

# ERZURUM ve KARS YÖRESİ TEREYAĞLARININ GAZ KROMATOĞRAFİK

## ANALİZİ

Dr. Gürol ERGİN (1)

### 1. Makro ve Minör Yağ Asitleri Spektrumu.

#### ÖZET

*Süt yağının yağ asitleri kompozisyonu ile tereyağ yapım teknolojisi, tereyağın kalitesi ve besin değeri genel olarak birbirine bağlı bulunmaktadır.*

*Bu araştırmada Erzurum-Kars yöresi tereyağlarının gaz kromatografisi metodu ile yağ asitleri bileşimi saptanarak, çeşitli yağ asitleri arasındaki istatistik ilişkiler ve oranlar ortaya konmuştur. Araştırmada elde edilen sonuçlar, araştırmaya konu olan örnek sayısının azlığı (17) nedeni ile daha geniş araştırmalarla desteklenmek zorundadır.*

*Ayrıca yurdumuz tereyağları için bildirilen yağ asidi kompozisyonları arasındaki farkların nedenlerinin de ayrı araştırmalarla ortaya konması gerekmektedir.*

*Araştırmanın serbest yağ asitlerinin miktar ve bileşimi ile ilgili bölümü ayrıca yayımlanacaktır.*

#### GİRİŞ

Tereyağ, üstün lezzetliliği, sindiriminin diğer yağlardan kolay oluşu, esansiyel yağ asitlerini ve yağda çözünen A, E, D, K, vitaminlerini içermesi bakımından diğer yağlara üstün tutulmaktadır. Tereyağın esasını oluşturan süt yağının diğer yağlara oranla daha kolay sindirilmesi onun kendine özgü yağ asitleri bileşimine ve düşük erime noktasına sahip oluşuna dayanmakta, ayrıca süt yağını oluşturan

trigliseridlerdeki yağ asitlerinin yerlerine bağlı bulunmaktadır.

Süt yağı bileşimine giren yağ asitleri ve bunların toplam yağ asitleri kompozisyonundaki oranları üzerinde pek çok araştırma yapılmış, özellikle makro yağ asitleri üzerinde oldukça geniş yayınlar ortaya konmuştur. Bir kaç yıl öncesine dek tereyağ kompozisyonuna giren yağ asitlerinden yalnız linoleik ve araşidonik asitler esansiyel önemde olduklarından incelenirken ve yağ asitlerinin doymuş-doyma-

(1) Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Süt Teknolojisi Kürsüsü

miş, kısa—orta ve uzun zincirli olu-  
şları üzerinde durulurken bugün  
yağ asitlerinin tek tek incelenme-  
sine, bunların metabolik—fizyolo-  
jik önemlerinin araştırılmasına ge-  
çilmiş % 0,01 den daha düşük o-  
randa bulunan yağ asitlerinin bile  
çeşitli yöntemlerle kalitatif—kan-  
titatif değerlendirilmesi çalışmaları  
na geçilmiştir.

Süt yağı bileşimine giren çe-  
şitli yağ asitlerinin beslenme ve  
sağlık açısından önemleri ayrıntıla-  
rı ile incelenirken örneğin, John ve  
Schweigart (1958) tarafından kısa  
zincirli yağ asitlerinin tüberküloz  
ve lepraya karşı etkide bulunma  
ve mantarlara karşı biyostatik etki  
olanağı kabul edilmekte, Bach ve  
Metais (1970) kısa ve orta zincirli  
yağ asitlerinin aside dayanıklı belli  
bakteriler ile mantarlara karşı bak-  
terisid ve fungusid özelliğinden söz  
etmektedirler. Grimmer (1964) ise,  
Cis—9 Pentadecen ve Cis—9 Hep-  
tadecen asitlerin iltihaplanmayı  
önlediğini yazmaktadır.

Bugüne dek tereyağ—sütyağın-  
daki yağ asitleri kompozisyonu üze-  
rine yemlemenin, mevsimlerin, lak-  
tasyon süresinin, gebelik ve buza-  
ğılama yaşının, verimin, sabah ve  
akşam sağımının, tek tek hay-  
vanların, ırkların ve genetik yapının  
etkileri bir çok araştırmacı tarafın-  
dan araştırılmış ve ilginç sonuçlar  
ortaya konmuştur. (Kosmack 1973).

Gaz kromatografisinin ortaya  
konulması ile sütte önce 15 makro  
yağ asidi saptanmış, daha sonra ö-  
zellikle kapilar kolonların geliştiril-  
mesiyle Herb ve Magitman (1962)

45, Ryhage (1966) 56 minör yağ a-  
sidi bulunduğunu kanıtlamış, Sc-  
hulz (1964) ise o tarihlerde yakla-  
şık 80 minör yağ asidinin bilindi-  
ğini bildirmiştir. Reiser (1969) süt  
yağının en az 125 yağ asitinden o-  
luştugu kanaatindedir.

Minör yağ asitlerinin çok sayıda  
ortaya çıkışı doymamış yağ asitle-  
rinde çift bağların, yağ asidi zin-  
cirindeki C—atomlarının her birin-  
de lokalize olabilmelerinden, böyle-  
ce bir çok pozisyonizomerinin bu-  
lunuşundan olduğu gibi, cis—trans,  
trans—trans, trans—cis gibi strük-  
tür ya da stereo—izomeri denilen  
durumlardan da ortaya çıkmaktadır.  
Ayrıca dallanmış yağ asitlerinde de  
pozisyon izomerleri görülmekte,  
yalnız izo değil bunun yanında an-  
teizo—pozisyonlar da ortaya çık-  
maktadır (Ryhage 1967).

CH<sub>3</sub> biçimindeki dallanma izo—yağ  
asitlerinde C zincirinin başladığı  
metil kökünden itibaren ilk C ato-  
munda, ante izo yağ asitlerinde ise  
ikinci C atomunda görülmektedir.

Bugünkü bilgiler ışığında yağ  
asitleri 3 ana gruba ayrılmakta, bu  
gruplarda kendi aralarında alt grup-  
lar göstermektedir.

1. Doymuş, dallanmamış yağ asit-  
leri
  - a. Tam sayılı (çift karbon sayılı)
  - b. Tam sayılı olmayan (tek kar-  
bon sayılı)
2. Doymuş, dallanmış yağ asitleri
  - a. Tam sayılı (izo ve ante izo)
  - b. Tam sayılı olmayan (izo ve an-  
te izo)

### 3. Doymamış yağ asitleri

a. Monodoymamış (çeşitli pozisyon izomerleri)

b. Poli doymamış (çeşitli strük-tür izomerleri)

Genel olarak yağ asitleri spektrumuna % 1 den daha az miktarda katılan tüm yağ asitleri minör yağ asidi olarak adlandırılmaktadır.

Son yıllarda miktarı çok düşük (% 0.01 den az) olduğu için ancak bazı ön işlemler ve miktar bakımından artırım yapıldıktan sonra kantitatif olarak kanıtlanabilen yağ asitlerinin saptanması sonucu, trigliserid fraksiyonuna % 0.01-1.0 oranında katılan yağ asitlerinin minör yağ asitleri içerisinde sayılması, % 0.01 den daha az miktarda olan yağ asitlerinin ise iz yağ asitleri olarak değerlendirilmesi gerektiği görüşü yaygınlık kazanmaktadır (Melcher 1975). Buna karşılık bazı araştırmacılar süt yağı trigliseridlerine % 0.1 den daha düşük oranda katılan yağ asitlerini iz yağ asitleri olarak kabul etmektedirler (Svensen ve Ystgaard 1966).

Bu araştırmada tereyağlarımızdaki gerek makro, gerekse mikro yağ asitleri gaz kromatografisi ile saptanmış, ayrıca—5°C de 3 aylık bekleme sonucu ortaya çıkan serbest yağ asitleri de hem toplam miktarları ve hem de kompozisyon yönünden incelenmiştir. 3 aylık süre sonunda aynı tereyağlarda TBA (2—Tiobarbitürik asit) testi ile de kimyasal bozulmanın saptanması incelenmiş olup, bu araştırma ayrıca yayınlanacaktır.

Araştırmalarımız şu amaçlara yöneliktir.

1. Erzurum—Kars yöresi inek sütlerinden elde edilen tereyağların bileşimini saptamak ve birbiri ile kıyaslamak.

2. Makro yağ asitleri yanında mümkün olan ölçüde mikro yağ asitlerinin oranlarını ortaya koymak.

3. Elde edilen sonuçları, yerli, yabancı araştırmacıların bildirdikleri ile kıyaslamak.

4. Bazı yağ asitlerinin birbirlerine oranlarına, tereyağın katkılı olup olmadığının araştırılmasında verilen önemi elimizdeki örnekler bakımından incelemek.

5. Belli sıcaklık derecesinde, belli süre bekletilen tereyağlarda ortaya çıkan kimyasal değişimlerin bir kısmını ortaya koymak.

## MATERYAL VE METOD

### A. Materyal

Tereyağ örnekleri 1973 Mart'ında Erzurum ve Kars'ın çeşitli köylerinde ve ayrıca Atatürk Üniversitesi Süthanesi ile T.S.E.K. Kars Süt Mamülleri Fabrikasında inek sütünden özel olarak yaptırılıp, yapıldıkları gün + 4°C dolayında saklanmış ve içi buz torbaları ile kaplı ısı geçirmeyen özel çanta içerisinde uçak ile araştırma yeri olan Almanya'ya gönderilmiş ve hemen —5°C lik soğutucuya konularak analizlerin yapılmasına geçilmiştir. Analizlerde 17

tereyağı örneği kullanılmıştır. Tereyağ örnekleri  $-5^{\circ}\text{C}$  de 3 ay bekletildikten sonra serbest yağ asitleri belirtilmesine geçilmiştir.

## B. Metod

### I — Yağ Asitlerinin Gaz kromatografik belirtilmesi

#### 1. Tereyağdan süt yağının elde edilmesi.

Bu amaçla istenen miktarda tereyağ alınıp, 250-300 cc. lik bir beherglas içerisinde yeteri kadar kizelgel ile karıştırılır. Karışım bulamaç durumuna gelince bir miktar daha kizelgel eklenip, un benzeri kuru bir toz durumunu alıncaya dek dövülür. Bu sırada gerek beherglasda, gerekse karıştırma işleminde kullanılan cam çubukta yapışmış hiç bir yağ parçacığı kalmamalıdır. Bu işlem sırasında tereyağda bulunan su kizelgel tarafından absorbe edilir. Sonra 50 cc eter, toz biçimindeki tereyağ-kizelgel karışımına eklenip, 15-20 dakika bekletilir ve eterli çözelti filtre kâğıdı yardımıyla 200 cc. lik altı yuvarlak bir balona süzülür. Bu işlem 3-4 kez -eter sarı renk almayıncaya dek- yinelenir. Böylece sütyağı - eter karışımı elde edilir. Süt yağından eterin uzaklaştırılması ise vakumlu döner buharlaştırıcı ile elde edilir. Eterin buharlaşmasını hızlandırmak için  $45^{\circ}\text{C}$  lik su banyosu ile çalışılır. Bu işlemlerin sonunda elde edilen çözücüsüz, susuz ve sütün diğer unsurlarını içermeyen saf süt yağı, metil esterlerin hazırlanmasında kullanılır.

#### 2. Metilesterlerin hazırlanışı

Süt yağı trigliseridlerinin metil esterleri biçiminde yeniden esterleştirilmesi Sadini (1963) tarafından bildirilen ve Metin (1968) tarafından modifiye edilen metod ile gerçekleştirildi. Bunun için 2 cc. lik ampüllere 1 cc daha önce su, çözücü ve diğer unsurlardan arındırılmış süt yağı pipetle koyulduktan sonra 0.9 cc katalizatör katılır ve ampuller küçük bir bünzen beki alevinde kapatılır,  $110^{\circ}\text{C}$  deki kurutma dolabında 72 saat esterleştirmeye bırakılır. Bu süre içerisinde metil esterlerin oluşumu tamamlanır ve ampullerde üstte metil esterler, altta da açığa çıkan gliserin ve metilalkolün artan kısmı olmak üzere iki katman oluşur. Gaz kromatografik analiz için kesinlikle üstteki katmandır. örnek alınmalıdır. Çünkü gliserin kolonların ayırma gücünü azaltmaktadır.

#### Katalizatör karışımının hazırlanışı :

0.9 gr.  $\text{ZnCl}_2$  100 cc. lik erlenmayere koyulup, suyundan arındırılması için alev üzerinde dikkatlice eritilir. Soğuduktan sonra 25 cc mutlak metilalkol eklenir ve  $\text{ZnCl}_2$  metilalkol içerisinde tam olarak eriyinceye dek çalkanır. sonra çözeltiye 0.25 gr. Zn tozu katılır.

Bu katalizatör karışımının dayanma süresi 1 gün olup kullanılabacağı gün taze olarak hazırlanması gerekir. Çok higroskopik olduğundan kısa sürede süt gibi bula-

nık bir renk alır, ki bu durum katalizatörün kullanma yeteneğini yitirdiğini gösterir. Katalizatör her kullanılıştta çok iyi karıştırılmalıdır.

### 3. Yağ asiti metil esterlerinin gazkromatografik analizi

a. Gazkromatograf : Çift aleviyonizasyon detektör, Multi-level temperatür programlayıcısı ve otomatik örnek verici ile donatılmış Hewlett-Packard firmasının 7620 A model Gazkromatograf aygıtı.

b. İntegratör : Kantitatif değerlendirilmede Hewlett-Packard firmasının 3373 B modeli elektronik integratörü kullanılmıştır.

c. Ayırma kolonları : 3,6 m. boyunda 1/8 Zoli çapında cam kolonlar.

İstasyoner faz : 70-100 Mesh slanize kizelgur'da (MERCK 9751) % 10 SP 1000.

d. Taşıyıcı gaz : N<sub>2</sub> , 20 cc/dak.

Yanıcı gazlar: H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>

e. Temperatür Programı :

Başlangıç temperatürü : 80°C

Son temperatür : 225°C

Temperatür, başlangıçtan 150°C ye dek 10°C/dak., 150°-170°C ler arasında 2°C/dak. artırılmış, 170°C de 8 dakika değişmez tutulmuş, 170°-225°C arasında yine 20°C/dak. yükseltilmiş ve 225°C

de de 20 dakika değişmez sıcaklıkta çalışılmıştır. Toplam analiz süresi 70 dakika olmuştur.

f. Enjektde edilen miktar: 0.1µl.

Her bir pikin tanınmasında saf test maddelerinin retensiyon zamanları ile kıyaslamadan yararlanılmıştır.

Her bir pik için İntegratör ile elde edilen yüzey değerleri üç etmenin birleşmesiyle oluşan bir düzeltme etmeni ile düzeltilmiştir. Bu üç etmen :

a. C<sub>10</sub>'a dek kısa zincirli yağ asitlerinin geliserin ve katalizatör karışımı artığında çözünmesi.

b. Yağ asitlerinin yağ asidi-metil esterleri durumunda oluşu,

c. Gazkromatografisinde ayırmada ortaya çıkan hatalar'dır.

II — Serbest Yağasitlerinin Belirtilmesi :

1. Serbest yağasitlerinin miktar olarak belirtilmesi.

4 gr. saf yağ 100 cc. lik bir erlenmayer içerisinde tartılır ve 40 cc 1:1 lik eter-alkol karışımında tamamen eritilir. Alkolde hazırlanmış % 1 lik fenoltalein çözeltilisinden 1 cc endikatör olarak katılır ve 0.1 N alkolde hazırlanmış KOH çözeltilisi ile hafif pembe renk oluşuncaya dek titre edilir. Sonuç, % oleik asit miktarı olarak şu formülle belirtilir:

$$\% \text{ Oleik asit} = \frac{m \times 10}{a} \times \frac{282}{1000} \times F$$

m = Titrasyonda harcanan 0.1 n KOH miktarı (cc).

a = Yağın miktarı

F = KOH için bulunan etmen.

2. Serbest yağasitlerinin gaz-kromatografik belirtilmesi :

a. Serbest yağasitlerinin izole edilmesi.

Eterde ekstre edilip, su ve sü-tün diğer unsurlarından arıtılmış süt yağından serbest yağ asitleri Seher (1959) tarafından modifiye edilmiş bir metodla izole edilmişlerdir. Bunun için bir erlenmayer içerisinde 4 gr kadar saf süt yağı tartılıp 25 cc dietileterde çözdürülür. Bir kromatografi kolonuna önce yeterince pamuk filtre, sonra 3 gr. MgO konup, eterde çözülmüş yağ kolona aktarılır. MgO hafif bazik olup serbest yağ asitlerini tutmaktadır. Süzülme bittikten sonra kolon içeriği 50 cc eter ile tekrar süzdürülür. Süzüntü atılır. Sonra kolona % 5 lik 100 cc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yavaşça ve bir kaç kezde eklenip, MgO, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de çözdürülür ve kolon içeriği 500 cc lik ayırıcı huniye alınır. Soğumaya bırakılır, bu arada karıştırılarak tüm MgO'ün eritilmesine çalışılır. Sonra 50 cc eter eklenir, iyice çalkalanıp 10



Diazometan, daha güvenilir olması bakımından N-Metil-N-Nitrozop-toluolsulfonamid'den elde edilir.

Metil esterlerin elde edilmesi için hazırlanan düzende Mohr soğutucusunun bir ucuna buz dolu kap içine oturtulan ve içinde serbest yağ asitleri bulunan balon, diğer ucuna ise 40°C lik su banyosuna koyulmuş ve üzerine bir musluk vasıtasıyla bağlantısı olan hu-

dakika beklemeye bırakılır. Aynı işlem iki kez daha yapılır. İlk iki kez, önce musluk açılarak asit alttaki erlenmayere, eter ise başka bir erlene alınır. Üçüncü kez ise eter alınmayıp ayırıcı huni içerisinde bırakılır, daha önce iki kez alınmış olan eterde bunun üzerine eklenir. İlk iki kez alınmış olan asit eter alındıktan sonra yeniden huniye geri koyulmaktadır. Ayırıcı huni içinde toplanan eterli çözelti 3 kez yaklaşık 150 cc saf su ile yıkanır, su atılıp, eter 250 cc. lik altı yuvarlak cam balona alınır, susuz sodyum sulfat katılarak 12 saat kurumaya bırakılır. Sonra darası alınmış 300 cc lik cam balona filtreye kâğıdından süzülerek koyulur ve vakumlu rotasyon buharlaştırıcısında eter buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Etersiz balon tartılarak serbest yağ asitlerinin miktarı saptanır.

b. Serbest Yağasitlerinin esterleştirilmeleri.

Yağasitleri metil esterlerinin elde edilmesi diazometan ile olan şu tepkimeye dayanmaktadır :

ni ekli içinde 2,14 gr. Toluol (N-Metil-N-Nitrozop-toluol sulfonamid) ve 30 cc dietileter bulunan balon bağlanmış. Bu balon üzerindeki damlalıklı huniye KOH'in alkoldeki % 4 lük çözeltisinden 10 cc koyulmuştur. Su banyosunun ısısı başlangıçta 40°C iken yavaş yavaş 55°C ye çıkarılmaktadır. İşlemin başında KOH damla damla ve çok yavaş akıtılmaktadır. Yaklaşık 20-

30 dakika sonunda toluol lâpa durumunu alınca işlem bitmekte, esterleşen serbest yağ asitleri buz banyosunda N<sub>2</sub> içerisinde elde edilmekte ve ampullere koyulmaktadır.

c. Serbest yağ asitlerinin gazkromatografik analizi :

Serbest yağ asitlerinin gazkromatografik analizinde, yağ asitlerinin analizinde olduğu gibi çalışılmakta ancak miktarca çok fazla olan çözücü ile kısa zincirli yağ asitleri arasında daha iyi bir ayrılmanın sağlanması amacı ile alınan örnek miktarı 1.0-1,5 µl'ye yükseltilmekte, temperatur programı da 70°C den başlatılmaktadır. Yüksek çözücü miktarının neden olduğu büyük varyasyon katsayısı dolayısıyla C<sub>4</sub>-yağ asidi değerlendirmenin dışında tutulmuştur.

## ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 1. Yağ Asitleri Kompozisyonu :

17 Tereyağ örneği ile yapılan çalışmada 31 adet yağ asidi saptanmış olup, C<sub>15</sub> ve C<sub>17</sub> yağ asitlerinde izo ve ante izo izomerleri için bulunan değerler aşağıdaki 1 nolu tabloda birleştirilerek C<sub>15D</sub> ve C<sub>17D</sub> olarak belirtilmiştir. Ortalama oranlar C<sub>15I</sub> için % 0,45, C<sub>15A</sub> için % 0,79, C<sub>17I</sub> ve C<sub>17A</sub> için ise % 0,72 ve 0,79 dur. C<sub>18:3</sub> (linolenik asit) için ise iki ayrı stereo izomer saptanmış, bunların her ikisi için bulunan oranlar birleştirilerek tek bir C<sub>18:3</sub> yağ asidi değerleri tabloya geçirilmiştir. Yağ asitleri grafiğinde ilk çıkan C<sub>18:3</sub> için ortalama oran % 0,68, bunu izleyen C<sub>18:3</sub> için ortalama oran ise % 0,32 dir.

Tablo : 1 Tereyağlarımızda bulunan Yağ Asitleri (%)

Yağasitleri	Ortalama	Enyüksek	Endüşük	
C4	Bütirik asit	2,90	4,05	1,74
C6	Kaproikasit	1,66	2,46	1,00
C8	Kaprilikasit	0,93	1,51	0,47
C10	Kaprik asit	1,96	3,38	1,42
C10:1	Kaproleik asit	0,19	0,31	0,11
C11	Undekenasidi	0,01	0,03	0,00
C12	Lavrikasit	2,33	3,66	1,74
C12:1	Dodekenasidi	0,04	0,08	0,00
C13D x	Metildodekan asidi	0,07	0,11	0,00
C13	Tridekan asidi	0,06	0,08	0,04
C14D	Metiltridekan asidi	0,25	0,34	0,19
C14	Miristikasit	10,14	12,84	8,40
C14:1	Miristoleikasit	0,85	1,26	0,48
C15D	Metiltetradekan asidi	1,24	1,67	1,02
C15	Pentadekan asidi	1,53	2,14	1,23
C16D	Metilpentadekan asidi	0,47	0,63	0,36
C16	Palmitik asit	32,55	39,23	30,33
C16:1	Palmitoleik asit	1,91	2,46	1,19
C17D	Metilheksadekan asidi	1,51	2,06	0,84
C17	Margarin asidi	1,06	1,36	0,67

C17:1	Heptadeken asidi	0.53	0.96	0.30
C18D	Metilheptadekan asidi	0.10	0.31	0.00
C18	Stearik asit	9.30	11.33	6.93
C18:1	Oleik asit	25.02	32.01	20.11
C18:2	Linoleik asit	2.06	2.70	1.31
C18:3	Linolenik asit	1.00	1.82	0.45
C20	Arahinikasit	0.18	0.26	0.00
C20:1	Gadoleik asit	0.15	0.26	0.00

\* Yağ asitindeki C sayısını belirten rakamın yanına yazılan «D» harfi, yağ asitinin dallanmış olduğunu göstermektedir.

Analizi yapılan örneklerde bulunan sonuçları, diğer araştırmacıların buldukları ile karşılaştırmak amacı ile tablo: 2 düzenlenmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi araştırmacıların bir kısmı yalnız makro yağ asitleri için saptadıkları miktarları bildirirken, bir kısmı da pikleri birbirine yakın çıkan minör yağ asitleri için toplam değerleri vermektedirler.

Literatürde genellikle tek tek yağ asitlerinin değil, kısa, orta ve uzun karbon zincirli yağ asidi gruplarının miktar olarak karşılaştırılması yapılmaktadır. Böyle bir karşılaştırma için bazı araştırmacılarca C<sub>4</sub>-C<sub>3</sub> yağ asitleri kısa, C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> yağ asitleri orta, C<sub>18</sub> ve daha fazla C'lu yağ asitleri de uzun zincirli yağ asitleri olarak kabul edilirken (Kosmack 1973), diğer bazı araştırmacılar da C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> yağ asitlerini kısa, C<sub>12</sub> - C<sub>16</sub> yağ asitlerini orta, C<sub>18</sub> den yüksek yağ asitlerini de uzun zincirli olarak değerlendirmektedirler (Melcher 1975). Bu arada C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> yağ asitlerini kı-

sa, C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub> yağ asitlerini uzun zincirli olarak ele alıp, orta zincir uzunluk deyimini kullanmayan, ancak C<sub>18</sub>:<sup>1</sup>, C<sub>18</sub>:<sup>2</sup>, C<sub>18</sub>:<sup>3</sup>, C<sub>20</sub>:<sup>4</sup> yağ asitlerini de doymamış yağ asitleri olarak gruplandırarak yazarlara da rastlanmaktadır (Kiermeier ve Renner 1966). Bu tür özellikle C sayısına bağlı ayırımlar için genel ve kesinlikle kabul edilebilir gerekçeler ortaya konmuş olmadığından, bizce özellikle tereyağı diğer yağlardan ayırıcı nitelikte olan C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> doymuş yağ asitlerini bir grup - bunlara kısa karbon zincirli yağ asitleri grubu denebilir-, bunların dışında kalan C<sub>10</sub> dan daha fazla C- atomu içeren tüm doymuş yağ asitlerini ayrı bir grup -bu gruba da uzun zincirli yağ asitleri grubu denebilir-, tüm doymamış yağ asitlerini de 3. bir grup olarak ele almak gerekir. Doğaldır ki, daha ayrıntılı bir gruplamaya gitmek istenirse, giriş kısmında belirttiğimiz gruplandırma esas alınabilir.

Aşağıdaki tablo, çeşitli araştırmacıların bildirdikleri yağ asidi oranlarından yararlanılarak ortaya çıkarılmıştır.



Tablo : 2 — Çeşitli Araştırmaların Bildirdikleri Süt Yağında Yağ asitleri Oranları (%)

B i l d i r e n l e r						
elcher	Herb ve Arkadaş-ları	Kuzdal Savoie ve Kuzdal	Kiermeier ve Renner	Hyghabaert ve Hendrickx	Palo ve Resetkova	Kosmack
75	1963	1962	1966	1971	1970 (1)	1973
8	2.79	1.1.	3.5	3.7	4.11	3.3
11	2.34	2.0	1.2	2.1	3.02	2.6
53	1.06	2.1	0.7	1.2	1.55	1.4
19	3.04	4.5	1.4	2.6	2.72	3.2
0	0.27	—	—	—	0.38	—
4	0.03	—	—	—	—	—
8	2.87	5.1	2.8	3.3	2.86	3.8
0	0.14	—	—	—	—	—
5	0.04	—	—	—	—	—
7	0.06	—	—	—	—	—
3	0.10	—	—	—	—	—
8	8.94	15.9	13.9	10.4	9.50	10.9
8	0.76	—	—	1.5	—	—
9	0.62	—	—	—	—	—
8	0.79	—	—	1.2	—	—
5	0.17	—	—	—	—	—
9	23.80	31.6	41.9	25.4	23.69	26.5
2	1.79	—	—	1.9	—	—
3	0.60	—	—	—	—	—
0	0.70	—	—	—	—	—
1	0.27	—	—	—	—	—
5	iz	—	—	—	—	—
7	13.20	6.4	6.9	11.1	10.95	10.6
65	29.60	—	25.0	28.5	25.42	26.6
9	2.83	—	1.2	2.4	2.24	2.2
2	0.51	—	1.5	2.4	2.11	2.3
5	0.28	—	—	—	—	—
5	0.22	—	—	—	—	—

$${}^c_{12:1} + {}^c_{13} + {}^c_{14D} = 0.70 \quad {}^c_{15D} + {}^c_{14:1} + {}^c_{15} + {}^c_{16D} = 5.09 \quad {}^c_{16:1} + {}^c_{17D} + {}^c_{17}$$

tereyağları için:



**TABLO: 3 — Süt yağındaki Yağ Asitlerinin Kısa Zincirli Doymuş Uzun zincirli Doymuş ve Doymamış Olarak Gruplandırılması (%)**

Yağ Asidi grubu	Bilgiler *							Kuzdal Savoie ve Kuzdal 1962
	Kendi araştır- mamız	meicher 1975	Herb ve Ark. 1963	Metin 1968		Kiermeier Renner 1966	Hyghebaert ve Hendrick x 1971	
				Türk	Alman			
C <sub>4</sub> — C <sub>10</sub> kısa zincirli doymuş	7.45	11.21	9.23	12.30	9.82	6.80	9.60	9.70
C <sub>11</sub> — C <sub>20</sub> uzun zincirli doymuş	60.80	60.36	52.20	—	—	65.50	51.40	59.00
doymamış	31.75	27.52	36.39	—	—	27.70	33.0	31.30
C <sub>10</sub> :1 — C <sub>20</sub> :1								

x Çeşitli araştırmalar bizim saptadıklarımızın dışında bazı minör yağ asitlerini de belirlemiştir ki, karışıklığı önlemek için bu asitleri Tablo 2'ye almadık ve Tablo 3'ü hazırlarken de değerlendirmeye katmadık. Metin (1968), bazı doymuş ve doymamış asit miktarlarını bir arada bildirdiğinden uzun zincirli doymuş ve doymamış asitler grubu hesaplanamamıştır.

Tablo : 4 — Çeşitli Araştırmacılarca Belirtilen Oleik, Linoleik ve Linolenik Asitler- Toplamı (%)

Yağ Asidi	Belirtilenler								
	Kendi Araştır- mamız	Metin 1968		Kosmack	Melcher	Polo ve Resetko- va	Hyghebaert ve Hendrikx	Kiermeier ve Renner	Herb ve Ark- 1963
		Türk	Alman	1973	1975	1970	1971	1966	
C <sub>18:1</sub>	25.02	21.73	23.78	26.60	21.65	25.42	28.50	25.00	29.60
C <sub>18:2</sub>	2.06	3.08	2.76	2.20	1.69	2.24	2.40	1.20	2.83
C <sub>18:3</sub>	1.00	1.64	1.75	2.30	0.92	2.11	2.40	1.50	0.51
Toplam	28.08	26.45	28.29	31.10	24.26	29.77	33.30	27.70	32.94

Tablo 3'ün incelenmesi ile görüldüğü gibi, Erzurum-Kars yöresi tereyağları için hesaplanan % 7,45 lik kısa zincirli doymuş asitler toplamı yalnızca Kiermeier ve Renner'in (1966) bildirdikleri değerden yüksek, diğer araştırmacıların bu arada Metin'in (1968) Türkiye tereyağları için bildirdiği de dahil belirttikleri rakamların hepsinden düşük çıkmıştır. Uzun zincirli yağ asitleri ise Melcher (1975) tarafından bildirilen değerle hemen hemen aynı iken, diğer araştırmacıların bildirdikleri değerlerin bir kısmından düşük bir kısmından ise yüksek çıkmıştır. Aynı durum doymamış yağ asitleri grubu için de sözkonusudur.

$C_{18:1}$ ,  $C_{18:2}$ ,  $C_{18:3}$  asitleri toplamı ise ayrı bir tablo olarak bir araya getirilmiştir.

Tablo 4'den görüldüğü gibi 18 C atomlu doymamış yağ asitleri için bildirilen değerler birbirlerinden oldukça farklıdır. Metin (1968) tarafından Türkiye tereyağları için bildirilen C 18:1 ve C 18:2 değerleri, kendi araştırmamızda saptadığımız değerlerden oldukça farklı görülmektedir. Yazarın özellikle  $C_{18:2}$  (linolik asit) için bildirdiği değer tüm araştırmacılarca bildirilenlerin hepsinin üzerindedir.

2. Yağasitleri arasındaki istatistik ilişkiler:

Kısa zincirli doymuş yağ asitleri grubu ile uzun zincirli doymuş yağ asitleri grubu arasında ancak % 5 düzeyinde önemli olan olumlu bir ilişki saptanırken, doymamış yağ asitleri ile gerek kısa zincirli

Tablo : 5 — Yağasitleri Arasındaki İlişkiler

Yağasitleri	Korelasyon Katsayısı r	İstatistik Önemlilik *
Kısa zincirli doymuş - uzun zincirli doymuş	+ 0,520	+
Kısa zincirli doymuş - doymamış	— 0,841	+++
Doymamış - uzun zincirli doymuş	— 0,908	+++
Bütirik asit - kısa zincirli doymuş	+ 0,935	+++
Linoleik asit - doymamış asitler	+ 0,211	—
Linoleik asit - Oleik asit	+ 0,243	—
Oleik asit - Doymamış asitler	+ 0,992	+++
Oleik asit - Stearik asit	+ 0,290	—

\* İstatistik önemlilik için kısaltmalar:

- +++ = % 0,1 düzeyinde önemli  
 ++ = % 1 " "  
 + = % 5 düzeyinde önemli  
 — = % 5 düzeyinde önemsiz

ve gerekse uzun zincirli doymuş yağ asitleri arasında  $P = \% 0.1$  düzeyinde önemli bir olumsuz ilişki saptanmıştır.

Böylece kısa ya da uzun zincirli doymuş yağ asitleri miktarında artma oldukça, doymamış yağ asidi grubunda azalma olduğu anlaşılmaktadır. Kiermeier ve Renner'in (1966) bulgularına göre uzun zincirli doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitleri grubu arasındaki ilişki olumsuz olup  $P = \% 0.1$  düzeyinde önemli bulunmakta, kısa zincirli yağ asitleri grubu ile doymamış yağ asitleri grubu arasındaki ilişki ise yine olumsuz olup, ancak  $P = \% 5$  düzeyinde önemlidir. Bütirik asit ile kısa zincirli doymuş yağ asitleri grubu arasındaki ilişki ise gerek tarafımızdan gerekse Kiermeier ve Renner (1966) tarafından  $P = \% 0.1$  düzeyinde olumlu bulunmuştur. Bu sonuç, bütirik asitteki artma ve eksiltme durumlarında kısa zincirli yağ asitlerinin genellikle aynı eğilimi gösterdiklerini ortaya koymaktadır. Linoleik asit ile gerek doymamış yağ asitleri grubu ve gerekse oleik asit arasındaki ilişkiler ise istatistik bakımından önemsiz olarak saptanmıştır. Buna karşılık oleik asit ile doymamış asitler arasındaki ilişkinin  $\%0.1$  düzeyinde önemli ve olumlu yöndedir. Oleik asit ile stearik asit arasındaki ilişki ise olumlu olup istatistik bakımından önemsizdir.

### 3. Yağ asitleri arasındaki oranlar.

Bazı araştırmacılar tereyağların yabancı yağla katkılı olup olmadığının anlaşılmasında bir takım yağ asitlerinin birbirlerine oranla-

rından yararlanılabileceği görüşündedirler. (Sadini (1963), Timmen (1963), Metin (1968) Guyot ve Piraux (1966), ayrıca özellikle  $C_{14}/C_{12}$  oranından yararlanılarak tereyağın ham maddesi, yapıldığı zaman ve hatta hayvanların yemleme biçimi bakımından da sonuçlar çıkarılabileceğini yazmaktadır.

Özellikle İtalyanların  $C_{12}/C_{10}$  ve  $C_{14}/C_{12}$  oranları için kabul ettikleri sınırlar dışında olduğu gerekçesi ile Alman ihraç tereyağlarını geri çevirmesi ile bu oranların incelenmesi daha bir önem kazanmıştır (Metin 1968). Janoschek ve Metin (1968)  $C_{16}/C_{14}$ ,  $C_{18:1}/C_{16}$ ,  $C_{18:1}/C_{18}$ ,  $C_{18:3}/C_{18:2}$  oranlarının margarin ve tereyağda bu amaçla kullanılmayacak ölçüde birbirine yakın olduğunu ve ayrıca çok geniş sınırlar içinde değiştiğini saptamışlar, ancak  $C_6/C_8$ ,  $C_{12}/C_{10}$  ve  $C_{14}/C_{12}$  oranlarının amaca uygun olduğunu belirtmişlerdir. Bu yazarlara göre katkısız tereyağ için  $C_{12}/C_{10}$  oranı çoğunlukla istendiği gibi en fazla 1,25 değil, 2,00 olmak zorundadır. Ancak 2,00'yi geçen oranlar için tereyağının katkılı olduğu kanaatine varılabılır.  $C_{14}/C_{12}$  oranı ise aynı yazarlara göre en az 2,25 olmalıdır.

Erzurum—Kars yöresi tereyağlarındaki yağ asitlerinin bazıları arasındaki oranlar Tablo : 6 'da verilmiştir.

Janoschek ve Metin (1968)'in 9 margarin çeşidi için saptadıkları  $C_{16}/C_{14}$ ,  $C_{18:1}/C_{16}$ ,  $C_{18:1}/C_{18}$  ve  $C_{18:3}/C_{18:2}$  oranlarının en düşük ve en yüksek değerleri (sırasıyla 0,80 .82, 0.81-4.96, 2.85-6.44 ve 0.03-0.62)

Tablo : 6 — Erzurum—Kars Yöresi Tereyağlarının Yağ Asitleri Arasındaki Oranlar

Örnekler	Oranlar									
	$C_4/C_6 + C_8$	$C_6/C_8$	$C_{12}/C_{10}$	$C_{14}/C_{12}$	$C_{16}/C_{14}$	$C_{18:1}/C_{16}$	$C_{18:1}/C_{18}$	$C_{18:3}/C_{18:2}$		
1	1.18	2.13	1.23	4.83	3.62	1.05	3.85	0.47		
2	1.09	1.78	1.25	4.92	3.32	0.81	2.72	0.72		
3	1.09	1.76	1.16	4.10	2.93	0.71	2.37	0.30		
5	0.92	1.33	1.19	4.55	3.53	0.73	3.56	0.21		
7	1.13	2.09	1.29	4.68	3.35	0.85	2.36	0.85		
8	1.36	1.98	1.18	4.87	3.63	0.73	2.29	0.62		
9	1.25	2.16	1.24	4.64	3.22	0.80	2.93	0.55		
10	1.12	1.56	1.32	4.34	3.20	0.79	3.01	0.55		
11	1.01	1.63	1.16	3.81	2.78	0.76	2.45	0.22		
12	1.02	1.63	1.08	3.37	2.71	0.60	2.44	0.23		
13	1.25	1.86	1.15	4.46	3.18	0.85	2.69	0.55		
14	1.18	1.77	1.17	4.53	3.25	0.84	2.50	0.63		
15	1.24	1.84	1.16	4.43	3.16	0.83	2.58	0.53		
16	1.18	1.74	1.17	4.16	2.98	0.74	2.54	0.41		
17	1.19	1.76	1.17	4.37	3.02	0.86	2.30	0.32		
18	1.15	1.80	1.19	4.42	3.25	0.68	2.87	0.71		
19	0.87	2.43	1.24	4.70	3.71	0.53	3.01	0.57		
Ortalama	1.13	1.79	1.19	4.35	3.23	0.77	2.73	0.50		
En yüksek	1.36	2.43	1.32	4.92	3.71	1.05	3.85	0.85		
En düşük	0.87	1.33	1.08	3.37	2.71	0.53	2.29	0.21		

tereyağlarda gerek tarafımızdan ve gerekse Janoschek ve Metin tarafın dan saptanan oranlarla karşılaştırılınca, bu oranların tereyağ-margarin ayırımında ya da tereyağa yapılan katkıların anlaşılmasında ölçü olarak kullanılamıyacağı açıkça görülmektedir.

Aynı yazarların margarinlerde hesapladıkları  $C_6/C_8$ ,  $C_{12}/C_{10}$  ve  $C_{14}/C_{12}$  oranlarının en düşük ve en yüksek değerleri (sırasıyla 0.03—0.07, 7.33—14.10 ve 0.38—1.90) gözönünde tutulduktaki ise bu değerlerin tereyağlardaki aynı yağ asitleri için bulunan oranlardan çok değişik çıktığı, bu bakımdan tereyağa yapılan katkıların araştırılmasında önemli bir ölçü olarak ele alınabileceği kabul edilebilir.

$C_{12}/C_{10}$  oranının katkısız tereyağlarda en fazla 1.25 olması gerektiği görüşü (Sadini 1963), Janoschek ve Metin (1968) tarafından yaptıkları çalışma sonuçlarına dayanılarak kabul edilebilir bulunmamış, bu oranın yapılan analizlerde margarinlerde 7.33—14.10 oranında bulunuşu, ayrıca kış tereyağında 1.92'ye kadar çıkması nedeniyle en fazla 2.00 olarak kabul edilmesi gerektiği savunulmuştur.

Yağ asitleri kompozisyonunu incelediğimiz tereyağlarda bu oran en fazla 1.32 olarak saptanmış ise de, gerek Janoschek ve Metin'in (1968) saptadıkları en yüksek 1.92 oranı ve gerekse margarinlerde saptanan en düşük 7.33 oranı dikkate alınarak tereyağlarda  $C_{12}/C_{10}$  oranının en çok 2.00 olarak belirlenmesi tarafımızdan da en uygun

olarak kabul edilmektedir.  $C_{14}/C_{12}$  oranı ise margarinlerde en fazla 1.90, tereyağlarda en düşük 2.26 olarak saptanmış (Janoschek ve Metin 1968), Erzurum ve Kars yöresi tereyağlarında ise en düşük 3.37 olarak hesaplanmıştır. Bir margarin örneğinde hesaplanan 1.90 oranı, diğer margarin çeşitlerinde hesaplanan oranlara göre çok yüksek olup, bundan sonraki en yüksek oran 0.45 dir ve tüm bu sonuçlara bakılarak tereyağda bu oranın en düşük 2.25 olması gerektiği görüşüne (Janoschek ve Metin 1968) katılmaktayız. Janoschek ve Metin (1968) araştırmalarında tereyağ için en düşük 1.01 olarak saptanan  $C_6/C_8$  oranı margarinler için en yüksek 0.07 olarak bulunmuştur. Bizim araştırmamıza konu olan 17 tereyağ örneğinde hesaplanan en düşük  $C_6/C_8$  oranı ise 1.33 dür. Bu bakımdan katkısız tereyağlar için — herhangi bir yabancı yağ katılması durumunda bu oran fazlaca düşeceğinden— en düşük  $C_6/C_8$  oranı koşulu aranmalı ve bu değer 1.00 olarak kabul edilmelidir.

Sadini (1963) tereyağların katkılı olup olmadıklarının araştırılmasında  $C_4/C_6 + C_8$  oranından da yararlanılabileceği görüşündedir. Margarinlerde  $C_4$  yağ asidi bulunmadığından bu oran «0» değerini göstermekte, Erzurum—Kars tereyağlarında ise 0.87 — 1.36 arasında değişmekte olup genellikle 1.00 in üzerindedir. Denemelerde kullandığımız tereyağ sayısının azlığı dikkate alınarak katkısız tereyağlarda bu oranın 0.75'in üzerinde olmasının istenmesi gerektiği kanı



Tablo : 7 — Erzurum,Kars Tereyağlarının Karşılaştırılması

Yağasitleri	Erzurum tereyağları $\bar{X}_1 \pm S$	Kars tereyağları $\bar{X}_2 \pm S$	$\bar{X}_1 - \bar{X}_2$	t-değeri*
C <sub>4</sub>	2.80 ± 0.652	3.05 ± 0.267	- 0.25	1.09-
Kısa Karbon zincirli doymuşlar	7.31 ± 1.867	7.66 ± 0.463	- 0.35	0.57-
Uzun Karbon zincirli doymuşlar	60.60 ± 1.975	61.09 ± 2.286	- 0.49	0.46-
Doymamışlar	32.09 ± 3.475	31.25 ± 2.245	+ 0.84	0.61-
Oleik asit	25.25 ± 2.993	24.69 ± 2.131	+ 0.56	0.45-
Linoleikasit	2.18 ± 0.288	1.88 ± 0.302	+ 0.30	2.04-

\* (-) = % 5 düzeyinde önemsiz.

sındayız. Doğaldır ki, süt yağı bileşimini sayısız etmen etkilediğinden daha kesin konuşabilmek için çok daha geniş araştırmaların yapılması gerekmektedir.

Metin (1972) tali yağ asitleri, esas yağ asitleri,  $C_{16}/C_{14}$ ,  $C_{18:1}/C_{18}$ ,  $C_{18:2}/C_{18:1}$ ,  $C_{18:3}/C_{18:2}$  oranları ve  $\beta$ -sitosterolün varlığı yardımıyla tereyağında yemelik margarinerle % 10 oranında yapılan hilelerin saptanabileceği sonucuna vardığını belirtmektedir. Ancak, araştırmamızda hesapladığımız  $C_{18}/C_{14}$ ,  $C_{18:1}/C_{18}$ ,  $C_{18:2}/C_{18:1}$ ,  $C_{18:3}/C_{18:2}$  oranları ve aynı yazarın Janoschek (1968) ile yaptıkları araştırmada buldukları sonuçlar, yazarın sözü geçen oranlarla ilgili yargısını desteklemektedir.

4. Erzurum—Kars tereyağları Arasındaki Farklar. Denemelerde analizi yapılan tereyağların 10 tanesi Erzurum, 7 tanesi ise Kars Bölgesinden alındığından bu iki bölge tereyağları arasında yağ asitleri bileşimi bakımından önemli farklar olup olmadığını anlamak amacıyla yapılan karşılaştırmada istatistik bakımdan hiçbir önemli fark saptanamadığı Tablo: 7 de görülmektedir.

Bununla birlikte gerek  $C_4$  ve kısa karbon zincirli ve gerekse uzun karbon zincirli doymuş yağ asitlerinin Kars Bölgesi yağlarında, Oleik, linoleik asitler ile toplam doymamış yağ asitlerinin de Erzurum Bölgesi tereyağlarında daha fazla olduğu ortaya çıkmaktadır.

#### Zusammenfassung

Untersuchungen der Fettsäurezusammensetzung des Milchfettes

im Gebiet von Erzurum—Kars mit Gaschromatographie

Die Fettsäurezusammensetzung des Milchfettes liegt mit der Technologie, der Qualität und dem Nährwert der Butter in Beziehung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Fettsäurezusammensetzung der Butter aus Erzurum, Kars Provinzen gaschromatographisch festgestellt und auch wurden statistische Beziehungen und die Quotienten zwischen den verschiedenen Fettsäuren gerechnet. Unter den errechneten Quotienten wurden  $C_4/C_6+C_8$ ,  $C_6/C_8$ ,  $C_{12}/C_{10}$ ,  $C_{14}/C_{12}$  als wichtig gewertet, um die Verhältnisse an Butter mit den anderen Fetten und Margarinen nachzuweisen. Bei den 17 Butterproben lagen die Extremen und Mittelwerten der obengenannten Quotienten mit der Reihenfolge so: 0,87—1,36 (1,13), 1,33—2,43 (1,79) 1,08—1,32 (1,19), 3,37—4,92 (4,35). Die errechneten Korrelationskoeffizienten haben gezeigt, dass zwischen den kurzketigen gesättigten und langketigen gesättigten Fettsäuren einerseits und den gesamten ungesättigten Fettsäuren andererseits hochgesicherte negative Beziehungen zwischen der Butter säure und den kurzketigen gesättigten Fettsäuren sowie zwischen der Ölsäure und den ungesättigten Fettsäuren hochgesicherte positive Beziehungen waren. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die freien Fettsäuren dieser Butterproben nach 3 monatiger Lagerung bei  $-5^{\circ}\text{C}$  werden ferner veröffentlicht.