

Ankara Piyasasındaki Tereyağların Saflık Kontrolü Üzerinde Gaz Kromatografisi ile incelemeler

Doç. Dr. Mustafa METİN¹

Dr. Emel SEZGİN²

GİRİŞ

Ülkemizdeki gelişmeye paralel olarak fertlerin daha dengeli ve yeterli beslendiklerini, en önemlisi artık beslenme sorunlarını bilinçli bir şekilde ele aldıklarını memnuniyetle izliyoruz. Bilindiği gibi, organizmanın fonksiyonlarını yerine getirebilmesi ancak gıda maddelerinin vücuda alınması ile mümkün olabilmektedir. Gıda maddelerinin vücuda yararlar sağladığını ayrı ayrı bilmek gerekir. Aksı halde yeterli miktarda gıda maddesi alınsa bile yanlış veya aşırı beslenme sonucu bazı fizyolojik bozukluklar meydana gelecektir. O halde vücudumuzun hangi besin elementlerine, ne miktarda ihtiyacı olduğunu bilmemizin yanı sıra, gıda maddelerindeki besin elementlerinin de miktar ve durumlarının çok iyi bilinmesi şarttır.

Artık tereyağının sadece kalori kaynağı olmadığı, sağlığı korumak, vücudun dış etkenlere karşı direncini artırmak ve organizmanın fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için mutlaka alınması gerekli bir gıda maddesi olduğu bilinmektedir. Bu durum toplumumuzun sağlığı ve beslenmesi açısından olduğu kadar, tereyağ teknolojisinin gelişmesi bakımından da büyük önem taşımaktadır.

Tereyağı diğer hayvansal ve bitkisel yağlardan farklı olarak alçak ve yüksek molekülü yağ asitlerinin yanı sıra, monoen ve pentoen doymamış yağ asitleri ve çok sayıda isomerleri bünyesinde toplamıştır. Bu nedenle diğer yağlara oranla hazmı daha kolay ve fizyolojik değeri daha üstündür. Vücut tarafından sentezlenmeyen bazı hayati yağ asitleri, tereyağın değerini daha da artırmaktadır. Bu arada yağda eriyen

vitaminler tereyağında da bulunmakta, canlılığın gelişmesinde, kemiklerin sağlamlaşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bütün bunların yanı sıra tereyağın çok iyi bir enerji kaynağı olduğunu da belirtmek lazımdır.

Toplumumuzun tereyağı tüketme alışkanlığı giderek artmaktadır. Bu nedenle tereyağı imalatı ihtiyaca kafi gelmemekte ve son yıllarda talebin karşılanabilmesi için tereyağı ithal edilmektedir. Talebin fazla olması karşısında, kontrolsüz bir şekilde artan tereyağı fiyatları, tüketicinin satın alma gücünün üzerine çıkması nedeniyle, tereyağı tüketimini önemli ölçüde etkilemekte, aşırı kar sağlamak isteyen bazı çevreleri ise hile yapmaya zorlamaktadır.

Tereyağı fiyatlarının gelişigüzel artmasına mani olmak için bazı tedbirlerin süratle alınması gereklidir. Bunu yaparken sadece ithal tereyağı ile fiyatları belirli bir düzeyde tutmak mümkün değildir. Hatta bu tutum giderek kendi tereyağı teknolojisini engelleyici bir faktör olarak ortaya çıkabilir. Bu nedenle maliyet etkileyici faktörlerin üzerinde durarak, beslenmemizde ve dolayısıyla kalkınmamızda rol oynayan tereyağı fiyatlarını, toplumumuzun satın alabileceği bir seviyede tutmak gerekir.

Diğer taraftan tereyağı daha sıkı bir kontrole tabi tutulmalıdır. Gerek kalite yönünden ve gerekse sağlığa zararlı olabilecek mikroorganizmaları ihtiva edip etmediği açısından kontrol edilmelidir. Aranılan ve pahalı bir gıda maddesi olması nedeniyle, diğer yabancı yağların katılması ile yapılan hilelerin de kontrolü şarttır. Tereyağına hile amacıyla katılan yağlar yemeklik ve sanayi margarinleridir. Özellikle sanayi margarinlerini, kristalize olmadığı için tereyağına fiziki olarak karıştırmak mümkündür. Nitekim Ege Bölgesi Sanayi Odası'nın senelik

1. Hacettepe Üniversitesi Gıda Analizleri ve Teknolojisi Bölümü Öğretim Üyesi
2. A.Ü. Ziraat Fakültesi Süt Teknolojisi Bölümü Asistanı.

raporlarında yemeklik bitkisel yağ üretimi ile tüketim miktarları arasında her zaman bir fark bulunmakta ve aradaki bu farkın ne şekilde kullanıldığı bilinmemektedir. Öte yandan yemeklik margarin olarak tüketildiği belirtilen miktarın tamamının bu amaçla kullanılıp kullanılmadığının tesbiti mümkün değildir.

Adı geçen yemeklik margarinlerin bir kısmının hile amacıyla kullanıldığı muhakkaktır. Nitekim bu duruma yalnız yurdumuzda değil, diğer ülkelerde de sık sık rastlamak mümkündür. Bu nedenle zaman zaman piyasadaki tereyağların margarinlerle katkılı olup olmadıklarının araştırılması yerinde, hatta zorunlu bir işlemdir. Büyük bir tüketim merkezi olan Ankara piyasasında çeşitli marka kahvaltılık ve mutfak tereyağı satılmaktadır. Bu çalışmada bir piyasa taraması yapılarak çeşitli numuneler toplanmış ve gaz-kromatografisi yöntemi ile saflık kontrolleri yapılmıştır.

LİTERATÜR ÖZETİ

Gaz-kromatografisi metodunun yağ asitleri analizinde kullanılmaya başlamasından kısa bir süre sonra, keçi sütü yağındaki yağ asitlerinin tesbitiyle, kromatografik çalışmalar özellikle süt yağı üzerinde yoğunlaşmış ve yüzlerce araştırma yapılmıştır. Bütün bu araştırmalar süt yağındaki mevcut yağ asitlerinin ayrı ayrı tesbitine olanak sağlamış, bu arada yağ asitleri bileşiminin mevsim, yemleme, ırk ve çevre şartlarına göre değiştiği ve bu değişmelerin sınırları kesin olarak ortaya konmuştur. Daha sonraki çalışmalarla, yağ asitlerinin miktar olarak süt yağını karakterize edecek sınırlar içerisinde değiştiği, bu yolla tereyağına diğer yağlarla yapılacak hilelerin kolayca tesbit edilebileceği sonucuna varılmış ve nihayet tereyağında mevcut bazı yağ asitlerinin birbirine oranlanması ile bu konuda bize ışık tutabilecek konstantların mevcut olduğu ortaya konulmuştur. Bugün artık gaz-kromatografisi yöntemi ile tereyağına diğer yağlarla yapılan hilelerin kısa zamanda ve hassas bir şekilde tesbiti mümkün olmaktadır.

Tereyağında alçak moleküllü yağ asitlerinin bulunması, diğer yağlardan ayrılmasını oldukça kolaylaştırmaktadır. ROOS ve arkadaşları (18), şüpheli gördükleri bir tereyağı numunesinde gaz-kromatografisi yöntemi ile alçak moleküllü

yağ asitlerini ayırarak bitkisel yağ ile hileli olduğunu tesbit etmişlerdir.

Hile amacıyla çoğunlukla margarinlerin kullanılması nedeniyle TIMMEN (21), tereyağı ve margarinlerinde bulunan yağ asitlerini gaz-kromatografisi ile analiz ederek bir karşılaştırma yapmıştır. TIMMEN tereyağında 12 esas yağ asitinin yanı sıra 68 kadar minör yağ asiti tesbit etmiş, buna karşın margarinlerinde hiç bir minör yağ asidine rastlanmamıştır. Bu arada esas yağ asiti miktarlarının da kıymetli ip uçları verdiği anlaşılmıştır. Hatta ROOS tereyağın saflığı hakkında fikir sahibi olabilmek için esas yağ asiti miktarlarının mutlaka göz önünde tutulması gerektiğini savunmaktadır (12).

HAENNI (11) yaptığı seri çalışmalar neticesinde, lavrik asit miktarının kaprik, miristik veya palmitik asit miktarına oranlanması ile de hilelerin tesbitinin mümkün olabileceğini bildirmektedir.

Daha sonra SADINI (19), GUYOT ve PIRAUX (4,6) da, bazı yağ asitleri arasındaki oranların tereyağını karakterize ettiğini ve diğer yağlarla yapılan katkılarla bu oranların değiştiğini, bu yolla hilelerin tesbit edileceğini bildirmektedirler.

Margarin imalatında kullanılan ham madde ülkelere hatta mevsimlere göre değiştiği için, bileşimlerindeki yağ asitleri ve miktarları da değişik olmakta, bu ise her ülkedeki margarinlerin bünyesinde mevcut yağ asitleri oranlarının tesbitini zorunlu kılmaktadır (13,17,21).

Daha önce belirtildiği gibi, tereyağındaki yağ asiti miktarları da çeşitli faktörlerin tesiriyle değişmektedir. METİN (16)'in Türk ve Alman tereyağları üzerinde yapmış olduğu mukayeseli bir araştırmadan, özellikle lavrik ve kaprik asitlerinde farkın belirgin olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bir çok araştırmacılar da yukarıdakine benzer sonuçlar almışlar ve bütün bu değişmelerin gaz-kromatografisi ile çok hassas olarak tesbitinin mümkün olduğunu bildirmişlerdir (1, 2,3,4,5,14,20,22).

Yurdumuzda, tereyağlarına yemeklik margarinler karıştırmak suretiyle yapılan hilelerin tesbiti üzerinde gaz-kromatografisi ile yapılan bir araştırmada, tereyağlarımız ile yemeklik margarinlerimiz arasında minör yağ asitleri yönünden gözle görülür farklar ortaya konmuştur

Bu araştırmaya göre, tereyağlarında mevcut minör yağ asitleri yemeklik margarinlerimizde ya hiç bulunmamakta veya eser miktarda bulunmaktadır (17).

Esas yağ asitleri arasındaki farklar da önemli ve hilelerin tesbitinde yararlı görülmüştür. Tereyağı ve yemeklik margarinlerimizde bazı yağ asitleri, örneğin linoleik asit tereyağında %3,0 oranında iken, yemeklik margarinlerde %35,6-36,0 arasında değişmektedir. Oleik asit oranında da buna benzer bir durum mevcuttur. Oleik asit, tereyağlarımızda % 26,8-30,5 arasında bulunurken, yemeklik margarinlerde % 41, 1-47,9 arasında değişmektedir (17).

Bazı yağ asitleri arasındaki oranların, yağları karakterize edecek sınırlar içerisinde kaldığı uzun zamandan beri bilinmektedir. 1961 yılında WOLLF (24) lavrik asitle kaprik asit arasındaki oranın hurma çekirdeği yağında 13-17, hindistan cevizi yağında 7-8 ve tereyağında 1,0-1,2 arasında değiştiğini tesbit etmiştir. Sadece yukarıdaki değerlerden bile bu oranların ne kadar ilginç olduğu ve hile tesbitinde ne denli yardımcı olacağı kolayca anlaşılmaktadır.

TIMMEN (21) yaptığı çalışmada tereyağı ve margarinlerde C_{10}/C_{14} ve C_{14}/C_{16} arasındaki oranların değişme sınırlarını verirken, 1966 yılında GUYOT ve PIRAUX (6), Belçika tereyağlarındaki yağ asitlerinden yararlanarak 7 ayrı oranın değişim sınırlarını tesbit etmişler ve bu oranların tereyağlarına margarinlerle yapılan hilelerin tesbitinde çok yararlı olacağı sonucuna varmışlardır.

MATERYAL VE METOD

A — Materyal

Araştırmada kullanılan 20 adet tereyağı numunesi Ankara piyasasından sağlanmıştır. Bunlardan kahvaltılık olan 14 adet tereyağın ikisi ithal, altısı hususi pastörize, altısı ise bu susi tereyağıdır. Diğer 6 adet numune ise mutfak tereyağlarından alınmıştır.

Bunların dışında Ankara Ziraat Fakültesi Zooteknik Kürsüsü'nde üretilen sütlerin krema-sından, Süt Teknolojisi İşletmesinde tereyağı imal edilmiş ve bu numune, saflığı bizce belli olması bakımından şahit numune olarak kullanılmıştır. Tereyağı ile mukayese etmek amacıyla araştırmaya 3 ayrı marka margarin dahil edilmiştir.

Piyasadan sağlanan tereyağların 250 g.lık ambalajlar içerisinde olanlar aynen, daha büyük ambalajlar içinde veya açık satılanlardan ise 200 g.lık numuneler alınarak laboratuvara getirilmiştir. Analizler üçlü paralel olmak üzere yapıldığından toplam 72 analiz yapılmış ve netice bu değerlerin ortalamalarından hesaplanmıştır.

Yağ asitlerinin teşhisinde ve gerekli faktörlerin saptanmasında yağ asitlerinin saf metil esterleri kullanılmıştır.

B — Metod

1 — Gaz-Kromatografisi Metodu:

Bilindiği gibi, iyon ve molekül halindeki karışımların birbirinden ayrılarak, ayrı ayrı bölgelerde toplanması ve bunların çeşitli fiziksel ve kimyasal yollarla miktarlarının tayinine kromatografik metod diyoruz. Gaz-kromatografisi ise 350 hatta 400°C ye kadar uçucu olan komponentlerin fiziksel bir ayırma ile kantitatif tayinlerinde kullanılan bir metottür. Bu metotda, ayırma işlemi destek maddesine yüklenmiş bir adsorban (stationare Phase) ile gaz akımı (bewegliche Phase) arasında yapılır.

Kolon içerisinde kullanılan dolgu maddesinin niteliğine göre gaz-kromatografisi ikiye ayrılır. Kolon içerisindeki destek madde üzerine sıvı bir adsorban yüklenmişse gaz-sıvı kromatografisi (GLC Gas Liquidus-Chromatographie), katı bir adsorban yüklenmişse gaz-katı-kromatografisi (GSC Gas-Solidus-Chromatographie) adı verilir. Araştırmada GLC kullanılmıştır.

Gaz-kromatografisi özellikle yağ kimyasında başarı ile kullanılmaktadır. Bir çok araştırmacı ise tereyağına yapılan hilelerin tesbitinde, gaz-kromatografisi metodunun çok iyi netice verdiğini belirtmektedir (7,8,9,10,15,17,23).

Gaz - kromatografisinin çalışma prensibi kısaca aşağıdaki şekildedir: Gaz - kromatografisinde komponentlerin ayrılma işlemi kolon içerisinde olur. Ayırıcı rol oynayan adsorban tarafından tutulmayan bir gaz hareketli gaz olarak kullanılır (azot, argon v.b.). Enjekte edilen numuneye ait moleküller bu gaz tarafından kolon içerisinde taşındığı içindir ki bu gaza «taşıyıcı gaz» adı verilir. Taşıyıcı gaz ile birlikte numunedeki komponentler de belirli bir sırayla ve farklı zamanlarda çıkarlar. Kolondan çıkan gaz ve komponentler dedektör denilen ve komponentlerin miktarlarının tesbi-

tinde yardımcı olan bir kısımdan geçerler. Gaz - kromatografisine bağlanmış kaydedici normal olarak düz bir hat çizerken, dedektörün herhangi bir komponenti tesbit etmesiyle pikler meydana gelir. Bu piklerin teşkil ettiği grafiğe «kromatogram» adı verilir. Numunenin enjekte edildiği andan itibaren her pikin meydana geldiği ana kadar geçen zamana «alikonma süresi» denilir. Standart çözeltiler, diğer bir ifadeyle kromatografik saflıkta hazırlanmış yağ asiti metil esterleri enjekte edilerek her yağ asitinin alikonma süresi saptanır ve böylece esas numunedeki piklerin hangi yağ asitine ait oldukları tesbit edilir. Meydana gelen piklerin alanı hesaplanarak % olarak ifade edilir. Standart çözelti yardımı ile bulunan faktörlerle çarpılmak suretiyle cihazdan ve analizi yapan kimseden ileri gelen hatalar en az düzeye indirildiği gibi, yağ asiti metil esterleri de yağ asitine dönüştürülmüş olurlar.

2 — Kolon Dolgu Maddesinin Hazırlanması ve Kolonlara Doldurulması

Yağ asitleri metil esterlerinin tesbiti için kolonlarda kullanılan dolgu maddesi Süt Teknolojisi Bölümü Laboratuvarlarında yapılmış ve kolonlara doldurulmuştur. Bu amaçla destek madde olarak «Kromosorb W, 42/60 mesh», adsorban olarak % 20 oranında «Dietilen glikolsuccinat» kısaca «DEGS» kullanılmıştır. Kolon dolgu maddesinin hazırlanması için belirli bir miktar kromosorb yayvan bir kab içerisinde 250°C'de iyice kurutulmuş ve adsorban olarak kullanılan DEGS'ten % 20 oranında hassas olarak tartılıp, metilen klorit içerisinde eritilerek kromosorb ile iyice karışması sağlanmıştır. Kullanılan metilen klorit miktarı 100 g. kromosorb için 120-150 ml. olarak hesaplanmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, ince bir tabaka halinde yayılmış ve 200°C'lik etüvde 48. saat bekletilmiştir. Bu arada zaman zaman karıştırılarak eritken maddenin tamamen uçması sağlanmıştır. Boş kolonlar doldurulmaya başlamadan önce iyice temizlenmeleri için n-pentan ile yıkanmış, daha sonra vakum pompasına bağlanarak bir kaç dakika vakumla kurutma yapılmıştır. Gerçek bir kurutmanın olması için kolonlar temizlendikten sonra 200°C'de bir süre tutulmuştur.

Kolonlar doldurma işleminden önce ve sonra tartılmak suretiyle içerisinde mümkün mertebe eşit miktarda dolgu maddesinin konmasına çalışılmıştır. Kolon doldurulmaya başlamadan önce bir ucu cam pamuğu ile 1 cm. kadar tıkanmış ve bu kısım vakum pompası emniyet erlanmayerine bağlanmıştır. Kolonun açık ağzına küçük bir huni yardımıyla dolgu maddesi yavaş yavaş dökülmüş ve bu sırada vakum pompası çalıştırılarak, mütecanis bir doldurmanın yapılabilmesi için kolona vibrasyon yapılmıştır. Doldurma işlemi tamamlandıktan sonra, kolonun diğer ucu da cam pamuğu ile iyice kapatılmış ve işlem tamamlanmıştır.

Doldurulan kolonlar dedektöre bağlanmak şartıyla gaz - kromatografisine monte edilmiş ve 200°C'de 24 saat azot gazı basıncı altında bekletilerek dolgu maddesinin stabil hale gelmesi sağlanmıştır. Stabil hale gelen kolonlarda azot gazının geçiş hızı eşit kılınmış ve dakikada 60 ml. geçecek şekilde ayarlanmıştır. Bu iş tamamlandıktan sonra kolonların diğer uçları dedektöre bağlanmıştır.

3 — Standart Çözelti Hazırlanması :

Özel olarak gaz - kromatografisi için temin edilen yağ asiti metil esterleri, saflık kontrolleri ve düzeltmeleri yapılarak, tereyağı bünyesindeki yağ asitleri yüzdelere yakın oranlarda hassas olarak tartılmak suretiyle standart çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti 2 ml. lik ampuller içerisinde konularak azot gazı altında kapatılmış ve analiz anına kadar serin ve karanlık bir yerde muhafaza edilmiştir.

4 — Numunelerin Gaz - Kromatografisi İçin Hazırlanması :

Araştırmada kullanılan tereyağı numunelerindeki yağ asitleri, gaz - kromatografisinde metil esterler halinde tesbit edilmiştir. Bu nedenle cihaza enjekte edilmeden önce metil ester şekline dönüştürülmüştür. Bu amaçla tereyağı numuneleri 50°C'lik etüvlerde eritilmiş ve eritme işlemi süt yağı ile suyun ayrılmasına kadar sürdürülmüştür. Sonra yağ tabakası dikkatlice bir beherglasa alınarak, 40°C'lik etüvde filtre kâğıdından süzülme suretiyle numunenin berraklaşması sağlanmıştır. Böylece suyundan ve diğer unsurlarından ayrılan sat süt yağı esterleşmeye hazır duruma getirilmiştir.

Numunelerin esterleştirilmesi için $ZnCl_2$ katalizatöründen yararlanılmıştır (16, 19) 2 ml. lik ampuller içerisine daha önce hazırlanan numuneden 1 g. tartıldıktan sonra 0,5 ml. $ZnCl_2$ katalizatöründen ilâve edilmiş ve hemen azot gazı altında bunzen beki alevinde kapatılmıştır. Ampuller $110^\circ C$ 'de 4 gün bekletildikten sonra, numuneler gaz-kromatografisine enjekte edilinceye kadar karanlık bir yerde muhafaza edilmiştir.

5 — Gaz - Kromatografisi Analiz Şartları :

Yağ asitleri metil esterleri Beckman Firması'nın GC-M tipi bir gaz-kromatografisi ile tesbit edilmiştir. Piklerin tesbiti için yine aynı firmanın 1005 modeli potansiyometrik kaydedici kullanılmıştır. Daha hassas netice vermesi nedeniyle alev iyonizasyonu dedektöründen yararlanılmış ve yanıcı gaz olarak kuru hava eşliğinde hidrojen gazı kullanılmıştır. Habaş Firması'ndan temin edilen azot gazından taşıyıcı gaz olarak yararlanılmıştır. Yağ asiti metil esterlerinin birbirinden iyi ayrılmasını ve analiz süresini kısaltmak amacıyla ısı programlaması tatbik edilmiştir. Kolon kompartimanının ısı başlangıçta $100^\circ C$ olarak ayarlanmış, ısı dakikada $5^\circ C$ artacak şekilde programlanarak analiz sonunda $200^\circ C$ olması temin edilmiştir. Çalışmada 180 cm. uzunluğunda ve 4 mm. iç çapında kolon ve dolgu maddesi olarak üzerine % 20 DEGS yüklenmiş Kromosorb W 42/60 mesh kullanılmıştır. Kolonlar, stabil hale gelmeleri için dedektöre bağlanmadan önce taşıyıcı gaz akımı altında ve $200^\circ C$ 'de 24 saat bırakılmıştır. Stabil hale gelen kolonlar dedektöre bağlanarak analize başlanmıştır.

6 — Yağ Asiti Metil Esterlerinin Tesbiti :

Saf yağ asiti metil esterlerinden elde edi-

len ve oranları tarafımızdan bilinen standart çözelti, gaz-kromatografisine enjekte edilerek 5 paralel kromatogram elde edilmiştir. Bu kromatogramlar yardımıyla yağ asitleri metil esterlerinin alıkonma süresi, diğer bir ifadeyle yağ asitleri metil esterlerinin kromatogram üzerindeki geliş sıraları tesbit edilmiştir. Böylece esas numuneden elde edilen kromatogram üzerindeki piklerin hangi yağ asiti metil esterine ait olduğunu saptamak mümkün olmuştur. Diğer taraftan bu 5 kromatogram değerlendirilmeye tabi tutulmuş ve yağ asitleri miktarları hesaplanmıştır. Gerçek miktarlar belli olduğundan cihazdan ve analizciden ileri gelebilecek hataları giderecek faktörler tesbit edilmiştir.

7 — Yağ Asitlerinin Hesaplanması :

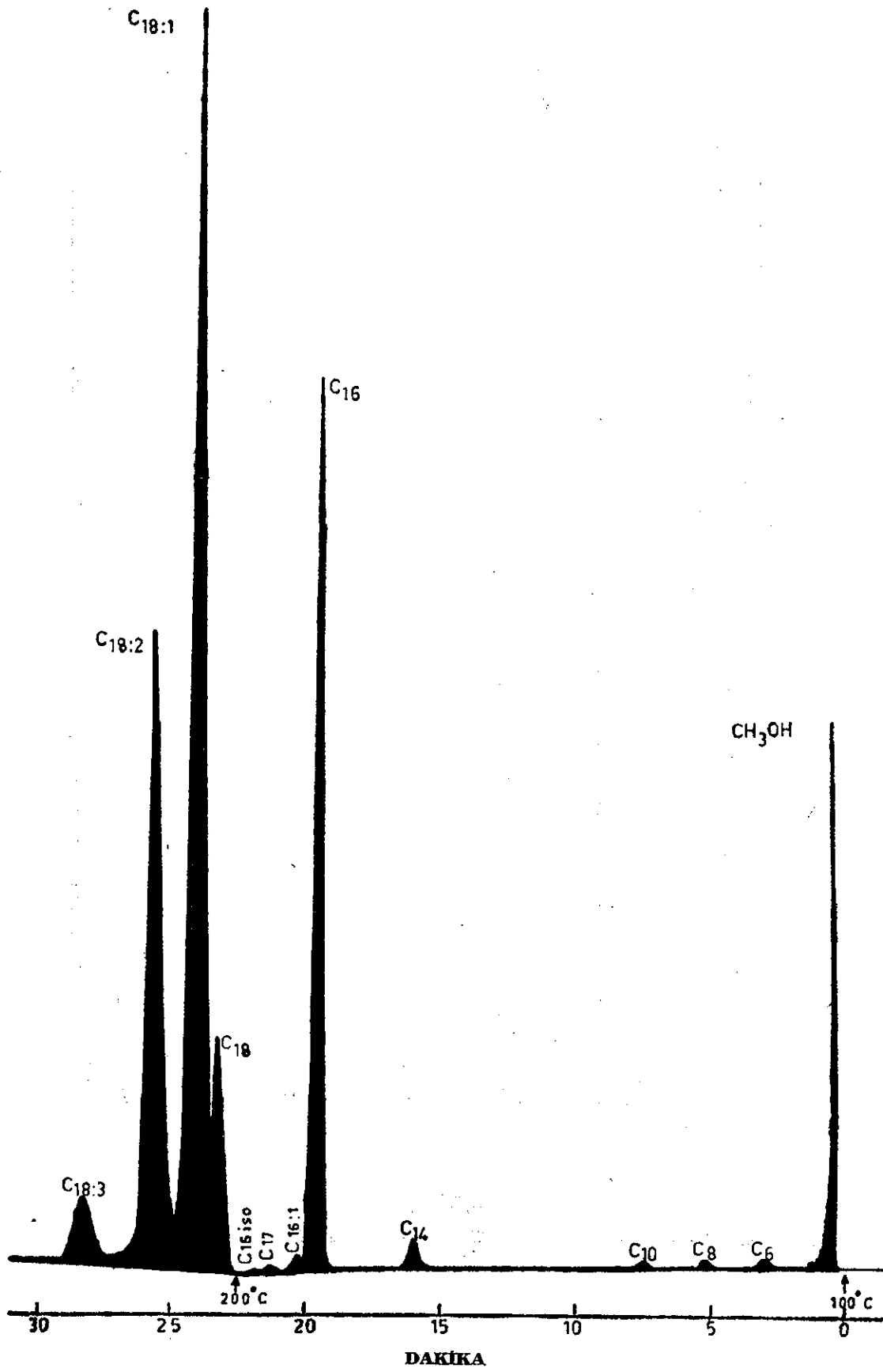
Gaz-kromatografisinde elde edilen kromatogramlar üzerindeki piklerin alanı çeşitli yöntemlerle hesaplanabilir. Bunlar arasında integratörler en gelişmiş şeklidir. Ancak laboratuvarımızda integratörün bulunmaması nedeniyle piklerin alanı, geometrik şekillere tamamlanarak hesaplanmıştır. Metil esterlere ait alanlar bulunduktan sonra, bunlar % olarak hesaplanmış ve düzeltme faktörleri ile çarpılmıştır. Bu değerler yağ asiti metil esterlerine ait olduğu için, yağ asitine dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla yağ asitlerinin ve yağ asiti metil esterlerinin molekül ağırlıklarından yararlanarak bir faktör daha hesaplanmış ve yağ asiti metil esterlerine ait değerler ilgili oldukları faktörle çarpılmak suretiyle yağ asitleri miktarı % olarak hesaplanmıştır. Bazı minör yağ asitleri miktar itibarıyla çok az oldukları ve birbirinden tam anlamı ile ayrılmadıkları için birlikte değerlendirilmiş ve yüzde ifadeleri toplu olarak belirtilmiştir. Bunlardan lavrik

Yağ asitleri metil esterlerinin analizi sırasında cihaz aşağıdaki şekilde ayarlanmıştır :

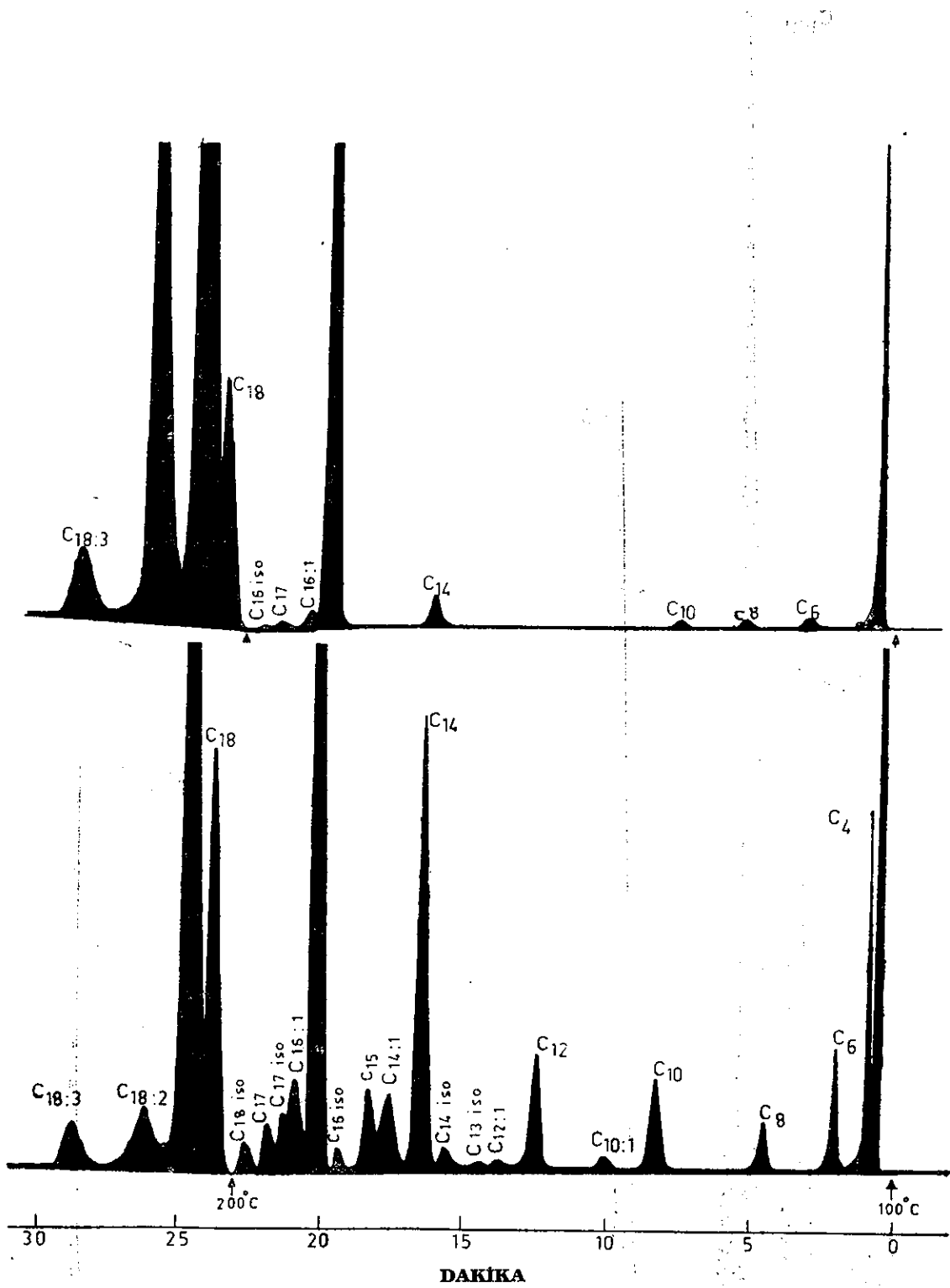
Enjekte Bölümü ısısı	: 200°C
Kolón Bölümü ısısı	: 100-200°C (5°C/dak.)
Dedektör Bölümü ısısı	: 225°C
Hassasiyet	: 2×10^3
Hidrojen gazı basıncı	: 1,4 atü
Azot gazı basıncı (taşıyıcı gaz)	: 1,8 atü (60 ml/dak.)
Kuru hava basıncı	: 3,0 atü
Kâğıdın hızı (kaydedici)	: 0,2 inch/dak.
Kaydedici hassasiyeti	: 10 MV
Enjekte edilen numune miktarı	: 0,4 µl.



DAKİKA
 Kromatogram : 1 — Saf Tereyağında Tesbit Edilen Yağ Asiti Metil Esterleri



Kromatogram : 2 — Yemeklik Margarinde Tesbit Edilen Yağ Asiti Metil Esterleri



Kromatogram : 3 — Tereyağı ve Margarinde Tesbit Edilen Minör Yağ Asiti Metil Esterlerini Gösterir Kesit

asit ile miristik asit arasında bulunan $C_{12:1}$, $C_{13:iso}$, $C_{14:iso}$ Σ_1 olarak; miristik asit ile palmitik asit arasında bulunan $C_{14:1}$, C_{15} , $C_{16:iso}$ Σ_2 olarak ve palmitik asit ile stearik asit arasında bulunan $C_{16:1}$, $C_{17:iso}$, C_{17} , $C_{18:iso}$ ise Σ_3 olarak ifade edilmiştir.

İNCELEME SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ :

Analizi yapılan tereyağı numunelerinde margarin bulunup bulunmadığı;

- Minör yağ asitlerinden,
- Esas yağ asitlerinden,
- Bazı yağ asitleri arasındaki oranlardan yararlanılarak incelenmiştir.

a) Minör Yağ Asitleri :

Tereyağı bünyesindeki esas yağ asitlerinin yanısıra % 1,0'in altında bulunan ve tereyağı için karakteristik olan minör yağ asitleri mevcuttur. Kromatogram: 1'de görülen $C_{10:1}$, $C_{12:1}$, $C_{13:iso}$, $C_{14:iso}$, $C_{14:1}$, C_{15} , $C_{16:iso}$, $C_{16:1}$, $C_{17:iso}$, C_{17} ve $C_{18:iso}$ minör yağ asitleri olarak tesbit edilmiştir. Yemeklik margarinlerden elde edilen 2 numaralı kromatogramda ise adı geçen yağ asitlerinden sadece $C_{16:1}$, C_{17} , $C_{18:iso}$ eser miktarda bulunmaktadır. İncelemeye alınan numunelere ait kromatogramlar tek tek saf tereyağı ve yemeklik margarin kromatogramları ile karşılaştırılmış, minör yağ asitleri bakımından saf tereyağı ile büyük bir yakınlık olduğu tesbit edilmiştir.

Tereyağı ve margarinlerdeki minör yağ asitleri hakkında daha iyi bir fikir sahibi olunması bakımından her iki kromatogramdan kesitler alınarak birarada gösterilmiştir (Kromatogram : 3).

Tereyağına margarinlerle yapılan hilelerin tesbitinde minör yağ asitleri kıymetli ip uçları vermekle beraber, az miktarda margarin katıldığı hallerde tesbit etmek oldukça güç olmaktadır. Çünkü tereyağındaki minör yağ asitleri çeşitli faktörlerin tesiriyle oldukça değişiklik göstermektedirler. Nitekim Σ_1 olarak toplu halde gösterilen $C_{12:1}$, $C_{13:iso}$, $C_{14:iso}$ minör yağ asitleri tereyağı numunelerinde % 0,02 - 0,16 arasında bir değişim göstermiştir. Daha önce Türk tereyağları üzerinde yapılan bir çalışmada bu değer % 0,3 dür. Margarinlerde bu grup yağ asitlerine hiç rastlanmamıştır.

Diğer taraftan miristik asitle (C_{14}), palmitik asit (C_{16}) arasında yer alan minör yağ asitleri % 0,84 - 1,65 arasında değişirken, margarinlerde bu yağ asitlerine hiç rastlanmamıştır. Ancak daha önce Türk tereyağları üzerinde yapılan çalışmalarda bu grup yağ asitleri % 4,87 (16) ve % 4,2 (17) olarak tesbit edilmiştir. Aradaki bu önemli farkın bir hile sonucu meydana geldiği sanılmamaktadır; çünkü saflığı belli olan numunede bile bu değer % 1,46 oluşu, diğer numunelerdeki düşük değerlerin başka faktörlerin tesiriyle meydana geldiğini göstermektedir. Nitekim palmitik asit ile stearik asit arasındaki $C_{16:1}$, $C_{17:iso}$, C_{17} ve $C_{18:iso}$ yağ asitleri toplamı % 0,60 ile % 1,96 arasında değişmiştir. Bu değer, saflığı belli tereyağı numunesinde % 1,29 olarak tesbit edilirken, margarin numunelerinde % 0,2 - 0,3 arasında bulunmuştur.

Yukarıda belirtilen değerler oldukça geniş bir sınır içerisinde değişmektedir. Aynı zamanda, daha önce tereyağlarımızda tesbit edilen değerlerin çok altında bulunmaktadır. Aradaki farklar, çeşitli faktörlerin etkisiyle meydana gelebileceği gibi yemeklik margarin katılması sonucunda da meydana gelmiş olabilir. Bu nedenle kesin sonuca varmak için esas yağ asitlerinin ve özellikle yağ asitleri arasındaki oranların incelenmesi gerekmektedir.

b) Esas Yağ Asitleri :

Bilindiği gibi esas yağ asitleri bakımından tereyağı ve yemeklik margarinler arasında oldukça önemli farklar mevcuttur. Bu durum 1 ve 2 numaralı kromatogramlarda kendisini açıkça göstermektedir. Özellikle alçak moleküllü yağ asitleri açısından farkın çok belirgin olduğu yapılan hesaplamalardan da anlaşılmıştır. Yüksek moleküllü yağ asitlerinde de bazı farklar görülmektedir. Oleik asit tereyağında % 19,50 iken, margarinlerde % 41,1 - 47,9 arasında değişmiştir. Linoleik asit için de durum buna benzemektedir: Margarinlerde % 35,6 - 36,0 gibi oldukça yüksek bir değer gösterirken, tereyağında % 1,77 düzeyinde kalmıştır. İncelenen tereyağı numunelerinde ise bu değer % 1,40 - 2,95 arasında değişmiştir (Cetvel : 1). Daha önce yurdumuz tereyağlarının yağ asitleri spektrumu üzerinde yapılan çalışmalarda linoleik asit % 3,06 (16), % 3,0 (17) olarak

Cetvel : 1

İncelemeye Alınan Numunelerdeki Yağ Asitleri Değerleri (%)

Yağ Asitleri	Saflığı belli Tereyağı Num.	Tereyağı Numuneleri		Margarin Numuneleri	
		Min.	Mak.	Min.	Mak.
Butirik asit (C ₄)	3,37	1,92	5,03	—	—
Kopronik asit (C ₆)	2,33	1,57	2,33	0,10	0,10
Kaprilik asit (C ₈)	1,37	0,80	1,64	0,80	0,10
Kaprik asit (C ₁₀)	4,12	1,47	6,53	0,00	0,20
Kaproleik asit (C _{10:1})	0,25	0,10	0,27	—	—
Lavrik asit (C ₁₂)	3,39	1,78	3,39	0,00	0,30
Σ ₁	0,11	0,02	0,16	—	—
Mirisitik asit (C ₁₄)	11,51	8,90	12,74	0,50	0,90
Σ ₂	1,46	0,84	1,65	—	—
Palmitik asit (C ₁₆)	32,09	25,44	34,68	9,70	20,60
Σ ₃	1,29	0,60	1,96	0,20	0,30
Stearik asit (C ₁₈)	8,68	6,95	13,43	5,50	10,00
Oleik asit (C _{18:1})	19,50	18,57	30,13	41,10	47,90
Linoleik asit (C _{18:2})	1,77	1,40	2,93	35,60	36,00
Linolenik asit (C _{18:3})	1,04	1,04	2,58	0,70	1,80

$$\Sigma_1 = C_{12:1} + C_{13iso} + C_{14iso}$$

$$\Sigma_2 = C_{14:1} + C_{15} + C_{16iiso}$$

$$\Sigma_3 = C_{16:1} + C_{17iso} + C_{17} + 18iso$$

tesbit edilmiştir. Yabancı tereyağlarında da bu değer tarafımızdan bulunan değerlerle büyük bir yakınlık göstermektedir (4, 10, 13, 15, 21, 22). Linoleik asit miktarı tereyağında oldukça sabit bir değer göstermektedir ve margarinlere oranla çok düşük bir düzeydedir. Bu nedenle margarinle yapılan hilelerde bu yağ asitinin oranı önemli görülmektedir. İncelemeye alınan bütün numunelerde linoleik asit miktarı normal değerler göstermiştir. Tereyağına % 10 margarin katılması halinde bile linoleik

asit miktarında önemli bir artışın olduğu (17) göz önünde tutulursa, incelemeye alınan numunelerde margarinle yapılmış bir hilenin söz konusu olmadığı söylenebilir. Tereyağı ve margarin numunelerinde linoleik asitten sonra miristik asit oranı da, bize hileler konusunda kıymetli ip uçları vermektedir. Cetvel : 1'de görüldüğü gibi, miristik asit miktarı tereyağında % 11,5 iken, yemeklik margarinlerde % 0,5 ile % 0,9 arasında değişmektedir. Diğer numunelerde ise % 8,90 - 12,74 arasında oyna-

maktadır. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi, tereyağına margarinlerle yapılacak bir hile sonucu miristik asit oranında gözle görülebilir bir düşüş olacaktır. İncelemeye alınan numuneler arasında anormal sayılabilecek derecede düşük değerlere rastlanmamıştır.

c) Muhtelif Yağ Asitleri Arasındaki Oranlar :

Son senelerde bazı yağ asitleri arasındaki oranlar hakkında bir çok araştırma yayınlanmıştır. Bu bilgiler tereyağına yabancı yağlarla yapılan hilelerin tesbitinde çok yararlı olmaktadır. Bu değerler tereyağın saflığı yönünden bir kriter olabilmekte ve tereyağın karakterize edebilmektedir. Bazı faktörlerin etkisiyle bu oranlarda değişmeler olmakla beraber, değişim sınırlarının çok dar bir saha içerisinde bulunduğu tesbit edilmiştir.

Bazı araştırmacılar alçak moleküllü yağ asitleri arasındaki oranlardan yararlanmak suretiyle tereyağının saflığını araştırmışlar veya margarinlerle mukayeseli araştırmalar yapmışlardır. Ancak yurdumuzda margarin sanayiinde kullanılan bitkisel yağların alçak moleküllü yağ asitlerini ihtiva etmemeleri, buna karşılık daha ziyade yüksek moleküllü ve özellikle doymamış yağ asitlerini ihtiva etmiş olmaları nedeniyle, incelememizde yüksek moleküllü bazı yağ asitleri arasındaki oranlar üzerinde durulmuştur. Analizi yapılan numunelerden elde edilen oranlar 2 numaralı cetvelde biraraya getirilmiştir. Margarinlerde de bulunması nedeniyle palmitik asit/miristik asit, oleik asit/stearik asit, linoleik asit/oleik asit ve linolenik asit/linoleik asit arasında tesbit edilen değerler bu cetvele alınmıştır.

Görüldüğü gibi, palmitik asit ile miristik asit arasında tesbit edilen oran, incelemeye alınan numunelerde 2,38 - 3,88 arasında değişmiştir. Buna karşılık margarinlerdeki en düşük değer 12,33 olup, numunelerdeki en fazla değerden oldukça büyük bulunmaktadır. Bu konuda diğer araştırmacıların tesbit ettikleri değerler incelendiğinde; Guyot ve Piraux'un Belçika tereyağlarında en fazla 4,70 olarak tesbit ettikleri, ancak bu değerlerin de margarinlere oranla çok düşük olduğu görülmektedir.

Cetvelde görülen oranlardan özellikle linolenik asit/oleik asit ile linolenik asit/linoleik asit arasındaki oranlar oldukça ilgi çekicidir. $C_{18:2}/C_{18:1}$ arasındaki oran margarinlerde minimum 0,74 olarak hesaplanmıştır. Bu değer tereyağlardaki minimum değerlerin 7 katından daha fazladır. $C_{18:3}/C_{18:2}$ oranı tereyağı numunelerinde 0,45 - 1,49 arasında değişmiştir. Oysa bu değer margarinlerde 0,05'in üzerine çıkmamıştır. 3 numaralı cetvel tetkik edildiğinde, diğer bazı araştırmacılar tarafından tesbit edilen değerlerin, bizim değerlerimizi tamamen desteklediği görülmektedir.

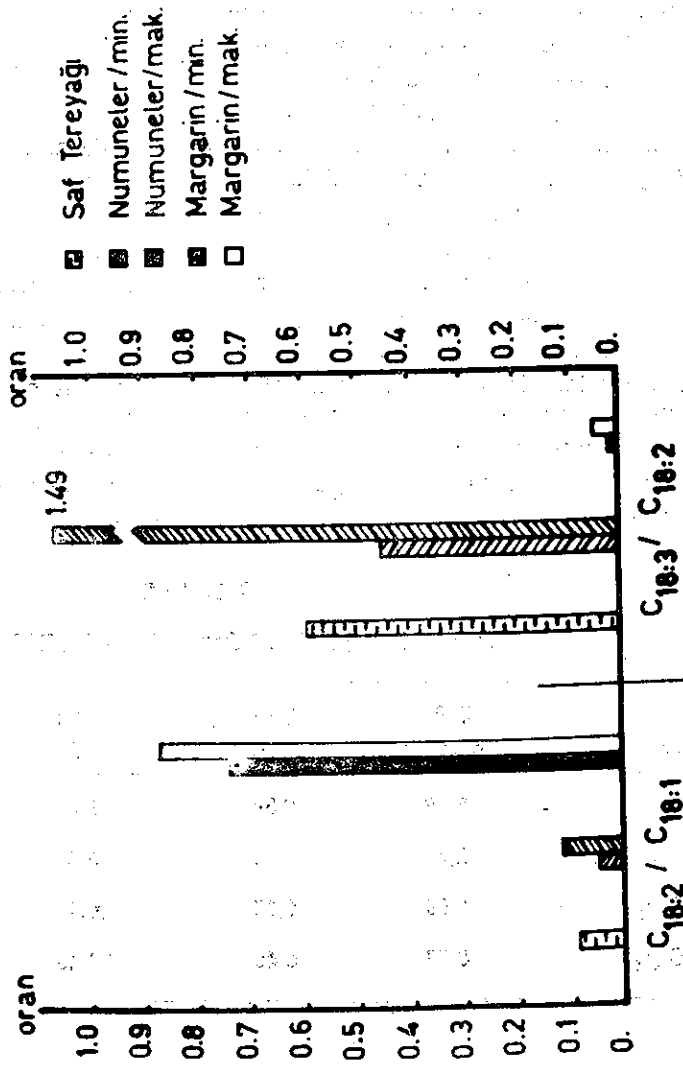
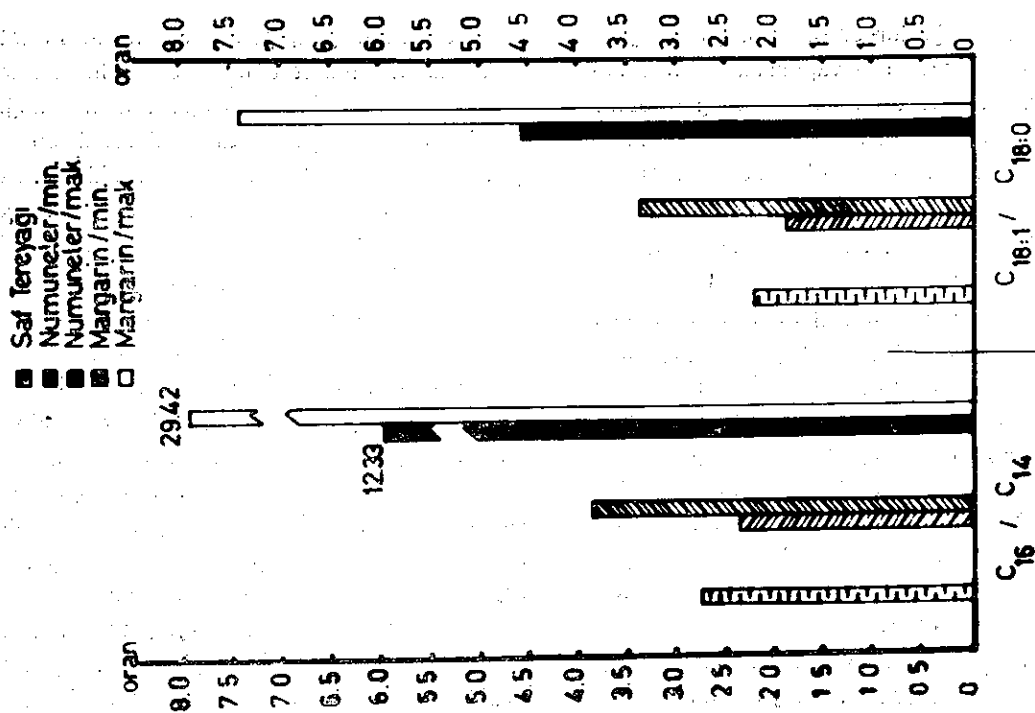
Yukarıda tesbit edilen muhtelif yağ asitleri arasındaki oranlar hakkında daha iyi bilgi sahibi olunabilmesi amacıyla 1 ve 2 numaralı şekiller hazırlanmıştır. Saflığı belli tereyağı değerleri, diğer tereyağı numunelerine ait değişim sınırları içerisinde bulunmaktadır. Şekillerden de açıkça görüldüğü gibi, margarinlerde tesbit edilen değerlerle, tereyağı numunelerindeki değerler arasında oldukça önemli farklar mevcuttur.

Tereyağı ve margarinlerde tesbit edilen oranlar arasında kesin farkların olduğu ortaya

Cetvel : 2

Muhtelif Yağ Asitleri Arasında Tesbit Edilen Oranlar

Oranlar	Saf Tereyağı	Tereyağı Numuneleri		Margarin Numuneleri	
		Min.	Maks	Min.	Mak.
$C_{16}/14$	2,79	2,38	3,88	12,33	29,42
$C_{18:1}/C_{18}$	2,25	1,90	3,40	4,56	7,47
$C_{18:2}/C_{18:1}$	0,09	0,05	0,12	0,74	0,87
$C_{18:3}/C_{18:2}$	0,59	0,45	1,49	0,019	0,05



Şekil : 2 — Palmitik asit/Miristik asit ve Oleik asit/Stearik asit oranları

Şekil : 1 — Linolenik asit/Linoleik asit ve Linoleik asit/Oleik asit oranları

Cetvel : 3

İncelemeye Alınan Tereyağlarındaki Muhtelif Yağ Asitleri Arasında Tesbit Edilen Oranların Diğer Araştırmacıların

Tesbit Ettikleri Oranlarla Mukayesesi

Oranlar	Kendi Araştırma	Hendrickx, H Huyghebaert, A	Chioffi ve Mogon	Guyot ve Praud	Metin	Strocchi ve Arkadaşları	Valuci ve Coflari	Janoschek ve Metin	Doro ve Gzburcci
C_4/C_6	1.22-2.11	1.52-2.11	—	—	—	—	—	—	—
$C_4/C_6 + C_8$	0.80-1.97	0.72-1.60	0.83-1.32	—	—	0.76-1.25	0.98-1.38	—	—
C_6/C_8	1.21-2.09	1.42-2.22	1.33-2.44	—	—	—	—	1.20-1.87	—
C_{10}/C_8	1.83-4.08	1.58-2.83	1.67-2.30	—	—	—	—	—	1.5-2.4
C_{12}/C_{10}	0.60-1.21	1.06-1.36	1.04-1.17	0.93-4.06	—	0.92-1.38	0.92-1.80	1.11-1.53	1.0-1.2
C_{14}/C_{12}	3.14-4.73	2.20-4.06	3.04-3.81	1.55-4.80	—	2.66-3.70	—	2.78-3.65	3.2-3.8
C_{61}/C_{14}	2.38-3.88	1.87-2.95	2.16-2.70	1.70-4.70	1.47-2.02	—	—	—	—
C_{18}/C_{16}	0.20-0.49	0.25-0.76	0.21-0.52	—	0.4 -0.45	—	—	—	—
$C_{18:1}/C_{16}$	0.53-1.16	0.75-1.55	—	0.36-1.70	—	—	—	—	—
$C_{18:1}/C_{18}$	1.90-3.40	1.85-3.06	2.05-3.42	1.80-3.35	2.21-2.72	2.10-2.80	—	—	—
$C_{18:2}/C_{18:1}$	0.05-0.12	—	—	—	0.09-0.12	—	—	—	—
$C_{81:3}/C_{18:2}$	0.45-1.49	0.42-1.45	—	0.43-4.0	0.60-0.75	—	—	—	—

çıktıktan sonra, analiz sonuçlarından yararlanılarak diğer yağ asitleri arasındaki oranlar da hesaplanmış ve bazı araştırmacıların bulmuş oldukları değerlerle birlikte 3 numaralı cetvelde biraraya getirilmiştir. Cetvelde, adı geçen araştırmacılar bulmuş oldukları değerlerin tereyağı için karakteristik olduğunu ve bu yolla tereyağına yapılacak hilelerin tesbit edilebileceğini belirtmektedirler. O halde bu oranların belli sınırlar içinde kalması da tereyağın saflığı hakkında kıymetli ip uçları vermektedir.

Alçak moleküllü yağ asitleri arasındaki oranların, özellikle butirik asitten yararlanılarak tesbit edilen oranlarda tereyağına sentetik yağ katılıp katılmadığı anlaşılmaktadır. Bu yağ asitinden yararlanarak hesaplanan oranlar, Hendrickx ve Huyghebaert (12) tarafından bulunan değerlere çok yakın bulunmuştur. Diğer oranlar da karşılaştırıldığında oldukça yakın değerlerin olduğu açıkça görülmektedir. Aradaki önemli olmayan farkların mevsim, yemleme, çevre şartları, hayvan ırkı gibi faktörlerin etkisi ile meydana geldiğini göz önünde bulundurmak gerekir.

Netice olarak, Ankara piyasasında temin edilen tereyağlarına margarinle bir hilenin yapılmadığı anlaşılmıştır. Diğer taraftan yağ asitleri bileşimi ve bunlardan elde edilen oranlar da tereyağını karakterize eden sınırlar içerisinde kalmıştır.

ÖZET :

Ankara piyasasından temin edilen 20 tereyağı numunesi, yemeklik margarinlerle katkılı olup olmadıkları bakımından gaz-kromatografisi ile incelenmiştir. Saflığı belli tereyağı ve 3 ayrı marka margarin de incelemeye alınarak bütün numunelerin yağ asitleri spektrumu tesbit edilmiş ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada :

- a) minör yağ asitleri,
- b) esas yağ asitleri,
- c) bazı yağ asitleri arasındaki oranlar tetkik edilmiştir.

Tereyağı numunelerinde minör yağ asitleri miktarı toplu halde % 1,56 - 3,94 arasında oynarken, margarinlerde en fazla % 0,30 olarak tesbit edilmiştir. Esas yağ asitleri bakımından da önemli farklar tesbit edilmiş, özellikle oleik, linoleik ve miristik asit değerlerinden tereyağı

numunelerinin margarinlerle katkılı olmadığı anlaşılmıştır.

Muhtelif yağ asitleri arasındaki oranlar tesbit edilmiş, bunlara ait değerler cetvel ve şekillerle gösterilmiştir. Oranlardan da elde edilen sonuç, tereyağı numunelerine margarinlerle bir hilenin yapılmadığını ortaya koymuştur. C_{16}/C_{14} oranı margarinde en az 12,33 iken, numunelerdeki en yüksek değer 3,88 olarak saptanmıştır. $C_{18:1}/C_{18:0}$, $C_{18:2}/C_{18:1}$ ve $C_{18:3}/C_{18:2}$ oranlarından elde edilen değerler de normal sınırlar içerisinde kalmıştır. Ayrıca yağ asitleri arasında tesbit edilen oranlar, diğer bazı araştırmacılar tarafından bulunan değerlerle karşılaştırılarak kritiği yapılmıştır.

SUMMARY :

Samples of 20 different brands of butter obtained from the marketplaces in Ankara have been analysed by Gas - Chromatography for any possible adulteration with margarines. Samples of three brands of margarin and a butter of know purity were also included in the study. Fatty acid spectrums of all samples were determined and compared with those samples known purity. Minor and major fatty acids and the ratio between some of the fatty acids were examined.

The amount of total minor fatty acids in butter samples varied from 1,56 % to 3,94 % whereas margarines showed a maximum value of 0,30 %. Analysis of major fatty acids showed that there were considerable differences between butter and margarine samples. The values obtained, particularly for oleic, linoleic and myristic acids, indicated no adulteration with margarine.

The ratios between various fatty acids were determined and the results are given as tables and figures. These ratios confirmed the purity of butter samples. The minimum value of the ratio of C_{16}/C_{14} was 12,33 in margarine were the butter samples had a maximum value of 3,88. The numerical values of the ratios obtained for $C_{18:1}/C_{18:0}$, $C_{18:2}/C_{18:1}$ and $C_{18:3}/C_{18:2}$ stayed within the accepted limits.

Furthermore, the ratios calculated for all fatty acids were compared with the data published by others and the results were discussed in detail.

YARARLANILAN KAYNAKLAR :

1. ANTILA, V. : (1965) — Die Fettsaeureszusammensetzung des finnischen Milchfettes. *Finnisch J. of Dairy Sci.* XXV. 3-8.
2. ANTILA, V. : (1966) — Fatty acid composition solidification and melting of finnisch butter fat. *Finnisch J. of Dairy Sci.* 27.. (1), 7-72. «Ahnmistin» *Milchwissenschaft*, 22, (9), 584, (1967).
3. ANTILA, V. ve LUOTO, K. : (1966) — Die Zusammensetzung des finnischen Butterfettes. XVII. International Milchwirtschaftkong. C. 127-133.
4. GUYOT, A., PIRAUX, F. : (1964) — Etude par la chromatographie en phase gazeuse de la matière grasse des beurres de laiterie belges. *Bullet de l'Institut Agronomique et des Stations des Recherches de Gembloux*. Bd. 32, 190-221.
5. GUYOT, A. : (1965) — Composition de la matière grasse des beurres belges et recherche des falsifications par chromatographie en phase gazeuse. *J. de Pharmacie de Belgique*. No. 9-10, 367-396.
6. GUYOT, A. ve PIRAUX, E. F. : (1966) — La chromatographie en phase gazeuse comme moyen de détection des falsifications des beurres. XVII. Intern. Milchwirtsch. Kongress C. 199-206.
7. GUYOT, A. : (1967) — La chromatographie en phase gazeuse appliquée à la recherche des falsifications de la matière grasse butrique. *Centre de Recherches Agronomiques de Gembloux* 18. Mai, 43-75.
8. GUYOT, A. : (1968) — Determinaton des falsifications du beurre par certains graisses transsesterifiées grâce à l'analyse des acides gras et des stéroïdes. *Bulletin de Recherches Agronomiques de Gembloux N. S.*, 3, R, 123-157.
9. GUYOT, A. : (1968) — Determinaton des falsifications du beurre par certains soindoux industriels grâce à l'analyse des acides gras et des stéroïdes. *Bulletin de Recherches Agronomiques de Gembloux N. S. - T. III* n° 3, 471-502.
10. GUYOT, A. : (1969) — Identification des mélanges de corps gras par l'analyse des acides gras et des stéroïdes. *Bulletin de Recherches Agronomiques de Gembloux N. S. - T. IV*, nos, 3-4.
11. HAENNI, H. : (1963) — Die gaschromatographische Bestimmung fremder Fette in Butterfett. *Kieler Milchwirtsch. Forschungsber.* 15, 407-417.
12. HUYGHEBAERT, A. ve HENDRIKX, H. : (1971) — Studies on Belgian butterfat. 3. The Fatty acid composition. *Milchwissenschaft* 26 (10), 613-617.
13. JANOSCHEK, A. ve METIN, M. : (1968) — Das Fettsaeurespektrum von deutscher Winterbutter und Sommerbutter, türkischer und italienischer Butter, sowie von deutscher Margarine. *Milchwissenschaft* 23, (1), 29-33.
14. KIERMEIER, F. ve RENNER, E. : (1966) — Über die Fettsaeurezusammensetzung des Milchfettes. XVII. Intern. Milchwirtschafts. Kongress, C, 145-148.
15. KUZDZAL - SAVOIE, S. ve KUZDZAL, W. : (1970) — L'analyse des sterols et le controle de la purete de beurre. *Le Technique Laitiere* No. 650 (1969), 653-654.
16. METIN, M. : (1968) — Fettsaeurespektrum türkischer Butter im Vergleich zu deutscher Butter. *Milchwissenschaft* 23, (5). 276-279.
17. METIN, M. : (1971) — Yurdumuzda, tereyağlarına yemelik margarinler karıştırmak suretiyle yapılan hilelerin tesbiti üzerinde gaz - kromatografisi metodu ile araştırmalar. (Baskıda).
18. ROOS, J. B., VERSNEL, A. ve WERDMULLER, A. : (1963) — Die gaschromatographische Bestimmung der niederen Fettsaeuren von Milchfett und deren Anwendung zum Nachweis von Fremdfetten. *Kieler Milchwirtsch. Forschungsber.*, 15, 515-526.
19. SADINI, V. : (1963) — Contributo alla cooscenza della materia grasse del latte e dei formaggi di pecora Italiani. *Il Latta*, 37, 933-942.
20. SVENSEN, A. ve YSTGAARD, O. M. : (1966) — Die Zusammensetzung der Fettsaeuren im norwegischen Butterfett. XVII. Intern. Milchwirtschaftskongress C. 135-144.
21. TIMMEN, H. : (1963) — Gaschromatographischer Butter - Margarine Vergleich als Hilfsmittel zur Klärung von Butterproblemen. *Kieler Milchwirtsch. Forschungsber.*, 15, (5), 391-406.
22. WAGNER, J. M. : (1966) — Die Fettsaeuren des Milchfettes einer Rotviehherder in Verlauf eines Jahres. *Diss. des Justus - Liebig UUniversitaet zu Giessen*.
23. WARD, R. M. ve ALLEN, R. S. : (1957) — Polyunsaturated fatty acids in legume - grass silage. *J. of Agricultural and Food Chem.* 5, 765-767.
24. WOLFF, P. : (1961) — Anwendung der Gas - Chromatographie zur Kontrolle der Reinheit von Fettstoffen (Olegineux 15, 109, (1960). *Fette - Seifen - Anstrichmittel*, 63, 573.