



## بررسی پایداری حرارتی روغن‌های بادام زمینی، سبوس برنج و مخلوط آن‌ها با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

سارا آجورلو<sup>۱</sup>، یوسف رمضان<sup>۱\*</sup>، منوچهر بهمنی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه علوم و صنایع غذایی، مرکز تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی تجزیه، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۰۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۹

### چکیده

**سابقه و هدف:** سرخ کردن عمیق مواد غذایی در روغن یکی از متداول‌ترین روش‌های تهیه فرآورده‌های غذایی است. با وجود اثرات مطلوب سرخ کردن بر ویژگی‌های حسی مواد غذایی، استفاده مکرر از روغن سرخ کردنی به دلیل هیدرولیز و اکسایش روغن در حضور حرارت و آب موجود در بافت ماده غذایی به تخریب روغن منجر می‌شود. بسیاری از محصولات حاصل از تجزیه روغن‌های خوراکی به سبب از بین بردن ویتامین‌ها، مهار آنزیم‌ها و اختلال در دستگاه گوارش برای سلامتی انسان مضر هستند. بنابراین بررسی پایداری حرارتی روغن‌های خوراکی بسیار حائز اهمیت بوده و کاربرد گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) به‌عنوان یکی از روش‌های مهم تجزیه حرارتی با هدف تعیین پایداری روغن‌های خوراکی گسترش یافته است. از این روش همچنین می‌توان برای تعیین ویژگی‌های پروفیل‌های ذوب و تبلور و نیز شناسایی تقلبات در لیپیدها استفاده نمود.

**مواد و روش‌ها:** در این پژوهش آزمون‌های تعیین ترکیب اسیدهای چرب، عدد پراکسید، آنیزیدین، توتوکس، اسیدیتیه و ترکیبات قطبی کل به مدت ۸ ساعت در فواصل زمانی هر ۲ ساعت یکبار بر روی نمونه‌های روغن بادام زمینی، سبوس برنج و مخلوط ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد (وزنی/وزنی) روغن سبوس برنج-روغن بادام زمینی صورت گرفت.

**یافته‌ها:** با افزایش زمان حرارت دهی روغن‌ها تمام شاخص‌های شیمیایی به‌طور معنی‌داری افزایش یافتند ( $P < 0.05$ ). تنها عدد پراکسید به‌صورت نوسانی افزایش و سپس با کاهش همراه بود. نتایج آزمون گرماسنج روبشی تفاضلی نشان داد با افزایش زمان حرارت دهی روغن آنتالپی و دمای تشکیل پیک کریستالیزاسیون به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد ( $P < 0.05$ ). معادلات رگرسیونی برای پیش‌بینی هر یک از شاخص‌های شیمیایی با استفاده از دمانگاشت‌های DSC ارائه شد. بررسی همبستگی بین نتایج DSC و شاخص‌های شیمیایی با روش همبستگی پیرسون نشان دهنده همبستگی بالا و معکوس (ضریب همبستگی پیرسون نزدیک به -۱) بین آن‌ها بود؛ به‌طوری‌که با افزایش زمان حرارت‌دهی شاخص‌های شیمیایی روندی افزایشی و شاخص‌های DSC روندی کاهشی داشتند. هر کدام از روغن‌های بادام زمینی و سبوس برنج تا ساعت هشتم حرارت دهی مقاومت خوبی از خود نشان دادند. اما مخلوط‌های این دو روغن به‌ویژه در میزان اختلاط بالا از مقاومت کمتری در برابر حرارت برخوردار بودند.

**نتیجه‌گیری:** استفاده از DSC جهت شناسایی پایداری حرارتی روغن‌های گیاهی به جای بررسی پارامترهای شیمیایی که برای محیط زیست می‌توانند خطرناک باشند و احتیاج به افراد آموزش دیده دارد، روشی سریعتر، ساده تر و ارزاتر می‌باشد. از اینرو با تکیه بر روش‌های تجزیه حرارتی می‌توان از ویژگی‌های این روش‌ها مانند سهولت در آماده سازی نمونه، مقدار اندک نمونه

\*مسئول مکاتبه: [y.ramezan@iaups.ac.ir](mailto:y.ramezan@iaups.ac.ir)

برای آزمایشات، نتایج دقیق، تکرارپذیری و عملکرد آسان آنها در صنایع غذایی و بویژه بررسی پایداری روغن‌های خوراکی حرارت دیده استفاده نمود.

**واژه‌های کلیدی:** سرخ کردن عمیق، روغن بادام زمینی، روغن سبوس برنج، پایداری حرارتی، گرماسنج روبشی تفاضلی

### مقدمه

چربی‌ها و روغن‌ها برخلاف سایر مواد خوراکی کمتر متحمل فساد باکتریایی می‌شوند. بیشتر آسیب‌های روغن‌ها از نوع اکسیداسیون بوده و در طول فرآیند و نگهداری روی می‌دهد. تغییرات شیمیایی و فیزیکی ناشی از حرارت‌دهی می‌تواند تمام شاخص‌های شیمیایی و فیزیکی روغن را تغییر دهد (۲۶). سرخ کردن یکی از روش‌های مرسوم تهیه غذا در منازل، رستوران‌ها، و کارخانجات تولید کننده مواد غذایی می‌باشد که به دو صورت سطحی و عمیق انجام می‌شود (۳). کیفیت روغن مخصوص سرخ کردن از اهمیت زیادی برخوردار است زیرا بر برخی ویژگی‌های حسی منحصر به فرد از جمله طعم، بافت و ظاهر تأثیر می‌گذارد (۳، ۲۲). واکنش‌های شیمیایی مانند اکسیداسیون (در حضور هوا)، هیدرولیز (ناشی از حضور آب) و پلیمریزاسیون اسیدهای چرب غیراشباع باعث تغییر ترکیب روغن می‌شود (۲۵). میزان تجزیه روغن بستگی به عوامل مختلف مانند دما و مدت زمان سرخ کردن، نوع مواد غذایی سرخ شده، ترکیب روغن، سرخ کردن مداوم یا متناوب و ... دارد (۳۴). روغن بادام زمینی ۷ - ۱۰ درصد کل تولید روغن‌های گیاهی جهان را به خود اختصاص می‌دهد (۹) و کاربردهای خوبی در پخت و پز، سرخ کردن و در تهیه شورتینگ‌ها، مارگارین‌ها و مایونز دارد. این روغن دارای نقطه دود بالا (۲۲۹/۴ درجه سانتی‌گراد) بوده که آن‌را برای سرخ کردن عمیق مناسب کرده است (۱۲). روغن سبوس برنج نیز با داشتن نسبت مناسبی از اسیدهای چرب اشباع، تک غیراشباعی و چند غیراشباعی و آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی چون اوریزانول،

توکوتری انول، توکوفرول و اسکوالن نزدیک‌ترین روغن توصیه شده توسط انجمن قلب آمریکا می‌باشد (۳۸).

روش‌های آنالیز حرارتی سالیان متمادی توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته است (۳۵). گرماسنجی روبشی تفاضلی یا DSC<sup>۱</sup> یکی از روش‌های آنالیز حرارتی با کاربرد گسترده در بررسی ویژگی‌های روغن‌ها و چربی‌ها می‌باشد (۱۷). در این روش ماده مورد نظر و مرجع تحت برنامه کنترل شده‌ی حرارتی قرار گرفته و مقدار اختلاف انرژی اعمال شده به مرجع یا نمونه اندازه‌گیری می‌شود (۲۸). در حقیقت این روش بر مبنای تجزیه و تحلیل حرارتی می‌باشد که قادر است تغییراتی را که در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد مختلف طی فرآیندهای حرارتی اتفاق می‌افتد، با تشخیص تغییرات گرمایی این مواد توصیف کند؛ به عبارتی تغییرات صورت گرفته در نمونه در اثر جذب حرارت باعث تغییر در جریان DSC می‌شود و اثر آن به صورت دامنگاشت ثبت می‌شود (۱۴). از جمله فواید DSC، سرعت اندازه‌گیری بالا، مقدار کم نمونه، امکان به‌کارگیری برای مواد جامد و مایع، سهولت روش و تجزیه و تحلیل ساده داده‌ها و عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه در اغلب مواد غذایی است (۷، ۱۸). طی سرمایش و گرمایش روغن‌ها در این دستگاه دو فرآیند کریستالیزاسیون و ذوب رخ می‌دهد و پایداری حرارتی از طریق بررسی دامنگاشت‌های این دو پدیده مورد بررسی قرار می‌گیرد (۱۸). از جمله پژوهش‌های انجام شده در این خصوص می‌توان به بررسی میزان افت کیفیت روغن سویا، آفتابگردان و

وزنی) روغن سبوس برنج-روغن بادام زمینی آماده شد. سپس مخلوطها با استفاده از همزن (Heidolph/MR Hei Standard، آلمان) با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۳ دقیقه همزده و یکنواخت شدند. نمونه‌ها در مدت زمان ۸ ساعت به‌طور پیوسته تحت حرارت‌دهی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد (سرخ کن ۲/۵ لیتری فیلیپس مدل HD:6180) قرار گرفته و در زمان‌های مختلف (۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت) از آن‌ها نمونه‌گیری شد.

**آزمون‌های شیمیایی:** اسیدیت، عدد پراکسید و عدد آنیزیدین بر اساس روش استاندارد AOCS تعیین شدند (۵). همچنین عددتوتوکس<sup>۲</sup> (TV) با استفاده از رابطه ۱ و از طریق عدد پراکسید (PV) و عدد آنیزیدین (AV) محاسبه شد (۲۴).

$$\text{TV} = 2 \times \text{PV} + \text{AV} \quad \text{رابطه ۱}$$

**بررسی پایداری حرارتی نمونه‌ها با استفاده از روش DSC:** از دستگاه DSC (Setaram مدل ۱۳۱، فرانسه) برای بررسی پایداری حرارتی نمونه‌ها استفاده شد. کالیبراسیون دستگاه ابتدا با ایندیوم خالص و n-دودکان صورت گرفت. با هدف به‌دست آوردن دمانگاشت‌ها، میزان ۸ تا ۱۰ میلی‌گرم نمونه‌های روغن خالص سبوس برنج، بادام زمینی و مخلوط آن‌ها داخل ظرف نمونه دستگاه DSC قرار داده شدند و ظرف خالی نیز به‌عنوان نمونه شاهد همزمان در دستگاه جایگیری شد. ابتدا نمونه در داخل اتاقک DSC در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و دمای دستگاه به سرعت با نرخ دمایی ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه به دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و پنج دقیقه در این دما باقی ماند تا هسته کریستال‌های موجود تخریب گردد. در ادامه، دمای نمونه با نرخ دمایی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از ۸۰ به ۳۰- درجه سانتی‌گراد رسانده شد و

کلزا با استفاده از تجزیه حرارتی DSC توسط عبدالکریم و همکاران (۲۰۰۷) اشاره نمود (۲). این محققان نشان دادند رابطه معنی‌داری بین مقدار دمای پیک اصلی در دمانگاشت DSC و ترکیبات قطبی کل<sup>۱</sup> (TPC) برای تمام روغن‌های مورد آزمایش وجود دارد (۲). کوالیر و همکاران (۲۰۱۲) ضمن استفاده از DSC برای ارزیابی TPC در روغن‌های حرارتی اکسید شده نشان دادند رابطه خاصی بین ترکیبات قطبی کل و پارامترهای تبلور روغن‌های گیاهی با در نظر گرفتن محتوای اسید چرب اشباع نشده وجود دارد (۱۵). رمضان و همکاران (۲۰۱۵) از DSC جهت تعیین پایداری روغن‌های گیاهی مختلف در برابر اکسیداسیون و مقایسه آن با دستگاه نسیمت استفاده نمودند. همچنین در پژوهش دیگر با استفاده از DSC به مقایسه فعالیت آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی و طبیعی در پایداری روغن حاصل از دنبه گوسفند پرداختند (۳۲، ۳۳). هدف از انجام این پژوهش تعیین شاخص‌های شیمیایی در روغن‌های حرارت دیده بادام زمینی و مخلوط آن با روغن سبوس برنج با استفاده از دستگاه DSC و همچنین مقایسه آن‌ها با یکدیگر و مشخص نمودن ارتباط بین شاخص‌های شیمیایی و شاخص‌های حاصل از دمانگاشت‌های DSC می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

**مواد اولیه:** حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه دارای درجه خلوص تجزیه‌ای بوده و از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. در این پژوهش روغن‌های بادام زمینی و سبوس برنج تصفیه شده از فروشگاهی در سطح شهر تهران خریداری شد.

**آماده سازی نمونه‌ها:** مقادیر مورد نیاز از هر یک از روغن‌های بادام زمینی و سبوس برنج با دقت ۰/۰۱ توزین شد و مخلوط‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد (وزنی/

2. TOTOX value

1. Total polar compounds

شیمیایی استاندارد با استفاده از آنالیز همبستگی پیرسون بوسیله نرم افزار MINITAB نسخه ۱۶ محاسبه گردید و معادلات رگرسیون خطی بین هر یک از شاخص‌های دمانگاشت DSC و روش‌های شیمیایی استاندارد نیز بوسیله نرم افزار فوق مورد محاسبه قرار گرفت. در این معادلات دمای پیک و آنتالپی پیک کریستالیزاسیون دستگاه DSC به‌عنوان متغیر مستقل و شاخص‌های شیمیایی به‌عنوان متغیرهای وابسته می‌باشند. برای رسم شکل‌ها از نرم افزار اکسل نسخه ۲۰۱۷ استفاده شد و تمامی آزمون‌ها برای هر نمونه سه بار تکرار گردید.

### نتایج و بحث

**تغییرات پروفایل اسیدهای چرب طی فرآیند حرارتی:** نتایج کروماتوگرافی نمونه‌ها و اثرات دما بر روی اسیدهای چرب موجود در دو نمونه روغن بادام زمینی، سبوس برنج و مخلوط‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد (وزنی/وزنی) در جدول ۱ آورده شده است. بر اساس نتایج جدول ۱ مهمترین اسیدهای چرب موجود در روغن بادام زمینی به ترتیب اولئیک اسید (C 18:1)، لینولئیک اسید (C18:2)، پالمیتیک اسید (C16:0) و استئاریک اسید (C18:0) می‌باشند که با پژوهش‌های ازجان و همکاران (۲۰۰۳) مطابقت دارد (۲۹). همچنین می‌توان به اولئیک اسید، لینولئیک اسید و پالمیتیک اسید به‌عنوان اسیدهای چرب غالب روغن سبوس برنج اشاره کرد که با پژوهش داس و همکاران (۲۰۱۴) مطابقت دارد (۱۶). نتایج این پژوهش بیانگر افزایش مقدار C16:0 و کاهش مقدار C18:2 در کلیه نمونه‌های روغن مورد بررسی در اثر حرارت‌دهی می‌باشد. همچنین مقادیر اسیدهای چرب اشباع C18:0، C20:0، C22:0 و اسیدهای چرب غیراشباع ترانس C18:1t، C18:2t در مخلوط‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد (وزنی/وزنی) سبوس برنج در روغن بادام زمینی در اثر حرارت‌دهی روند افزایشی داشتند. این درحالی است که در نمونه روغن سبوس برنج مقادیر

پنج دقیقه نیز در این دما باقی ماند تا تغییرات چند ریختی<sup>۱</sup> صورت پذیرد و در نهایت به‌منظور ترسیم منحنی سرمایش تا ۸۰- درجه سانتی‌گراد خنک شد. پس از ثبت دمانگاشت‌ها، دمای تشکیل و آنتالپی پیک برای هر نمونه مشخص گردید. جهت حصول به اهداف تحقیق نمونه‌های مختلف تحت آزمون DSC با سه تکرار قرار گرفتند (۳۷).

**تعیین ترکیب اسیدهای چرب با دستگاه کروماتوگرافی گازی:** متیلاسیون اسیدهای چرب روغن‌ها و تجزیه متیل استر اسیدهای چرب به‌ترتیب براساس استانداردهای AOCS Ce 2-66 و AOCS Ce 1-62 تعیین گردید (۴، ۶). از دستگاه کروماتوگرافی گازی موبینه (Agilent، آمریکا) مجهز به آشکارساز یونی شعله‌ای با استفاده از ستون موبینه BPX-700 با ضخامت ستون ۰/۲۵ میکرومتر، قطر ۰/۲۵ میلی‌متر و طول ۱۲۰ متر استفاده گردید. از گاز هلیوم با شدت جریان یک میکرولیتر در دقیقه به‌عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای تزریق کننده و آشکارساز به‌ترتیب ۲۲۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد بود.

**تعیین ترکیبات قطبی کل:** به‌منظور تعیین ترکیبات قطبی کل از دستگاه تمام اتوماتیک سنجش ترکیبات قطبی (Ebro آلمان) استفاده شد. برای این منظور پس از صفر، ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت حرارت دهی روغن‌ها در دمای ۱۸۰ سانتی‌گراد میزان ترکیبات قطبی کل (TPC) آن‌ها ثبت شد (۳۰).

**تجزیه و تحلیل آماری:** در این پژوهش آنالیز آماری با استفاده از نرم افزار Minitab 16 انجام گرفت. به‌منظور تعیین معنی‌داری در سطح احتمال ۵ درصد ( $P < 0.05$ ) از آنالیز یک طرفه واریانس (ANOVA) و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون Tukey استفاده گردید. روابط بین هر یک از شاخص‌های دمانگاشت DSC و روش‌های

## سارا آجورلو و همکاران

بیشتر در اسیدهای چرب چند غیر اشباع نسبت به تک غیر اشباع و اسیدهای چرب تک غیر اشباع نسبت به اسیدهای چرب اشباع از عوامل موثر در تفاوت سرعت اکسیداسیون حرارتی است. بر اساس تحقیقات واکنش‌های شیمیایی نظیر پلیمریزاسیون اسیدهای چرب غیر اشباع در اثر حرارت دهی سبب تغییر ترکیب شیمیایی روغن‌ها می‌شود که با پژوهش حاضر مطابقت دارد (۲۵).

اسیدهای چرب C18:0، C18:1t، C18:2 و C18:3 در اثر حرارت‌دهی روندی کاهشی مشاهده گردید. افزایش غلظت اسیدهای چرب اشباع در اثر حرارت‌دهی ناشی از شکست اسیدهای چرب غیر اشباع می‌باشد. درجه غیر اشباعیت اسید چرب از مهمترین عوامل موثر بر اکسیداسیون حرارتی است. همچنین ایزومرهای سیس نسبت به ترانس و باندهای دوگانه مزدوج نسبت به غیر مزدوج سریع‌تر اکسید می‌شوند. حضور پیوندهای دوگانه

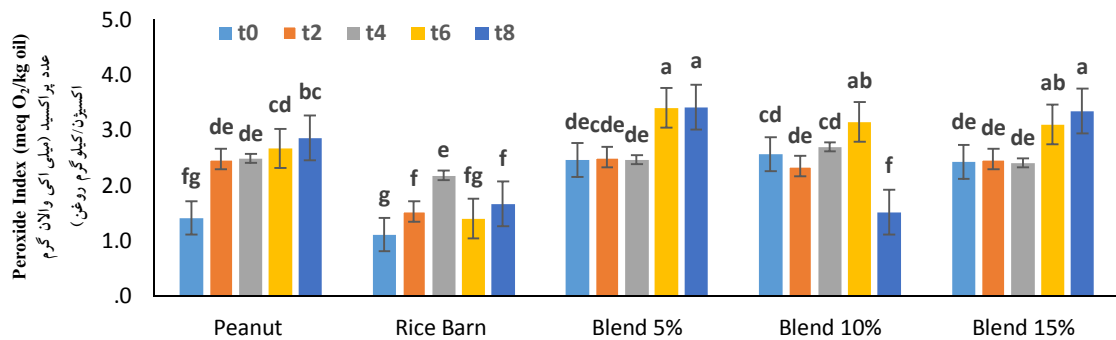
جدول ۱- ترکیب اسیدهای چرب روغن‌های بادام زمینی، سبوس برنج و مخلوط آنها در ساعت‌های مختلف حرارت دهی.

Table 1. Fatty acids composition in peanut oil, rice bran oil and their blends at different heating hours.

Time زمان	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:1 t	C18:2	C18:2 t	C18:3	C20:0	
Peanut oil روغن بادام زمینی	0	9.6	0.2	3.3	63.1	0.1	17.9	0.1	1.6	1.3
	2	9.6	0.2	3.4	63.2	0.1	17.5	0.1	1.6	1.3
	4	9.6	0.2	3.4	63.3	0.1	17.6	0.1	1.6	1.2
	6	9.6	0.2	3.4	63.4	0.1	17.1	0.1	1.6	1.3
	8	9.8	0.2	3.4	63.7	0.2	16.7	0.1	1.6	1.3
Rice bran oil روغن سبوس برنج	0	19.0	0.3	2.3	42.9	0.1	31.3	0.5	1.9	0.5
	2	18.9	0.3	2.3	43.4	0.1	31.2	0.5	1.9	0.5
	4	19.3	0.3	2.2	43.5	0.1	30.9	0.4	1.8	0.5
	6	19.3	0.3	2.2	43.0	0.1	31.2	0.4	1.8	0.6
	8	19.4	0.3	2.2	43.3	0.1	30.7	0.5	1.8	0.6
Blend 5% مخلوط ۵٪	0	10.1	0.2	3.4	61.3	0.1	18.9	0.1	1.8	1.2
	2	10.4	0.2	3.4	62.2	0.1	17.9	0.1	1.6	1.2
	4	10.4	0.2	3.5	62.2	0.2	17.3	0.1	1.6	1.2
	6	10.9	0.2	3.6	62.8	0.3	16.0	0.2	1.7	1.3
	8	11.2	0.2	3.8	63.1	0.5	14.5	0.2	1.7	1.3
Blend 10 % مخلوط ۱۰٪	0	10.6	0.2	3.3	61.0	0.1	19.2	0.1	1.6	1.2
	2	10.8	0.2	3.3	61.4	0.1	18.5	0.1	1.6	1.2
	4	11.0	0.2	3.4	61.9	0.2	17.6	0.1	1.6	1.2
	6	11.3	0.2	3.5	62.2	0.4	16.5	0.2	1.7	1.2
	8	11.9	0.2	3.7	62.7	0.8	14.4	0.4	1.6	1.2
Blend 15 % مخلوط ۱۵ درصد	0	10.9	0.2	3.2	60.3	0.1	19.8	0.1	1.7	1.1
	2	11.1	0.2	3.2	60.4	0.1	19.4	0.1	1.6	1.2
	4	11.1	0.2	3.3	60.6	0.1	18.9	0.1	1.7	1.2
	6	11.2	0.2	3.3	60.9	0.1	17.9	0.1	2.0	1.3
	8	11.2	0.2	3.8	60.1	0.5	14.5	0.2	1.7	1.3

سنتی‌گراد در شکل‌های ۱ تا ۵ ارائه شده است. نتایج مربوط به عدد پراکسید در خصوص روغن بادام زمینی، روغن سبوس برنج و مخلوط هر دو روغن در زمان‌های صفر، ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت پس از حرارت‌دهی در شکل ۱ ارائه شده است.

**نتایج آزمون‌های شیمیایی:** تغییرات عدد پراکسید، اسیدیته و عددهای آنیزیدین و توتوکس روغن بادام زمینی، روغن سبوس برنج و مخلوط روغن بادام زمینی روغن سبوس برنج در زمان‌های مختلف حرارت دهی (بر حسب ساعت) در دمای ۱۸۰ درجه

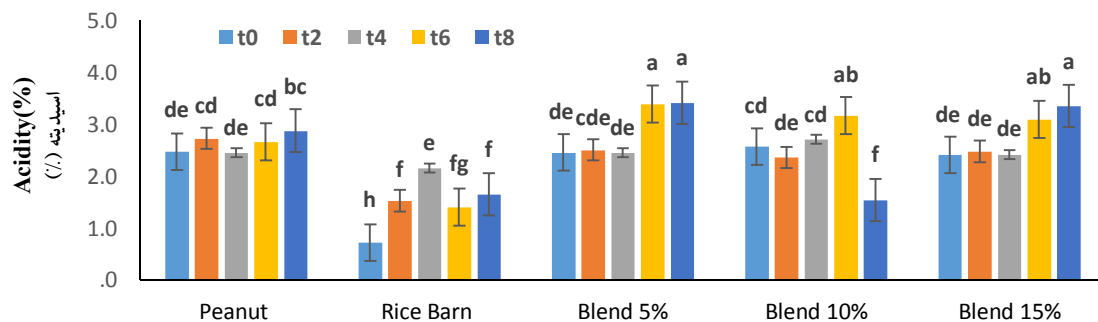


شکل ۱- عدد پراکسید در زمان‌های مختلف حرارت‌دهی در روغن‌های بادام زمینی، سبوس برنج و مخلوط آنها. حروف متفاوت در هر ستون، نشانه وجود اختلاف معنی‌دار بین داده‌های آن ستون است ( $P < 0.05$ ).

Figure 1. Peroxide value in peanut oil, rice bran oil, and their blends at different heating times. Values in the columns followed by different letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).

می‌شوند. کاهش عدد پراکسید در روغن سبوس برنج پس از ۶ ساعت حرارت‌دهی و در مخلوط ۱۰ درصد از روغن بادام زمینی و روغن سبوس برنج پس از ۸ ساعت حرارت‌دهی می‌تواند به دلیل تجزیه هیدروپراکسیدهای تولیدی باشد. بالاترین مقدار پراکسید مربوط به مخلوط ۱۵ درصد در ساعت هشتم حرارت‌دهی بوده و کمترین میزان پراکسید مربوط به روغن سبوس برنج در ساعت دوم حرارت‌دهی می‌باشد (شکل ۱). نف و همکاران (۱۹۹۴) در پژوهشی تجزیه پراکسید را بعد از ۵ ساعت در روغن سرخ‌کردنی حاوی پالم اولئین و سویای بدون آنتی‌اکسیدان با نسبت برابر ۱:۱ گزارش کردند (۲۷).

ایجاد و تجزیه هیدروپراکسیدها در روغن‌ها تابع دما، زمان و ترکیب اسید چرب است (۱۹). در روغن بادام زمینی و روغن مخلوط ۵ و ۱۵ درصد با افزایش زمان حرارت‌دهی عدد پراکسید افزایش یافته است؛ درحالی‌که در روغن سبوس برنج پس از ۶ ساعت حرارت‌دهی و در مخلوط ۱۰ درصد از روغن بادام زمینی و روغن سبوس برنج پس از ۸ ساعت حرارت‌دهی کاهش عدد پراکسید اتفاق افتاده است. هیدروپراکسیدها به‌عنوان محصولات اولیه اکسیداسیون از رادیکال‌های آزاد تولید شده و ترکیبات ناپایداری هستند، به‌همین دلیل معمولاً در طی حرارت‌دهی شکسته شده و تبدیل به محصولات دیگری

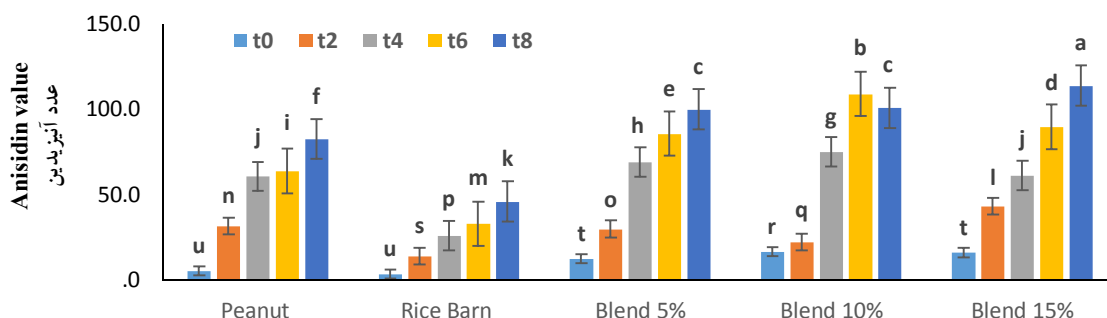


شکل ۲- اسیدیته در زمان‌های مختلف حرارت‌دهی برای روغن‌های بادام زمینی، سبوس برنج و مخلوط آنها. حروف متفاوت در هر ستون، نشانه وجود اختلاف معنی‌دار بین داده‌های آن ستون است ( $P < 0.05$ ).

Figure 2. Acidity value during frying of peanut oil, rice bran oil, and their blends. Values in the columns followed by different letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).

همکاران (۲۰۱۰) مطابقت دارد (۱۱). بر اساس استاندارد ملی ایران به شماره ۲۰۱۱ (روغن‌ها و چربی‌های خوراکی- روغن بادام زمینی)، حداکثر اسیدیته برای روغن بادام زمینی ۰/۱ درصد می‌باشد که نتایج این پژوهش بالاتر از حد مجاز اعلام شده می‌باشد.

بر اساس نتایج میزان اسیدیته هر دو روغن در حین حرارت‌دهی افزایش یافته است که علت آن هیدرولیز تری گلیسیریدها می‌باشد (شکل ۲). میزان اسیدیته روغن بادام زمینی خالص نسبت به مخلوط آن با روغن سبوس برنج در سطح بالاتری قرار دارد. نتایج حاصل از این مطالعه با پژوهش کاسال و

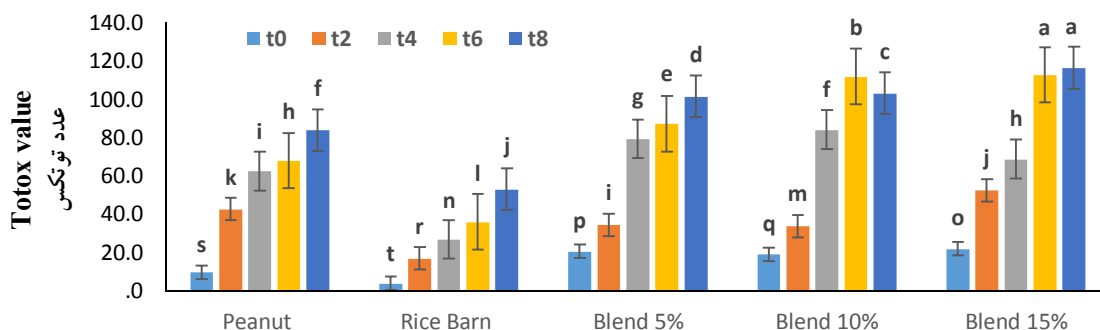


شکل ۳- عدد آنیزیدین در زمان‌های مختلف حرارت‌دهی برای روغن‌های بادام زمینی، سبوس برنج و مخلوط آن‌ها. حروف متفاوت در هر ستون، نشانه وجود اختلاف معنی‌دار بین داده‌های آن ستون است ( $P < 0.05$ ).

Figure 3. Anisidine value during frying of peanut oil, rice bran oil, and their blends. Values in the columns followed by different letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).

همچنین مخلوط ۵ و ۱۰ درصد آن‌ها در تمام ساعات حرارت‌دهی به جز ساعت‌های هشتم، تفاوت معنی‌داری مشاهده شد ( $P < 0.05$ ). بایانو و همکاران (۲۰۰۵) بیان داشتند که هرچه میزان این عدد پایین باشد، میزان اکسیداسیون ثانویه کمتر خواهد بود و از سوی دیگر ویژگی‌های اکسیدانی ترکیبات قطبی بیشتر با ترکیبات ثانویه اکسیداسیون در ارتباط است (۸).

بر اساس نتایج عدد آنیزیدین در شکل ۳ افزایش قابل‌توجهی در این شاخص در ساعات اولیه وجود ندارد که دلیل آن میزان پایین محصولات اولیه نسبت به محصولات ثانویه اکسیداسیون مانند ترکیبات آلدیدی می‌باشد. در طول فرآیند حرارتی میزان عدد آنیزیدین در هر دو نوع روغن روند افزایشی نشان داد. در عدد آنیزیدین روغن‌های بادام زمینی و روغن سبوس برنج و

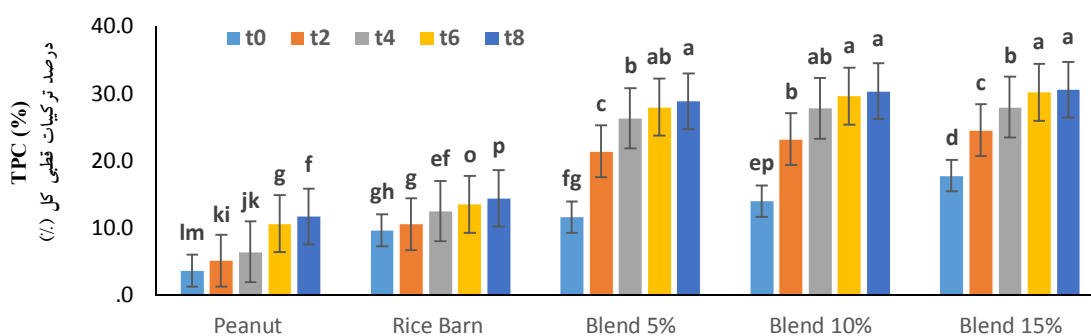


شکل ۴- عدد توتوکس در زمان‌های مختلف حرارت‌دهی برای روغن‌های بادام زمینی، سبوس برنج و مخلوط آن‌ها. حروف متفاوت در هر ستون، نشانه وجود اختلاف معنی‌دار بین داده‌های آن ستون است ( $P < 0.05$ ).

Figure 4. TOTOX value during thermal processing. Values in the columns followed by different letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).

ساعات حرارت‌دهی از نظر عدد توتوکس تفاوت آماری معنی‌داری وجود دارد ( $P < 0/05$ ). عبدالکریم و همکاران (۲۰۰۵) در بررسی پایداری حرارتی روغن‌های نباتی در تحقیقی نشان دادند بالاتر بودن اسیدهای چرب چند غیراشباعی باعث افزایش عدد توتوکس می‌شود (۱).

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۴، می‌توان دریافت که روغن بادام زمینی نسبت به روغن سبوس برنج از عدد توتوکس بالاتری برخوردار است ( $P < 0/05$ ) که می‌تواند به دلیل حضور ترکیبات آنتی‌اکسیدانی موجود در روغن سبوس برنج به‌ویژه اوریزانول، توکوتری انول، توکوفرول و اسکوالن باشد. بین روغن بادام زمینی و روغن سبوس برنج در تمامی



شکل ۵- ترکیبات قطبی کل در زمان‌های مختلف حرارت‌دهی برای روغن‌های بادام زمینی، سبوس برنج و مخلوط آنها. حروف متفاوت در هر ستون، نشانه وجود اختلاف معنی‌دار بین داده‌های آن ستون است ( $P < 0/05$ ).

Figure 5. Total polar compounds, during thermal processing. Values in the columns followed by different letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).

ایجاد شده، آنتالپی و دمای تشکیل پیک DSC ارتباط معنی‌داری وجود دارد. **دمانگاشت‌های DSC:** با افزایش زمان حرارت‌دهی روغن‌ها به دلیل افزایش ترکیبات قطبی کل مانند اسیدهای چرب آزاد، مونو و دی‌گلیسریدها، برخی اسیدهای آلی و همچنین افزایش ترکیبات قطبی در تمامی نمونه‌ها مقادیر آنتالپی و دمای تشکیل پیک کاهش می‌یابد. بر اساس آنچه انتظار می‌رود آنتالپی پیک کریستالیزاسیون در صورت ادامه فرآیند حرارت‌دهی به سمت صفر میل می‌نماید و پیک‌ها به صورت خطوطی صاف ظاهر می‌شوند. در مورد دمای تشکیل پیک نیز ابتدا پیک‌ها در دماهای نزدیک به صفر درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شوند اما به تدریج و با افزایش ناخالصی‌ها دماهای تشکیل پیک به

میزان ترکیبات قطبی کل در تمام روغن‌ها با افزایش مدت زمان حرارت‌دهی افزایش یافته است. مقدار قابل قبول ترکیبات قطبی کل در استاندارد برخی از کشورهای اروپایی در محدوده ۲۵-۲۷ درصد است (۲۰). همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود کلیه نمونه‌های روغن و مخلوط‌ها بلافاصله پس از حرارت‌دهی و ۲ ساعت پس از آن مقدار ترکیبات قطبی کل کمتری از حد استاندارد داشتند. مقادیر این ترکیبات در مخلوط‌های ۱۰ و ۱۵ درصد (وزنی / وزنی) سبوس برنج در روغن بادام زمینی در سه زمان حرارت‌دهی ۴، ۶ و ۸ ساعت از حد استاندارد تجاوز کرده است؛ درحالی‌که در نمونه مخلوط ۵ درصد تنها در دو زمان ۶ و ۸ ساعت از میزان مجاز تجاوز نموده است. بین ترکیبات قطبی کل



زمان حرارت دهی را به افزایش ترکیبات قطبی کل در تمامی نمونه‌ها مرتبط دانستند (۱۲). نتایج حاصله از این بخش با نتایج تان و مان در سال ۱۹۹۹ (۳۶) و کاولیر و همکاران در سال ۲۰۱۲ (۱۵) مطابقت دارد (جدول ۲).

سمت ۸۰- درجه سانتی‌گراد میل می‌گردد. بین ترکیبات قطبی کل ایجاد شده، آنتالپی و دمای تشکیل پیک DSC ارتباط معنی‌داری وجود دارد. کاولیر و همکاران (۲۰۱۳) علت افت دمای تشکیل پیک‌های DSC و کاهش آنتالپی در تمامی نمونه‌ها با افزایش

جدول ۲- آنتالپی و دمای تشکیل پیک کریستالیزاسیون حاصل از دمانگاشت‌های گرماسنج روبشی نفاضلی

Table 2. Peak enthalpy and temperature of crystallisation peak from DSC thermograms.

Time (h) (زمان ساعت)	Peak Enthalpy (J/g) آنتالپی پیک (ژول بر گرم)				
	Rice Bran Oil روغن سبوس برنج	Peanut Oil روغن بادام زمینی	Blend 5% مخلوط ۵ درصد	Blend 10% مخلوط ۱۰ درصد	Blend 15% مخلوط ۱۵ درصد
0	98.15±0.21 <sup>a</sup>	50.40±0.14 <sup>a</sup>	87.40±0.14 <sup>a</sup>	92.15±0.70 <sup>a</sup>	72.60±0.56 <sup>a</sup>
2	82.61±0.54 <sup>b</sup>	36.16±0.08 <sup>b</sup>	78.50±0.07 <sup>b</sup>	85.13±0.18 <sup>b</sup>	31.65±0.07 <sup>b</sup>
4	57.90±0.14 <sup>c</sup>	23.25±0.35 <sup>c</sup>	62.09±0.12 <sup>c</sup>	83.08±0.11 <sup>c</sup>	19.45±0.71 <sup>c</sup>
6	46.15±0.21 <sup>d</sup>	20.90±0.14 <sup>d</sup>	26.15±0.21 <sup>d</sup>	26.69±0.43 <sup>d</sup>	18.40±0.23 <sup>d</sup>
8	20.90±0.14 <sup>e</sup>	11.10±0.14 <sup>e</sup>	11.29±0.01 <sup>e</sup>	10.75±0.35 <sup>e</sup>	10.13±0.21 <sup>e</sup>
Time (h) (زمان ساعت)	Peak Temperature (°C) دمای تشکیل پیک (درجه سانتی‌گراد)				
	Rice Bran Oil روغن سبوس برنج	Peanut Oil روغن بادام زمینی	Blend 5% مخلوط ۵ درصد	Blend 10% مخلوط ۱۰ درصد	Blend 15% مخلوط ۱۵ درصد
0	-15.85±0.21 <sup>a</sup>	-24.07±0.10 <sup>a</sup>	-7.13±0.26 <sup>a</sup>	-39.55±0.63 <sup>a</sup>	-11.85±0.21 <sup>a</sup>
2	-30.50±0.70 <sup>b</sup>	-25.16±0.04 <sup>b</sup>	-23.75±0.35 <sup>b</sup>	-42.85±0.21 <sup>b</sup>	-20.85±0.21 <sup>b</sup>
4	-63.35±0.49 <sup>c</sup>	-73.06±0.08 <sup>c</sup>	-52.41±0.40 <sup>c</sup>	-54.35±0.49 <sup>c</sup>	-37.55±0.07 <sup>c</sup>
6	-64.50±0.70 <sup>d</sup>	-78.56±0.79 <sup>d</sup>	-58.07±0.09 <sup>d</sup>	-62.57±0.60 <sup>d</sup>	-64.14±0.03 <sup>d</sup>
8	-67.35±0.40 <sup>e</sup>	-83.20±0.14 <sup>e</sup>	-67.30±0.32 <sup>e</sup>	-78.250±0.35 <sup>e</sup>	-82.57±0.04 <sup>e</sup>

حروف متفاوت در هر ستون، نشانه وجود اختلاف معنی‌دار بین داده‌های آن ستون است (P<0.05).

Values in the columns followed by different uppercase letters are significantly different (P<0.05).

که نشان دهنده همبستگی بالا بین دو متغیر است. به دلیل اینکه با افزایش زمان حرارت‌دهی روغن‌های مورد مطالعه در این تحقیق، شاخص‌های DSC عمدتاً روندی کاهشی و شاخص‌های شیمیایی عمدتاً روندی افزایشی دارند، همبستگی معکوسی بین آن‌ها وجود دارد که ضریب همبستگی پیرسون به سمت ۱- میل می‌کند. این اعداد هر قدر به عدد ۱- نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده صحت بالا و انطباق مناسب نتایج آزمون DSC با شاخص‌های شیمیایی مورد اندازه‌گیری است. نتایج حاصل از این پژوهش انطباق خوبی با نتایج حاصل از لای و همکاران (۲۰۱۵) در رابطه با آنالیز حرارتی ویژگی‌های روغن پالم و روغن زیتون (۲۳)، چیاوارو و همکاران (۲۰۰۸) در آنالیز DSC

بررسی رابطه بین شاخص‌های شیمیایی و شاخص‌های DSC: به منظور بررسی میزان همبستگی برای هر شاخص شیمیایی و شاخص‌های آنتالپی و دمای تشکیل پیک‌های کریستالیزاسیون از آزمون همبستگی پیرسون استفاده شد. جدول ۳ ضریب همبستگی پیرسون و ارتباط بین متغیرها را نشان می‌دهد. این پارامتر، عددی بین ۱- و ۱ است. اگر دو متغیر روند افزایشی داشته باشند، ضریب همبستگی بین آن‌ها مثبت و اگر یکی از متغیرها تمایل به افزایش و دیگری روند کاهشی داشته باشد، در این شرایط ضریب همبستگی منفی خواهد بود. چنانچه افزایش‌ها و کاهش‌ها با یکدیگر بسیار هم‌جهت باشند، مقادیر ضرایب همبستگی به سمت ۱+ و ۱- میل خواهد کرد

مخلوط‌های روغن زیتون و روغن فندق (۱۳) و افزودن روغن سویا، آفتابگردان و کانولا به روغن جعفری و همکاران (۲۰۰۹) در بررسی تقلب ناشی از زیتون دارد (۲۱).

جدول ۳- ضریب همبستگی پیرسون بین شاخص‌های شیمیایی و شاخص‌های گرماسنج روبشی تفاضلی.

Table 3- Pearson correlation coefficient between chemical and DSC parameters.

Oil	Peak	Parameter	TPC	Totox value	Anisidine value	Peroxide value	Acidity
Peanut	enthalpy	Pearson Coef.	-0.91	-0.99	0.99	0.50	- 0.88
		P value	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00
	Temp.	Pearson Coef.	-0.79	-0.95	-0.96	0.56	-0.81
		P value	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
Rice Bran	enthalpy	Pearson Coef.	-0.96	0.99	0.99	-0.75	-0.43
		P value	0.00	0.00	0.00	0.01	0.21
	Temp.	Pearson Coef.	0.88	-0.88	-0.91	-0.46	-0.52
		P value	0.00	0.00	0.00	0.17	-0.12
Mix 5%	enthalpy	Pearson Coef.	-0.99	-0.92	-0.95	0.75	-0.91
		P value	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
	Temp.	Pearson Coef.	-0.94	-0.99	-0.99	0.49	-0.72
		P value	0.00	0.00	0.00	0.14	0.01
Blend 10%	enthalpy	Pearson Coef.	-0.90	-0.83	-0.86	0.59	0.31
		P value	0.00	0.00	0.00	0.06	-0.37
	Temp.	Pearson Coef.	-0.92	-0.88	-0.90	0.41	0.44
		P value	0.00	0.00	0.00	0.20	0.20
Blend 15%	enthalpy	Pearson Coef.	-0.83	-0.87	-0.87	0.33	-0.60
		P value	0.00	0.00	0.00	0.33	-0.60
	Temp.	Pearson Coef.	-0.92	-0.96	-0.98	0.79	-0.92
		P value	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

جدول ۴- مدل‌های رگرسیونی بین شاخص‌های شیمیایی و شاخص‌های گرماسنج روبشی تفاضلی.

Table 4- Regression models between chemical and DSC parameters.

Oil	property	Peak temperature (PT)	R <sup>2</sup>	P	Enthalpy (E)	R <sup>2</sup>	P
Peanut	Peroxide value	PT = - 67.5 + 7.50×Peroxide	0.32	0.08	E = 17.2 + 4.35×Peroxide	0.25	0.13
	Anisidine value	PT = - 11.9 - 0.756×Anisidine	0.93	0.00	E = 52.6 - 0.503×Anisidine	0.99	0.00
	Totox value	PT = - 6.18 - 0.791×Totox	0.91	0.00	E = 56.7 - 0.532×Totox	0.99	0.00
	Acidity	PT = 29.7 - 33.0×Acidity	0.66	0.00	E = 82.9 - 23.1×Acidity	0.78	0.00
	TPC	PT = - 21.8 - 4.62×TPC	0.63	0.06	E = 47.9 - 3.40×TPC	0.88	0.00
Rice Bran	Peroxide value	PT = - 40.8 - 10.8×Peroxide	0.21	0.17	E = 88.1 - 18.2×Peroxide	0.57	0.01
	Anisidine value	PT = - 18.2 - 1.62×Anisidine	0.84	0.00	E = 104 - 1.81×Anisidine	0.99	0.00
	Totox value	PT = - 19.5 - 1.39×Totox	0.78	0.00	E = 104 - 1.61×Totox	0.98	0.00
	Acidity	PT = 2.3 - 37.9×Acidity	0.27	0.12	E = 111 - 31.9×Acidity	0.18	0.21
	TPC	PT = 59.1 - 11.7×TPC	0.78	0.00	E = 191 - 13.2×TPC	0.93	0.00
Blend 5%	Peroxide value	PT = - 58.2 + 6.23×Peroxide	0.24	0.14	E = 20.4 + 12.4×Peroxide	0.57	0.01
	Anisidine value	PT = -2.25-0.670×Anisidine	0.98	0.00	E = 103 - 0.842×Anisidine	0.90	0.00
	Totox value	PT = 3.99 - 0.712×Totox	0.99	0.00	E = 109 - 0.865×Totox	0.85	0.00
	Acidity	PT = 55.5 - 34.3×Acidity	0.52	0.01	E = 214 - 56.6×Acidity	0.82	0.00
	TPC	PT = - 13.5 - 2.14×TPC	0.89	0.00	E = 92.0 - 2.95×TPC	0.98	0.00
Blend 10%	Peroxide value	PT = - 65.1 + 3.32 Peroxide	0.19	0.20	E = 27.8 + 11.0×Peroxide	0.35	0.06
	Anisidine value	PT = -34.7 -0.327×Anisidine	0.80	0.00	E = 108 - 0.759×Anisidine	0.74	0.00
	Totox value	PT = - 32.4 - 0.332×Totox	0.78	0.00	E = 112 - 0.755×Totox	0.69	0.00
	Acidity	PT = - 82.5 + 11.0×Acidity	0.19	0.20	E = 12.8 + 19.1×Acidity	0.10	0.37
	TPC	PT = - 36.6 - 1.39×TPC	0.86	0.00	E = 104 - 3.26×TPC	0.81	0.00
Blend 15%	Peroxide value	PT = - 85.3 + 15.0×Peroxide	0.63	0.00	E = 15.7 + 5.28×Peroxide	0.11	0.34
	Anisidine value	PT = 5.21 -0.757×Anisidine	0.97	0.00	E = 66.7-0.564×Anisidine	0.77	0.00
	Totox value	PT = 9.12 - 0.712×Totox	0.93	0.00	E = 70.2 - 0.538×Totox	0.76	0.00
	Acidity	PT = 119 - 59.4×Acidity	0.85	0.00	E = 119 - 32.5×Acidity	0.36	0.06
	TPC	PT = - 0.98 - 2.59×TPC	0.94	0.00	E = 61.0 - 1.86×TPC	0.69	0.00

جدول ۴ ارائه شده است. در این جدول ضرایب تبیین (R<sup>2</sup>) نشان می‌دهند که مدل رگرسیونی تا چه اندازه

معادلات رگرسیونی برای پیش‌بینی پارامترهای شیمیایی با استفاده از دمانگاشت‌های DSC نمونه‌ها در

اندیس پراکسید به صورت نوسانی افزایش و سپس با کاهش همراه بود. نتایج بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌های روغن طی فرآیند حرارتی بیانگر افزایش مقدار اسیدهای چرب اشباع و ترانس و کاهش اسیدهای چرب غیراشباع به ویژه اسیدهای چرب چند غیر اشباعی به دلیل تخریب پیوندهای دوگانه و تبدیل آن‌ها به پیوندهای ترانس و اشباع می‌باشد. بررسی میزان ترکیبات قطبی کل در نمونه‌های روغن نشان داد در تمام روغن‌ها با افزایش مدت زمان حرارت‌دهی این ترکیبات افزایش یافته‌است. شاخص‌های مورد بررسی در دمانگاشت‌های DSC مشخص کرد که با افزایش زمان حرارت‌دهی روغن‌ها آنتالپی و دمای تشکیل پیک‌های کریستالیزاسیون به دلیل تخریب روغن روندی کاهشی داشتند. همبستگی معکوس و معنی‌داری نیز بین روش DSC و دیگر روش‌های شیمیایی مرسوم وجود داشت. نتایج حاصل از مدل‌های رگرسیونی برای پیش بینی هر یک از پارامترهای شیمیایی با نتایج حاصل از آزمون DSC تأیید گردید و نشان داده شد که بدون انجام آزمون‌های شیمیایی مرسوم می‌توان این مقادیر را با استفاده از معادلات موجود محاسبه نمود. استفاده از روش DSC در پایش میزان اکسیداسیون روغن‌های حرارت‌دیده به دلیل صرفه جویی در زمان، استفاده از نمونه‌های بسیار اندک با حداقل آماده‌سازی و عدم وجود مواد نامطلوب برای محیط زیست در حین آزمایش برتری دارد.

#### منابع

1. Abdulkarim, S., Long, K., Lai, O., Muhammad, S., and Ghazali, H. 2005. Some physico-chemical properties of Moringa oleifera seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. Food chemistry. 93:2. 253-263.

می‌تواند تعیین کننده انحراف داده‌ها باشد. هرچه مقادیر ضریب تبیین به عدد یک نزدیک‌تر باشد، پیش بینی انجام شده توسط مدل رگرسیونی، به اعداد واقعی نزدیک‌تر است. لازم به ذکر است با استفاده از معادلات ارائه شده بدون انجام آزمون‌های شیمیایی و صرف وقت و هزینه بالا با استفاده از دمای تشکیل پیک و آنتالپی پیک می‌توان پارامترهای شیمیایی را با دقت بالا تعیین نمود. بر اساس نتایج بدست آمده از این مدل و اعتبارسنجی نتایج DSC با استفاده از آزمون‌های شیمیایی، استفاده از این دو روش باهم برای تشخیص میزان تخریب روغن‌های سرخ کردنی تأیید گردید (۱۶).

#### نتیجه گیری

در این تحقیق پارامترهای شیمیایی شامل اعداد توتوکس، آنیزیدین، پراکسید و اسیدیته در روغن‌های حرارت‌دیده با استفاده از آزمون‌های شیمیایی تعیین گردید. همچنین دمانگاشت‌های DSC برای تعیین آنتالپی و دمای تشکیل پیک‌های کریستالیزاسیون نمونه‌های روغن صورت گرفت و معادلات رگرسیونی برای پیش بینی هر یک از پارامترهای شیمیایی اندازه‌گیری شده با استفاده از دمای تشکیل پیک و آنتالپی ارائه گردید. نتایج بدست آمده از آزمون‌های شیمیایی توتوکس، عدد آنیزیدین و اسیدیته بیانگر این موضوع است که با افزایش زمان حرارت‌دهی میزان شاخص‌های یاد شده در دو روغن سوس برنج و بادام زمینی افزایش یافت و تنها

2. Abdulkarim, S., Long, K., Lai, O. M., Muhammad, S., and Ghazali, H. 2007. Frying quality and stability of high-oleic Moringa oleifera seed oil in comparison with other vegetable oils. Food chemistry. 105:4. 1382-1389.
3. Aladedunye, F. A., and Przybylski, R. 2009. Degradation and nutritional quality changes of oil during frying.

- Journal of the American Oil Chemists' Society. 86:2. 149-156.
4. AOCS. 1989. AOCS Official Method Ce 1-62. Fatty Acid Composition by Gas Chromatography. In: AOCS; Urbana.
  5. AOCS. 1989. D Firestone, (Ed.), Official Methods and Recommendation Practices of the American Oil Chemists' Society. In: Champaign: AOCS.
  6. AOCS. 1998. AOCS official method Ce 2-66: Preparation of methyl esters of fatty acids.
  7. Azira, T.N., and Amin, I. 2016. Advances in Differential Scanning Calorimetry for Food Authenticity Testing. In *Advances in Food Authenticity Testing* (pp. 311-335): Elsevier.
  8. Baiano, A., Gomes, T., and Caponio, F. 2005. A comparison between olive oil and extra-virgin olive oil used as covering liquids in canned dried tomatoes: hydrolytic and oxidative degradation during storage. *International journal of food science & technology*. 40:8. 829-834.
  9. Bailey, A.E., and Shahidi, F. 2005. *Bailey's industrial oil & fats products*: John Wiley & Sons.
  10. Board, N. 2013. *Modern technology of oils, fats & its derivatives*: Asia Pacific Business Press Inc.
  11. Casal, S., Malheiro, R., Sendas, A., Oliveira, B.P., and Pereira, J.A. 2010. Olive oil stability under deep-frying conditions. *Food and chemical toxicology*. 48:10. 2972-2979.
  12. Chaiyadee, S., Jogloy, S., P Songsri, P., Singkham, N., Vorasoot, N., Sawatsitang, P., and Patanothai, A. 2013. Soil moisture affects fatty acids and oil quality parameters in peanut. *International Journal of Plant Production*. 7: 1. 81-96.
  13. Chiavaro, E., Vittadini, E., Rodriguez-Estrada, M.T., Cerretani, L., and Bendini, A. 2008. Differential scanning calorimeter application to the detection of refined hazelnut oil in extra virgin olive oil. *Food chemistry*. 110:1. 248-256.
  14. Colombo, A., Ribotta, P.D. and Leon, A.E. 2010. Differential scanning calorimetry (DSC) studies on the thermal properties of peanut proteins. *Journal of agricultural and food chemistry*. 58:7. 4434-4439.
  15. Cuvelier, M.-E., Lacoste, F., and Courtois, F. 2012. Application of a DSC model for the evaluation of TPC in thermo-oxidized oils. *Food control*. 28:2. 441-444.
  16. Das, K.R., Medhabati, K., Kham Nongalleima, K., and Devi, H. S. 2014. The potential of dark purple scented rice from staple food to nutraceutical. *Current World Environment*. 9:3. 867.
  17. Dollimore, D. 1996. *Thermal Analysis*. *Anal. Chem.* 68:12. 63-72.
  18. Faghihian, H., Shahrokhian, N., and Kazemian, H. 2006. *Thermal decomposition methods*. second edition. (In Persian). Esfahan university.
  19. Falade, A.O., and Oboh, G. 2015. Thermal oxidation induces lipid peroxidation and changes in the physicochemical properties and  $\beta$ -carotene content of arachis oil. *International Journal of food science*. 2015.
  20. Firestone, D. 2007. Regulation of frying fat and oil. In *Deep Frying (Second Edition)* (pp. 373-385): Elsevier.
  21. Jafari, M., Kadivar, M., and Keramat, J. 2009. Detection of adulteration in Iranian olive oils using instrumental (GC, NMR, DSC) methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 86: 2. 103-110.
  22. Kochhar, S. 2001. The composition of frying oils. In Rossel, J. B. (Eds). *Frying: Improving Quality*, . In *Frying*. Woodhead Publishing Ltd .Cambridge: Elsevier.
  23. Lai, Y., Wang, B., Chen, X., Yuan, Y., Zhong, L., Qiao, X., . . . Wang, P. 2015. Thermogravimetric Analysis of Combustion Characteristics of Palm Oil and Rapeseed Oil Biodiesel. *Biotechnology*. 14:1. 9-15.
  24. Lamas, D.L., Crapiste, G.H., and Constenla, D.T. 2014. Changes in quality and composition of sunflower oil during enzymatic degumming process. *LWT-Food Science and Technology*. 58:1. 71-76.

25. Mariod, A., Matthäus, B., Eichner, K., and Hussein, I. H. 2006. Frying quality and oxidative stability of two unconventional oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 83:6. 529-538.
26. Mohamadi, T., Azizi, M., and Taslimi, A. 2007. Relation of Fatty Acids Composition with Stability of Sunflower and Canola Oil Blends. *Journal of Food Science and Technology*. 4:2. 67-76.
27. Neff, W., El-Agaimy, M., and Mounts, T. 1994. Oxidative stability of blends and interesterified blends of soybean oil and palm olein. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 71: 10. 1111-1116.
28. Nielsen, S.S. 1998. *Food analysis* (Vol. 86): Springer.
29. Özcan, M., and Seven, S. 2003. Physical and chemical analysis and fatty acid composition of peanut, peanut oil and peanut butter from ÇOM and NC-7 cultivars. *Grasas y Aceites*. 54:1. 12-18.
30. Pambou-Tobi, N., Arab-Tehrany, E., Niamayoua, R. K., and Linder, M. 2016. RSM applied for optimization of deep-fat fried ripe plantain slices and study of oxidation kinetics of oil by a DSC and polar methods. *Journal of Food Science and Technology*. 53:1. 269-280.
31. Przybylski, R., and Zambiasi, R.C. 2000. Predicting oxidative stability of vegetable oils using neural network system and endogenous oil components. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 77:9. 925.
32. Ramezan, Y., Ghavami, M., Bahmaei, M., Givianrad, M., and Hemmasi, A. 2017. The Stabilizing Effect of Natural and Synthetic Antioxidant on Mutton Tallow-Evaluation of DSC and its Comparison with Rancimat. *Journal of Food Biosciences and Technology*. 7:1. 9-14.
33. Ramezan, Y., Ghavami, M., Bahmaei, M., Givianrad, M. H., and Hemmasi, A. H. 2015. The application of differential scanning calorimetry as a mean to determine the oxidative stability of vegetable oils and its comparison with Rancimat. *Oriental Journal of Chemistry*. 31:3. 1389-1394.
34. Sanibal, E., and Mancini-Filho, J. 2004. Frying oil and fat quality measured by chemical, physical, and test kit analyses. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 81:9. 847-852.
35. Tan, C., and Man, Y.C. 2000. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 77:2. 143-155.
36. Tan, C., and Man, Y.C. 1999. Quantitative differential scanning calorimetric analysis for determining total polar compounds in heated oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 76:9. 1047-1057.
37. Tan, C., Man, Y.C., Selamat, J., and Yusoff, M. 2002. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food chemistry*. 76:3. 385-389.
38. Wang, X., Wang, X., and Wang, T. 2017. An effective method for reducing free fatty acid content of high-acid rice bran oil by enzymatic amidation. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 48. 119-124.

## Investigation of the thermal stability of peanut oil, rice bran oil and their blends by differential scanning calorimetry (DSC)

Sara Ajorlou<sup>1</sup>, Yousef Ramezan<sup>1\*</sup>, Manochehr Bahmaei<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nutrition & Food Sciences Research Center, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Received: 2020/02/21; Accepted: 2020/04/28

### Abstract

**Background and objectives:** Deep frying is one of the most frequently used methods of food preparation. It is important to note that despite the beneficial effects of frying on the sensory properties of foods, frequent use of frying oil with hydrolysis and the oxidation of oil in the presence of heat and water leads to oil decomposition. Many of the edible oil degradation products are harmful to human health as they destroy vitamins, inhibit enzymes and can cause gastrointestinal mutations or irritation. Therefore, it is important to evaluate the thermal stability of edible oils. In recent years, the use of thermal analysis methods to determine the stability of edible oils has increased, and differential scanning calorimetry (DSC) is one of the most critical methods. It may also be used to determine melting and crystallization profile and identify lipids adulterations.

**Materials and methods:** In this study, fatty acid composition, peroxide value, anisidine value, totox, acidity, and total polar compounds were evaluated on peanut oil, rice bran oil and their blends (5, 10, and 15 % (w/w)) for 8 hours with 2 h interval.

**Results:** By increasing heating time, all chemical parameters were increased. However, peroxide value was increased initially and then decreased. The results of the DSC showed that with increasing the frying time, the peak temperature and enthalpy of single crystallization peak decreased. The regression equations were presented to predict each chemical parameters using DSC thermogram. Investigation of the correlation between the results of DSC and chemical parameters of Pearson correlation showed a reverse trend between them (Pearson correlation coefficient is close to -1). As the frying time increased, the chemical parameters increased and DSC parameters decreased. Each of the peanut and rice bran oils showed excellent resistance to heat after 8 h. However, the oil blends, especially in the high mixing ratio showed lower heat stability.

**Conclusion:** It should be noted that using DSC to detect the thermal stability of vegetable oils is a faster, easier, and cheaper method in comparison to the determination of chemical parameters, which may be hazardous to the environment and require trained people. Therefore, depending on thermal decomposition methods and their ease of preparation, the low sample size for tests, accurate results, reproducibility and smooth operation in the food industry, it is recommended especially for edible oils stability studies.

**Keywords:** Deep Fat-Frying, Peanut oil, Rice bran oil, Thermal stability, DSC.

---

\*Corresponding author: [y.ramezan@iaups.ac.ir](mailto:y.ramezan@iaups.ac.ir)