

PAMUK YAĞININ HİDROJENASYONUNDA İŞLEM KOŞULLARININ TRANS YAĞ ASİTLERİNİN OLUŞUMU VE REAKSİYONUN SEÇİCİLİĞİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

THE EFFECT OF HYDROGENATION CONDITIONS ON TRANS FATTY ACIDS FORMATION AND SELECTIVITY OF REACTION DURING COTTONSEED OIL HYDROGENATION

Aytaç Saygın GÜMÜŞKESEN¹, Mehmet BEYAZ²

¹Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir - Türkiye

²Ege Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Gıda Teknolojisi Bölümü, İzmir - Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada, pilot ölçekli dead-end tipi bir reaktörde nikel katalizörü kullanılarak hidrojene edilen pamuk yağının trans yağ asidi içeriği, katı yağ oranı, erime noktası ve linoelik seçiciliği üzerine reaksiyon sıcaklığının, hidrojen basıncının ve katalizör konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.

ABSTRACT: In this study, the effect of temperature, hydrogen pressure and catalyst concentration on trans fatty acids content, solid fat content, melting point of cottonseed oil hydrogenated by using nickel catalyst in a pilot plant scale dead-end type reactor was investigated. Linoleic selectivity of the reaction for each hydrogenation conditions was also calculated.

GİRİŞ

Yağ modifikasyon teknikleri arasında yer alan hidrojenasyon işlemi, bünyesinde çift bağ bulunduran yağ asitlerini içeren bitkisel sıvı yağların belirli koşullar altında ve katalizör varlığında hidrojenle doyurularak katılaştırılması işlemidir. Hidrojenasyon tepkimesinin gerçekleştirilebilmesi için gaz haldeki hidrojen, sıvı haldeki yağ ve katı katalizör madde uygun sıcaklık ve basınçta bir araya getirilmektedir (BERN ve ark. 1975). Tepkimenin gerçekleşmesi sırasında öncelikle hidrojenin yağ içinde çözündüğü, daha sonra hidrojenin ve yağın katalizör yüzeyinde mekanik adsorpsiyona uğradığı kabul edilmektedir. Gaz fazdaki hidrojenin sıvı yağ içinde çözünerek katalizör yüzeyine tutunması karıştırma işlemiyle desteklenmektedir. Karıştırma işleminin bir diğer yararı da katalizör yüzeyine temas eden yağın sürekli olarak yenilenmesidir (SWERN 1982, HOFFMANN 1989, ARIAANSZ ve OKONEK 1996).

Sonuç olarak hidrojenasyon işleminin; katalizör tipi ve konsantrasyonu, sıcaklık hidrojen basıncı ve karıştırma hızı gibi bir çok faktörün birbiri ile bağlantılı olarak etkilediği karmaşık bir tepkime olduğu söylenebilir (CHEN ve ark. 1983, CHU ve LIN 1991).

Diğer kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi, hidrojenasyon tepkimesinin hızı da sıcaklığın yükselmesi ile artmaktadır. Sıcaklık artışı hidrojenin yağdaki çözünürlüğünü artırmakta, yağın viskozitesini düşürmektedir. Böylece karıştırma hızının artması ile hidrojenin yağ fazına transfer hızı yükselmektedir. Sıcaklıktaki yükselmenin, reaksiyonun seçiciliğini de doğrusal olarak artırdığı saptanmıştır. Yüksek sıcaklık, basınç ve karıştırma hızlarında hidrojen daha uzun süre katalizör yüzeyinde tutulmaktadır (SWERN 1982, ARIAANSZ ve OKONEK 1996). Ancak bunun, trans izomer oluşumu ve aktif katalizör yüzeyinin tüketilmesi açısından olumsuz etkileri bulunmaktadır. (BERBEN ve ark. 1994).

Düşük, ancak etkili olarak uygulanan hidrojen basıncı, reaksiyonun seçiciliğini arttırmaktadır. Yüksek hidrojen basıncı ise açığa çıkan ürünlerin uzun süre katalizör yüzeyinde kalarak trans izomer yapı oluşmasına neden olmaktadır. Ara ürünlerin katalizör yüzeyinden desorpsiyonunun ancak düşük basınçta

gerçekleştiği bilinmesine karşın, çok düşük basınç değerlerinde bile katalizör yüzeyinde ara ürünler birikmektedir. İyi bir karıştırma hızının uygulandığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının artması ile reaksiyon hızı da artmaktadır. Ancak yüksek basınçta trans izomer oluşumu daha az olmakla beraber, reaksiyonun seçiciliğinin azaldığı saptanmıştır (EL-SHATTORY ve ark. 1981, HOFFMANN 1989, ARIAANSZ ve OKONEK 1996).

Hidrojenasyon işleminde kütle transferi önemlidir. Kütle transfer dirençlerinin aşılması, işlemin etkin olarak gerçekleştirilebilmesi, iyi bir karıştırma ile mümkün olmaktadır. Hidrojenasyon işleminde karıştırmanın birinci işlevi, yağda çözünmüş olan hidrojenin katalizör yüzeyine ulaşmasını sağlamaktır. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızı, karıştırma hızındaki artıştan daha az etkilenmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızının artması, işlemin karıştırma hızındaki değişikliklerden daha fazla etkilenmesine neden olmaktadır. Karıştırma hızı, reaksiyonun seçiciliğini de etkilemektedir. Yüksek karıştırma hızında katalizör yüzeyine yeterli miktarda hidrojen taşınması, reaksiyonun seçiciliğini ve izomer yapı oluşumunu da düşürmektedir (BERN ve ark. 1975, SWERN 1982, ARIAANSZ ve OKONEK 1996).

Hidrojenasyon işleminde kullanılan katalizör miktarı, teorik olarak değişik değerler almaktadır. Ancak uygulamada ekonomik koşullar katalizör konsantrasyonunun yeterli hidrojenasyon derecesini sağlayacak minimum düzeyde tutulmasını gerektirmektedir. Soya yağının nikel katalizörü kullanılarak hidrojene edilmesinde reaksiyon hızındaki artışın, düşük katalizör konsantrasyonlarında yapılan katalizör ilavelerinde daha yüksek olduğu saptanmıştır. Belirli bir değerden sonraki katalizör miktarındaki artışın ise reaksiyon hızını düşürdüğü saptanmıştır. Diğer yandan nikel katalizör miktarındaki artışın, trans izomer yapı oluşumunu az da olsa düşürdüğü belirtilmektedir (SWERN, 1982, BERBEN ve ark. 1994, ARIAANSZ ve OKONEK 1996).

KAYAHAN ve ark. (1996) tarafından da belirtildiği gibi, hidrojenasyon tepkimesi sırasında işlem koşullarına bağlı olarak trans yağ asitlerinin oluşumunda, sertleştirilmiş sıvı yağın nitelikleri yanında, doyma tepkimeleri sırasında oluşan ara ve son ürünlerin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ve desorpsiyonu da önemlidir. Bu nedenle yan tepkimeler olarak adlandırılan ve trans yağ asitlerinin oluşumuna neden olan bu tepkimelerin hızları, oluşan sertleştirilmiş yağın nitelikleri açısından temel tepkime olarak kabul edilen doyma tepkimelerinin hızları kadar önem taşımakta ve kompleks bir oluşum olan hidrojenasyon tepkimesinin izlenmesinde, bu izomerlerin miktarları en önemli kriter olarak kabul edilmektedir.

Bu çalışmada, pilot ölçekli bir reaktörde hidrojene edilen pamuk yağının katı yağ oranı, erime noktası, iyot sayısı, yağ asidi kompozisyonu ve trans yağ asidi miktarında işlem sıcaklığına, hidrojen basıncına bir katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen değişimler incelenmiştir. Ayrıca her bir hidrojenasyon koşulu için reaksiyon hız sabitleri ve linoleik seçicilik oranları hesaplanmıştır.

MATERYAL ve METOD

Hidrojenasyon işlemi, pilot ölçekli dead-end tipi bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyon reaktörü ön rafinasyon işleminden geçirilmiş (yapışkan maddeleri alınmış, asitliği giderilmiş, rengi açılmış) 8 litre pamuk yağıyla doldurularak; yağ işlem sıcaklığına kadar vakum altında ısıtılmıştır. Bu sıcaklığa ulaşan yağ deneme planını (Çizelge 1) göre belirlenen miktarda, %22 oranında Ni içeren katalizör ilave edilerek, farklı hidrojen basınçlarında ve 600 devir/dk karıştırma hızında toplam 252 litre hidrojen gazı verilerek, iyot sayısında yaklaşık 50 birimlik bir düşme oluşturulacak şekilde hidrojene edilmiştir. Hidrojenasyon işleminin sonunda yağın ulaştığı son sıcaklık ve toplam hidrojenasyon süresi saptanmıştır. Hidrojene yağ yaklaşık 50°C sıcaklığa kadar soğutulduktan sonra filtrasyon işlemi ile katalizör yağdan uzaklaştırılmıştır. Denemede kullanılan pamuk yağının başlangıç değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Değişik koşullarda hidrojene edilen pamuk yağının erime noktası, katı yağ oranı

Çizelge 1. Hidrojenasyon İşleminde Uygulanan İşlem Koşulları

Sıcaklık (°C)	Katalizör (%)		Hidrojen Basıncı (atü)	
	0.37	0.75	0.5	2.0
120	+	+	+	+
150	+	+	+	+

(Solid Fat Content, SFC), iyot sayısı, yağ asidi kompozisyonu ve trans yağ asidi miktarı saptanmıştır. Erime noktası ve iyot sayısı AOAC (1971) de belirtilen yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Katı yağ oranı BRUKER Minispec pc 120 NMR Analyzer cihazında 20°C, 25°C, 30°C ve 35°C sıcaklıklarda saptanmıştır. Yağ asidi kompozisyonu ve trans yağ asitleri, RATNAYAKE ve PELLETTIER (1992) ile RATNAYAKE (1995) tarafından belirtilen yöntemler uygulanarak, HP 5890 Series II Model Gaz Kromatografisi cihazında SP-2560 kapiler kolon (Supelco 100m, 0.25mm iç Ø, 0.20µm film kalınlığı) kullanılarak belirlenmiştir.

Ayrıca her hidrojenasyon koşuluna ait bir reaksiyon hız sabitleri ve seçicilik oranları ALBRIGHT (1965) tarafından geliştirilen (1) ve (2) numaralı eşitlikler yardımı ile MS-DOS QBASIC Microsoft Corp. 1987-1992 programı yardımı ile hesaplanmıştır.

$$L = L_0 e^{-K_1 t} \quad (1)$$

$$Ol = Ol_0 \left\{ K_1 / (K_2 - K_1) \right\} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) + L_0 e^{-K_2 t} \quad (2)$$

Bu eşitliklerde; L ve Ol sırasıyla t anında linoleik ve oleik asitin mol yüzdeleri olup, K_1 , ve K_2 ise t anındaki reaksiyon hız sabitlerini vermektedir. Türetilen denklemler yardımı ile hesaplanan reaksiyon hız sabitleri kullanılarak, reaksiyonun linoleik seçicilik oranı ($SO = K_1 / K_2$) hesaplanmıştır.

Araştırma Sonuçları ve Tartışma

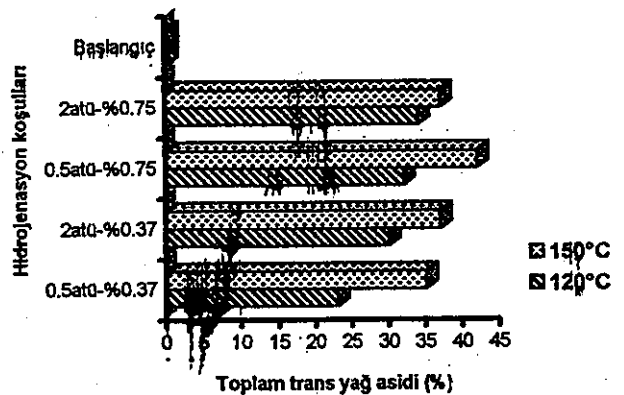
Değişik koşullarda hidrojene edilen pamuk yağının erime noktası, katı yağ oranı, iyot sayısı, yağ asidi kompozisyonu, toplam trans yağ asidi ve toplam doymuş yağ asidi miktarları Çizelge 3 ve Çizelge 4'te, reaksiyon hız sabitleri ve linoleik seçicilik oranları ise Çizelge 5'de verilmiştir.

Pamuk yağının hidrojenasyonu sırasında reaksiyon sıcaklığının yükselmesi reaksiyonun seçiciliğini arttırmakta, ancak yağdaki toplam trans yağ asidi içeriğini yükseltmektedir. Şekil 1'de de görüldüğü gibi 150°C sıcaklıkta, değişik hidrojen basıncı ve katalizör konsantrasyonunda hidrojene edilen pamuk yağının toplam trans yağ asidi içeriği, 120°C sıcaklıkta hidrojene edilen örneklerden daha yüksek olarak saptanmıştır. Ancak Çizelge 5'de verilen seçicilik oranları incelendiğinde de görüleceği gibi 150°C sıcaklıkta gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemlerinin seçicilik oranları 12-21 arasında değişirken, sıcaklığın 120°C'a düşmesi durumunda seçicilik oranı azalarak, 8-13 arasında değişim göstermektedir.

Diğer yandan 120°C sıcaklıkta hidrojene edilen pamuk yağlarının trans yağ asidi içerikleri düşük olmakla beraber, reaksiyonun seçiciliği azaldığı için doymuş bir yağ asidi olan stearik asit oranındaki yükselmeye bağlı olarak toplam doymuş yağ asidi miktarı da artmaktadır. Ancak trans yağ asitleri ve doymuş yağ asitleri gibi yüksek erime noktasına sahip oldukları için 120°C ve 150°C sıcaklıklarda hidrojene edilen yağların erime noktaları arasında çok önemli bir farklılık oluşmamaktadır (Çizelge 3, Çizelge 4).

Çizelge 2. Hidrojenasyon İşleminde Kullanılan Pamuk Yağının Başlangıç Değerleri

Analizler	Değerler
Iyot Sayısı	105
Yağ asidi kompozisyonu (%)	
14:0	1.15
16:0	27.07
16:1	0.62
18:0	2.09
20:0	0.24
18:1tr	0.09
18:1cis	14.6
18:2tr	0.12
18:2 cis	52.72



Şekil 1. Hidrojenasyon koşullarına bağlı olarak toplam trans yağ asidi miktarının değişimi

Çizelge 3. 120°C Sıcaklıkta Hidrojene Edilen Pamuk Yağının Bazı Özellikleri

İşlem koşulları	Kıta Yağ Oranı (%)				İyot sayısı	Yağ asidi kompozisyonu (%)	Toplam trans yağ asidi (%)	Toplam doymuş yağ asidi (%)	Erime noktası (°C)
	20°C	25°C	30°C	35°C					
T=120°C Ni=% 0.75, P=2atü t ¹ =11dk, Ts ² =170°C	69.00	56.02	40.79	24.50	51	14:0 1.05 18:1tr 31.30 16:0 27.87 18:1cis 14.41 18:0 13.91 18:1po 8.30 20:0 0.22 18:2tr 2.35 18:2cis 0.32 16:1 0.21	34	43	44
T=120°C Ni=%0.75, P=0.5atü t=37dk, Ts=147°C	65.03	52.10	37.17	22.70	52	14:0 0.99 18:1tr 28.72 16:0 26.55 18:1cis 15.80 18:0 14.41 18:1po 9.18 20:0 0.28 18:2tr 3.13 22:0 0.13 18:2cis 0.49 16:1 0.28	32	43	43
T=120°C Ni=% 0.37, P=2atü t=13dk, Ts= 170°C	60.12	47.77	37.71	21.12	54	14:0 0.94 18:1tr 26.81 16:0 25.87 18:1cis 16.62 18:0 14.38 18:1po 9.07 20:0 0.26 18:2tr 2.98 22:0 0.14 18:2cis 2.16 16:1 0.62	30	42	45
T=120°C Ni=%0.37, P=0.5atü t=141dk, Ts=100°C	56.22	44.18	32.67	21.71	53	14:0 0.86 18:1tr 19.45 16:0 24.89 18:1cis 19.85 18:0 17.76 18:1po 9.90 20:0 0.28 18:2tr 3.48 22:0 0.16 18:2cis 2.69 16:1 0.60	23	44	46

¹⁾ Hidrojenasyon süresi, ²⁾ Son sıcaklık

Çizelge 4. 150°C Sıcaklıkta Hidrojene Edilen Pamuk Yağının Bazı Özellikleri

İşlem koşulları	Kıta Yağ Oranı (%)				İyot sayısı	Yağ asidi kompozisyonu (%)	Toplam trans yağ asidi (%)	Toplam doymuş yağ asidi (%)	Erime noktası (°C)
	20°C	25°C	30°C	35°C					
T=150°C Ni=% 0.75, P=2atü t=10 dk, Ts= 190°C	72.94	60.75	44.65	26.20	51	14:0 1.29 18:1tr 34.73 16:0 30.15 18:1cis 11.12 18:0 11.18 18:1po 7.84 20:0 0.20 18:2tr 2.43 18:2cis 0.88	37	43	44
T=150°C Ni=%0.75,P=0.5atü t=27dk, Ts=172°C	74.30	60.62	43.73	24.43	55	14:0 0.96 18:1tr 39.16 16:0 25.77 18:1cis 12.24 18:0 11.31 18:1po 6.54 20:0 0.23 18:2tr 2.81 22:0 0.14 18:2cis 0.31 16:1 0.26	42	38	43
T=150°C Ni=% 0.37, P=2atü t=10dk, Ts=185°C	70.74	58.4	43.27	26.20	53	14:0 0.85 18:1tr 34.04 16:0 25.11 18:1cis 14.09 18:0 14.26 18:1po 7.77 20:0 0.29 18:2tr 2.78 22:0 0.15 18:2cis 0.24 16:1 0.28	37	41	44
T=150°C Ni=%0.37, P=0.5atü t=37dk, Ts=158°C	70.21	56.99	42.77	26.22	52	14:0 0.94 18:1tr 32.56 16:0 26.29 18:1cis 14.27 18:0 14.15 18:1po 8.17 20:0 0.26 18:2tr 2.63 22:0 0.13 18:2cis 0.22 16:1 0.26	35	42	44

Bununla beraber 120°C sıcaklıkta hidrojene edilen pamuk yağlarının 20°C, 25°C, 30°C ve 35°C sıcaklardaki kıta yağ oranları, 150°C sıcaklıkta hidrojene edilen yağlardan genel olarak daha düşük olarak saptanmıştır. 150°C sıcaklıkta hidrojene edilen yağların toplam doymuş yağ asidi içeriklerinin daha düşük olmasına rağmen yüksek oranda trans yağ asidi içermeleri elde edilen ürünlerin kıta yağ oranını yükseltmektedir (Çizelge 3, Çizelge 4).

Hidrojen basıncının trans yağ asitlerinin oluşumu ve reaksiyonun seçiciliği üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Pamuk yağının 150°C sıcaklıkta, %5 oranında katalizör kullanılarak hidrojenasyonu sırasında basıncın 2atü değerinden 0.5 atü değerine düşmesi ile trans yağ asidi miktarında artış olduğu saptanmıştır. Ancak katalizör konsantrasyonunun %0.37 olduğu çalışma koşulunda basınçtaki düşme, trans yağ asidi miktarında önemli bir değişiklik oluşturmamıştır. 120°C sıcaklıkta, %0.37 katalizör konsantrasyonunda ve 0.5 atü hidrojen basıncında uygulanan hidrojenasyon işlemi ile trans yağ asidi miktarı en düşük olan hidrojene yağ

üretebileceği belirlenmiştir. Ancak bu koşullarda reaksiyon oldukça uzun bir sürede tamamlanmış (141 dakika) ve yağın sıcaklığı 100°C değerine düşmüştür. Reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesinin, trans yağ asidi miktarını azalttığı düşünülmektedir.

Katalizör miktarının trans yağ asidi oluşumu ve reaksiyonun seçiciliği üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Katalizör konsantrasyonunun %0.75'den %0.37'e düşürülmesi genel olarak trans yağ asidi oluşumunu azaltmakta, ancak reaksiyonun seçiciliğini de düşürmektedir (Şekil 1, Çizelge 5). Diğer yandan katalizör miktarındaki azalma sonucu trans yağ asitlerinin oluşumunun yavaşlaması, hidrojene yağların katı yağ oranlarında da düşmeye neden olmaktadır (Çizelge 3, Çizelge 4).

Sonuç olarak; linoleik seçicilik oranının en yüksek olduğu hidrojenasyon koşulunun; 150°C sıcaklıkta, %0.75 oranında nikel katalizör kullanılarak, 0.5atü hidrojen basıncında gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemi olduğu saptanmıştır. Bu koşullarda reaksiyon 27 dakikada tamamlanmakta ve toplam trans yağ asidi içeriği %42 olan hidrojene pamuk yağı üretilmektedir. Ancak 150°C sıcaklıkta, %0.37 katalizör kullanılarak, 2atü basınçta hidrojenasyon işleminin 10 dakikada tamamlandığı, reaksiyonun linoleik seçiciliğinin 15 olduğu ve trans yağ asidi içeriği %37 olan hidrojene yağ üretebileceği belirlenmiştir.

Teşekkür: Çalışmanın gerçekleştirilmesinde gösterdikleri destek için Tarış Pamuk Yağı Kombinasyonu A.Ş., İzmir çalışanlarına teşekkür ederiz.

Çizelge 5. Reaksiyon Hız Sabitleri (K_1 , K_2) ve Linoleik Seçicilik Oranı ($S.O. = K_1/K_2$)

İşlem koşulları	K_1 (dk ⁻¹)	K_2 (dk ⁻¹)	S.O.
T=150°C, Ni=%0.75, P=2atü	0.277	0.024	12
T=120°C, Ni=%0.75, P=2atü	0.271	0.022	12
T=150°C, Ni=%0.75, P=0.5atü	0.105	0.005	21
T=120°C, Ni=%0.75, P=0.5atü	0.073	0.006	12
T=150°C, Ni=%0.37, P=2atü	0.286	0.019	15
T=120°C, Ni=%0.37, P=2atü	0.179	0.018	10
T=150°C, Ni=%0.37, P=0.5atü	0.079	0.006	13
T=120°C, Ni=%0.37, P=0.5atü	0.015	0.002	8

KAYNAKLAR

- ALBRIGHT, L.F., 1965. Quantitative measure of selectivity of hydrogenation of triglycerides. J. Am. Oil Chem. Soc. 250-253.
- ARIAANSZ, R.F., OKONEK, D.V., 1996. Trans isomer control during edible oil processing. World conference on oilseed and edible oil processing: Emerging technologies, current practices, quality control, technology transfer and environmental issues. October 6-10. 1996, Istanbul-Turkey.
- AOAC, 1971. Official and Tentative Methods. USA.
- BERBEN, P.H., BORNINKHOF, F., REESINK, B.H., KUIJPERS, E.G.M., 1994. Production of low trans-isomer containing products by hydrogenation. AOCs Annual Meeting May 1994, Atlanta, USA.
- BERN, L., HELL, M., SCHOON, N.H., 1975. Kinetics of hydrogenation of rape seed oil: I. Influence of transport step in kinetic study. J. Am. Oil Chem. Soc., 52, 182-187.
- CHEN, A.H., INTIRE, D.D., GIBSON, P., COVEY, J.E., 1983. Investigation and modeling of mass transfer in soybean oil hydrogenation. J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 17, 1326-1330.
- CHU, Y., LIN, L., 1991. An evaluation of commercial nickel catalysts during hydrogenation of soybean oil. J. Am. Oil Chem Soc., 68, 9, 680-683.
- EL-SHATTORY, Y., DEMAN, L., DEMAN, J.M., 1981. Influence of temperature and pressure on hydrogenation of low erucic acid rapeseed oil (Zephyr). J. of Food Technology, 18, 519-525.
- HOFFMANN, G., 1989. The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products. Academic Press Inc., London. 201-241.
- KAYAHAN, M., TEKİN, A., JAVIDIPOUR, I., KÜÇÜK, M., KARABACAK, H., 1996. Ayçiçeği yağının bazı kimyasal özellikleri üzerinde hidrojenasyon etkisi. Gıda, 21, 5, 375-381.
- RATNAYAKE, W.M.N., PELLETIER, G., 1992. Positional and geometrical isomers of linoleic acid in partially hydrogenated oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 69, 2, 95-105.
- RATNAYAKE, W.M.N., 1995. Determination of trans unsaturation by infrared spectrophotometry and determination of fatty acid composition of partially hydrogenated vegetable oils and animal fats by gas chromatography-infrared spectrophotometry: collaborative study. J. of AOAC International, 78, 3, 783-802.
- SWERN, D., 1982. Baily's Industrial oil and fat products. A Wiley-Interscience Publication, Vol.2, 1-69. USA.