

AYÇİÇEĞİ YAĞININ BAZI KİMYASAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE HİDROJENASYONUN ETKİSİ

THE EFFECT OF HYDROGENATION ON SOME CHEMICAL PROPERTIES OF SUNFLOWER OIL

Muammer KAYAHAN¹ Aziz TEKİN¹ İssa JAVIDIPOUR² Mehmet KÜÇÜK¹ Hülya KARABACAK¹

1) Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Ankara-TÜRKİYE

2) Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Ankara-TÜRKİYE

ÖZET: Araştırmada kesikli bir reaktörde, 200°C sıcaklıkta, 4 atm. H₂ basıncında ve Ni katalizörü eşliğinde hidrojene edilen ayçiçek yağının yapısında oluşan bazı değişiklikler izlenmiştir. Bu amaçla tepkime süresinin farklı zaman aralıklarında alınan örnekler, iyot sayısı, yağ asitleri dağılımı, konjuge ve trans yağ asitleri yönünden analiz edilmiştir.

Ulaşılan bulgulara göre, iyot sayısı tepkime süresince düzenli bir şekilde azalmış, buna karşılık trans yağ asiti içeriği 5. dakikadan başlayarak işlemin sonuna kadar artmıştır. Konjuge yağ asiti içeriği ise, 35. dakikaya kadar artmış, daha sonra sürekli bir azalma göstermiştir. Linoleik asit 70. dakikaya kadar oleik asite dönüşmüş ve bu sürede oleik asit düzeyi de korunmuştur. Ancak 70. dakikada ortamda linoleik asit kalmadığı için, oleik asit hızlı bir şekilde stearik asite dönüşmeye başlamış ve böylece bu dakikaya kadar etkisi açıkça görülen S₂₁ seçiciliği de işlevsiz duruma gelmiştir.

SUMMARY: In this research, some changes occurring in sunflower oil hydrogenated by using Ni catalyst in a batch reactor, 200°C temperature and 4 atm. H₂ pressure were monitored. For this aim, iodine number, fatty acid composition, conjugates and trans fatty acids were analysed in the samples taken at different time periods from the reactor.

According to the results; iodine number decreased regularly during the reaction; however, trans fatty acid content increased starting from 5 th minute to the end of the reaction. Conjugated fatty acid content increased till 35th minute and then decreased permanently. Linoleic acid converted to oleic acid till 70th minute and oleic acid, at the same time, was protected in this period. But, oleic acid began to be converted to stearic acid rapidly because there was not any linoleic acid in the oil in 70th minute; thus, S₂₁ selectivity which had been effective till this time lost its effectiveness.

GİRİŞ

Bitkisel yağlar ağırlıklı olarak değişik zincir uzunluğu ve farklı doymamışlık derecelerine sahip yağ asitlerinin oluşturduğu gliseritlerden meydana gelmiş olan trigliserid karışımlarıdır. Bu karışımların fiziksel özelliklerini değiştirmek ve oksidatif tepkimelere karşı daha dayanıklı hale getirip, tereyağı benzeri margarinelere işleyebilmek amacıyla uygulanan hidrojenasyon işleminde, çift bağlar uygun bir katalizör eşliğinde, yüksek sıcaklıkta ve uygun bir hidrojen basıncında doyurularak, doğal haline göre daha yüksek derecelerde ergiyen ürünler elde edilmektedir. Tepkime sonunda elde edilen ürünün bileşim ve özellikleri, katalizör tipi ve konsantrasyonu, hidrojen basıncı, sıcaklık ve tepkime süresi gibi değişken işlem koşullarına bağlıdır (CHU ve LIN, 1991).

Heterojen katalitik bir özellik taşıyan hidrojenasyon tepkimesinde ilk aşamayı isolen yağ asitlerinin katalizör aktif merkezlerine kemisorbsiyonundan sonra, konjuge yağ asitlerine dönüşmesi oluşturmaktadır (ANONYMOUS, 1982). Daha sonraki aşamada ise, amacı oluşturan doyma tepkimesi, cis-trans dönüşümü ve/veya çift bağ kayması şeklindeki karmaşık ara tepkimeler üzerinden oluşmaktadır. Konjuge yapı isolen yapıya kıyasla oksidatif tepkimelere karşı daha duyarlıdır ve bu nedenle son üründe bulunması istenmemektedir. Hatta bu ürünlerin miktarı, oksidatif yolla bozulmuşluk kontrollerinde önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir (ÇOLAKOĞLU, 1964). Trans form ise, cis forma göre daha yüksek ergime noktasına sahi olduğu için, ürünün arzulan katılığının sağlanmasına yardımcı olmaktadır. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalarda vücut metabolizmasında aterosklerozise neden olan toplam ve LDL-kolesterol seviyelerini yükseltici etkilerinin, doymuş yağ asitlerinininkinden farksız olduğu iddia edildiği için (MENSINK ve KATAN, 1990; ZOCK ve KATAN, 1992) beslenme açısından bu bileşikler üzerinde yoğun tartışmalar başlamıştır (ANONYMOUS, 1992). Buna karşın sertleştirilmiş yağların yemeklik yağlara işlenmesi amaçlandığında hidrojenizasyon işlemi kısmi olarak yürütüldüğü için (BALTES, 1975), gerek konjuge, gerekse trans izomerlerin son üründe bulunmaları da, seçiciliği yüksek ve izomer oluşturma etkinliği düşük katalizörler kullanılsa dahi tam olarak önlenememektedir (ANONYMOUS, 1982).

Hidrojene edilmiş yağların vücut sıcaklığının altında uygun bir ergime noktasına sahip olabilmeleri için, hidrojene edilmemiş bir yağla paçal edilmeleri ve belirli nitelikleri korunarak veya pek azı değiştirilerek hidrojene edilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla yapılan doyumma işlemlerinde hidrojenizasyon genellikle seçicilik (selektive) gösterecek şekilde uygulanır ve polienik yağ asitleri mümkün olduğu kadar monoenik yapıya kadar doyurulur, monoenik asitlerin de mümkün olduğunca doymadan kalması sağlanmaya çalışılır. Bu teknikte selektif koşullar (düşük sıcaklık, düşük H₂ basıncı ve daha selektif katalizör kullanımı v.b.) seçilmekte ve yağ asitlerinin doymamışlık dereceleri ile hidrojen bağlama eğilimleri arasındaki doğru orantıdan faydalanılmaktadır. Ancak selektif hidrojenasyonda, selektif olmayan hidrojenasyona göre daha yüksek trans asit oluşmakta (EL-SHATTORY ve ark., 1981; CHU ve LİN, 1991) ve elde edilen ürün belirli bir iyot değerinde daha düşük stearat içermesine rağmen, daha yüksek ergime noktasına sahip olmaktadır. Nitekim WEISS (1970)'te margarinin katılaşmasına doymuş yağ asitlerinden ziyade, trans yağ asitlerinin daha etkili olduğunu belirtmiştir.

Yapılan araştırmada, ayçiçeği yağı margarin hammaddesi üretimine esas hidrojene yağ elde etmek amacıyla, belirli koşullarda ve Ni katalizörü eşliğinde ticari olarak hidrojene edilmiştir. Hidrojenasyonun uygulandığı süre boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örneklerde, yağ asitleri dağılımı, trans ve konjuge yağ asitleri miktarı ve iyot sayısı saptanarak, tepkime parametrelerinin süreye bağımlı olarak, yağın bünyesinde meydana getirdiği değişikliklerin ana ürünler üzerinden izlenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Metod

Materyal

Araştırmada materyal olarak asitliği giderilmiş, ağartılmış ve deodorize edilmiş ayçiçeği yağının 200°C sıcaklıkta, 4 atm H₂ basıncıda ve Ni (Engelhard) katalizörü eşliğinde 90 dakika süreyle hidrojene edilmesi sırasında, farklı periyotlarda alınan örnekler kullanılmıştır.

Metod

- İyot sayısı tayininde wijs yöntemi kullanılmıştır (ANONYMOUS, 1964).
- % Konjuge yağ asitleri tayini HEIMANN (1969)'a göre yapılmış ve 0,11 g örnek alınarak 100 ml'ye hekzanla tamamlandıktan sonra Ünicam UV spektrofotometrede 1 cm'lik küvetler kullanılarak, 232 nm'den dien, 272 nm'de de trien konjugasyonları tespit edilmiştir.
- Genel yağ asitleri tayini için örnekler BF₃-methanol karışımıyla esterleştirilmiş ve Varian 3700 model gaz kromatografisine enjekte edilmiş (ANONYMOUS, 1990) ve 2 m x 2 mm boyutlarında, chromosorb WAW 100-120 mesh üzerine % 15 DEGS kaplanmış çelik kolon kullanılmıştır.
- Trans yağ asitleri analizi FREEMAN (1968)'in metodu modifiye edilerek yapılmıştır. Örnekler, 0,1 mm'lik KBr diskleri üzerine doğrudan damlatıldıktan sonra, Shimadzu FTIR 8000 (DR-8001) cihazında 10,3 µm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri tespit edilmiş ve standart pikleri çizilerek % trans yağ asitleri hesap edilmiştir.

İyot sayısı

İyot sayısı yağlarda doymamışlık derecesinin bir ölçütüdür ve bir taraftan yağların tanınmasında diğer taraftan da özellikle hidrojenasyon işlemlerinin izlenmesinde yararlanılan önemli bir kriterdir. Gerçi hidrojenasyon sırasında işlem sonu, iyot sayısı, ergime derecesi ve kırılma indisi gibi nitelikler kontrol edilerek saptanırsa da, genellikle iyot sayısının belirli bir değere kadar düşürülmesi amaçlanmaktadır.

Araştırmada materyal olarak kullanılan ayçiçeği yağında iyot sayısı Çizelge 1 ve Şekil 1'den de görüldüğü gibi, 129,8'den 64,3'e düşürülmüştür. Doyma tepkimesinin bir sonucu olarak meydana gelen bu düşüş, işlem boyunca sürekli olmuş ve genelde zamana göre doğrusal bir ilişki göstermiştir. Yapılan

çalışmalarda da, hidrojenasyon işleminde zamana karşı iyot sayısındaki azalmanın birinci dereceden tepkime kinetiğine uygun olduğu belirtilmiştir (KRİSHNAIAH ve SAKAR, 1990P). Ayrıca iyot sayısı 64,3'e geldiğinde tepkime kesilmiş, yani kısmi bir hidrojenasyon işlemi uygulanmıştır. Çünkü hidrojenasyonla sertleştirilmiş yağların yemeklik yağlara işlenmesi amaçlandığında, hidrojenasyon işlemi kısmi olarak yürütülür ve özellikle tohum yağlarında iyot sayısının 50-70 arasında bir değerde tutulmasına özen gösterir.

Yağ Asitleri Bileşimi

Hidrojenasyon, doymamış yapıdaki yağ asitlerini hidrojenle doyurarak doğrudan yapılarını değiştiren ve sonuçta doğal haline göre daha yüksek derecelerde ergiyen ürünlerin elde edildiği teknolojik bir işlemdir. Katalitik bir tepkime olan bu teknolojiye öncelikle yağda bulunan polienik yağ asitleri doyurulmakta ve son ürünün bileşimi uygulanan işlem parametrelerine göre değişmektedir. Nitekim araştırmada kullanılan ayçiçeği yağında 70. dakikaya kadar tepkime sadece linoleik asit ($C_{18:2}$) üzerinde yürümüştür. Çizelge 2 ve Şekil 2 incelendiğinde, tepkime süresi boyunca linoleik asitin sürekli bir şekilde oleik asite ($C_{18:1}$) dönüştüğü ve ancak 70. dakikada ortamda linoleik asitin tümü oleik asite dönüştükten sonra oleik asitin de tepkimeye girerek doymaya başladığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda hidrojenasyonda ortamdaki monoenik yağ asitlerinin doymuş yağ asitlerine dönüşümünün mevcut tüm linoleik asitin monoenik yağ asitlerine dönüşmesinden sonra başladığı belirtilmiştir (ANONYMOUS, 1973). Buna göre tepkimede 70. dakikaya kadar S_{21} selektivitesinin geçerli olduğu, ancak bu dakikadan sonra ortamdaki tüm linoleik asitin oleik asite dönüşmesiyle birlikte bu selektivitenin işlevini yitirerek, oleik asitin hızlı bir şekilde stearik asite ($C_{18:0}$) dönüşmeye başladığı söylenebilir. Fakat tepkime 90. dakikada stearik asitin % 16,56 seviyesine ulaştığı noktada kesilmiştir. Çünkü selektif bir hidrojenasyonda polienik yağ asitleri, mümkün olduğunca monoenik yapıya kadar doyurulurken, üründeki doymuş yağ asitleri miktarında, monoenik yağ asitlerinin doymaları sonucu önemli bir artışın meydana gelmesine fırsat verilmez ve bu nedenle tepkime belirli bir iyot değerinde kesilir.

Konjuge ve Trans Yağ Asitleri

Hidrojenasyon işleminde, hidrojenle yüklenmiş katalizör yüzeyinde tepkimenin gidişini belirleyen bazı yan tepkimeler oluşur. Bunlardan yağın doymamış komponentlerine hidrojenin bağlandığı doyma tepkimeleri temel tepkime olarak kabul edilirken, izomer yağ asitlerinin oluştuğu tepkimeler ise yan tepkimeler olarak adlandırılır. İzomerizasyon tepkimeleri de denilen bu tepkimeler sırasında bir yandan birbirlerine kıyasla yerel ve geometrik izomeri gösteren yağ asitleri oluşurken, diğer yandan da yine yerel izomeri sonucu konjuge yağ asitleri meydana gelir. Geometrik izomerizasyon sonucu ise, miktarı işlem koşullarına ve kullanılan katalizörün niteliklerine bağlı olan oldukça yüksek oranda trans yağ asitlerinin oluşumu sözkonusudur. Bu izomerlerin oluşumunda sertleştirilen sıvı yağın nitelikleri yanında, doyma tepkimeleri sırasında oluşan ara ve son ürünlerin katalizör yüzeyine adsorbsiyonu ve desorbsiyonu da önemlidir. Bu nedenle yan tepkimeler olarak adlandırılan izomerizasyon tepkimelerinin 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.

Yapılan araştırmada ayçiçeği yağına uygulanan rafinasyon işlemleri (özellikle ağartma) nedeniyle başlangıçta toplam % 0,772 oranında konjuge yağ asiti bulunduğu tesbit edilmiştir (Çizelge 1 ve Şekil 3).Tepkime süresince trien konjugasyonunda genelde bir azalma sözkonusu iken, dien konjugasyonu ise 35. dakikaya kadar artış göstermiş ve daha sonra işlemin sonuna kadar sürekli azalmıştır. Buna göre; hidrojenasyon işleminde doyma tepkimesinin bir ön aşaması olarak kabul edilen konjuge yapı oluşumunda dien konjugasyonu 35. dakikaya kadar, doyma tepkimesine oranla daha hızlı oluşmuştur. Yapılan çalışmalarda, daha önce hidrojen adsorbe etmiş olan katalizör aktif merkezlerinin polienik yapıdaki yağ

asitlerini, tercihen konjuge yapıya dönüştürerek adsorbe ettiği ve daha sonra adsorbe edilen bu yağ asitlerinin yerel ve geometrik izomerlerine dönüşerek doyma tepkimelerine girdiği saptanmıştır (ANONYMOUS, 1973).

Çizelge 1. Hidrojene Edilen Ayçiçeği Yağında Belirli Sürelerde Alınan Örneklerin İyot Sayısı, Konjuge Yağ Asitleri ve Trans Yağ Asitleri İçerikleri

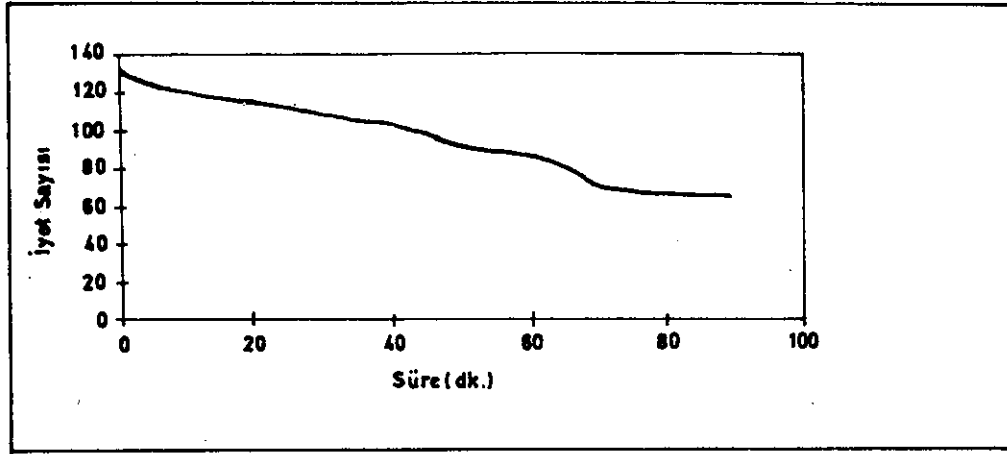
Süre (Dakika)	İyot Sayısı	Konjuge Yağ Asitleri (%)			Trans Yağ* Asitleri (%)
		Dien	Trien	Toplam	
0	129,8	0,59	0,182	0,772	-
5	124,0	1,08	0,127	1,207	7,31
10	120,3	1,69	0,084	1,774	11,39
15	117,6	2,08	0,064	2,144	13,68
20	115,1	2,34	0,028	2,368	15,35
25	112,3	2,54	0,025	2,565	17,06
30	107,9	3,25	0,056	3,306	17,92
35	106,2	3,33	0,048	3,378	18,69
40	103,4	3,17	0,042	3,212	19,79
45	96,7	2,82	0,014	2,834	22,88
50	92,0	2,71	0,022	2,732	26,64
55	88,4	2,29	0,015	2,305	27,53
60	85,8	1,93	0,012	1,942	29,09
65	79,0	1,03	0,006	1,036	31,53
70	70,2	0,17	0,005	0,175	35,18
75	67,5	0,13	0,001	0,131	40,98
90	64,3	0,10	-	0,100	56,24

* DGF (Alman Yağ Bilimcileri Cemiyeti) tarafından uygulandığı gibi, yağda toplam doymamış yağ asitlerindeki trans yağ asitleri olarak hesaplanmıştır.

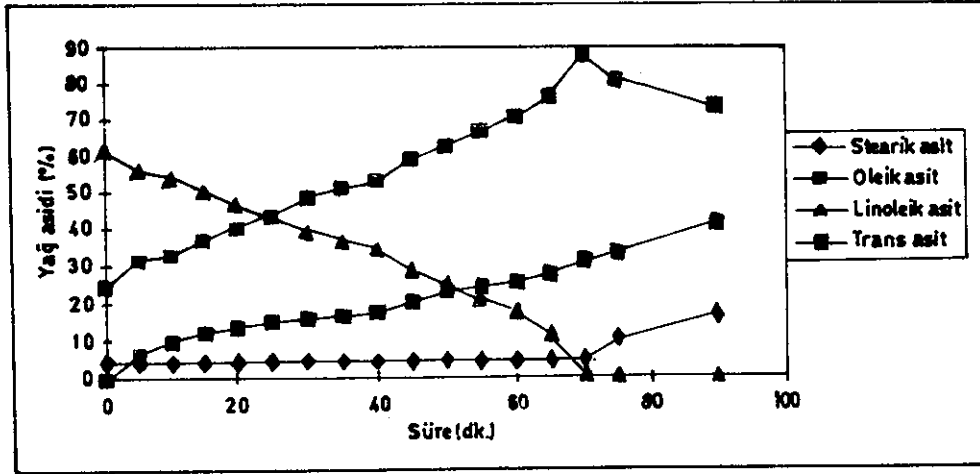
Çizelge 2. Hidrojene Edilen Ayçiçeği Yağında Belirli Sürelerde Alınan Örneklerin Yağ Asitleri Dağılımları

Süre (dakika)	YAĞ ASİTLERİ (%)							
	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{20:0}	Trans Asit	Toplam Doymuş	Toplam Doymamış
0	8,05	4,24	24,78	62,15	0,74	-	13,03	86,93
5	8,43	4,15	31,19	56,04	0,72	6,43	13,3	87,23
10	8,77	4,03	32,38	53,97	0,74	9,84	13,64	86,35
15	8,47	3,88	36,39	50,20	0,96	11,85	13,31	86,59
20	8,59	4,00	39,85	46,62	0,89	13,28	13,48	86,47
25	8,63	4,11	43,25	42,99	0,72	14,72	13,46	86,24
30	7,95	4,22	47,98	38,68	0,92	15,53	13,09	86,66
35	7,96	3,98	50,85	35,90	0,90	16,22	12,84	86,75
40	8,28	3,96	52,73	33,82	0,95	17,13	13,19	86,55
45	7,98	4,07	58,67	28,26	0,97	19,89	13,02	86,93
50	8,63	4,34	62,04	24,18	0,71	22,71	13,68	85,22
55	8,25	3,99	66,27	20,59	0,78	23,92	13,02	86,86
60	8,32	3,98	70,13	17,00	0,70	25,35	13,00	87,13
65	8,03	4,35	76,03	11,18	0,62	27,50	13,00	87,21
70	7,69	4,13	87,00	0,37	0,85	30,74	12,67	87,37
75	8,31	10,14	80,89	iz	0,70	33,15	19,15	80,89
90	9,14	16,56	73,30	iz	0,95	41,23	26,65	73,30

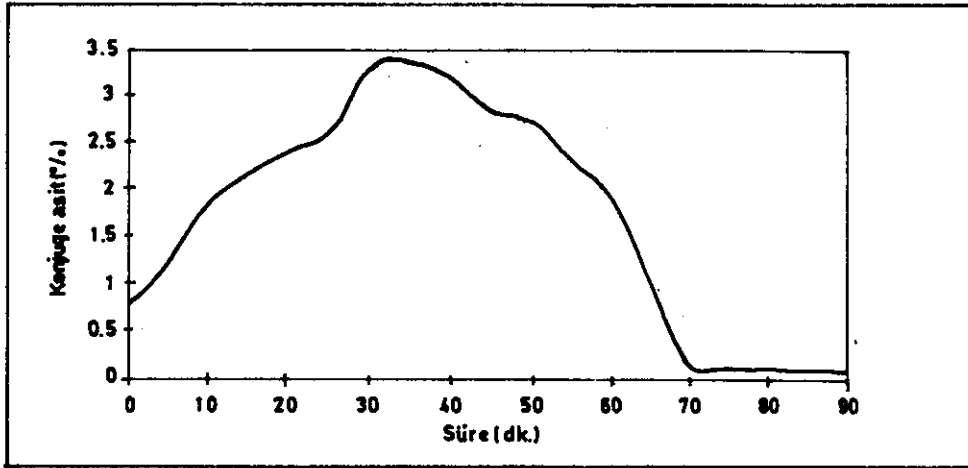
Nitekim yapılan çalışmada da ortamdaki polienik yağ asitlerinin doyma tepkimeleri vermeleri nedeniyle 35. dakikadan başlayarak dien konjugasyon oluşturma hızları yavaşlamış ve 90. dakika sonunda doyurulan yağdaki miktarları % 0,10 düzeyine kadar düşmüştür. Buna karşın konjutrienler ise; ayçiçeği yağındaki trienoik yağ asidi miktarının oldukça düşük olması ve doyma tepkimelerini konjudienlere kıyasla daha süratli vermeleri nedeniyle işlem boyunca sürekli azalma göstermiş ve 90. dakika sonunda yağdaki miktarları saptanamayan bir düzeye düşmüştür.



Şekil 1. Hidrojenasyon süresince ayçiçeği yağının iyot değerinde meydana gelen değişim



Şekil 2. Hidrojenasyon süresince ayçiçeği yağının stearik, oleik linoleik ve trans asit içeriğindeki değişim.



Şekil 3. Hidrojenasyon süresince ayçiçeği yağının toplam konjuge asit içeriğindeki değişim

Çizelge 1, Çizelge 2 ve Şekil 2 incelendiğinde başlangıçta trans yağ asiti tespit edilemediği görülmektedir. Çünkü doğal olarak ayçiçeği yağı trans yağ asiti içermemekte ve rafinasyon işlemleri de trans yapı oluşturmamaktadır. Buna karşın hidrojenasyon işlemine sokulan ayçiçeği yağında tepkime boyunca sürekli artan bir şekilde trans yağ asitleri oluşmuştur. Ancak Çizelge 1'deki toplam doymamış yağ asitleri içerisinde miktar olarak hesaplanan trans yağ asitleri içeriği incelendiğinde daha açıkça görüleceği gibi, 70. dakikadan sonra ortamda linoleik asitin kalmaması ve oleik asitin de stearik asite dönüşmeye başlamasına rağmen, trans yağ asiti oluşum hızı artmaktadır. Deneysel olarak yürütülen araştırma verilerine göre de, ortamda linoleik asit kalmadığı andan itibaren geometrik izomeri dönüşümünün süratli bir tırmanışa geçtiği belirtilmiştir (ANONYMOUS, 1973). Buna göre araştırmada kullanılan ve selektif bir özellik taşıyan Ni katalizörünün, 70. dakikadan sonra S_{21} seçiciliği dienolik asitlerin kalmaması nedeni ile sona ermesine rağmen, bir taraftan ortamdaki monoenlerin doyurulmasında, diğer taraftan da trans forma dönüşüm tepkimelerinde aktivitesini devam ettirdiği söylenebilir. Bu nedenle sonuç olarak ülkemizdeki hidrojenasyon işlemlerinde seçiciliği ve cis-trans dönüşüm hızı yüksek olan katalizörlerin kullanıldığı anlaşılmaktadır. Bunun doğal bir sonucu olarak da margarin hammaddesi hidrojene yağlarda yüksek iyod sayısı ve düşük stearik asit içeriğine karşın yüksek ergime noktası sağlanabilmektedir.

KAYNAKLAR

- ANONYMOUS, 1964. Standart Methods of the Oils and Fat, division of the IUPAC. Edition Butterwords. Scientific Pub. London.
- ANONYMOUS, 1973. Die Umesterung von Speisetten. Gemeinschaftsarbeiten der Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft. Sonderdruck aus Fette Seifen Anst. 75: 467464, 587-591, 663-666.
- ANONYMOUS, 1982. Die Hydrierung von Fetten, Gemeinschaftsarbeit der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.v. D.G.F. sonderdruck aus Fette Seifen Anst. 78: 385, 79: 181, 465, 80: 1.
- ANONYMOUS, 1990. Fatty Acids in Oils and Fats, AOAC, 963-964.
- ANONYMOUS, 1992. Summary of Trans Fatty Acid Study Results. Agricultural Research Service, US department of Agriculture, 1 s.
- BALTES, J., 1975. Hydrierung (Haertung), Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg. 196-210.
- CHU, Y.H., L.H. LIN, 1991. An Evaluation of Commercial Nickel Catalysts During Hydrogenation of Soybean Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 68(9): 680-682.
- ÇOLAKOĞLU, M., 1964. Yağların Bozulma Şekilleri, Mekanizması, Aclaşmayı Tayin Metodları ve Önleme Çareleri, Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları ve Ticaret Borsaları Birliği Matbaası, 1-33.
- EL-SHATTORY, T., DeMAN, L., J.M. DeMAN, 1981. Hydrogenation of Canola Opls: Influence of Catalyst Concentration. Con. Inst. Food Sci. Technol. J. 14: 53.
- FREEMAN, NK., 1968. Applications of Infrared Absorption Spectroscopy in the Analysis of Lipids, J. am. Oil Chem. Soc. 54: 798-809.

- HEIMANN, W., 1969. Fete und Lipoide (Lipids), Handbuch der Lebensmittelchemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 519-520.
- KRISNALAH, D., S.SARKAR, 1990. Kinetics of Liquid Phase Hydrogenation of Cottonseed Oil with Nickel Catalysts, J. am. Oil Chem. Soc. 67(4): 233-238.
- MENSINK, R.P., M.B. KATAN, 1990. Effect of Trans Fatty Acids on High Density and Low Density Lipoprotein Cholesterol Levels in Healthy Subjects, N. Eng. J. Med. 323: 439-445.
- WEISS, T.J., 1970. "Food Oils and Their Uses", Avi Pub. Co. Westport Conn.
- ZOCK, P.L., M.B. KATAN, 1992. Hydrogenation Alternatives: Effect of Trans Fatty Acids and Stearic acid Versus Linoleic Acids on Serum Lipids and Lipoproteins in Humans. J. Lipids Res. 33: 399-410.