren B2-MS şurubu örneğinde sırasıyla 50,81 g, 52,21 g.s ve 49,46 g.mm olarak belirlenmiştir.



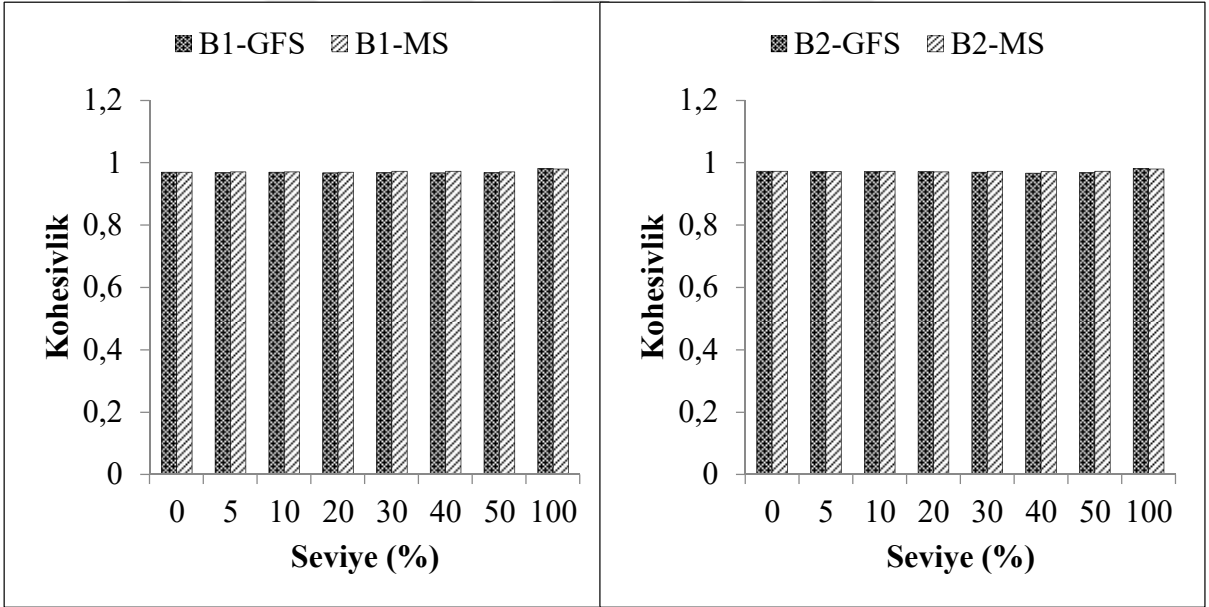
Şekil 39. Örneklerin TPA sertlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri



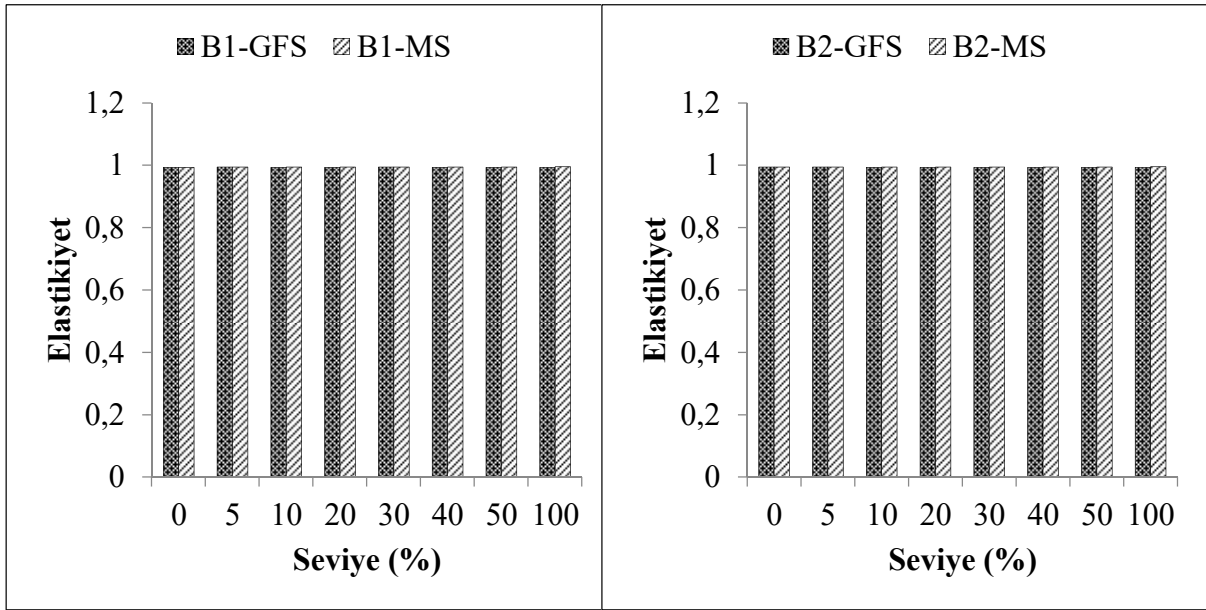
Şekil 40. Örneklerin TPA yapışkanlık değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri



Şekil 41. Örneklerin TPA sakizimsılık değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları



Şekil 42. Örneklerin TPA kohesivlik değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) interaksiyonları



Şekil 43. Örneklerin TPA elastikiyet değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

Oroian vd (2016) tarafından yapılan çalışmada, bal örnekleri farklı sıcaklıklara (20 °C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C) maruz bırakarak TPA analizi ile balların tekstürel parametrelerindeki değişimler incelemiştir. Sıcaklığın elde edilen tüm değerler üzerinde etkili oldukları belirlenmiştir. Sertlik değerinin pearson korelasyonuna göre yapışkanlık, kohesivlik ve çiğnenebilirlik değerleriyle sırasıyla $r = 0,952$, $r = 0,923$, $r = 0,999$ değerlerinde pozitif korelasyon içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

Oroian vd (2017) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, farklı botanik kaynağa sahip (akasya balı, polifloral bal, çam balı, ayçiçeği balı ve ıhlamur balı) balların sertlik-sakızimsılık ve yapışkanlık-sakızimsılık değerleri arasında pozitif korelasyonlar tespit edilmiştir. (pearson korelasyon katsayıları sırasıyla $r = 0,979$ ve $r = 0,487$).

Reoloji

Dinamik viskozite

Örneklerin ortalama dinamik viskozite değerleri Tablo 73'te, varyans analiz sonuçları Tablo 74'te, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 75 ve Tablo 76'da, şurup çeşidi x seviye etkileşimleri Şekil 44'te verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye etkileşimi dinamik viskozite değerleri üzerinde istatistiksel olarak çok önemli düzeyde ($p < 0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 74).

Tablo 73. Örneklerin Ortalama Dinamik Viskozite Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı		B2 Balı	
		Dinamik Viskozite, η (Pa.s)	R ²	Dinamik Viskozite, η (Pa.s)	R ²
GFS	0 (K)	19,33±0,19	0,999	26,21±0,34	0,999
	5	17,43±0,09	0,999	25,17±0,23	0,999
	10	16,65±0,18	0,999	23,48±0,45	0,999
	20	14,97±0,10	0,999	20,46±0,28	0,999
	30	13,74±0,08	0,999	17,46±0,23	0,999
	40	12,57±0,34	0,999	14,98±0,28	0,999
	50	12,02±0,16	0,999	14,27±0,42	0,999
	100	8,960±0,12	0,998	8,960±0,12	0,998
MS	0 (K)	19,33±0,19	0,999	26,21±0,34	0,999
	5	19,65±0,08	0,999	26,97±0,14	0,999
	10	20,90±0,27	0,999	27,28±0,11	0,999
	20	22,81±0,64	0,998	27,84±0,63	0,998
	30	24,29±0,41	0,999	29,06±0,56	0,998
	40	28,41±0,22	0,998	31,93±0,62	0,998
	50	29,92±0,28	0,998	34,09±0,12	0,999
	100	78,65±0,68	0,999	78,65±0,68	0,999

Tablo 74. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama Dinamik Viskozite Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Dinamik Viskozite, η (Pa.s)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	3085,952	32286,14**	1	3219,77	20865,34**
Seviye (%) (B)	7	450,037	4708,43**	7	282,18	1828,62**
A x B	7	764,206	7995,35**	7	770,77	4994,91**
Hata	32	0,960	-	32	0,154	-

**($p < 0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 75’da verilen şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında MS şurubu GFS şurubuna kıyasla daha yüksek viskozite değerine sahip olduğundan dolayı (Tablo 73) MS şurubu ilave edilen örnekler GFS şurubu ilave edilen örneklere kıyasla daha yüksek dinamik viskozite değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 75. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Viskozite Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Dinamik Viskozite, η (Pa.s)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	14,46 $\pm$ 3,19b	18,87 $\pm$ 5,76b
MS	24	30,49 $\pm$ 18,96a	35,25 $\pm$ 16,96a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

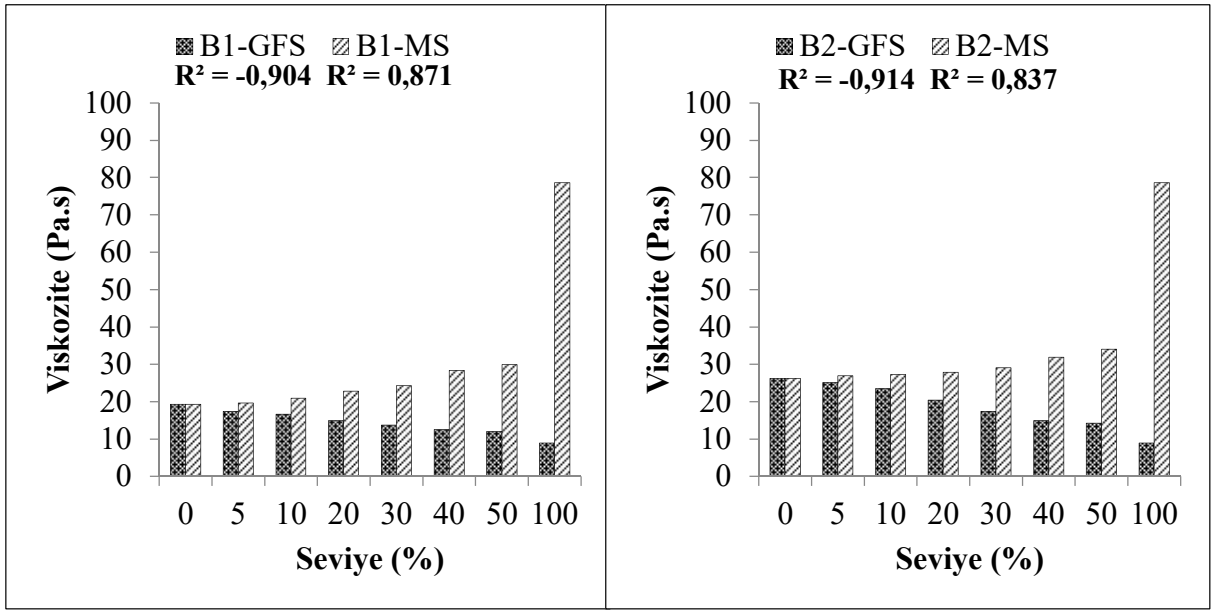
Tablo 76’da verilen şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, ilave seviyesinin genellikle B1 ve B2 balları ile hazırlanan örneklerde dinamik viskozite değerlerini artırıcı yönde etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 76. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Viskozite Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Dinamik Viskozite, η (Pa.s)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	18,54d	26,21b
6	5	18,77f	26,07b
6	10	18,89ef	25,38c
6	20	19,01ef	24,14d
6	30	19,33de	23,25e
6	40	20,49c	23,45e
6	50	20,97b	24,17d
6	100	43,81a	43,80a

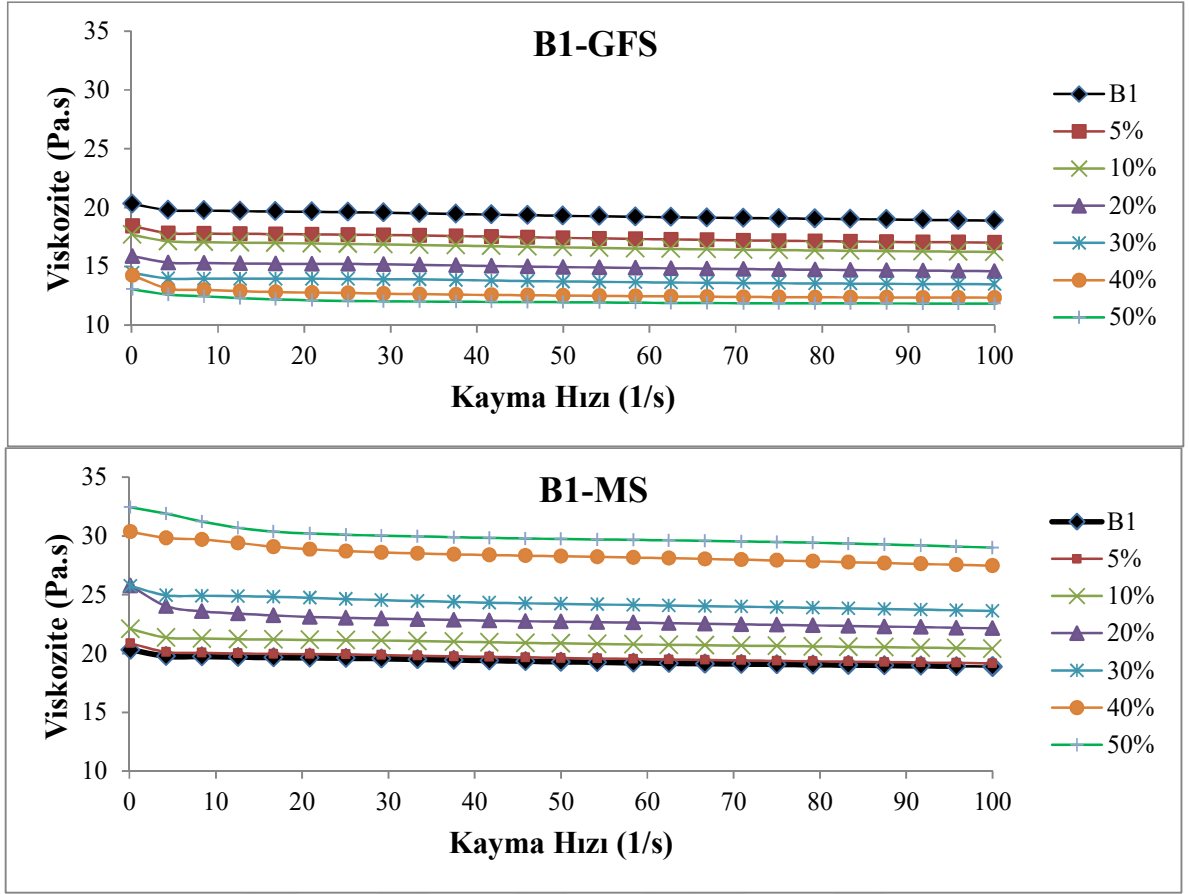
*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

B1 ve B2 hakiki ballarının viskoziteleri sırasıyla 19,33 Pa.s ve 26,21 Pa.s olarak tespit edilmiştir. GFS ve MS şuruplarının viskozite değerleri ise sırasıyla 8,96 Pa.s ve 78,65 Pa.s olarak bulunmuştur (Tablo 73). FGS şurubu ilaveli tüm örneklerde ilave seviyesi artışına orantılı olarak balların viskozite değerleri düşerken MS şurubu katkılı tüm ballarda ise viskozite değerlerinde artış görülmüştür (Şekil 44). B1-FGS örneklerinde viskozite değerleri 12,02 Pa.s-17,43 Pa.s arasında değişim gösterirken B2-GFS örneklerinde viskozite değerleri 14,27 Pa.s-25,17 Pa.s arasında dağılım gösterdiği belirlenmiştir. B1-MS örneklerinde viskozite değerleri 19,65 Pa.s-29,92 Pa.s arasında iken B2-MS örneklerinde ise bu değerler 26,97 Pa.s-34,09 Pa.s aralığında olduğu belirlenmiştir.

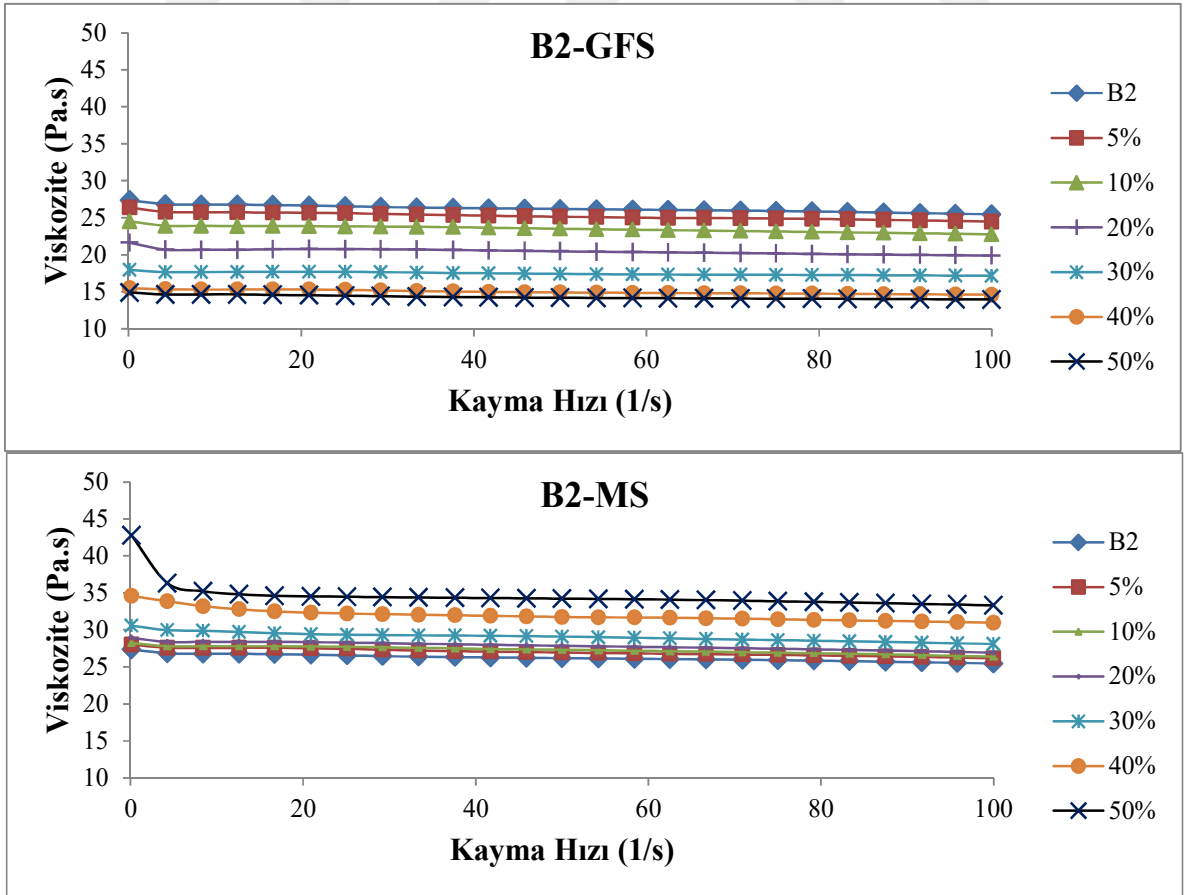


Şekil 44. Örneklerin dinamik viskozite değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

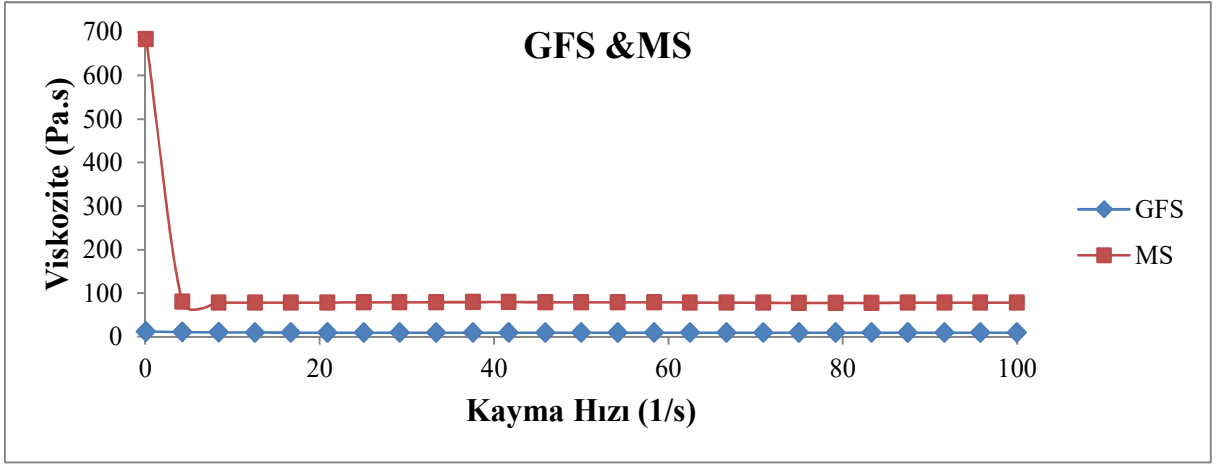
Newtonian akış sergileyen akışkanlarda, akışkanın viskozite değeri kayma hızından bağımsızdır bu nedenle belirli bir zaman dilimi içerisinde artırılan kayma hızına rağmen akışkanın viskozite değeri sabit kalmaktadır. Şekil 45 ve 46’da verilen viskozite-kayma hızı reogramları incelendiğinde, kayma hızındaki artışın (0,1/s–100/s) tüm örneklerin viskozite değerlerinde herhangi bir değişime yol açmadığı görülmektedir. Sadece MS şurubu reogramında 0,1/s kayma hızında viskozitede bir düşüş görülmektedir, fakat testin bütünü göz önünde bulundurulduğunda MS şurubunun viskozitesinin de kayma hızından bağımsız olduğu görülmektedir (Şekil 47). Bir örneğe ait korelasyon katsayısı (R^2) 1 değerine ne kadar yakın ise Newton akış yasasına da o derecede uyumludur. Elde edilen kurvelerin korelasyon katsayısı (R^2) değerleri 0,998–0,999 aralığında bulunmuş ve tüm örneklerin newtonian akış sergiledikleri sonucuna varılmıştır (Tablo 73).



Şekil 45. B1-GFS ve B1-MS örneklerine ait kayma hızına karşı viskozite grafiği

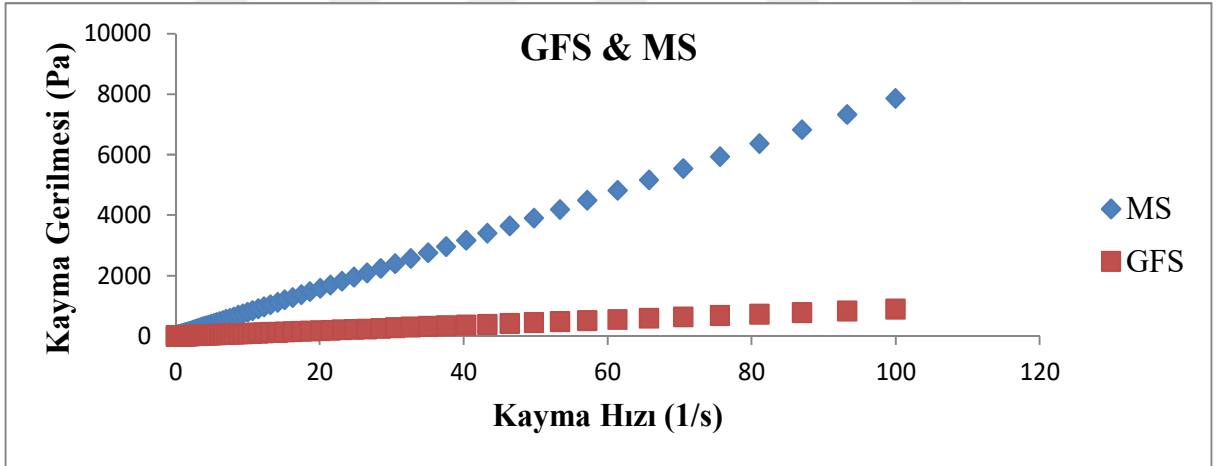


Şekil 46. B2-GFS ve B2-MS örneklerine ait kayma hızına karşı viskozite grafiği

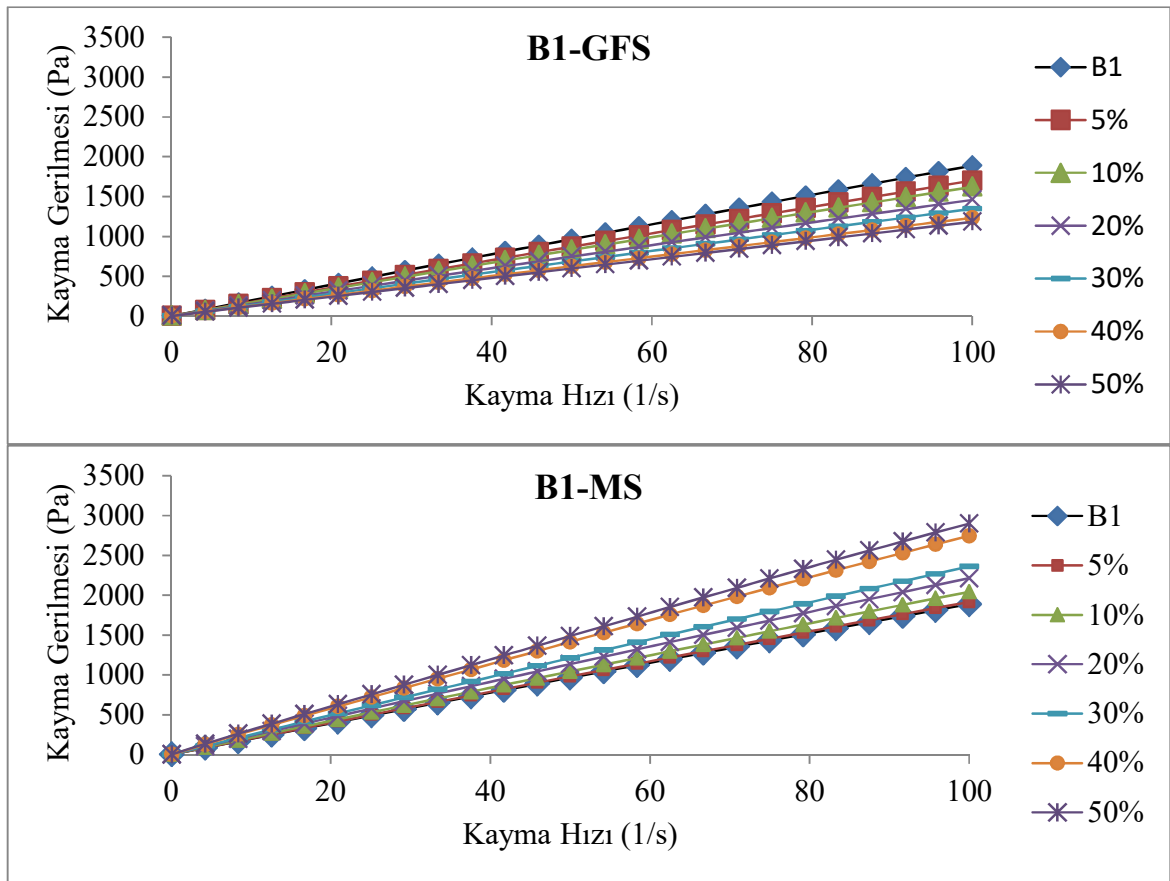


Şekil 47. GFS ve MS şuruplarına ait kayma hızına karşı viskozite grafiği

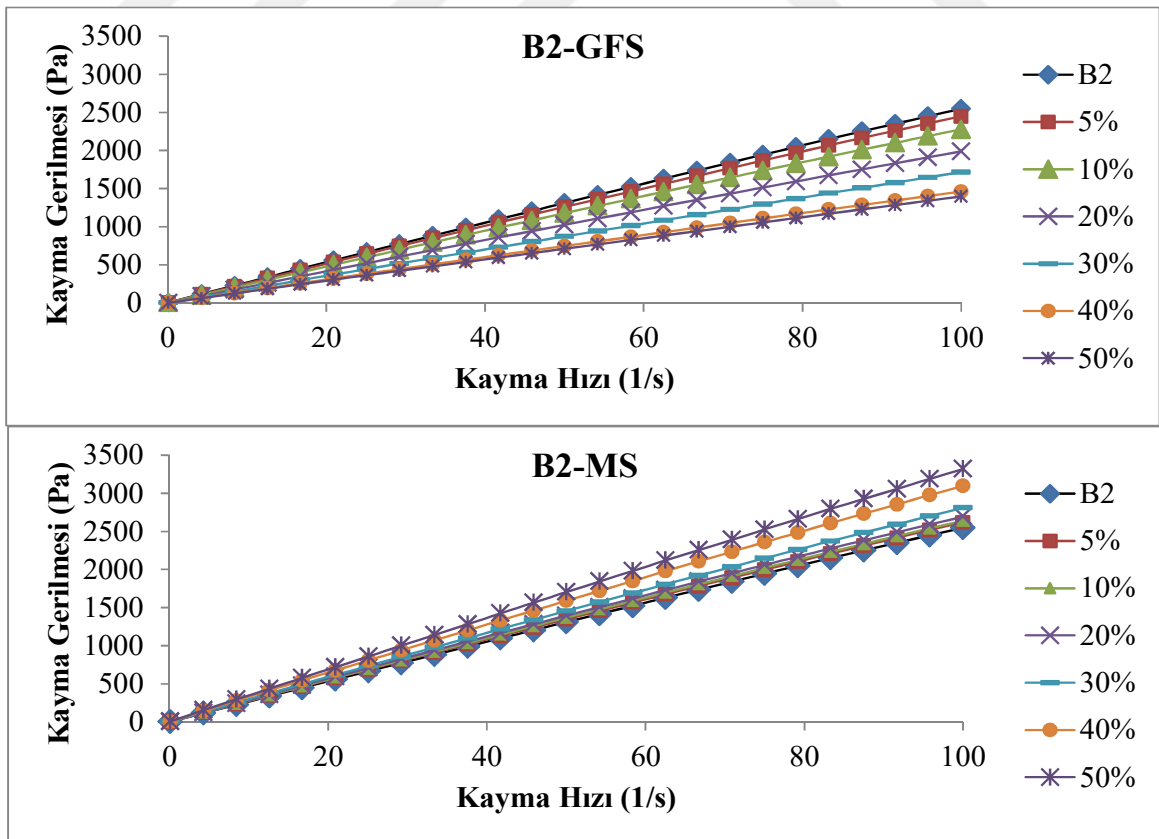
Newtonian akış sergileyen akışkanların bir değer özelliği de kayma hızındaki artış ile beraber kayma gerilmesi de doğrusal olarak artış göstermektedir. Şekil 48, 49 ve 50’de sergilenen örneklere ait kayma hızı–kayma gerilmesi eğrilerinde, kayma hızının bir fonksiyonu olarak ortaya çıkan kayma gerilmesi, kayma hızındaki artış ile beraber liner bir artış göstermektedir. Uygulanan kayma gerilmesi örneklerin yapılarında herhangi bir değişiklik oluşturmadığı ve örneklerin zamandan bağımsız newtonian davranış sergiledikleri tespit edilmiştir.



Şekil 48. GFS ve MS şuruplarına ait kayma hızına karşı kayma gerilmesi akış davranış grafiği

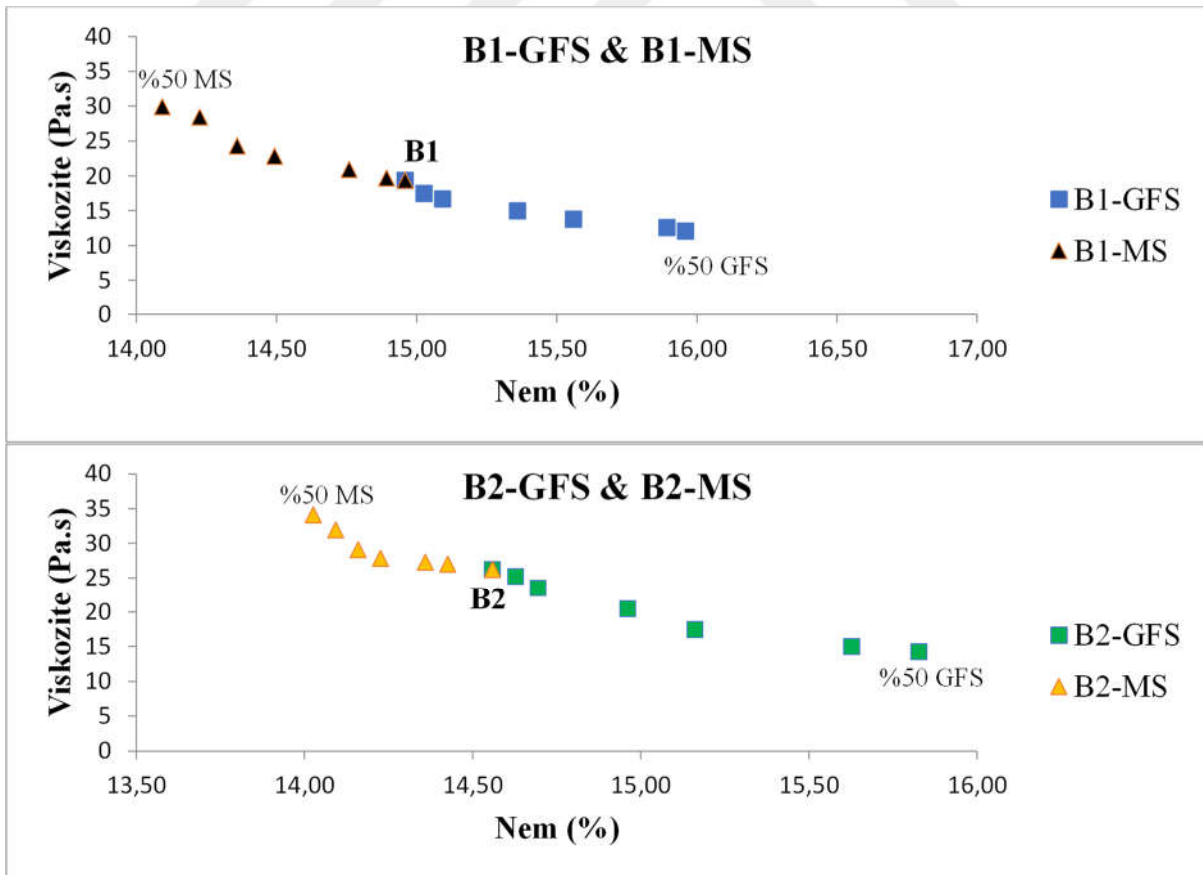


Şekil 49. B1-GFS ve B1-MS örneklerine ait kayma hızına karşı kayma gerilmesi akış davranış grafiği



Şekil 50. B2-GFS ve B2-MS örneklerine ait kayma hızına karşı kayma gerilmesi akış davranış grafiği

Hakiki ballarda nem içeriği ile viskozite arasında belirli bir korelasyon bulunmaktadır. Balın kaynağına, çeşidine göre değişkenlik göstermekle beraber, suyun akışkanlaştırma ve dilüsyon etkisinden dolayı genellikle yüksek nem içeriğine sahip ballar daha düşük viskozite değerlerine sahiptirler (Sopade vd 2002; Yanniotis vd 2006). Sırasıyla %14,96 ve %13,76 nem içeriğine sahip olan B1 ve B2 ballarının viskozite değerleri 19,332 Pa.s ve 26,213 Pa.s olarak tespit edilmiştir. %17,16 nem içeriğine ve 8,96 Pa.s viskozite değerine sahip FGS şurubu ilave edildiği tüm örneklerde FGS şurubu miktarındaki artış ile orantılı olarak, örneklerin viskozite değerlerinde belirli bir korelasyon ile düşme gözlemlenmiştir. FGS şurubu ilaveli örneklerin viskozite-nem arasındaki pearson determinasyon katsayıları (r), B1-GFS ve B2-GFS örneklerinde sırasıyla -0,967 ve -0,967 olarak tespit edilmiştir. %13,76 nem içeriğine ve 78,65 Pa.s viskozite değerine sahip MS şurubu hakiki ballara ve FGS şurubuna oranla beklenilenden daha yüksek viskozite değerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak, içeriğinde tespit edilen %38 oranında maltoz şekeri ve bulunma ihtimali yüksek olan yüksek molekül ağırlığına sahip polisakkaritler gösterebilir (Chirife & Buera, 1997). MS şurubu ilave seviyesiyle orantılı olarak, ilave edildiği tüm örneklerin viskozitelerinde artış tespit edilmiştir. MS şurubu ilaveli örneklerin viskozite-nem arasındaki pearson determinasyon katsayıları (r), B1-MS ve B2-MS örneklerinde sırasıyla -0,972 ve -0,895 olarak tespit edilmiştir (Şekil 51).



Şekil 51. Örneklere ait nem içeriğine karşı viskozite grafiği

Oroian vd (2018) tarafından yapılan çalışmada, hakiki çam balı örneği glikoz, fruktoz, hidrolize inülin, malt ve invert şeker şurupları ile %5-%50 aralığında hilelendirilmiştir. Malt şurubu ve invert şeker şurubu ilaveleri balın viskozite değişiminde pek etkili olmadıkları ve sırasıyla 16,78 Pa.s ve 16,48 Pa.s viskozite değerleri ile 16,64 Pa.s viskoziteye sahip bala yakın viskozite değerine sahip oldukları belirlenmiştir. Fruktoz ve invert şeker şurubu ilaveli karışımların viskozitesinde azalma tespit edilirken glikoz, hidrolize inülin ve malt şurupları ilaveli örneklerin viskozitelerinde artışlar tespit edilmiştir. Şeker şurubu ilaveli tüm karışımların ve bal örneğinin newtonian akış sergiledikleri belirtilmiştir.

Yilmaz vd (2014) tarafından yapılan araştırmada, çiçek balı örneği sakkaroz ve fruktoz şurupları ile %10-%50 aralığında hilelendirilmiştir. Çiçek balı, sakkaroz ve fruktoz şuruplarının briks değerleri sırasıyla %81,69, %75,36 ve %74,32 olarak ve viskozite değerleri sırasıyla 6,531 Pa.s, 0,297 Pa.s ve 1,265 Pa.s olarak belirlenmiştir. Elde edilen karışımlarda sakkaroz ve fruktoz şurubu ilaveli karışımların tümünde viskozite düşüşü olduğu belirtilmiştir. Hileli örneklerde nem içeriği artışıyla beraber viskozite değerlerinde düşme gözlemlenmiştir. Hazırlanan tüm örneklerin bal örneğinde olduğu gibi newtonian akış sergiledikleri belirlenmiştir.

Kamboj ve Mishra (2015) yaptıkları çalışmada, polifloral bal örneğini %5'lik artışlarla %5-%30 aralığında palmiye (jaggery) şurubu ilavesiyle hilelendirmişlerdir. Kullanılan şurubun briks değeri, hilelendirilecek olan bal ile aynı olacak şekilde %77,83'e ayarlanmıştır. Hilelendirme oranı arttıkça karışımların viskozite değerlerinin arttığı fakat tüm örneklerin hakiki balda olduğu gibi newtonian davranış gösterdikleri belirlenmiştir.

Sonuç olarak, yapılan çalışmada ve yukarıda verilen literatür çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda, şurup ilaveli bal örneklerinin hakiki ballar gibi newtonian akış sergiledikleri belirlendiği için ballarda hilelerin tespitinde rotasyonel viskozite testinin tek başına önemli bir kriter olmadığı sonucuna varılmıştır.

Frekans taraması

Örneklerin ortalama K' , n' , K'' ve n'' frekans taraması değerleri Tablo 77'de, varyans analiz sonuçları Tablo 78a ve 78b'de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 79a-79b ve Tablo 80a-80b'de, şurup çeşidi x seviye interaksiyonları Şekil 52, 53 54 ve 55'te verilmiştir. B1 balı ile hazırlanan örneklerde şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksiyonu K' , n' , K'' ve n'' üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olurken, B2 balı ile

hazırlanan örneklerde şurup çeşidi ve şurup çeşidi x seviye etkileşimleri çok önemli seviyede ($p<0,01$) ve şurup ilave seviyesi önemli derecede ($p<0,05$) etkili olmuştur (Tablo 78).

Tablo 77. Örneklerin Ortalama K' , n' , K'' ve n'' Frekans Taraması Değerleri

Bal Çeşidi	Seviye %	Şurup Çeşidi	$G' = K'(\omega)^{n'}$		R^2	$G'' = K''(\omega)^{n''}$		R^2
			K'	n'		K''	n''	
B1 Balı	0 (K)	GFS	0,115±0,02	1,073±0,00	0,909	20,54±0,13	1,004±0,00	0,999
	5		0,124±0,02	1,150±0,12	0,891	19,13±0,15	1,002±0,00	0,999
	10		0,135±0,00	1,024±0,03	0,935	17,70±0,03	1,004±0,00	0,999
	20		0,159±0,13	1,515±0,10	0,900	16,76±0,53	1,026±0,00	0,999
	30		0,075±0,04	1,715±0,02	0,750	16,26±0,13	1,032±0,01	0,998
	40		0,037±0,04	2,039±0,84	0,858	15,94±0,30	1,035±0,00	0,999
	50	MS	0,132±0,06	1,782±0,15	0,951	15,02±0,19	1,041±0,00	0,999
	0 (K)		0,115±0,02	1,073±0,00	0,909	20,54±0,13	1,004±0,00	0,999
	5		0,172±0,07	1,092±0,06	0,885	20,87±0,06	1,006±0,00	0,999
	10		0,563±0,61	1,276±0,02	0,796	21,45±0,11	1,013±0,00	0,999
	20		0,198±0,05	0,989±0,05	0,951	22,52±0,24	1,003±0,00	0,999
	30		0,257±0,14	1,540±0,13	0,948	28,10±1,29	1,014±0,00	0,999
	40		1,883±0,21	1,377±0,01	0,981	42,72±0,28	0,984±0,00	0,999
	50		8,935±2,58	1,117±0,08	0,979	63,76±3,62	0,908±0,00	0,999
B2 Balı	0 (K)	GFS	0,152±0,03	1,135±0,07	0,852	30,11±0,00	1,004±0,00	0,999
	5		0,118±0,02	1,129±0,04	0,911	27,21±0,14	1,003±0,00	0,999
	10		0,062±0,01	1,256±0,14	0,978	25,86±0,08	1,003±0,00	0,999
	20		0,111±0,05	1,178±0,10	0,811	22,19±0,19	1,007±0,00	0,999
	30		0,077±0,03	1,497±0,00	0,795	20,67±0,52	1,018±0,00	0,999
	40		0,085±0,03	1,717±0,22	0,760	17,48±0,03	1,031±0,00	0,998
	50	MS	0,094±0,03	1,503±0,15	0,801	17,34±0,60	1,022±0,00	0,999
	0 (K)		0,152±0,03	1,135±0,07	0,852	30,11±0,00	1,004±0,00	0,999
	5		0,213±0,04	1,034±0,04	0,92	30,84±0,58	1,005±0,00	0,999
	10		0,152±0,03	1,135±0,07	0,852	35,42±0,23	1,003±0,00	0,999
	20		2,137±1,38	1,245±0,06	0,992	41,49±5,32	0,969±0,00	0,999
	30		18,222±0,43	0,931±0,04	0,966	74,90±0,20	0,856±0,00	0,999
	40		138,37±6,71	0,583±0,02	0,986	180,19±5,35	0,660±0,00	0,982
	50		270,15±47,15	0,489±0,02	0,992	258,63±29,94	0,591±0,02	0,970

Tablo 78a. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama K' ve n' Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Bal Çeşidi	Varyasyon Kaynağı	SD	K'		n'	
			KO	F	KO	F
B1 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	18,386	35,883**	0,481	8,403**
	Seviye (%) (B)	6	10,500	20,492**	0,262	4,573**
	A X B	6	10,415	204,404**	0,129	2,250**
	Hata	14	0,512	-	0,057	-
B2 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	26255,044	161,851**	1,169	119,215**
	Seviye (%) (B)	6	11015,621	67,907**	0,040	4,094**
	A X B	6	11022,361	67,948**	0,249	25,345**
	Hata	14	162,217	-	-	-

**($p < 0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 78b. Balların Farklı Şuruplar İle Farklı Seviyelerde Karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Ortalama K" ve n" Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Bal Çeşidi	Varyasyon Kaynağı	SD	K"		n"	
			KO	F	KO	F
B1 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	1388,894	1257,463**	0,006	85,827**
	Seviye (%) (B)	6	222,705	201,630**	0,001	12,382**
	A X B	6	3153684	285,811**	0,002	33,419**
	Hata	14	1,105	-	0,0000745	-
B2 Balı	Şurup çeşidi (A)	1	34349,402	504,322**	0,143	2144,485**
	Seviye (%) (B)	6	7479,276	109,652**	0,027	411,103**
	A X B	6	8951,486	131,236**	0,035	522,254**
	Hata	14	68,209	-	0,0000665	-

**($p < 0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 79a ve 79b'de verilen şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında MS şurubu GFS şurubuna kıyasla daha yüksek K' ve K", daha düşük n' ve n" değerlerine sahip olduğundan dolayı (Tablo 77) MS şurubu ilave edilen örneklerin GFS şurubu ilave edilen örneklere oranla daha yüksek K' ve K", daha düşük n' ve n" değerlerine sahip oldukları görülmektedir.

Tablo 79a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait K', n', K" ve n" Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B1 Balı					
Varyasyon Kaynağı	n	K'	n'	K"	n"
GFS	24	0,111±0,06b	1,471±0,45a	17,33±1,86b	1,021±0,01a
MS	24	1,732±3,19a	1,209±0,19b	31,41±15,69a	0,990±0,03b

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p < 0,05$).

Tablo 79b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup Çeşidi Değişkenine Ait K', n', K'' ve n'' Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B2 Balı					
Varyasyon Kaynağı	n	K'	n'	K''	n''
GFS	24	0,114±0,06b	1,332±0,25a	22,98±4,72b	1,012±0,01a
MS	24	61,35±101,71a	0,913±0,27b	87,37±23,35a	0,869±0,16b

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05)

Tablo 80a ve 80b’de verilen şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, ilave seviyesinin K', n', K'' ve n'' değerlerinde lineer olmayan (kaotik) yönde etkileri olduğu görülmektedir.

Tablo 80a. B1 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait K', n', K'' ve n'' Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

B1 Balı					
n	Seviye (%)	K'	n'	K''	n''
4	0	0,115b	1,073c	20,537d	1,004b
4	5	0,147b	1,121c	19,998d	1,003b
4	10	0,349b	1,149c	19,573d	1,008b
4	20	0,178b	1,252bc	19,636d	1,014ab
4	30	0,165b	1,627ab	22,177c	1,023a
4	40	0,960b	1,707a	29,328b	1,009ab
4	50	4,533a	1,449abc	39,385a	0,974c

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

Tablo 80b. B2 Balı İle Hazırlanan Örneklerin Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait K', n', K'' ve n'' Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

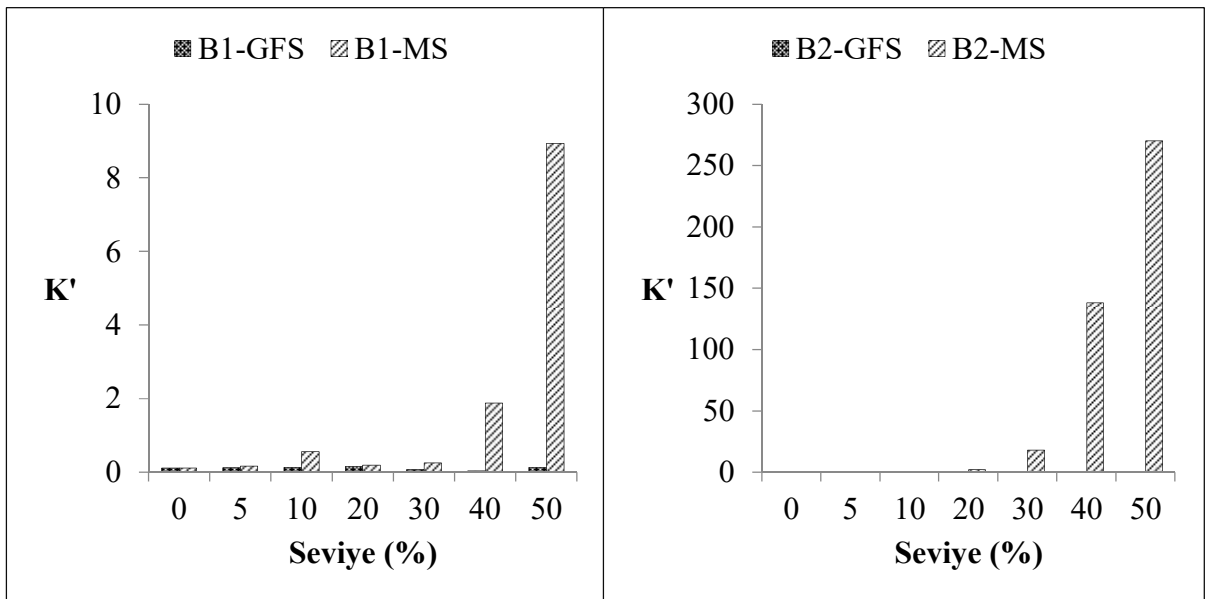
B2 Balı					
n	Seviye (%)	K'	n'	K''	n''
4	0	0,250c	0,979c	30,11d	1,002a
4	5	0,165c	1,081abc	29,02d	1,004a
4	10	0,107c	1,195a	30,64d	1,003a
4	20	1,124c	1,211a	31,84d	0,987b
4	30	9,149c	1,214a	47,78c	0,937c
4	40	69,22b	1,149ab	98,83b	0,845d
4	50	135,12a	0,996bc	137,98a	0,806e

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

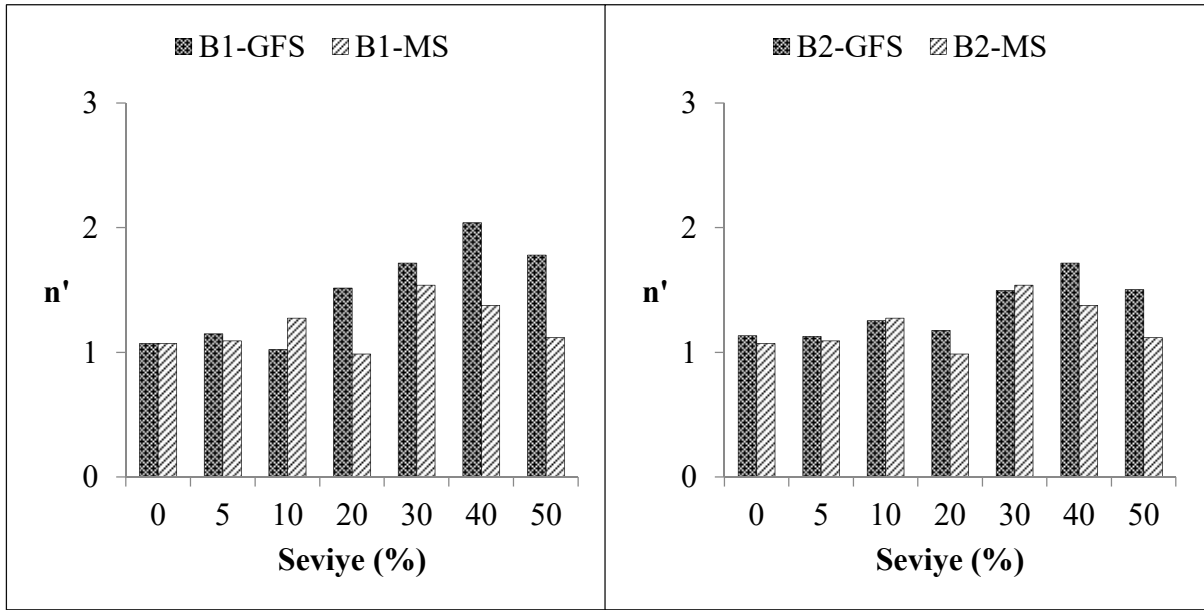
Örneklere uygulanan frekans’ın (0,1-10 Hz) bir fonksiyonu olarak ortaya çıkan elastik (G') ve viskoz (G'') modüllerinin açısal hızın (ω) artışıyla beraber arttığı görülmektedir.

Örneklerin elastik modülü açılal hızın artmasıyla liner olmayan artış gösterir iken (Şekil 56 ve 57) viskoz modülü liner olarak artmıştır (Şekil 58 ve 59). Örneklerin viskoz modüllerinin elastik modüllerinden çok daha yüksek olduğu görölmektedir, bu nedenle örneklerin elastik özellikten daha çok viskoz özellik gösterdikleri söylenebilir. Elastik modülünden elde edilen K' (elastik uyum indisi) ve n' (elastik indeksi) değeri örneklerin elastik davranışlarını temsil eder iken viskoz modülünden türetilen K'' (viskoz uyum indisi) ve n'' (viskoz indeksi) değeri örneklerin viskoz davranışlarını göstermektedir.

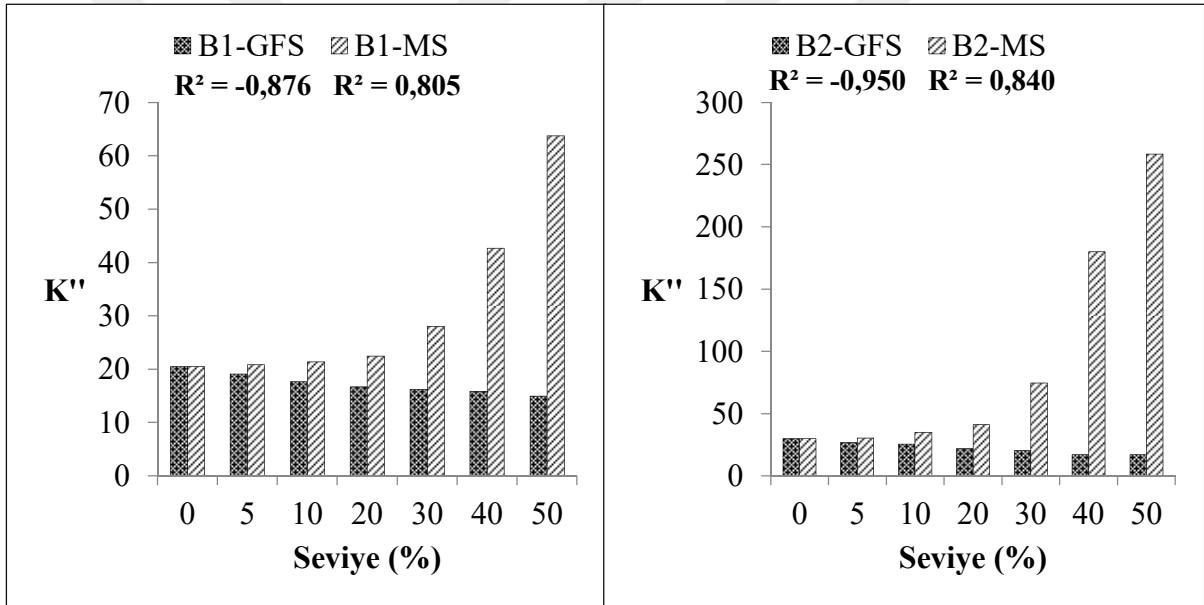
K'' değeriinin genellikle K' değeriinden çok daha yüksek olduğu görölmektedir. Bu nedenle örneklerin daha elastik özellikten öte daha çok viskoz özellikte olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, viskoz akışı temsil eden K'' ve n'' değeriine ait determinasyon katsayıları (R^2) genellikle 0,999 olarak tespit edilirken elastik özellikleri temsil eden K' ve n' parametrelerinin determinasyon katsayıları (R^2) 0,909 ile 0,760 arasında değışkenlik göstermiştir. Yüksek R^2 değeri örneklerin newtoian modele uyum sağladığının bir göstergesi olarak kabul edilmiş olup hileli balların dinamik kayma davranışlarını daha iyi temsil ettiğinin bir göstergesidir (Tablo 77). Şekil 52 ve 53'ten göröleceğı üzere, K'' değeriinin şurup ilave seviyesiyle beraber liner olarak değışim gösterdiğini (Şekil 54) Şurup ilave seviyesinin artışı ile beraber K' n' n'' değeriinin liner olmayan (Şekil 52, 53, 55) değışimler gösterdiğini K'' değeriinin ise liner (Şekil 54) değışim gösterdiğini tespit edilmiştir. Bu nedenle örneklerden elde edilen K'' parametresi hilenin belirlenmesinde bir indikatör olarak kullanılabilir. Benzer sonuçlar, Yılmaz vd (2014) ve Oroian (2018) tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir. Örneklere ilave edilen şurup ilave seviyesindeki artış ile beraber örneklerin K'' değeriinin liner değışimler gösterdiğini ve örneklerin daha çok viskoz özellik gösterdiğini belirlemişlerdir.



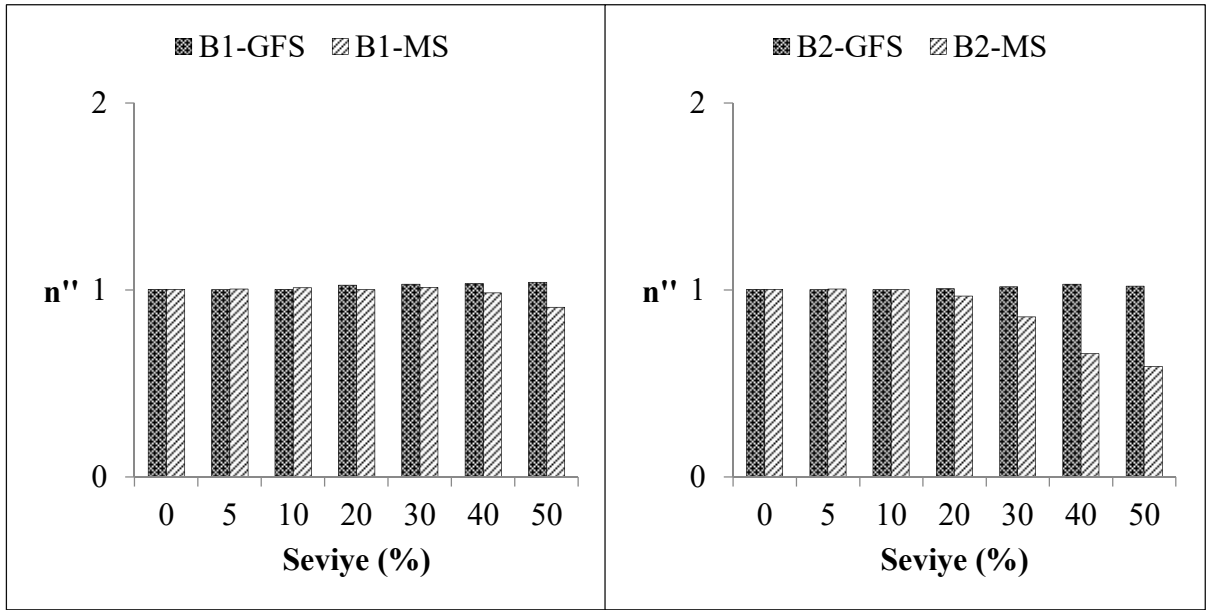
Şekil 52. Örneklerin K' değeri üzerinde etkili olan şurup çeşidi: (A) x seviye (B) interaksiyonları



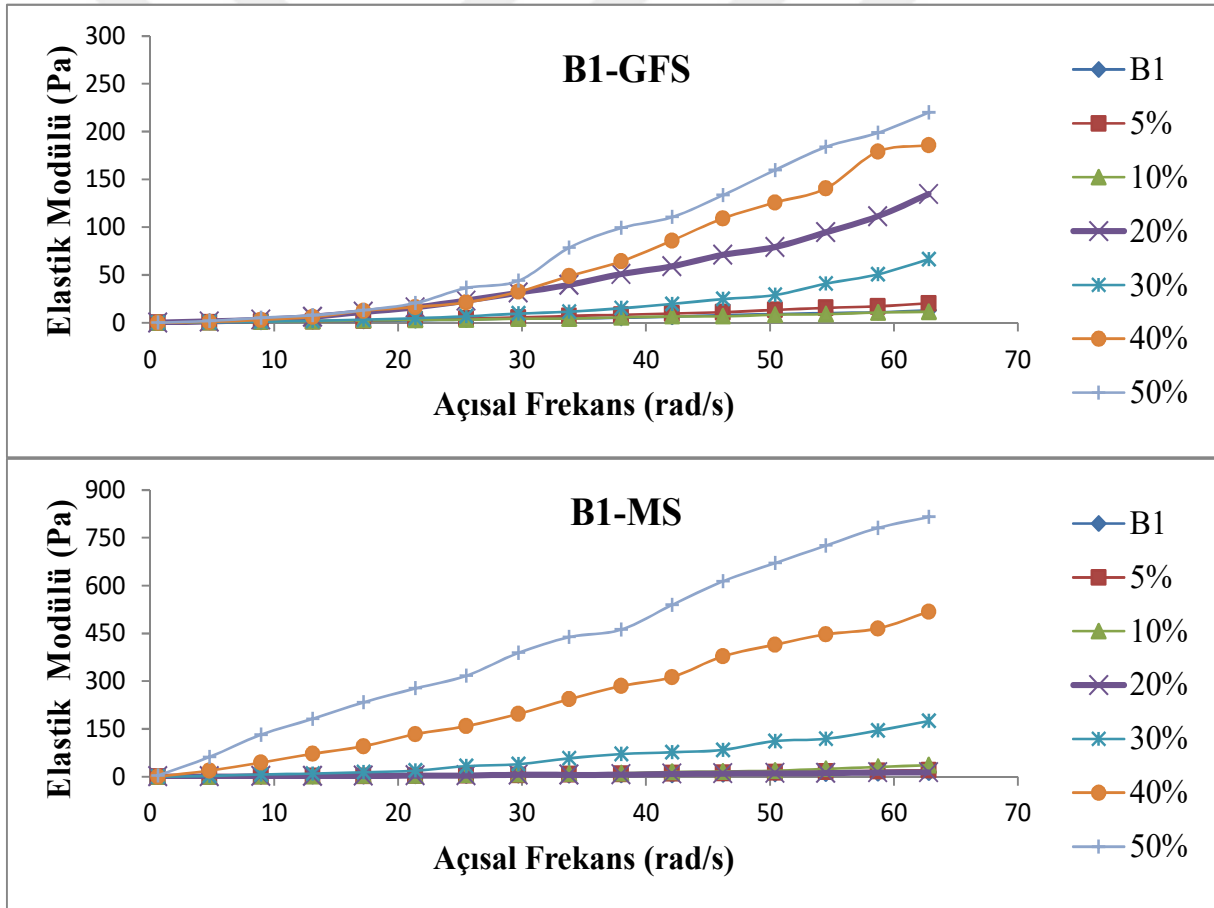
Şekil 53. Örneklerin n' değeri üzerinde etkili olan şurup çeşidi: (A) x seviye (B) interaksyonları



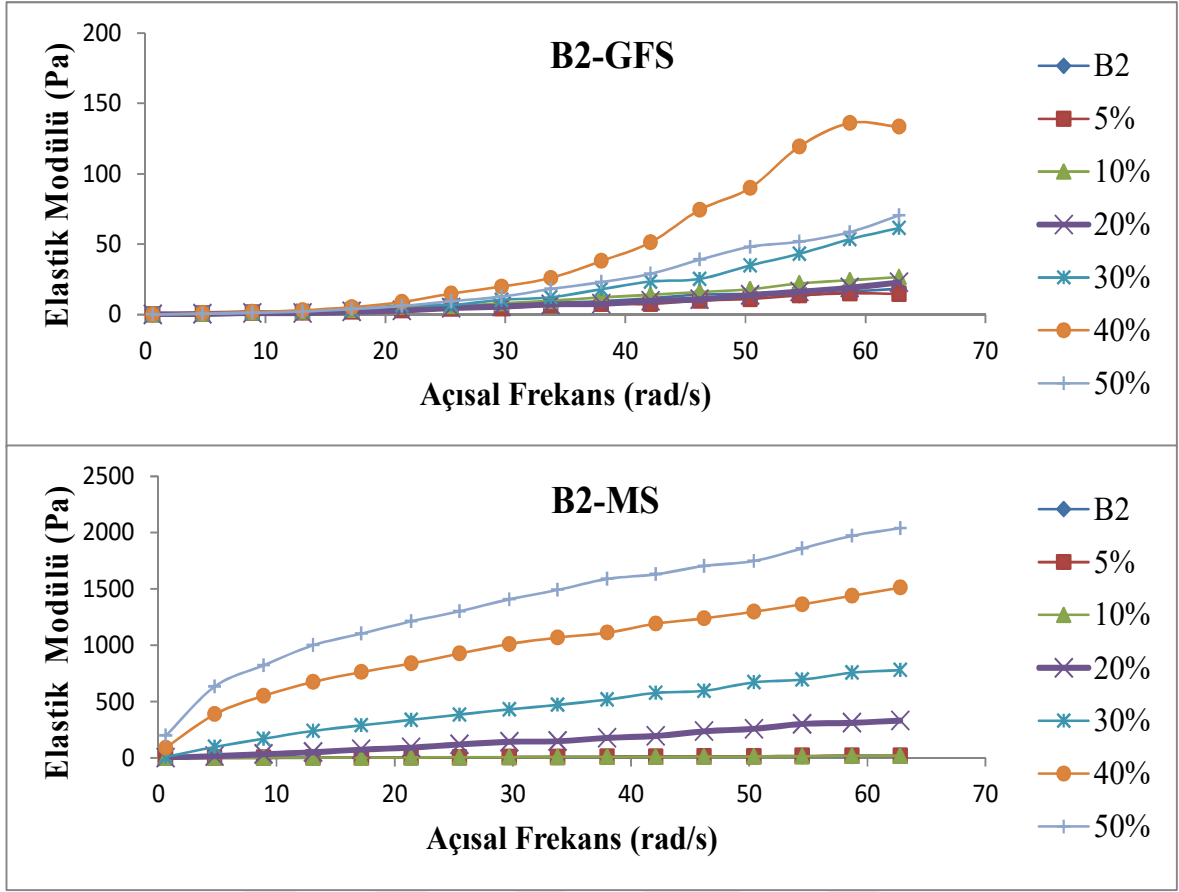
Şekil 54. Örneklerin K'' değeri üzerinde etkili olan şurup çeşidi: (A) x seviye (B) interaksyonları



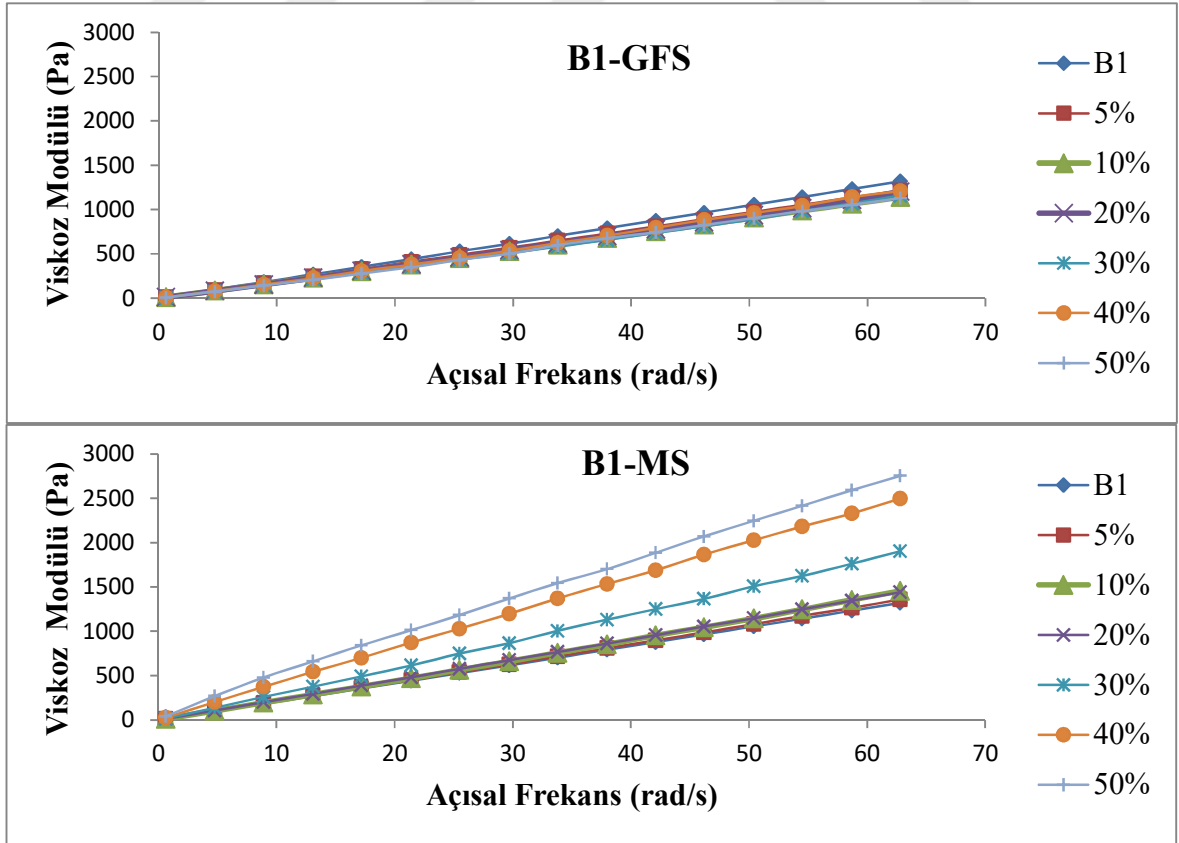
Şekil 55. Örneklerin n'' değeri üzerinde etkili olan şurup çeşidi: (A) x seviye (B) interaksiyonları



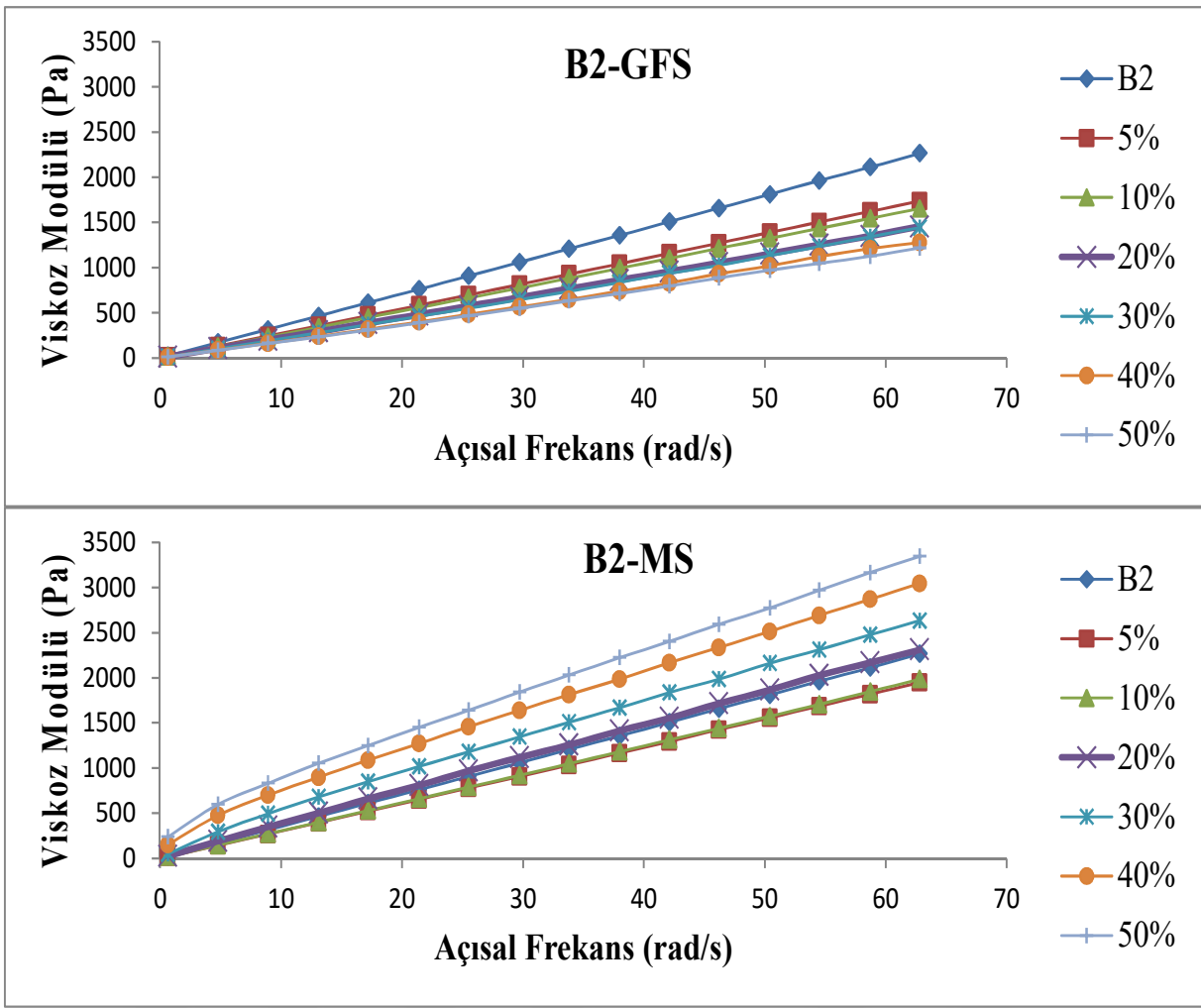
Şekil 56. B1-FGS ve B1-MS örneklerinin açısal frekans'a karşı - elastik modülü (G') eğrileri



Şekil 57. B2-FGS ve B2-MS örneklerinin açısal frekans'a karşı - elastik modülü (G') eğrileri



Şekil 58. B1-FGS ve B1-MS örneklerinin açısal frekans'a karşı - viskoz modülü (G'') eğrileri



Şekil 59. B2-FGS ve B2-MS örneklerinin açısal frekans'a karşı - viskoz modülü (G'') eğrileri

Sıcaklık taraması

Aktivasyon enerjisi

Örneklerin sıcaklık taraması testinden elde edilen ortalama aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 81'de, varyans analiz sonuçları Tablo 82'de, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 83 ve Tablo 84'te, şurup çeşidi x seviye interaksyonu Şekil 60'ta verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksyonunun aktivasyon enerjisi üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p < 0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 82).

Tablo 81. Örneklerin Ortalama Aktivasyon Enerjisi Değerleri

Bal Çeşidi	Seviye %	Şurup Çeşidi	Aktivasyon Enerjisi (KJ/mol)	Denklem	R ²
B1 Balı	0 (K)	GFS	97,35±0,11	y = 11709x-35,771	0,996
	5		97,17±0,04	y = 11687x-35,725	0,996
	10		96,73±0,16	y = 11634x-35,962	0,996
	20		95,49±0,34	y = 11485x-35,542	0,996
	30		93,93±0,33	y = 11297x-34,960	0,996
	40		92,92±0,26	y = 11176x-34,613	0,996
	50		89,62±1,07	y = 10779x-33,457	0,996
	100		82,81±0,31	y = 9960,9x-31,015	0,994
	0 (K)	MS	97,35±0,04	y = 11709x-35,771	0,996
	5		97,69±0,08	y = 11750x-36,029	0,996
	10		97,99±0,14	y = 11786x-36,223	0,996
	20		98,28±0,13	y = 11821x-36,112	0,996
	30		98,63±0,16	y = 11864x-36,548	0,996
	40		98,95±0,17	y = 11902x-36,656	0,996
	50		99,28±0,26	y = 11938x-36,804	0,996
	100		99,58±0,75	y = 11978x-35,425	0,983
B2 Balı	0 (K)	GFS	103,59±0,17	y = 12461x-38,24	0,996
	5		102,12±0,68	y = 12284x-37,749	0,996
	10		101,82±0,33	y = 12247x-37,635	0,996
	20		99,18±0,05	y = 11930x-36,751	0,996
	30		97,12±0,27	y = 11682x-35,995	0,996
	40		94,39±0,31	y = 11353x-35,077	0,996
	50		93,64±0,21	y = 12461x-38,240	0,996
	100		82,81±0,31	y = 9960,9x-31,015	0,994
	0 (K)	MS	103,59±0,17	y = 12461x-38,240	0,996
	5		103,23±0,17	y = 12416x-38,130	0,996
	10		102,75±0,17	y = 12359x-37,946	0,996
	20		101,63±0,11	y = 12224x-37,517	0,996
	30		100,99±0,07	y = 12147x-37,181	0,996
	40		100,28±0,16	y = 12061x-36,758	0,996
	50		99,89±0,20	y = 12015x-36,529	0,996
	100		99,58±0,75	y = 11978x-35,425	0,983

Tablo 82. Balların Farklı Şuruplar ile Farklı Seviyelerde karışımıyla Elde Edilen Örneklerin Aktivasyon Enerjisi Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	Aktivasyon Enerjisi (KJ/mol)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	326,71	2599,713**	1	148,501	1695,58**
Seviye (%) (B)	7	27,299	217,391**	7	100,677	1149,53**
A x B	7	48,171	383,604**	7	48,701	556,06**
Hata	32	0,126	-	32	0,088	-

**(p<0,01) düzeyinde önemli

Tablo 83'te verilen şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, MS şurubu GFS şurubuna oranla daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğundan dolayı (Tablo 81) MS şurubu ilaveli örnekler GFS şurubu ilaveli örneklere kıyasla daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 83. Şurup Çeşidi Değişkenine Ait Aktivasyon Enerjisi Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	Aktivasyon Enerjisi (KJ/mol)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	93,25±4,75b	96,91±6,50b
MS	24	98,46±0,77a	100,43±1,83a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05).

Tablo 84'te verilen şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına incelendiğinde, her iki bal örneği için de genellikle şurup ilave seviyesinin artışı örneklerin aktivasyon enerjilerini artırıcı yönde etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 84. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait Aktivasyon Enerjisi Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

n	Seviye (%)	Aktivasyon Enerjisi (KJ/mol)	
		B1 Balı	B2 Balı
6	0	97,34a	103,60a
6	5	97,42a	102,55b
6	10	97,35a	101,72c
6	20	96,88b	99,54d
6	30	96,28c	98,25e
6	40	95,93c	96,57f
6	50	94,45d	95,89g
6	100	91,19e	91,19h

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0,05)

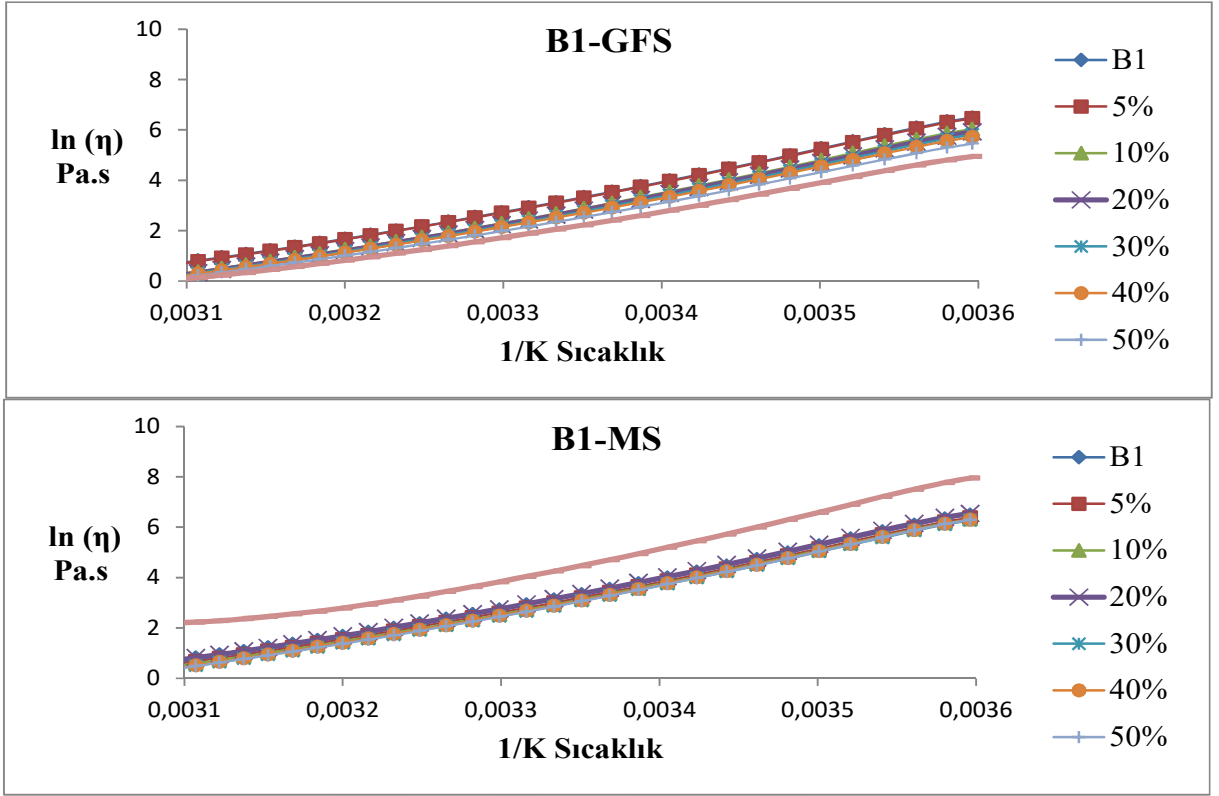
Örneklerin $\ln(\eta)$ değerine karşılık $1/K$ değerleri arrhenius denkleminde uyarlanarak elde edilen denklemlerden (Tablo 81) E_a değerleri elde edilmiştir (Şekil 58 ve 59). Bu denkleme göre elde edilen örneklerin determinasyon katsayıları (R^2) örneklerin Arrhenius denkleminde uygunluğunu temsil etmektedir. B1 ve B2 balları ve hazırlanan hileli örneklerin determinasyon katsayıları 0,996 olarak tespit edilmiştir. FGS ve MS şurupları için bu değer sırasıyla 0,994 ve 0,983 olarak bulunmuştur (Tablo 81).

Moleküllerin termal enerjisi ve moleküller arası mesafeleri artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bu durum moleküller arası kuvvetlerin azalmasına bu nedenle örneğin viskozitesinin azalmasına neden olmaktadır (Hassan & Hobani, 1998). Şekil 61,62 ve 63'te

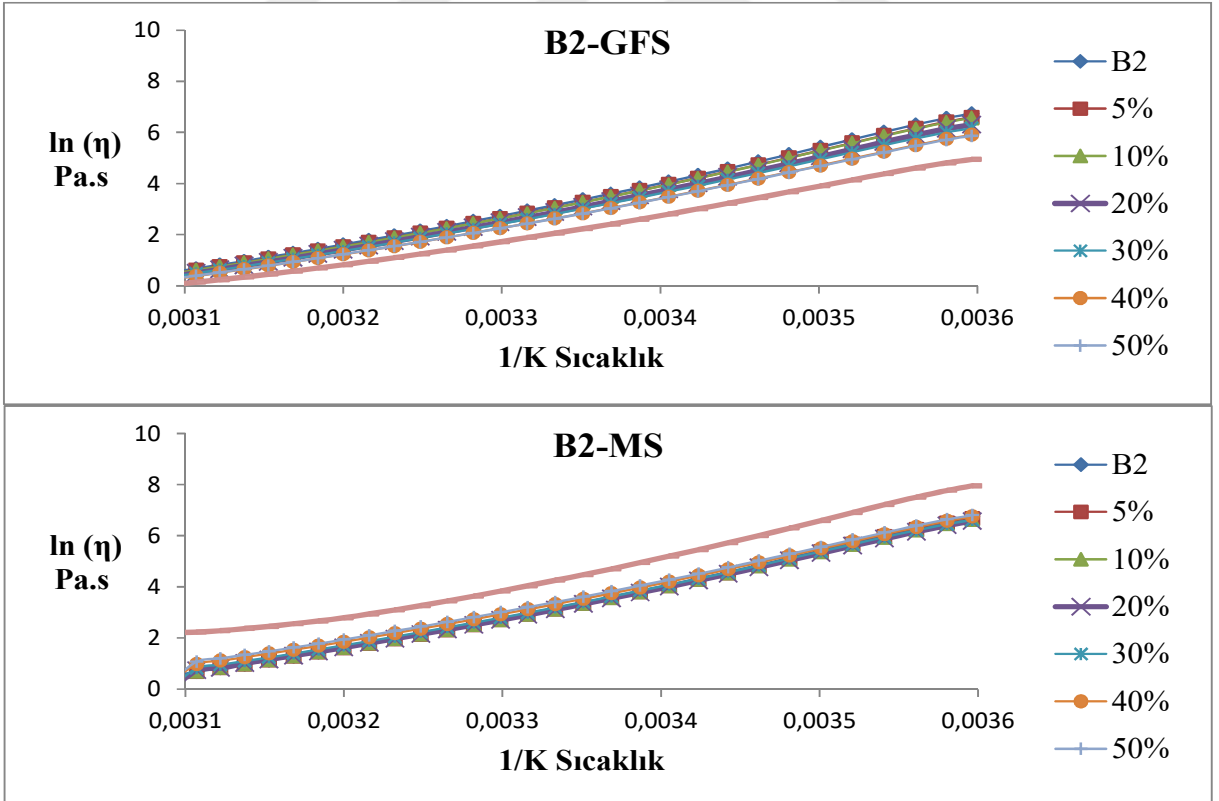
görüreceği üzere örneklere uygulanan sıcaklık artışıyla beraber viskozite değerlerinde düşmeler tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi yüksek olan balın ısıya duyarlılığı yüksektir ve sıcaklığa karşı direnci de o oranda düşüktür (Bhandari, 1999; Lazaridou, 2004). Tablo 81’de verildiği gibi, B1 ve B2 hakiki ballarının E_a değerleri, sırasıyla 97,35 kJ/mol ve 103,59 kJ/mol olarak tespit edilirken FGS ve MS şuruplarında E_a değerleri sırasıyla 82,81 kJ/mol ve 99,58 kJ/mol olarak bulunmuştur. FGS şurubu ilavesiyle hazırlanan B1-GFS ve B2-GFS hileli ballarda şurup ilave miktarı arttıkça aktivasyon enerjinin de orantısal olarak azaldığı tespit edilmiştir. MS şurubu içeren B1-MS örneklerinde MS miktarı arttıkça E_a değerlerinde orantısal olarak artış olduğu B2-MS örneklerinde E_a değerlerinde orantısal olarak düşme belirlenmiştir (Şekil 60).

Genellikle ballarda nem içeriği arttıkça aktivasyon enerjisi düşmektedir. Örneklerdeki nem içeriği arttıkça aktivasyon enerjisinin düşmesi, viskozitenin düşük nem içeriklerinde sıcaklığa karşı daha duyarlı olduğunun göstergesidir (Yanniotis vd 2006). Bu çalışmada, B1-GFS ve B2-GFS örneklerine ait E_a değerlerine bakıldığında nem içeriğinin artışı ile beraber E_a değerlerinde de orantısal olarak düşüşler gözlemlenmiştir. En düşük aktivasyon enerjisi, en yüksek nem içeriğine (%17,16) sahip olan %50 GFS şurubu ilaveli B1-GFS örneğinde 89,62 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan B1-GFS, B1-MS ve B2-GFS örneklerinin nem içerikleri ile aktivasyon enerjileri arasındaki ilişki doğrulanırken, B2-MS örneklerinde bu hipotez doğrulanamamıştır. B2-MS örneklerinde MS şurubu ilave seviyesi artışıyla beraber örneklerin nem içeriklerinde düşme gözlemlenirken aktivasyon enerjilerinde düşüşler gerçekleşmiştir.

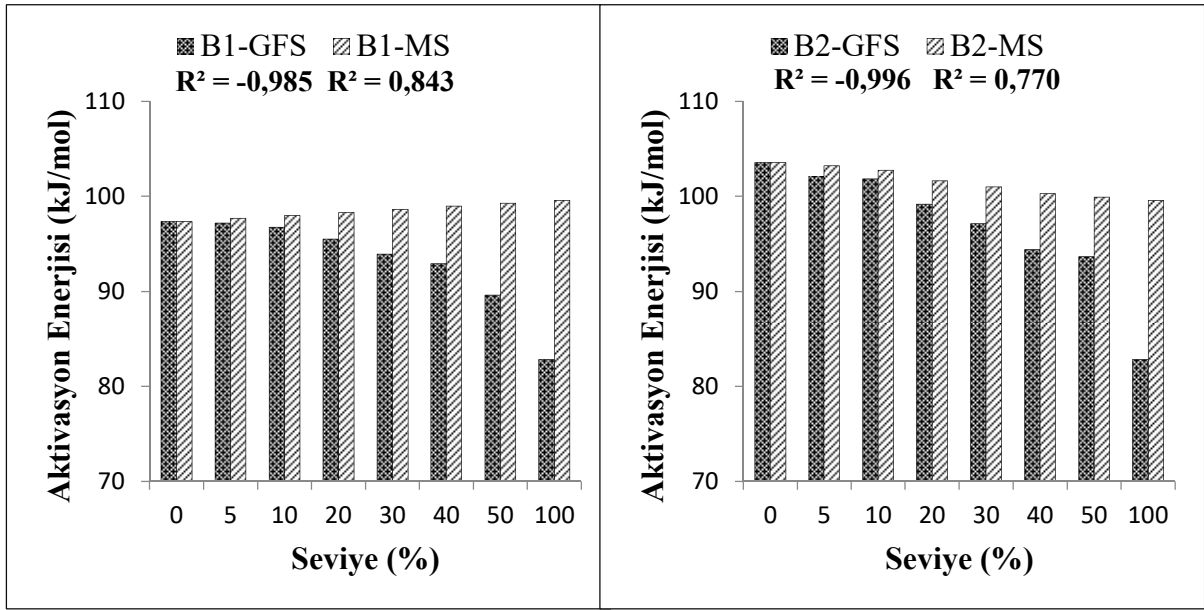
Recondo vd (2006) çalışmalarında, bal, fruktoz, fruktoz-glikoz ve glikoz şuruplarında E_a değerlerini sırasıyla 82,80 kJ/mol, 81,30 kJ/mol, 79,90 kJ/mol ve 50,3 kJ/mol olarak tespit etmişlerdir. Schellart (2011) çalışmasında, 3 farklı glikoz şurubunda E_a değerlerini 74,64 kJ/mol - 113,94 kJ/mol aralığında tespit ederken, bal örneklerinde E_a değerlerini 101,11 kJ/mol – 102,38 kJ/mol aralığında bulmuştur. Travnicek vd (2012) çalışmalarında, 3 farklı bal örneğinin E_a değerlerini 105,90 kJ/mol, 104,80 kJ/mol ve 102,07 kJ/mol olarak tespit etmiştir.



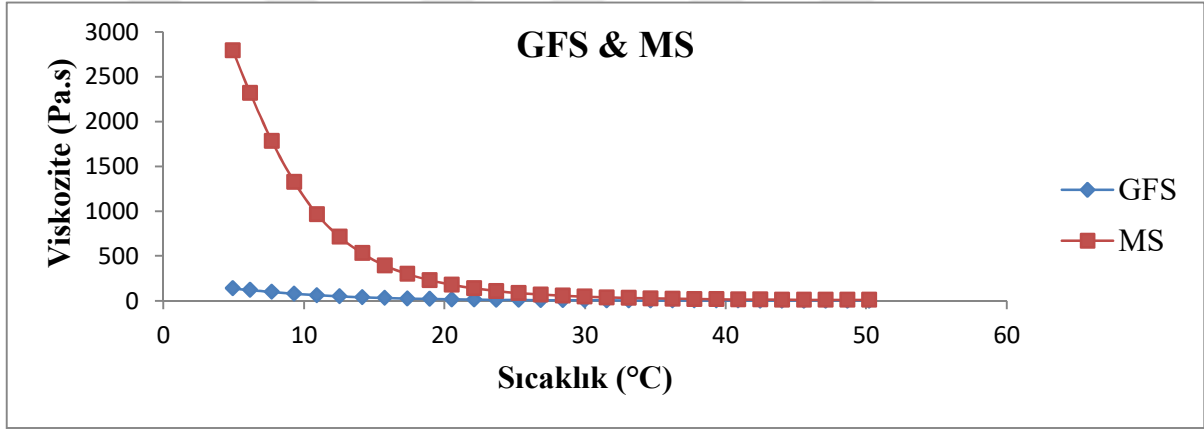
Şekil 60. B1-GFS ve B1-MS örnekleri için 1/K'e karşılık ln (η) arrhenius grafiği



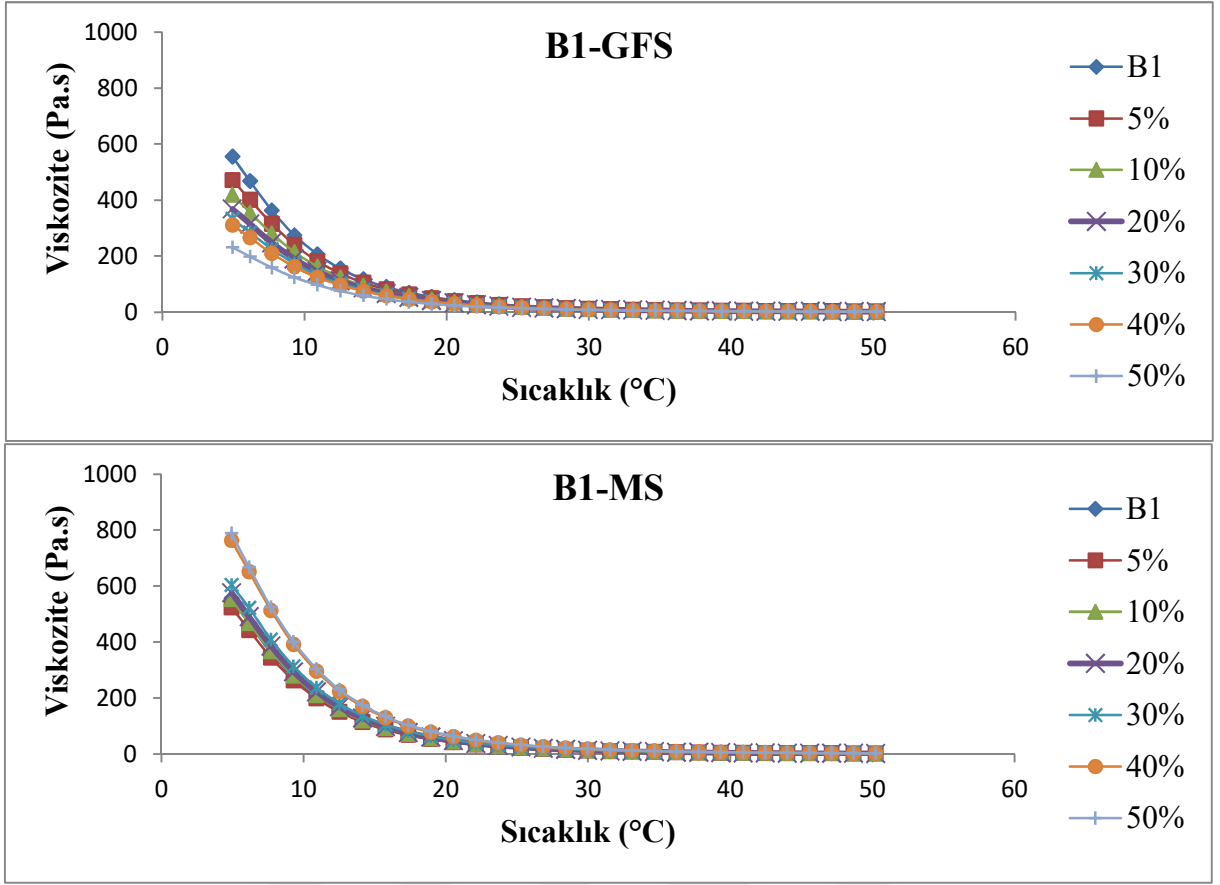
Şekil 61. B2-GFS ve B2-MS örnekleri için 1/K'e karşılık ln (η) arrhenius grafiği



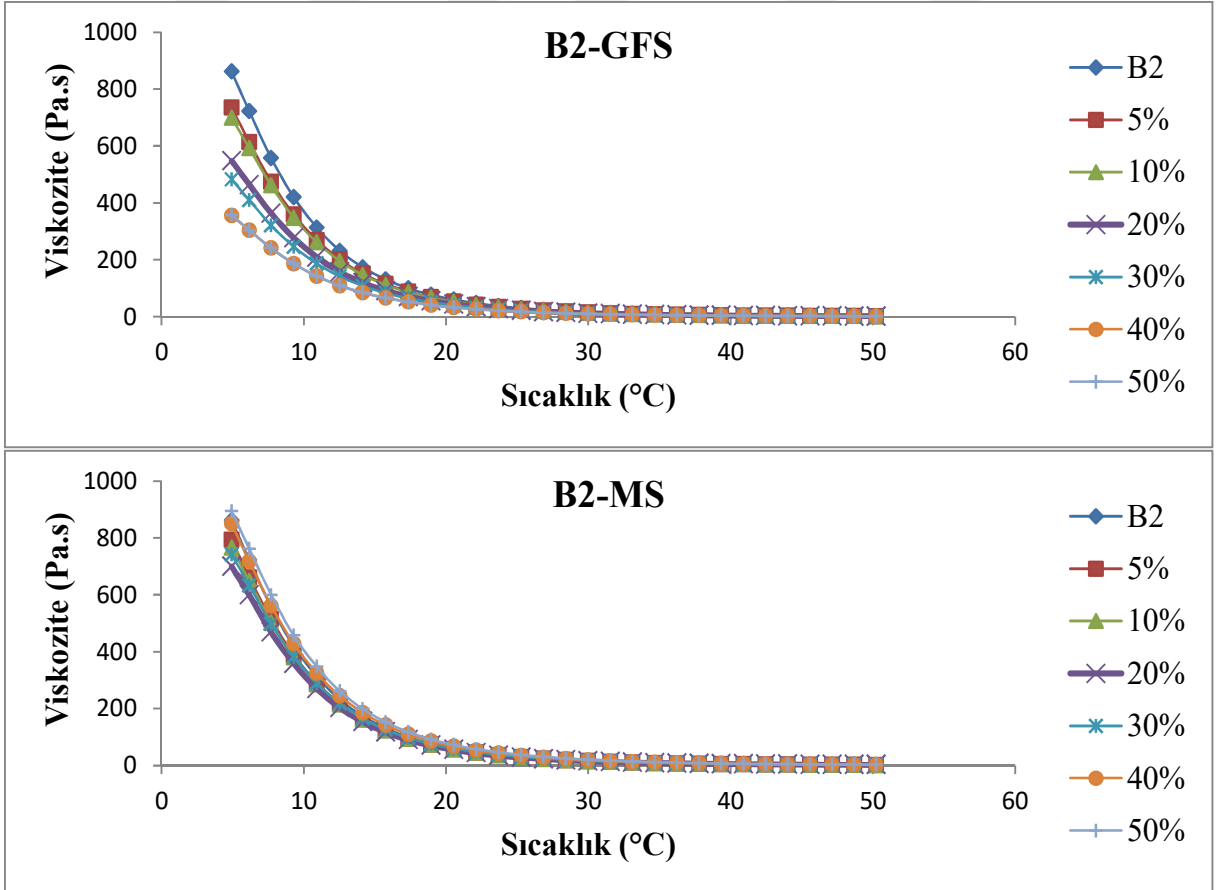
Şekil 62. Örneklerin aktivasyon enerjisi değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri



Şekil 63. GFS ve MS şuruplarının sıcaklığa karşı – viskozite eğrileri



Şekil 64. B1-GFS ve B1-MS örneklerinin sıcaklığa karşı – viskozite eğrileri



Şekil 65. B2-GFS ve B2-MS örneklerinin sıcaklığa karşı – viskozite eğrileri

50 /s kayma hızındaki görünen viskozite (η_{50})

Örneklerin sıcaklık taraması testinden elde edilen ortalama η_{50} değerleri Tablo 85'te, varyans analiz sonuçları Tablo 86'da, şurup çeşidi ve ilave seviyesi değişkenlerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Tablo 87 ve Tablo 88'de, şurup çeşidi x seviye interaksyonu Şekil 64'te verilmiştir. Şurup çeşidi, şurup ilave seviyesi ve şurup çeşidi x seviye interaksyonunun η_{50} değeri üzerinde istatistiksel olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 86).

Tablo 85. Örneklerin Ortalama η_{50} Değerleri

Şurup Çeşidi	Seviye %	B1 Balı	B2 Balı
		η_{50} (Pa.s)	η_{50} (Pa.s)
GFS	0 (K)	1,403±0,01	1,708±0,02
	5	1,349±0,01	1,621±0,01
	10	1,272±0,01	1,593±0,02
	20	1,212±0,02	1,444±0,01
	30	1,206±0,00	1,434±0,01
	40	1,178±0,01	1,311±0,01
	50	1,110±0,03	1,299±0,02
	100	1,048±0,04	1,048±0,04
MS	0 (K)	1,403±0,01	1,708±0,00
	5	1,409±0,01	1,724±0,05
	10	1,478±0,00	1,729±0,02
	20	1,624±0,02	1,813±0,01
	30	1,831±0,01	1,980±0,02
	40	2,21±0,02	2,342±0,01
	50	2,27±0,06	2,579±0,03
	100	9,065±0,06	9,065±0,06

Tablo 86. Farklı Seviyelerde Farklı Şuruplar Kullanılarak Hazırlanan Örneklerin Ortalama η_{50} Değerlerinin Varyans Analiz Sonuçları

Parametreler	η_{50} (Pa.s)					
	B1 Balı			B2 Balı		
Varyasyon kaynakları	SD	KO	F	SD	KO	F
Şurup çeşidi (A)	1	24,843	32758,063**	1	24,715	39262,626**
Seviye (%) (B)	7	9,607	12667,392**	7	8,338	13246,110**
A x B	7	10,868	14330,060**	7	10,918	17344,268**
Hata	32	0,001	-	32	0,001	-

**($p<0,01$) düzeyinde önemli

Tablo 87'de verilen şurup çeşidi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, MS şurubu GFS şurubuna oranla daha yüksek η_{50} değerine sahip

olduğundan dolayı (Tablo 85) MS şurubu ilaveli örnekler GFS şurubu ilaveli örneklerle kıyasla daha yüksek η_{50} değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 87. Şurup Çeşidi Değişkenine ait η_{50} Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Şurup Çeşidi	n	η_{50} (Pa.s)	
		B1 balı	B2 balı
GFS	24	1,222±0,11b	1,432±0,20b
MS	24	2,661±2,49a	2,867±2,41a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

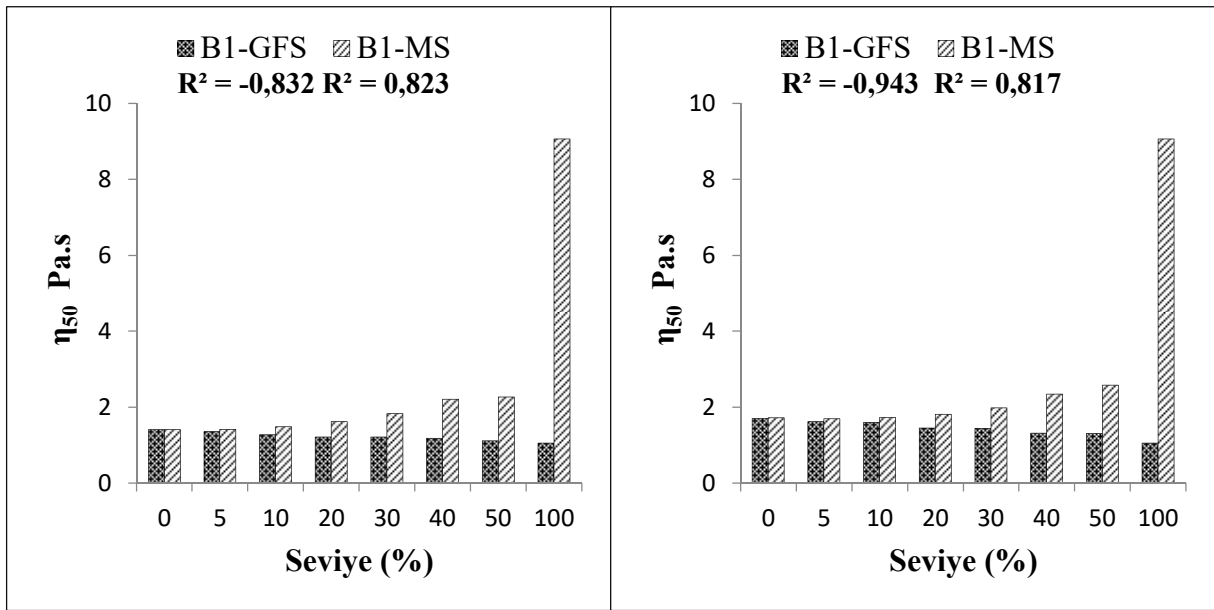
Tablo 88’de verilen şurup ilave seviyesi değişkenine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına bakıldığında, her iki bal ile hazırlanan örneklerde de genellikle ilave edilen şurup miktarı arttıkça örneklerin η_{50} değerlerinin arttığı görülmektedir.

Tablo 88. Şurup İlave Seviyesi Değişkenine Ait η_{50} Değerleri Ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Seviye (%)	n	Görünür Viskozite η_{50} (Pa.s)	
		B1 Balı	B2 Balı
0	6	1,375e	1,707d
5	6	1,379e	1,672e
10	6	1,402de	1,661e
20	6	1,418d	1,628f
30	6	1,518c	1,707d
40	6	1,693b	1,826c
50	6	1,690b	1,939b
100	6	5,056a	5,056a

*Aynı kolonda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$).

Örneklerin viskozite değerlerinin uygulanan sıcaklığın (5°C – 50°C) artışıyla beraber azaldığı görülmektedir (Şekil 62 ve Şekil 63). İlave edilen şurup miktarı ile örneklerin η_{50} değerlerinin arasındaki yüksek bir korelasyon tespit edilmiştir. Tablo 73’te verilen örneklerle ait viskozite değerleri incelendiğinde MS şurubunun hakiki ballara kıyasla daha yüksek viskozite değerine sahip olduğu GFS şurubunun ise daha düşük viskozite değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle, ilave edilen GFS şurup miktarındaki artış ile beraber örneklerin η_{50} değerinde azalma meydana gelirken, MS şurubu ilave seviyesindeki artış örneklerin η_{50} değerlerinde artışa neden olmuştur (Şekil 64). Benzer sonuçlar Yılmaz vd (2014) çalışmasında da elde edilmiştir.

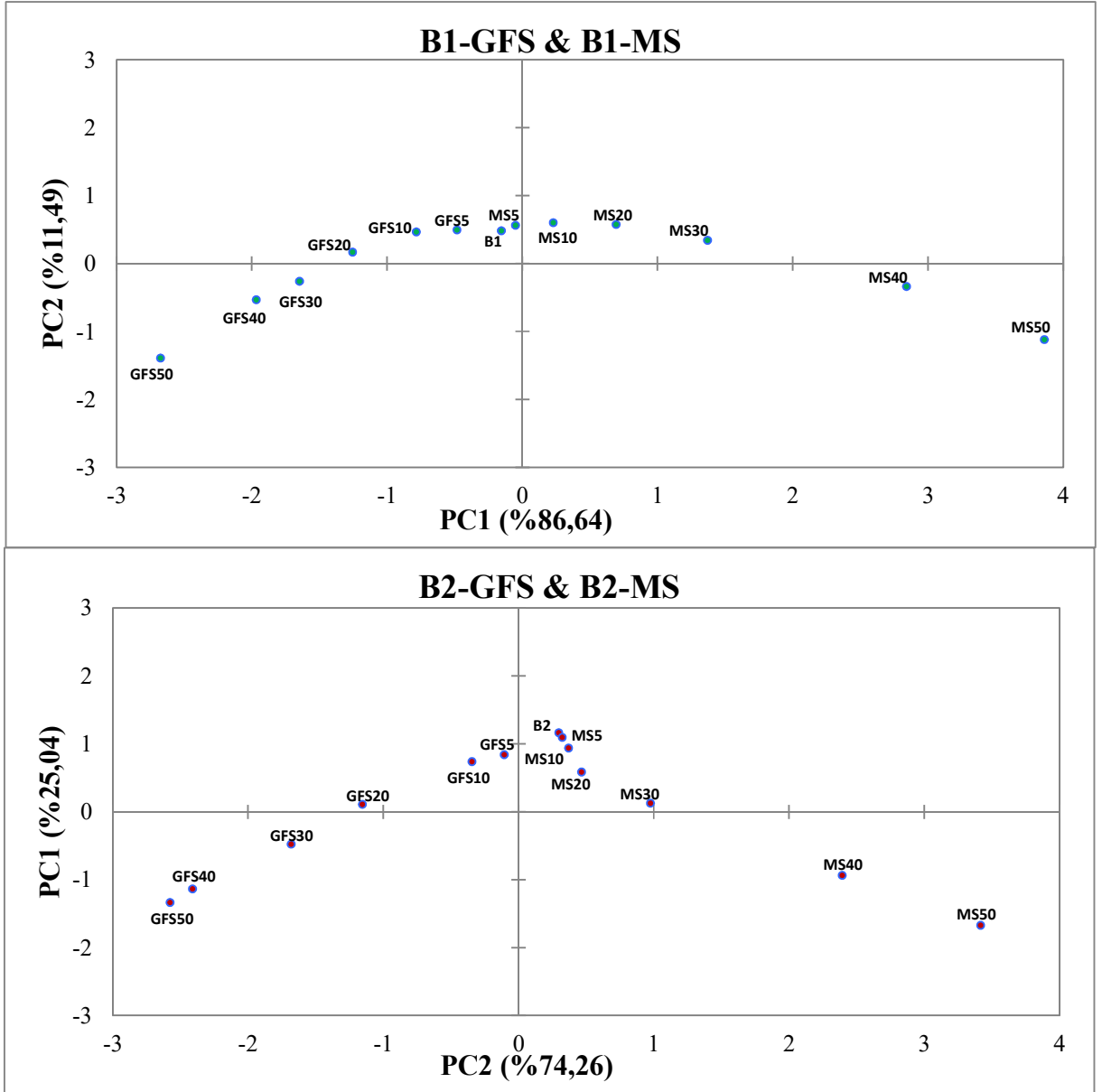


Şekil 66. Örneklerin η_{50} değerleri üzerinde etkili olan şurup çeşidi (A) x seviye (B) etkileşimleri

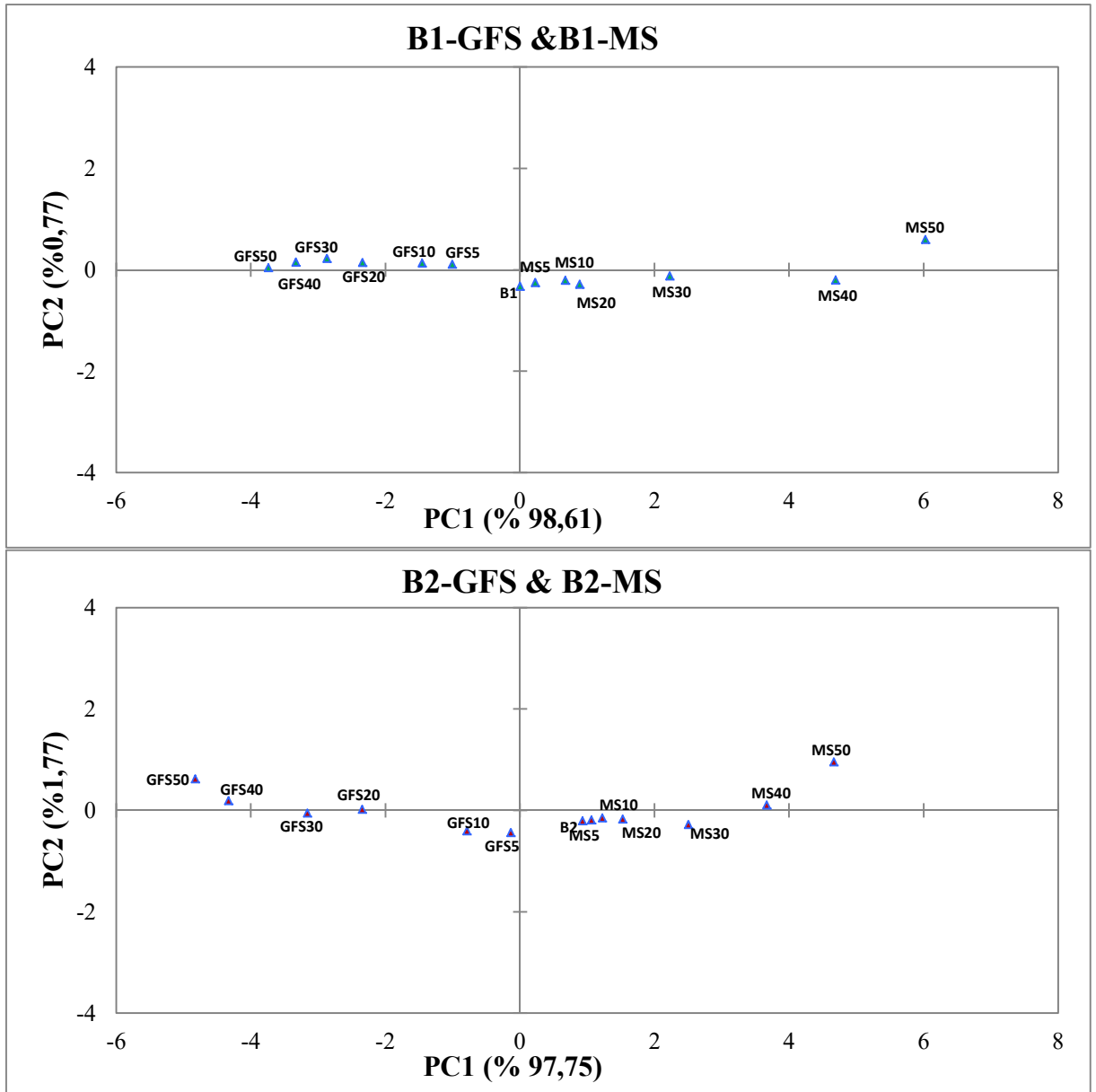
Temel Bileşen Analizi (PCA)

Temel Bileşen Analizi, hakiki balları hileli ballardan ayırt etmek için uygulanmıştır. PCA için, reolojik ve tekstürel testlerden elde edilen parametrelere ait değerler, iki ayrı veri seti olarak kullanılmıştır. Reolojik parametrelerden rotasyonel viskozite (η), aktivasyon enerjisi (E_a), görünür viskozite (η_{50}) ve viskoz uyum indisi (K'') değerleri kullanılırken, tekstürel parametrelerden TPA sertlik, geri ekstrüzyon sertlik, kohesivlik, konsistens, viskozite indeksi, yapışkanlık, sakızimsılık, yapışma kuvveti ve sünme değerleri kullanılmıştır. Reolojik ve tekstürel testlerden elde edilen PCA puan grafikleri sırasıyla Şekil 64 ve Şekil 65'te verilmiştir. Şekil 64'te reolojik verilerden elde edilen PC1 ve PC2 toplamaları B1 ve B2 balları için sırasıyla %98,13 ve %99,30 olarak belirlenmiştir. Tekstürel veriler için ise bu değerler B1 ve B2 balları için sırasıyla %99,38 ve %99,52 olarak tespit edilmiştir. Larrigaudiere vd (2004), %70 üzerindeki PC temsiliyetinin değişkenlerin açıklanması için yeterli olacağını belirtmişlerdir.

Yılmaz vd (20114) çalışmalarında %10-50 aralığında hilelendirilen bal örneklerine ait reolojik ve fizikokimyasal testlerden elde ettikleri datalara ait PC1, PC2, PC3 ve PC4 toplamalarından %93,879 temsiliyet elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada, Oroian vd (2018) %5-50 aralığında hilelendirilen bal örneklerine ait reolojik testler ve HPLC şeker profili analizinden elde ettikleri verilere ait PC1 ve PC2 toplamalarından %100 temsiliyet elde etmişlerdir. Örneklerin toplam değişkenliklerini açıklamak için iki temel bileşen PC1 ve PC2 yeterli olmuştur. Sonuç olarak, bu çalışmada hem reolojik hem de tekstürel testlerden elde edilen veriler yardımıyla %5-%50 aralığında yapılan hileler belirlenebilmiştir.



Şekil 67. Örneklerin reolojik test verilerinden elde edilen PCA puan grafikleri (GFS: Glikoz-Fruktoz Şurubu, MS: Maltoz Şurubu)



Şekil 68. Örneklerin tekstürel test verilerinden elde edilen PCA puan grafikleri (GFS: Glikoz-Fruktoz Şurubu, MS: Maltoz Şurubu)

SONUÇLAR

Bu çalışmada, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde (2020) yer alan, balların sahip olması gereken kriterler ölçülmüştür. %5, %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında GFS ve MS şurupları ile hilelendirilen hakiki ballarda bir dizi analizler yapılmıştır. Bu analizler; nem pH, serbest asitlik, diastaz, elektrik iletkenliği, HMF, şeker profili, karbon izotopları - C₄ şekerleri oranı, prolin ve renk değerleridir. Bu analizlerin yanısıra örneklere, tekstürel ve reolojik testler uygulanmıştır. Tekstür analiz cihazı ile geri ekstrüzyon testi, yapışma testi ve tekstür profil analizi (TPA) testleri yapılırken reometre ile, dinamik viskozite, frekans taraması ve sıcaklık taraması testleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla, hakiki balların ve hazırlanan hileli bal örneklerinin kodeks değerlerini sağlayıp sağlamadığı tespit edilmiştir.

Hâlihazırda ülkemizde, gıda kontrol laboratuvarları, özel laboratuvarlar ve üniversite laboratuvarlarında balda hilenin belirlenmesi amacıyla yapılan birçok fiziksel ve kimyasal testinin tek başına yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu testler sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde nem, pH, serbest asitlik, diastaz, elektrik iletkenliği, HMF, prolin, renk testlerinde %5-%50 aralığındaki hileler tespit edilememiştir. Bununla beraber, şeker profili ve karbon izotopları - C₄ şekerleri oranı tespiti analizlerinde %10 hile oranı dahil olmak üzere %10-%50 aralığındaki hileler tespit edilebilmiştir. Reolojik ve tekstürel testlerden elde edilen veriler ise PCA analizine tabi tutularak hem reolojik hem de tekstürel testler sonucunda %5-%50 aralığında uygulanan hile oranları belirlenebilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abramovic, H., Jamnic, M., Burkan, L., Kac, M., 2008. Water activity and water content in Slovenian honeys. *Food Control*. 19, 1086-1090.
- Abu-Tarboush, H.M. Al-Kahtani, H.A. El-Sarrage, M.S., 1993. Floral-type identification and quality evaluation of some honey types. *Food Chemistry*. 46, 13-17.
- Ahmed, J., Prabhu, S. T., Raghavan, G. S. V., & Ngadi, M., (2007). Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey. *Journal of Food Engineering*, 79(4), 1207-1213.
- Al-Farsi, M. Al-Belushi, S. Al-Amri, A. Al-Hadhrami, A. Al-Rusheidi, M. Al-Alawi, A., 2018. Quality evaluation of Omani honey. *Food Chemistry* 262, 162–167.
- Al-Mahasneh, M.A. Rababah, T.M. Ma'abreh, A.S., 2013. Evaluating The Combined Effect of Temperature, Shear Rate and Water Content on Wild-Flower Honey Viscosity Using Adaptive Neural Fuzzy Inference System and Artificial Neural Networks. *Journal of Food Process Engineering*. 36, 510-520.
- Al-Waili, R.S. Al-Waili, F.S. Akmal, M. Ali, A. Salom, Y. Ghamdi, A., 2011. Effects of natural honey on polymicrobial culture of various human pathogens. *Arch. Med. Sci.* 10, 246–250.
- Amariei, S. Norocel, L. Scripca, L.A., 2020. An innovative method for preventing honey crystallization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 66, 102481.
- Amiry, S. Esmaili, M. Alizadeh, M., 2017. Classification of adulterated honeys by multivariate analysis. *Food Chemistry* 224, 390–397.
- Anam, O.O.A. Dart, R.K., 1995. Influence of Metal Ions on Hydroxymethylfurfural Formation in Honey. *Analytical Proceedings Including Analytical Communications*, 32, 515-517.
- Anidiobu, V.O. Nwalor, J. U. Babaloba, F.U., 2019. Comparative Study of Rheological Characterization and Classification of Honeys with Their Physicochemical Properties. *International Journal of Food Engineering*, 5, 268-275.
- Bath, P.K. & Singh, N., 1999. A comparison between *helianthus annuus* and *eucalyptus lanceolatus* honey. *Food Chemistry* 67, 389-397.
- Beithlich, N. Koelling-Speer, I. Oelsclaegel, S. Speer, K., 2014., Differentiation of Manuka Honey from Kanuka Honey and from Jelly Bush Honey using HS-SPME-GC/MS and UHPLC-PDA-MS/MS. *J. Agric. Food Chem.* 62, 6435-6444.
- Belay, A. Haki, G.D. Birringer, M. Borck, H. Addi, A. Baye, K. Melaku, S., 2017. Rheology and botanical origin of Ethiopian monofloral honey. *LWT Food Science and Technology*. 75, 393,401.
- Belay, A. Solomon, W.K. Bultossa, G. Adgaba, N. Melaku, S., 2015. Botanical origin, colour, granulation, and sensory properties of the Hareenna forest honey, Bale, Ethiopia. *Food Chemistry*, 167, 213–219.
- Belitz, H.D. and Grosch, W., 1999. *Food Chemistry*. Berlin : *Springer Verlag* 412-421.
- Bergamo, G. Seraglio, S.K.T. Gonzaga, L. V. Fett, R. Costa, A.C.O., 2019. Physicochemical characteristics of bracatinga honeydew honey and blossom honey produced in the state

- of Santa Catarina: An approach to honey differentiation. *Food Research International*. 116, 745-754.
- Bhandari, B. D'Arcy, Chow, S., 1999. Rheology of selected Australian honeys. *Journal of Food Engineering*. 41, 65-68.
- Blair, G.W.S., 1935. The Thixotropy of Heather Honey. *The Journal of Physical Chemistry*, 39, 213-220.
- Bogdanov, S. Ruoff, K. Oddo, L. P., 2004. Physicochemical methods for the characterization of unifloral honeys: A review. *Apidologie*, 35, 4–17.
- Bogdanov, S., 2009. Honey Composition. In: *Book of Honey*, Chapter 5. Bee Product Science.
- Bogdanov, S., Jurendic, T., Sieber, R., & Gallmann, P., 2013. Honey for nutrition and health: A review. *Journal of the American College of Nutrition*, 27(6), 677–689.
- Boukraa, L., 2014. *Honey in Traditional and Modern Medicine*. CRC Press Boca Raton, FL, US.
- Bourne, M.C., 2011. *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement*. Academic Press, 427, Chennai, India.
- Boussaid, A. Chouaibi, M. Rezig, L. Missaoui, R. Donsí, F. Ferrari, G. Hamdi, S., 2014. Physicochemical, Rheological, and Thermal Properties of Six Types of Honey from Various Floral Origins in Tunisia. *International Journal of Food Properties*, 18, 2637-2637.
- Brummer, R., 2006. *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*. Springer, 176, Berlin, Germany.
- Cabanero, A.I. Recio, J. L. Ruferez, M., 2006. Liquid Chromatography Coupled to Isotope Ratio Mass Spectrometry: A New Perspective on Honey Adulteration Detection. *Jornal of Agriculture and Food Chemsitry*, 54, 9719-9727.
- Chartrand, M.G.C. Mester, Z., 2019. Carbon isotope measurements of foods containing sugar: A survey. *Food Chemistry*, 300, 125106.
- Chen, L. Xue, X. Ye, Z. Zhou, J. Chen, F. Zhao, J., 2011. Determination of Chinese honey adulterated with high fructose corn syrup by near infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. 128, 1110-1114.
- Chirife, J. Buera, M.P., 1997. A Simple Model for Predicting the Viscosity of Sugar and Oligosaccharide Solutions. *Journal of Food Engineering*, 33, 221-226.
- Cinar, S.B. Eksi, A. Coskun, I., 2014. Carbon isotope ratio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of pine honey and detection of HFCS adulteration. *Food Chemistry*. 157, 10-13.
- Codex Alimentarius Commission Standards, 2001. Codex Standard for Sugars: Standard 12-1981, Rev. 1, 1987
- Codex Alimentarius, 2001. Draft revised standard for honey. Alinorm 01/25 19-26. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Codex Alimentarius. 1989. Codex standards for sugars (honey) supplement 2 to Codex Alimentarius volume III. Rome, Italy: Codex Alimentarius Commssion FAO/WHO.
- Cohen, I. & Weish D., 2010. Rheology and microrheology of natural and reduced-calorie Israeli honeys as a model for high-viscosity Newtonian liquids. *Journal of Food Engineering* 100, 366-371.
- Conforti, P.A. Lupano, C.E. Malacalza, N.H. Arias, V. Castells, C.B., 2007. Crystallization of Honey at -20°C . *International Journal of Food Properties*. 9:1, 99-107.

- Craciun, M.E. Parvulescu, O.C. Donise, A.C. Dobre, T. Stanciu, D.R., 2020. Characterization and classification of Romanian acacia honey based on its physicochemical parameters and chemometrics. *Nature Research Scientific Report*, 10, 20690.
- Czipa, N. Philips, J.C. Kovacs, B., 2019. Composition of acacia honeys following processing, storage and adulteration. *Journal of Food Science and Technology*. 56(3), 1245-1255.
- Da Silva, P.M. Gauche, C. Gonzaga, L.V. Costa, A.C.O. Fett, R., 2016. Honey: chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*, 196, 309–323.
- Dobre, I. Georgescu, L.A. Alexe, P. Escuredo, O. Seijo, M.C., 2012. Rheological behavior of different honey types from Romania. *Food Research International*. 49,126–132.
- Doner, L. W., 1977. The sugars of honey—a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28, 443–456.
- Donvey, G., 2016. *Advances in Food Authenticity Testing*, Woodhead Publishing. 43, 90, 134 s, Cambridge, USA.
- Escriche, I. Alberto, F.T. Visquert, M. Oroian, M., 2017. Physicochemical and rheological characterization of honey from Mozambique LWT - *Food Science and Technology* 86, 108-115.
- Escriche, I. Oroian, M. Visquert, M. Gras, M.L. Vidal D., 2016. Rheological Properties of Honey from Burkina Faso: Loss Modulus and Complex Viscosity Modeling. *International Journal of Food Properties*, 19, 2575-2586.
- European Union (EU) Council, 2002. Council Directive 2001/11 O/EC of 20 December 2001 relating to honey. *Official Journal of the European Communities* L10, 47-52.
- Everstine, K., Spink, J., & Kennedy, S., 2013. Economically motivated adulteration (EMA) of food: Common characteristics of EMA incidents. *Journal of Food Protection*, 76(4), 723–735.
- Fallicio, B. Zappala, M. Arena, E. Verzera, A., 2004. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, 85, 305–313.
- FAO 2019. <http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QL> (29.12.2020).
- Ferder, L. Ferder, M.D. Inserra, F., 2010. The Role of High-Fructose Corn Syrup in Metabolic Syndrome and Hypertension. *Curr Hypertens Rep*. 12, 105-112.
- Gallardo-Velazquez, T. Osorio-Revilla, G. Zuniga-de Loa, M. Rivera-Espinoza, Y., 2009. Application of FTIR-HATR spectroscopy and multivariate analysis to the quantification of adulterants in Mexican honeys. *Food Research International*. 42, 313-318.
- Gomez-Diaz, D. Navaza, J.M. Quintans-Riveiro, L.C., 2006. Rheological behaviour of Galician honeys. *European Food Research and Technology*, 222, 439-442.
- Guler, A. Bakan, A. Nisbet, C. Yavuz, O., 2007. Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose. *Food Chemistry* 105, 1119–1125.
- Guler, A. Kocaokutgen, H. Garipoglu, A.V. Onder, H. Ekinici, D. Biyik, S., 2014. Detection of adulterated honey produced by honeybee (*Apis mellifera* L.) colonies fed with different levels of commercial industrial sugar (C3 and C4 plants) syrups by the carbon isotope ratio analysis. 155, 155-160.
- Hermosin, I. ChicoN, R.M. Cabezudo, M.D., 2003. Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry* 83, 263–268.

- Hull, P., 2010. Glucose Syrups: Technology and Applications. Wiley-Blackwell. 11,12,26p. Oxford, UK.
- Iglesias, M.T., Lorenzo, C.D., Polo, M.C.D., Alvarez, P.J.M., Pueyo, E., 2004. Usefulness of amino acids composition to discriminate between honeydew and floral honey. Application to honeys from a small geographic area. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 84–89.
- Jaganathan, S.K. Mandal, M., 2009. Antiproliferative Effects of Honey and of Its Polyphenols: A Review, *Biomed Research International*, 2009, 830616.
- Jenkins, B.M., 2014. Global Agriculture: Industrial Feedstocks for Energy and Materials. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*, Alfen N.K.V. London, UK, 461-498.
- Juszczak, L. Fortuna, T., 2006. Rheology of selected Polish honeys. *Journal of Food Engineering*, 75, 43-49.
- Kahraman, T. Buyukunal, S.K. Vural, A. Sandıkcı Altunatmaz S., 2010. Physico-chemical properties in honey from different regions of Turkey *Food Chemistry* 123, 41–44.
- Kamboj, U. Mishra, S., 2015. Prediction of Adulteration in Honey Using Rheological Parameters. *Food Science and Technology*, 95, 1–8.
- Kang, K.M. Yoo, B., 2008. Dynamic rheological properties of honeys at low temperatures as affected by moisture content and temperature. *Food Science and Biotechnology* 17 (1), 90–94.
- Karabagias, I.K. Badeka, A. Kontakos, S. Karabourniota, S. Kontaminas, M.G., 2014. Characterization and classification of *Thymus capitatus* (L.) honey according to geographical origin based on volatile compounds, physicochemical parameters and chemometrics. *Food Research International*. 55, 363,372.
- Kayacier, A. Karaman, S., 2007. Rheological and Some Physicochemical Characteristics of Selected Turkish Honeys. *Journal of Texture Studies* 39, 17–27.
- Kearsley, M.W. and Dziejczak, S.Z., 1995. *Handbook of Starch Hydrolysis Products and their Derivatives*. Springer-Science +Business Media Dordrecht. Surrey, UK.
- Koca, I. Yilmaz, F. Tekguler, B. Bostancı, S., 2015. Physical, Chemical and Antioxidant Properties of Mad Honey. XXXVI CIOSTA CIGR V Conference Environmentally friendly agriculture and forestry for future generations.
- Krell, R., 1996. Value-added Products from Beekeeping. *FAO Agricultural Services Bulletin* No. 124, Rome.
- Kroff, U. Golob, T. Necemer, M. Kump, P. Koresec, M. Bertonec, J. Ogrinc, N., 2010. Carbon and Nitrogen Natural Stable Isotopes in Slovene Honey: Adulteration and Botanical and Geographical Aspects. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 58, 12794-12803.
- Kulmyrzaev, A. McClements, D.J., 2000. High frequency dynamic shear rheology of honey. *Journal of Food Engineering* 45, 219-224.
- Kumar, K.P.S. Bhowmik, D. C.B. Chandira, M.R., 2010. Medicinal uses and health benefits of Honey: An Overview. *J. Chem: Pharm: Res.* 2(1), 385-395.
- Kus, P.M., 2020. Honey as Source of Nitrogen Compounds: Aromatic Amino Acids, Free Nucleosides and Their Derivatives. *Molecules*. 25(4), 847.
- Lazaridou, A. Biliaderis, C.G. Bacandritsos, N. Sabatini, A.G., 2004. Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys, *Journal of Food Engineering*, 64, 9-21.

- Li, S. Shan, Y. Zhu, X. Zhang, Z. Ling, G., 2012. Detection of honey adulteration by high fructose corn syrup and maltose syrup using Raman spectroscopy. *Journal of Food Composition and Analysis*. 28, 69-74.
- Lusby, P.E. Coombes, A. Wilkinson, J.M., 2002. Honey: A Potent Agent for Wound Healing? *Wound Care*. 29, 295-300.
- Maldonado, G.E. Navarro, A.S. Yamul, D.K., 2018. A comparative study of texture and rheology of Argentinian honeys from two regions. *Journal of Texture Studies*. 49, 424-433.
- Mandal, M.D. Mandal, S., 2011. Honey: its medicinal property and antibacterial activity. *Asian Pac. J. Trop. Biomed*. 1(2), 154-160.
- Mateo, R. & Bosch-Reig, F., 1997. Sugar profiles of Spanish unifloral honeys. *Food Chemistry*, 60(1), 33–41.
- Mato, I. Huidobro, J.F. Simal-Lozano, J. Sancho, M.T., 2003. Significance of Nonaromatic Organic Acids in Honey. *Journal of Food Protection*. 66(12), 2371-2376.
- Matute-Ruiz, A.I. Soria, A.C. Castro-Martinez, I. Sanz, M.L., 2007. A New Methodology Based on GC-MS To Detect Honey Adulteration with Commercial Syrups. *J. Agric. Food Chem*. 55, 7246-7269.
- Mavric, E. Wittmann, S. Barth, G. Henle, T., 2008. Identification and quantification of methylglyoxal as the dominant antibacterial constituent of Manuka (*Leptospermum scoparium*) honeys from New Zealand. *Mol. Nutr. Food Res*. 52, 483-489.
- Mehryar, L. Esmaili, M. Ali, H., 2011 Modeling the effect of temperature and relative humidity on physicochemical properties of honey. 11th International Congress on Engineering and Food, Athens.
- Mendes, E. Proença, E.B. Ferreira, I.M.P.L.V.O. Ferreira, M.A., 1998. Quality evaluation of Portuguese honey. *Carbohydrate Polymers*. 37, 219-223.
- Mezger, T.G., 2014. *The Rheology Handbook For users of rotational and oscillatory rheometers*. Hanover: Vincentz Network, 432s, Hannover, Germany.
- Mishra, S. Kamboj, U. Kaur, H. Kapur, P., 2010. Detection of jaggery syrup in honey using near-infrared spectroscopy. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 61(3), 306-315.
- Mostafa, E.E. Mostafa, S.R. Sorour, M.A., 2017 Physical Properties of Different Adulterated Egyptian Honey. *International Journal of Technical Research & Science*, 2454-2024.
- Munro, J.A., 1943. The Viscosity and Thixotropy of Honey. *Journal of Economic Entomology*, 36, 769-777.
- Nayik, G. N. Shah, T.R. Muzaffar, K. Wani, S.A. Gull, A. Majid, I. Bhat, F.M., 2014. Honey: Its History And Religious Significance: A Review. *Universal Journal of Pharmacy*. 03(1), 5-8.
- Nayik, G.A. Dar B.N. Nanda, V., 2019. Physico-chemical, rheological and sugar profile of different unifloral honeys from Kashmir valley of India. *Arabian Journal of Chemistry*. 12, 3151–3162.
- Norton, I.T. Spyropoulos, F. Cox, P., 2011. *Practical Food Rheology*. Wiley-Blackwell, 264s, Sussex, UK.
- Nwalor, J.U. Babalola, F.U. Anidiobu, V.O., 2018. Rheological Modeling of the Effects of Adulteration on Nigerian Honey. *Open Journal of Fluid Dynamics*, 8, 249-263.

- Oddo, L.P. Baldi E. Accorti, M., 1990. Diastatic activity in some unifloral honeys. *Apidologie*, 21, 17–24.
- Oroian, M. Amarici, S. Escriche, I., 2013. Rheological Aspects of Spanish Honeys. *Food Bioprocess Technology*, 6, 228 – 241.
- Oroian, M. Amariei, S. Escriche, I. Leahu, A. Damian, C. Gutt, G., 2013. Chemical Composition and Temperature Influence on the Rheological Behaviour of Honeys. *International Journal of Food Properties*. 17:10, 2228-2240.
- Oroian, M. Paduret, S. Amariei, S. Gutt, G., 2016. Chemical composition and temperature influence on honey texture properties. *Journal of Food Science and Technology*, 53, 431,440.
- Oroian, M. Ropciuc, Paduret, S. Sanduleac, E.T., 2017. Authentication of Romanian honeys based on physicochemical properties, texture and chemometric. *Journal of Food Science and Technology*, 54(13), 4240-4250.
- Oroian, M. Ropciuc, S. Paduret, S. Todosi E., 2018. Rheological analysis of honeydew honey adulterated with glucose, fructose, inverted sugar, hydrolysed inulin syrup and malt wort. *LWT - Food Science and Technology*, 95, 1-8.
- Oroian, M. Ropciuc, S. Paduret, S., 2018. Honey Adulteration Detection Using Raman Spectroscopy. *Food Anal. Methods*. 11, 959-968.
- Oroian, M., 2012. Physicochemical and Rheological Properties of Romanian Honeys. *Food Biophysics*, 7, 296-307.
- Oroian, M., 2015. Influence of temperature, frequency and moisture content on honey viscoelastic parameters e Neural networks and adaptive neuro-fuzzyinference system prediction. *LWT - Food Science and Technology*, 63, 1-8.
- Oses, S.M. Ruiz, M.O. Mate, A.P. Bocos, A. Fernandez-Muino, M.A. Sancho, M.T., 2017. Ling Heather Honey Authentication by Thixotropic Parameters. *Food Bioprocess Technology*. 2017, 973-979.
- Ouchemoukh, S., Louaileche, H., & Schweitzer, P., (2007). Physicochemical characteristics and 886 pollen spectrum of some Algerian honeys. *Food Control*, 18, 52-58.
- Ozcan, M. Arslan, D. Ceylan, D.A., 2006. Effect of inverted saccharose on some properties of honey. *Food Chemistry*, 99, 24–29
- Padovan, G.J. Rodrigues, L.P. Leme, I.A. Jong, D.D. Marchini, J.S., 2007. Presence of C4 Sugars in Honey Samples Detected by The Carbon Isotope Ratio Measured by IRMS. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 2(3), 134-141.
- Paradkar, M.M. Irudayaraj, J., 2001. Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy. *Food Chemistry*. 76, 231-239.
- Pascual-Mate, A. Oses, S.M. Marcazzan G.L. Gardini S. Miguel A. Fernandez-Muino M.A. Sancho. M.T., 2018. Sugar composition and sugar-related parameters of honeys from the northern Iberian Plateau. *Journal of food composition and analysis*, 74, 34-43.
- Pasiasa, I.N. Kiriakoub, I.K. Kaitatzisc, A. Koutelidakisd, A.E. Proestose, C., 2018. Effect of late harvest and floral origin on honey antibacterial properties and quality parameters *Food Chemistry*, 242, 513–518.
- Recondo, M.P. Elizalde, B.E. Buera, M.P., 2006. Modeling temperature dependence of honey viscosity and of related supersaturated model carbohydrate systems. *Journal of Food Engineering*. 77, 126,134.

- Riberio, R.O.R. Marsico, E.T. Carneiro, C.S. Monteiro, M.L.G. Junior C.C. Jesus, E.F.O., 2014. Detection of honey adulteration of high fructose corn syrup by Low Field Nuclear Magnetic Resonance (LF 1H NMR). *Journal of Food Engineering*. 135, 39-43.
- Sakdatorn, V. Thavarungkul, N. Srisukhumbowornchai, N. Intipunya, P., 2018. Improvement of rheological and physicochemical properties of longan honey by non-thermal magnetic technique. *International Journal of Food Science and Technology*, 53, 1717-1725.
- Santos, F.K.G. Filho, A.N.D. Leite, R.H.L. Araucha, E.M.M. Santos, A.G. Oliveira, T.A., 2014. Rheological and some physicochemical characteristics of selected floral honeys from plants of caatinga. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. 86(2), 981-994.
- Sanz, M.L. Gonzalez, M. Lorenzo, C. Sanz, J. Martinez-Castro, I., 2005. A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey. *Food Chemistry*. 91, 313-317.
- Schellart, W.P., 2011. Rheology and density of glucose syrup and honey: Determining their suitability for usage in analogue and fluid dynamic models of geological processes. *Journal of Structural Geology*. 33, 1079-1088.
- Serrano, S. Espejo, R. Villarejo, M. Manuela Luisa Jodral, M.L., 2007. Diastase and invertase activities in Andalusian honeys. *International Journal of Food Science and Technology*, 42, 76-79.
- Simsek, A. Bilsel, M. Goren, A.C., 2012. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ pattern of honey from Turkey and determination of adulteration in commercially available honey samples using EA-IRMS. *Food Chemistry*, 130, 1115-1121.
- Sivakesava, S. Irudayaraj, J., 2001. A Rapid Spectroscopic Technique for Determining Honey Adulteration with Corn Syrup. *Food Chemistry and Toxicology*. 66(6), 787-792.
- Sivakeseva, S., & Irudayaraj, J., (2002). Classification of simple and complex sugar adulterants in honey by mid-infrared spectroscopy. *International Journal of Food Science and Technology*, 37, 351-360.
- Smanalieva, J. & Senge, B., 2009. Analytical and rheological investigations into selected unifloral German honey. *European Food Research Technology*, 229, 107-113.
- Snowdon J.A., & Cliver D. O., 1996. Microorganisms in honey. *International Journal of Food Microbiology*. 31, 1-26.
- Sobrinho-Gregorio, L. Vilanova, S. Prohens, J. Escriche, I., 2019. Detection of honey adulteration by conventional and real-time PCR. *Food Control*. 95, 57-62.
- Sobrinho-Gregorio, L., Vargas, M., Chiralt, A., & Escriche, I. 2017. Thermal properties of honey as affected by the addition of sugar syrup. *Journal of Food Engineering*, 213, 69-75.
- Sopade, P.A. Halley, P. Bhandari, B. D'Arcy, B. Doebler, C. Caffin N., 2002. Application of the Williams-Landel-Ferry model to the viscosity-temperature relationship of Australian honeys. *Journal of Food Engineering* 56, 67-75.
- Sopade, P.A. Hally, P.J. Darcy, B. R. Bhandari, B. Caffin, N., 2004. Dynamic and Steady-State Rheology of Australian Honeys at Subzero Temperatures. *Journal of Food Process Engineering*, 27(4), 284-309.
- Stelmakiene, A. Ramanauskiene, K. Briedis, V. Leskauskaite, D., 2012. Examination of rheological and physicochemical characteristics in Lithuanian honey. 11, 12406-12414.
- Suarez, J.M.A., 2017. *Bee Products - Chemical and Biological Properties* Springer. Sweden.

- Tewari, J. and Irudayaraj, J., 2004. Quantification of Saccharides in Multiple Floral Honeys Using Fourier Transform Infrared Microattenuated Total Reflectance Spectroscopy. *Agriculture and Food Chemistry*. 52, 3237-3243.
- Thomas DJ, Atwell W.A., (1997) *Starches*. Eagen Press, St. Paul
- Tosi, E. Martinet, R. Ortega, M. Lucero, H. Re, E., 2008. Honey diastase activity modified by heating. *Food Chemistry* 106, 883–887.
- Tosun, M., 2004. Balda yapılan hileleri belirleme yöntemlerinin uygunluğunun araştırılması. (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tosun, M., 2013. Detection of adulteration in honey samples added various sugar syrups with $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio analysis method. *Food Chemistry*, 2013, 1629-1632.
- Truzzi, C., Annibaldi, A., Illuminati, S., Finale, Caroline., Scarponi, G., 2014. Determination of proline in honey Comparison between official methods, optimization and validation of the analytical methodology. *Food Chemistry*. 50, 447-481.
- TUIK <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=101&locale=tr> (29.12.2020).
- Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, Tarım ve Orman Bakanlığı, 22 Nisan 2020. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2020/04/20200422-13.htm>. (27.12.2020).
- UNFPA 2021. <https://www.unfpa.org/data/world-population-dashboard>. (05.04.2021).
- Wang J., & Li. Q. X., 2011. Chemical Composition, Characterization, and Differentiation of Honey Botanical and Geographical Origins. *Advances in Food and Nutrition Research*, 62, 89-137.
- Wang, S. Guo, Q. Wang, L. Lin, Li. Shi, H. Cao, H. Cao, B., 2015. Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography. 172, 669-674.
- Watanabe, K. Rahmasari, Matsunaga, A. Haruyama, T. Kobayashi, N., 2014. Anti-influenza Viral Effects of Honey In Vitro: Potent High Activity of Manuka Honey. *Archives of Medical research*. 45(5), 359-365.
- White, J.W., 1978. Honey. *Advances in Food Research*. 24, 287-374.
- White, J.W., 2015. The Role of HMF and Diastase Assays in Honey Quality Evaluation. *Bee World*, 75:3, 104-117.
- Witczak, M. Juszczak, L. Galkowska, D., 2011. Non-Newtonian behaviour of heather honey. *Journal of Food Engineering*, 104(4), 532-537.
- Xue, X. Wang, Q. Li, Y. Wu, L. Chen, L. Zhao, J. Liu, F., 2013. 2-Acetylfuran-3-Glucopyranoside as a Novel Marker for the Detection of Honey Adulterated with Rice Syrup. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 61, 7488-7493.
- Yadata, D., 2014. Detection of the Electrical Conductivity and Acidity of Honey from Different Areas of Tepi Food Science and Technology 2(5), 59-63.
- Yanniotis, S. Skaltsi, S. Karaburnioti, S., 2006. Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *Journal of Food Engineering*. 72, 372–377.
- Yılmaz, H. Küfrevioğlu, İ., 2001. Composition of Honeys Collected from Eastern and South-Eastern Anatolia and Effect of Storage on Hydroxymethylfurfural Content and Diastase Activity. *Tubitak*. 25, 347-349.
- Yılmaz, M. T. Tatlisu, N. B. Toker, O. S. Karaman, S. Dertli, E. Sagdic, O. Arici, M., 2014. Steady, dynamic and creep rheological analysis as a novel approach to detect honey

- adulteration by fructose and saccharose syrups: Correlations with HPLC-RID results. *Food Research International*, 64, 634-646.
- Yoo, B., 2004. Effect of temperature on dynamic rheology of Korean honeys. *Journal of Food Engineering*, 65, 459-463.
- Yoo, B., 2012. Measurement of Dynamic Rheology during Cooling of Honey-invert Sugar Mixtures by Small-deformation Oscillatory Rheometry. *Food Sci. Biotechnol.* 21(4), 1217-1220.
- Zaitoun, S. Ghzawi. A.A. Al-Malah, K.I.M. Jdayil. B.A., 2001. Rheological Properties of Selected Light Colored Jordanian Honey. *International Journal Of Food Properties*, 4, 139-148.
- Zhu, X. Li, S. Shan, Y. Zhang, Z. Li, G. Su, D. Liu, F., 2010. Detection of adulterants such as sweeteners materials in honey using near-infrared spectroscopy and chemometrics. *Journal of Food Engineering*. 101, 92-97.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Ramazan GÜN
Doğum tarihi	:
Doğum Yeri	:
Uyruğu	:
Adres	:
Tel	:
E-mail	:
Eğitim	
Lise	: Fatih Lisesi
Lisans	: Harran Üniversitesi
Yüksek lisans	: University of Birmingham
Doktora	: Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	: İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	