

KUE 400/6

PENGAJIAN TERHADAP KESAN-KESAN BISULFIT  
DALAM KESTABILAN PENGOKSIDAAN  
DAN PEMUSNAHAN  $\beta$ -KAROTENA  
MINYAK KELAPA SAWIT

C

LEE SENG PIAT

APRIL 1987  
PUSAT PENGAJIAN SAINS KIMIA  
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA  
PULAU PINANG

**PENGHARGAAN**

Saya ingin menyampaikan penghargaan saya kepada  
DR. BOEY PENG LIM atas penyeliaan beliau dalam projek ini.  
Juga, saya ingin mengucapkan terima kasih kepada MURUGAN  
dan MD. KASSIM RAZAK atas bantuan-bantuan teknikal mereka.

## KANDUNGAN

	Mukasurat
Tajuk .....	i
Penghargaan .....	ii
Kandungan .....	iii
Senarai Jadual .....	iv
Senarai Rajah .....	v
Abstrak .....	vi
Abstract .....	vii
1.0 BAHAGIAN I: Pengkajian Terhadap Kestabilan Pengoksidaan Minyak Kelapa Sawit ...	1
1.1 Pengenalan .....	1
1.2 Eksperimen .....	6
1.2.1Am .....	6
1.2.2Pengolahan Kimia Terhadap Minyak Kelapa Sawit ..	7
1.2.3Penentuan Nilai Peroksida .....	8
1.2.4Penentuan Kestabilan Pengoksidaan Bahan-bahan Lemak dan Minyak dengan 'Active Oxygen Method' (AOCS Cd 12 -57) .....	10
1.3 Keputusan dan Perbincangan .....	13
2.0 BAHAGIAN II: Pemusnahan $\beta$ -karotena yang didorong oleh sulfit .....	19
2.1 Pengenalan .....	19
2.2 Eksperimen .....	25
2.2.1Am .....	25
2.2.2Penentuan Kandungan $\beta$ -Karotena Dalam Sampel minyak .....	25
2.3 Keputusan dan Perbincangan .....	27
3.0 Kesimpulan .....	37
4.0 Rujukan .....	38

## SENARAI JADUAL

Jadual	Mukasurat
1.3.1	Kestabilan AOM Olein Setelah Diolah Dengan Bisulfit ..... 14
1.3.2	Kestabilan AOM Olein Dengan Penambahan Berbagai Kepekatan Bisulfit ..... 14
2.1.1	Komposisi Karotenoid Dalam Minyak Kelapa Sawit ..... 20
2.3.1	% Pemusnahan $\beta$ -karotena Minyak Kelapa Sawit Mentah + $\text{HSO}_3^-$ pada $60^\circ\text{C}$ ..... 29
2.3.2	% Pemusnahan $\beta$ -karotena Minyak Kelapa Sawit Mentah + $\text{HSO}_3^-$ + 10ppm $\text{Fe}^{3+}$ pada $60^\circ\text{C}$ ..... 30
2.3.3	% Pemusnahan $\beta$ -karotena Minyak Kelapa Sawit Mentah + $\text{HSO}_3^-$ + 1ppm $\text{Cu}^{2+}$ pada $60^\circ\text{C}$ ..... 30
2.3.4	% Pemusnahan $\beta$ -karotena Minyak Kelapa Sawit Mentah + $\text{HSO}_3^-$ pada $80^\circ\text{C}$ ..... 29
2.3.5	% Pemusnahan $\beta$ -karotena Minyak Kelapa Sawit Mentah + $\text{HSO}_3^-$ + 10ppm $\text{Fe}^{3+}$ pada $80^\circ\text{C}$ ..... 31
2.3.6	% Pemusnahan $\beta$ -karotena Minyak Kelapa Sawit Mentah + $\text{HSO}_3^-$ + 1ppm $\text{Cu}^{2+}$ pada $80^\circ\text{C}$ ..... 31

## SENARAI RAJAH-RAJAH

Rajah	Mukasurat
1.1.1	Pembentukan Hidroperoksida oleate ..... 3
1.1.2	Tindakan Anti-Oksidan Fenolik Dalam Minyak Sayuran ..... 5
1.2.1	Peralatan 'Active Oxygen Method' ..... 12
1.3.1	Kestabilan AOM Olein Pada Berbagai Kepekatan Bisulfit ..... 15
2.1.1	Struktur $\beta$ -Karotena dan Struktur Vitamin A ..... 20
2.1.2	Hasil-hasil Pengoksidaan $\beta$ -Karotena ..... 21
2.1.3	Mekanisme Auto-Pengoksidaan $\beta$ -Karotena Yang Dicadangkan ..... 22
2.2.1	Spektrum Penyerapan Ultra Lembayung Ternampakkan $\beta$ -Karotena Dalam Pelarut Iso-Oktana ..... 26
2.3.1	Keluk % Pemusnahan $\beta$ -Karotena Minyak Kelapa Sawit Mentah + $\text{HSO}_3^-$ pada $60^\circ\text{C}$ ..... 32
2.3.2	Keluk % Pemusnahan $\beta$ -Karotena Minyak Kelapa Sawit Mentah + $\text{HSO}_3^-$ + 10 ppm $\text{Fe}^{3+}$ pada $60^\circ\text{C}$ ..... 33
2.3.3	Keluk % Pemusnahan $\beta$ -Karotena Minyak Kelapa Sawit Mentah + $\text{HSO}_3^-$ + 1 ppm $\text{Cu}^{2+}$ pada $60^\circ\text{C}$ ..... 34

**ABSTRAK**

Suatu pengkajian telah dibuat terhadap peranan bisulfit dalam (i) kestabilan pengoksidaan, dan (ii) pemusnahan  $\beta$ -karotena dalam minyak kelapa sawit. Pengolahan kimia dengan bisulfit dan juga penambahan terus bisulfit ke dalam olein minyak kelapa sawit telah meningkatkan kestabilan pengoksidaannya. Kestabilan pengoksidaan bertambah secara linear dengan penambahan bisulfit dalam sampel minyak. Mekanisme-mekanisme menerangkan tindakan-tindakan bisulfit telah dicadangkan. Sementara itu, bisulfit /sulfit juga mendorong pemusnahan  $\beta$ -karotena dalam minyak kelapa sawit. Kadar pemusnahan dipercepatkan lagi dengan kehadiran logam-logam ferum dan kuprum, dan juga apabila suhu dinaikkan. Suatu mekanisme menerangkan tindakan bisulfit /sulfit juga dicadangkan.

## ABSTRACT

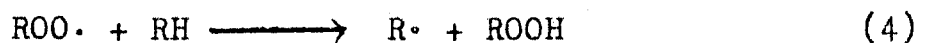
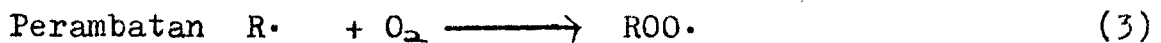
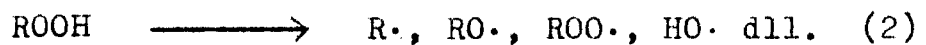
A study was carried out on the effects of bisulphite in the oxidative stability and the destruction of  $\beta$ -carotene in palm oil. The chemical treatment of palm olein with sodium bisulphite was found to increase the oxidative stability of palm olein. Direct addition of sodium bisulphite in various concentrations also improved the oxidative stability of palm olein. Mechanisms were proposed to describe the actions of bisulphite. Also, bisulphite/sulphite mediated the destruction of  $\beta$ -carotene in crude palm oil. The destruction of  $\beta$ -carotene was accelerated with the addition of metals (copper and iron) besides the addition of sodium bisulphite and at an increased temperature. A mechanism was proposed to describe the role of bisulphite/sulphite in mediating the destruction of  $\beta$ -carotene in palm oil.

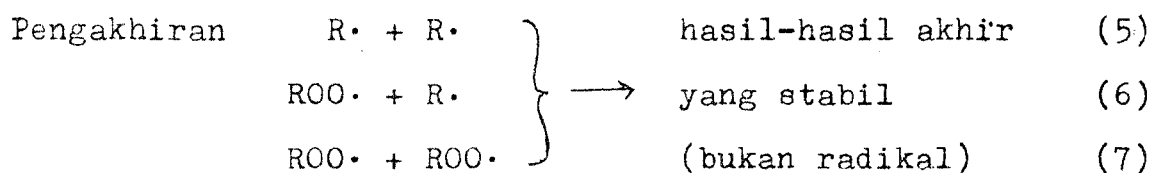
# 1.0. BAHAGIAN I: KAJIAN TERHADAP KESTABILAN PENGOKSIDAAN MINYAK KELAPA SAWIT

## 1.1. Pengenalan

Mutu minyak kelapa sawit merosot terutamanya melalui dua cara, iaitu melalui hidrolisis dan pengoksidaan. Hidrolisis minyak kelapa sawit menghasilkan asid-asid lemak bebas dan gliserida-gliserida separa; sementara itu pengoksidaan akan menghasilkan hidroperoksida sebagai hasil pengoksidaan utama. Hidroperoksida ini akan mengurai selanjutnya kepada hasil-hasil pengoksidaan sekunder seperti asid, alkohol, keton, dan aldehid. Hasil-hasil pengoksidaan sekunder inilah yang bertanggungjawab mengakibatkan bau sengit dalam minyak kelapa sawit.

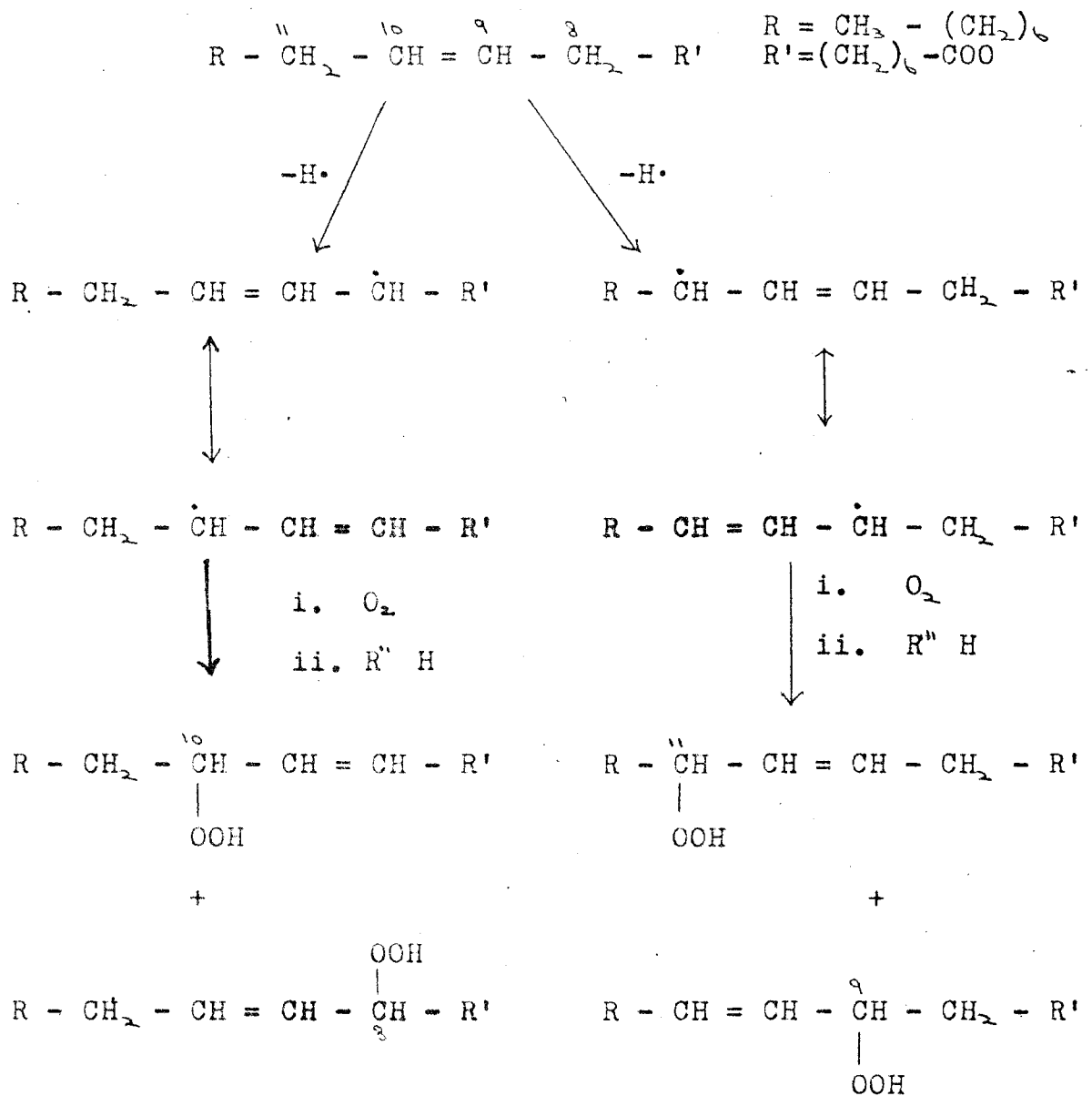
Pengoksidaan seumpama ini berlaku melalui auto-pengoksidaan bahan-bahan lemak tak-tepu. Auto-pengoksidaan bahan-bahan lemak ini melibatkan suatu mekanisme radikal bebas yang diterima secara umum seperti berikut :





Pembentukan radikal-radikal bebas daripada bahan-bahan lemak tak tepu melibatkan pengekstrakan suatu atom hidrogen daripada kumpulan metilena terikat kepada ikatan dubel. Dengan ini auto-pengoksidaan ester asid oleik menghasilkan kumpulan hidroperoksida pada kedudukan 8, 9, 10 dan 11 dalam molekul oleate (Rajah 1.1.1), umpamanya. Maka, auto-pengoksidaan ini menghasilkan suatu campuran isomer. Spesifisiti isomer-isomer yang dihasilkan ini adalah disebabkan oleh anjakan ikatan-ikatan dubel sebaik sahaja radikal bebas terbentuk.

Auto-pengoksidaan bahan-bahan lemak dan minyak dipengaruhi oleh faktor-faktor seperti enzim-enzim, logam-logam, haba dan cahaya. Enzim-enzim (lipase dan lipo-oksigenase) yang hadir dalam tisu-tisu tumbuh-tumbuhan berfungsi sebagai mangkin organik dan apabila diaktifkan oleh haba dan kelembapan akan mempercepatkan penguraian bahan-bahan lemak dan minyak melalui proses-proses hidrolisis dan pengoksidaan. Logam-logam seperti ferum dan kuprum walaupun terdapat dalam kuantiti surih dapat menimbulkan masalah serious dalam kestabilan bahan-bahan lemak dan minyak. Logam-logam ini dianggap sebagai pro-oksidan, dan kesan-kesannya diperburukkan lagi dengan kehadiran asid-asid lemak bebas yang dapat melarutkan logam-logam dalam bahan-bahan lemak dan minyak. Sementara itu, haba, khasnya pada suhu tinggi (melebihi  $60^{\circ}\text{C}$ ), akan mempercepatkan proses pengoksidaan, dan dianggap-

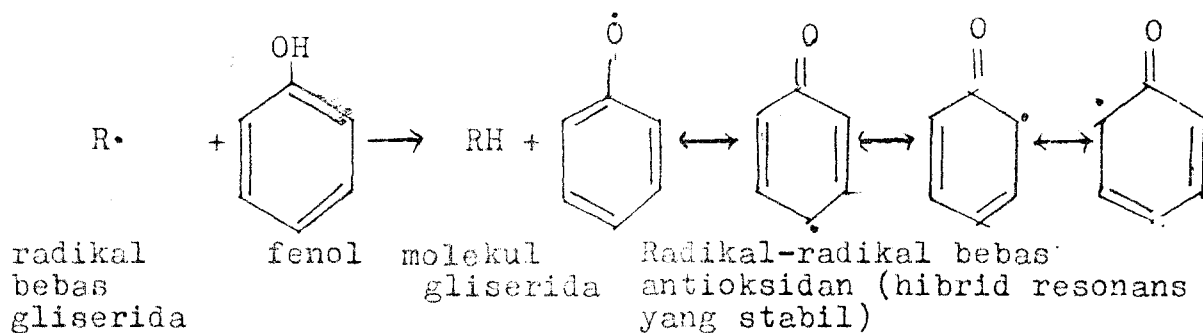


Rajah 1.1.1 Pembentukan hidroperoksida oleat

kan bahawa penambahan sebanyak  $15^{\circ}\text{C}$  dalam suhu akan menganda-duakan kadar pengoksidaan. Di samping itu sinaran ultra-lembayung atau berhampiran ultra-lembayung mempunyai pengaruh kuat terhadap pengoksidaan bahan-bahan lemak dan minyak. Penghapusan faktor-faktor tersebut akan meningkatkan kestabilan bahan-bahan lemak dan minyak.

Seperti yang ditunjukkan dalam mekanisme auto-pengoksidaan bahan-bahan lemak dan minyak, auto-pengoksidaan bahan-bahan tersebut dipermulakan dan diperambatkan oleh pembentukan radikal-radikal bebas. Maka sebarang usaha mengeluarkan, mengurangkan dan mendeaktifkan radikal-radikal bebas lemak dan peroksida seharusnya menamatkan atau sekurang-kurangnya menghalang pengoksidaan minyak pada peringkat awal, dan dengan ini melambatkan pembentukan hasil-hasil pengoksidaan yang menjejaskan kestabilan minyak.

Penggunaan penghambat radikal bebas atau anti-oksidan dapat mengeluarkan atau mendeaktifkan radikal-radikal bebas tersebut. Anti-oksidan yang biasa digunakan adalah seperti ter-butyl hidrosianisol, propil gallate dan tert-butyl hidrokuinon, kesemuanya mempunyai struktur-struktur fenolik. Anti-oksidan ini berfungsi sebagai penerima radikal bebas, dan dengan demikian menamatkan proses pengoksidaan pada peringkat permulaan dan pada masa yang sama membentuk suatu radikal bebas yang stabil (Rajah 1.1.2).



Rajah 1.1.2 Tindakan Antioksidan Fenolik dalam Minyak Sayuran.

Dalam minyak kelapa sawit, anti-oksidan semulajadinya adalah tokoferol-tokoferol khasnya. Penggunaan penghapus-penghapus logam seperti asid sitrik, asid tartarik, asid fosforik dan sorbitol di samping penggunaan antioksidan dapat memperbaiki kestabilan minyak.

Sementara itu, Ooi (1983) telah melaporkan bahawa penggunaan sulfit dapat memperbaiki kestabilan pengoksidaan minyak kelapa sawit. Suatu matlamat projek ini ialah mengkaji kestabilan pengoksidaan olein minyak kelapa sawit dengan kehadiran bisulfit .

## 1.2 Eksperimen

### 1.2.1 Am

Kajian telah dibuat ke atas olein terhadap kestabilan pengoksidaannya. Sampel-sampel pada umumnya dapat dibahagikan kepada dua set, (i) yang diolah kimia, dan (ii) ditambah terus dengan bisulfit.

Dalam pengolahan kimia, olein dan larutan akues di-campur dengan menggunakan suatu homoginiser (Model L2R - Silverson Machine Ltd.) Pengemparan dilakukan dengan menggunakan mesin pengempar jenis MSE 1.

## 1.2.2 Pengolahan Kimia Terhadap Minyak Kelapa Sawit.

### 1.2.2.1 Pencucian dengan air suling (I)

Olein minyak kelapa sawit (60 ml) dihomoginkan (3 menit) dengan air suling (60 ml) di bawah suatu liputan nitrogen pada suhu bilik (29°C). Ini kemudian diemparkan (5 menit, 2000 rpm) dan olein dipisahkan daripada bahagian akues. Pencucian ini diulangi sebanyak dua kali.

### 1.2.2.2 Pengolahan Kimia

Olein daripada 1.2.2.1 dihomoginkan (3 menit) dengan larutan natrium bisulphit (5% w/v, 60 ml) di bawah suatu liputan gas nitrogen pada suhu bilik (29°C). Minyak itu kemudian diemparkan (5 menit, 2000 rpm) dan olein dipisahkan daripada bahagian akues.

### 1.2.2.3 Pencucian dengan air suling (II)

Olein daripada 1.2.2.2 dihomogin (3 menit) dengan air suling (60 ml) di bawah suatu liputan nitrogen pada suhu bilik (29°C). Ini kemudian di-emparkan (5 menit, 2000 rpm) dan olein dipisahkan daripada bahagian akues. Pencucian ini dilakukan sebanyak dua kali. Masa pengemparan yang terakhir ialah 15 menit. Olein dipisahkan dan ciri-cirinya dianalisa.

### 1.2.3 Penentuan Nilai Peroksida (AOCS Cd 8-53)

Sampel minyak seberat  $5.00 \pm 0.05g$  ditimbang ke dalam suatu kelalang kon (100 ml). Larutan asid asetik-kloroform (30 ml) yang mengandungi 3 bahagian asid asetik glasier (menurut isipadu) dan 2 bahagian kloroform (menurut isipadu) ditambahkan dan kelalang itu digoncangkan sehingga minyak itu terlarut di dalam cecair itu. Larutan kalium iodida tepu dalam air ternyah-ion (0.5 ml) ditambah, dan kelalang itu digoncang dan dibiarkan selama 1 minit. Air suling (30 ml) kemudian ditambah kepadanya. Iodin yang terbebas dititratkan dengan larutan natrium tiosulfat piawai ( $\pm 0.1 N$ ), dan kelalang itu sentiasa digoncang dengan kuat untuk membebaskan iodin daripada lapisan minyak. Penitratan diteruskan sehingga warna kuning itu hampir hilang. Larutan jernih penunjuk kanji (0.5 ml) ditambahkan dan penitratan disambungkan dengan pengoncangan yang kuat sehingga warna biru itu hampir hilang. Larutan natrium tiosulfat ditambah setitik demi setitik sehingga warna biru itu tidak kelihatan lagi.

Nilai peroksida (N.P.) yang dicatatkan sebagai miliekuivalens peroksida dalam 1000g sampel minyak diperhitungkan seperti berikut :

$$\text{N.P.} = \frac{S \times N \times 1000}{\text{Berat Sampel Minyak (g)}}$$

di mana S = isipadu penitratan bagi sampel minyak.

N = kenormalan larutan natrium tiosulfat.

#### 1.2.4 Penentuan Kestabilan Pengoksidaan Bahan-Bahan Lemak dan Minyak dengan Active Oxygen Method (AOCS Cd 12-57)

"Active Oxygen Method" (AOM) mengukur masa yang diperlukan, dalam jam, untuk suatu sampel lemak atau minyak mencapai suatu nilai peroksida 100 meq./kg. Peralatan dan tatacara eksperimen kaedah ini adalah menurut speksifikasi AOCS Cd 12-57.

Tube-tube sampel dan 'aeration' dicucikan dengan bersih. Aseton digunakan untuk membersihkan tube-tube daripada lemak yang terlekat daripada penentuan sebelumnya. Tube-tube yang bersih daripada lemak itu kemudiannya direndamkan ke dalam suatu larutan mendidih yang mengandungi 1% detergen dan dibilas dua kali, diberus dengan berus nilon. Tube-tube itu kemudiannya direndamkan ke dalam larutan yang mendidih itu selama 30 minit. Selepas ini, tube-tube itu dibilas dengan air paip diikuti dengan air suling. Tube-tube sampel kemudiannya diisi penuh dengan air suling, dan bersama-sama dengan tube-tube 'aeration' diletakkan ke dalam suatu biker 2 litre untuk direndam sekurang-kurangnya 1 jam. Kedua-dua tube sampel dan 'aeration' kemudiannya dibilaskan sekali lagi dengan air suling dan dikeringkan dalam oven pada suhu  $100^{\circ}$  -  $105^{\circ}$  C. Apabila tube-tube itu telah kering, sampel yang terlebur dengan lengkap (20 ml setiap satunya) dituang ke dalam tube-tube sampel dengan cermat dan dipindah dengan serta-merta ke

dalam tangki minyak parafin yang dikekalkan suhunya pada  $97.8^{\circ}\text{C}$ . Kadar pengaliran udara dilaraskan untuk setiap sampel pada 2.3 ml sesaat, dan masa permulaan dicatatkan.

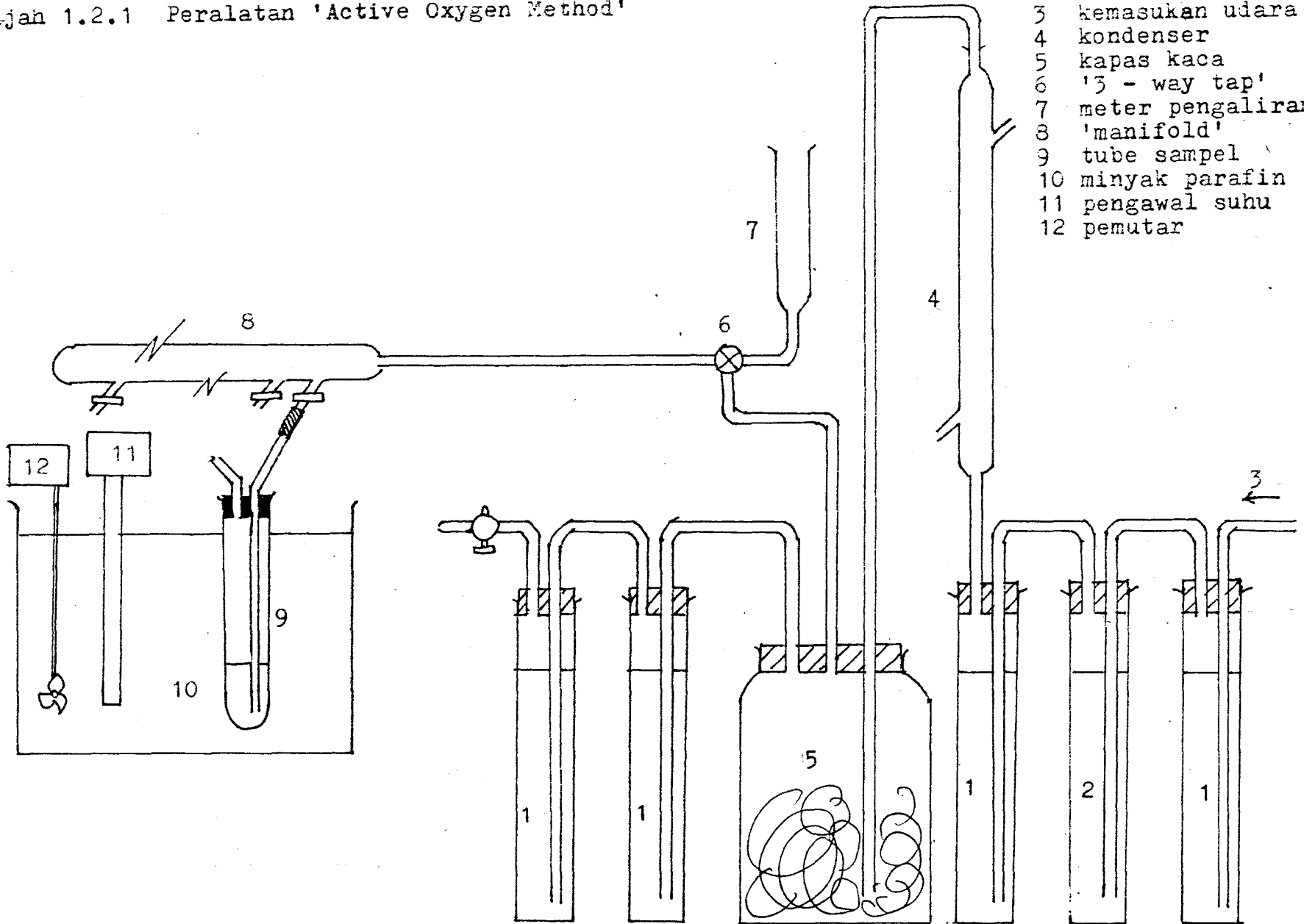
Nilai-nilai peroksida sampel minyak pada peringkat awal ditentukan dengan menggunakan hanya 1g sampel minyak. Apabila nilai peroksida yang ditentukan itu berada di antara nilai 75 sehingga 175 meq./kg, suatu lagi nilai peroksida ditentukan dengan serta-merta dengan menggunakan 5g sampel minyak yang sama. Jika nilai peroksida yang diperolehi ini melebihi 175 meq./kg, sampel itu dibuang dan suatu penentuan dimulakan. Penentuan nilai peroksida yang kedua dengan menggunakan 5g sampel minyak yang sama dibuat selepas tepat 1 jam. Dengan ini, diperolehi dua nilai peroksida di antara 75 dan 215 meq./kg. Kedua-dua nilai ini diplotkan berlawanan dengan masa 'aeration' dalam sukatan jam.

Nilai kestabilan AOM dapat ditentukan daripada graf penentuan itu dengan menentukan masa yang diambil untuk mencapai nilai peroksida 100 meq./kg.

Peralatan "Active Oxygen Method" ditunjukkan dalam Rajah 1.2.1.

Rajah 1.2.1 Peralatan 'Active Oxygen Method'

- 1 air suling
- 2 larutan kalium dikrom
- 3 kemasukan udara term
- 4 kondenser
- 5 kapas kaca
- 6 '3 - way tap'
- 7 meter pengaliran
- 8 'manifold'
- 9 tube sampel
- 10 minyak parafin
- 11 pengawal suhu
- 12 pemutar



### 1.3 Keputusan dan Perbincangan

Kajian telah dilakukan terhadap olein mengenai kestabilan pengoksidaannya. Kestabilan pengoksidaan olein minyak kelapa sawit, atau bahan-bahan lemak dan minyak pada umumnya, diukur dengan "Active Oxygen Method" (AOM). Untuk minyak kelapa sawit mentah yang biasa nilai AOMnya adalah kira-kira 60 jam, dan untuk minyak kelapa sawit mentah yang bermutu tinggi pula, kestabilan AOMnya dilaporkan mencapai 70 jam. Olein minyak kelapa sawit yang digunakan dalam kajian menunjukkan suatu nilai AOM yang berhampiri 60 jam.

Olein yang diolahkan dengan bisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ , 5% w/v) menunjukkan suatu peningkatan kestabilan AOMnya dari 57 jam kepada 126 jam, iaitu suatu peningkatan sebanyak 2.2 kali dalam kestabilan AOMnya. (Jadual 1.3.1)

Di samping pengolahan kimia dengan 5% w/v  $\text{NaHSO}_3$ , kajian telah juga dibuat terhadap kestabilan AOM olein minyak kelapa sawit dengan penambahan terus  $\text{NaHSO}_3$  pada kepekatan-kepekatan yang berlainan.

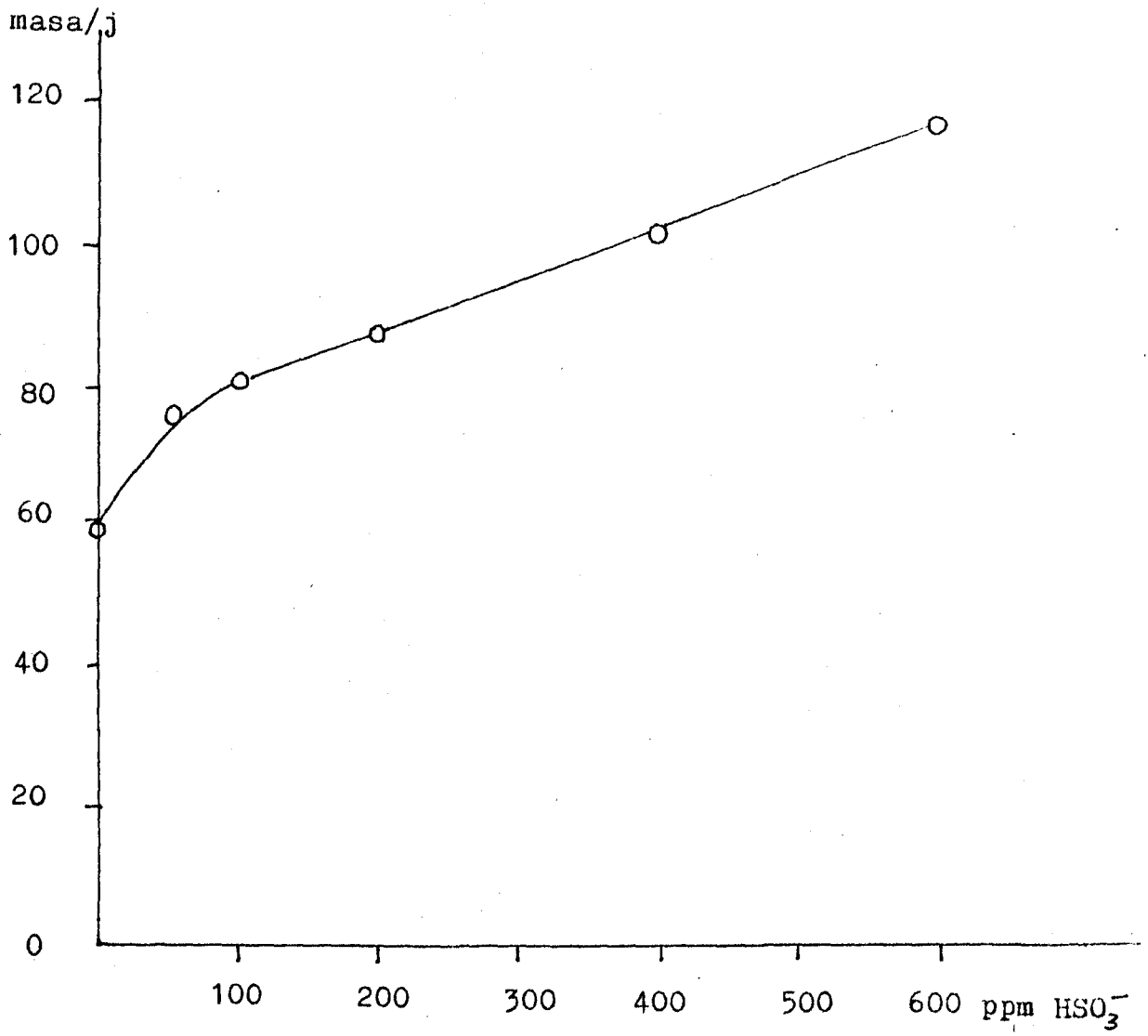
Natrium bisulfit pada kepekatan-kepekatan 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm dan 600 ppm ditambahkan terus ke dalam sampel-sampel minyak. Diperhatikan bahawa kestabilan pengoksidaan olein minyak kelapa sawit juga meningkat dengan penambahan terus bisulfit ke.dalamnya. (Jadual 1.3.2)

	tanpa diolah	diolah dengan bisulfit
AOM (jam)	57	126

Jadual 1.3.1 Kestabilan AOM Olein Minyak Kelapa Sawit Setelah Diolah dengan Bisulfit

ppm $\text{HSO}_3^-$ ditambah	AOM (jam)
0	59
50	76
100	80
200	87
400	102
600	117

Jadual 1.3.2 Kestabilan AOM Olein Minyak Kelapa Sawit dengan Penambahan Berbagai Kepekatan Bisulfit



Rajah 1.3.1 Kestabilan AOM Olein pada Berbagai kepekatan Bisulfit

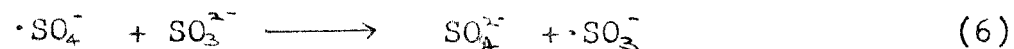
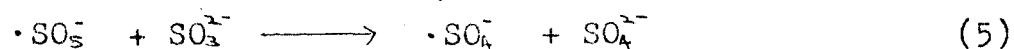
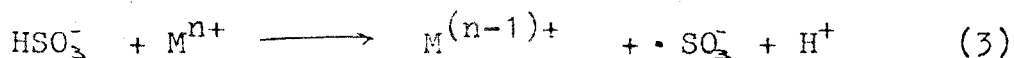
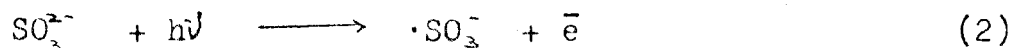
Penambahan 50 ppm bisulfit ke dalam olein telah meningkatkan kestabilan AOMnya dari 59 jam ke 76 jam. Kestabilan pengoksidaan olein minyak kelapa sawit terus meningkat dengan penambahan bisulfit. Apabila 600 ppm bisulfit ditambah, kestabilan pengoksidaan olein telah meningkat lebih kurang dua kali ganda berdasarkan nilai-nilai AOM yang diperolehi. (Rajah 1.3.1)

Sehingga setakat ini, dapat dinyatakan bahawa kestabilan pengoksidaan olein minyak kelapa sawit dapat dipertingkatkan setelah diolah dengan bisulfit dan juga dengan penambahan terus bisulfit ke dalamnya. Peningkatan kestabilan pengoksidaan di sekitar dua kali ganda diperhatikan setelah diolah dengan 5% w/v natrium bisulfit dan juga penambahan terus 600 ppm natrium bisulfit ke dalam minyak.

Peningkatan kestabilan pengoksidaan olein dengan kehadiran bisulfit adalah berkait rapat dengan fungsi bisulfit sebagai penghapus oksigen ('oxygen quencher') yang bertindak melalui pengoksidaan sulfit kepada sulfat.

Auto-pengoksidaan minyak kelapa sawit memerlukan kehadiran oksigen untuk membentuk hidroperoksida sebagai hasil pengoksidaan utama. Dengan kehadiran bisulfit, pembentukan hidroperoksida dihambat dengan oksigen

yang terlarut dalam minyak digunakan dalam pengoksidan sulfit ke sulfat. Mekanisme pengoksidan sulfit ke sulfat adalah seperti berikut :



Radikal bebas  $\cdot\text{SO}_3^-$  dapat dihasilkan daripada fotopengoksidan bisulfit (persamaan (1) dan (2)) atau/dan melalui penurunan logam yang hadir dalam minyak oleh bisulfit (persamaan (3)). Secara keseluruhan, tindakbalas-tindakbalas di atas boleh diwakili oleh persamaan berikut :



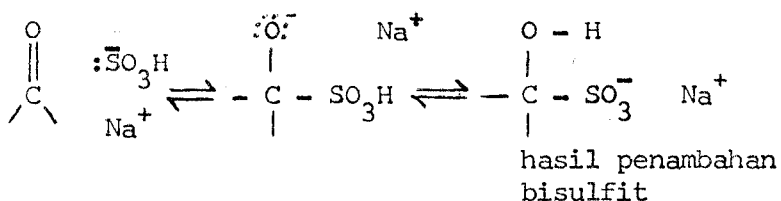
Kejayaan bisulfit, sebagai 'oxygen scavenger', dalam persaingan menggunakan oksigen yang terlarut dalam minyak telah mengurangkan pembentukan hidroperoksida.

Kandungan hidroperoksida dapat dikurangkan lagi melalui tindakbalas dengan sulfit :



Sulfit dioksidakan kepada sulfat dan alkohol dihasilkan. Maka, dapat diperhatikan bahawa sulfit memainkan peranannya dalam meningkatkan kestabilan pengoksidaan minyak melalui pengoksidaannya kepada sulfat dalam kedua-dua cara tersebut.

Sebatian-sebatian karbonil, iaitu hasil-hasil pengoksidaan sekunder, juga dapat disingkirkan oleh bisulfit. Natrium bisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) yang ditambah menjalankan tindakbalas penambahan dengan kumpulan karbonil seperti berikut:



## 2.0 BAHAGIAN II: PEMUSNAHAN $\beta$ -KAROTENA YANG DIDORONG OLEH SULFIT .

### 2.1 Pengenalan

Karotena-karotena adalah sebatian yang menghasilkan warna merah-kemerahan dalam minyak kelapa sawit. Kandungan sebatian-sebatian karotenoid yang terdapat dalam minyak kelapa sawit biasanya berada dalam julat 500 ppm - 700 ppm bergantung kepada jenis pokok dan kemasakan buahnya. Komposisi sebatian-sebatian karotenoid disenaraikan di dalam Jadual 2.1.1.

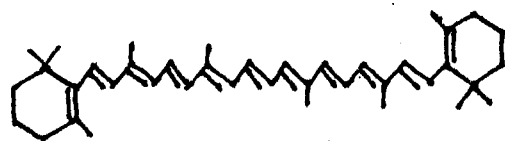
Di antara sebatian-sebatian karotenoid ini, yang terpenting adalah  $\beta$ -karotena. Kepentingannya adalah disebabkan peranannya sebagai pro-vitamin A (Rajah 2.1.1). Potensi vitamin A bagi  $\beta$ -karotena adalah 1.66 i.u./ $\mu$ g.

Weir (1975) dari British Manufacturing Industry Research Association mengatakan bahawa auto-pengoksidaan  $\beta$ -karotena sebagai suatu sebab yang menyebabkan kemerosotan mutu minyak kelapa sawit. Beberapa hasil pengoksidaan  $\beta$ -karotena diberi dalam Rajah (2.1.2). Suatu mekanisme auto-pengoksidaan  $\beta$ -karotena telah pun dicadangkan seperti dalam Rajah 2.1.3 (Ong, S.H., Goh, S.H., 1982).

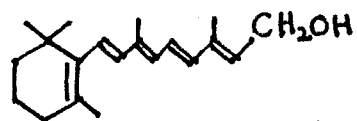
Di samping auto-pengoksidaan  $\beta$ -karotena juga boleh dimusnahkan oleh haba. Pemusnahan  $\beta$ -karotena juga didorong oleh kehadiran logam-logam (Gardner, 1975).

Jadual 2.1.1 Komposisi karotenoid dalam Minyak Kelapa Sawit (Malaysian Palm Oil Technical Bulletin, No 2, 1975)

Sebatian	%
$\alpha$ -karotena	36
$\beta$ -karotena	55
$\gamma$ -karotena	3
likopena	4
santofil	2

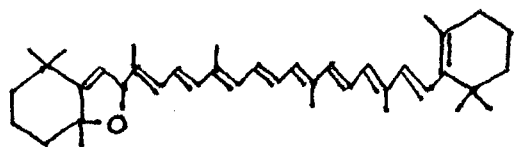
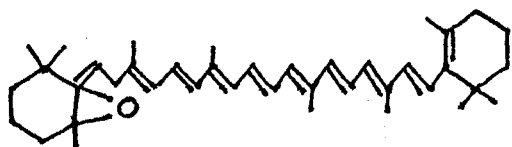


$\beta$ -karotena

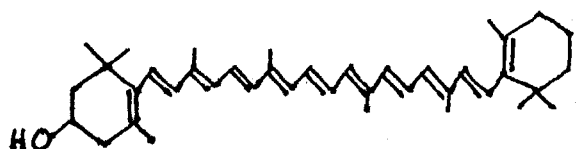
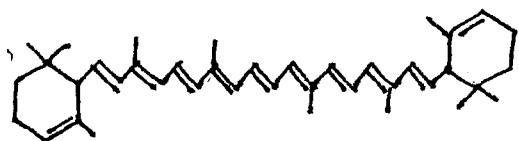


Vitamin A  
(Retinol)

Rajah 2.1.1 Struktur  $\beta$ -karotena dan struktur vitamin A

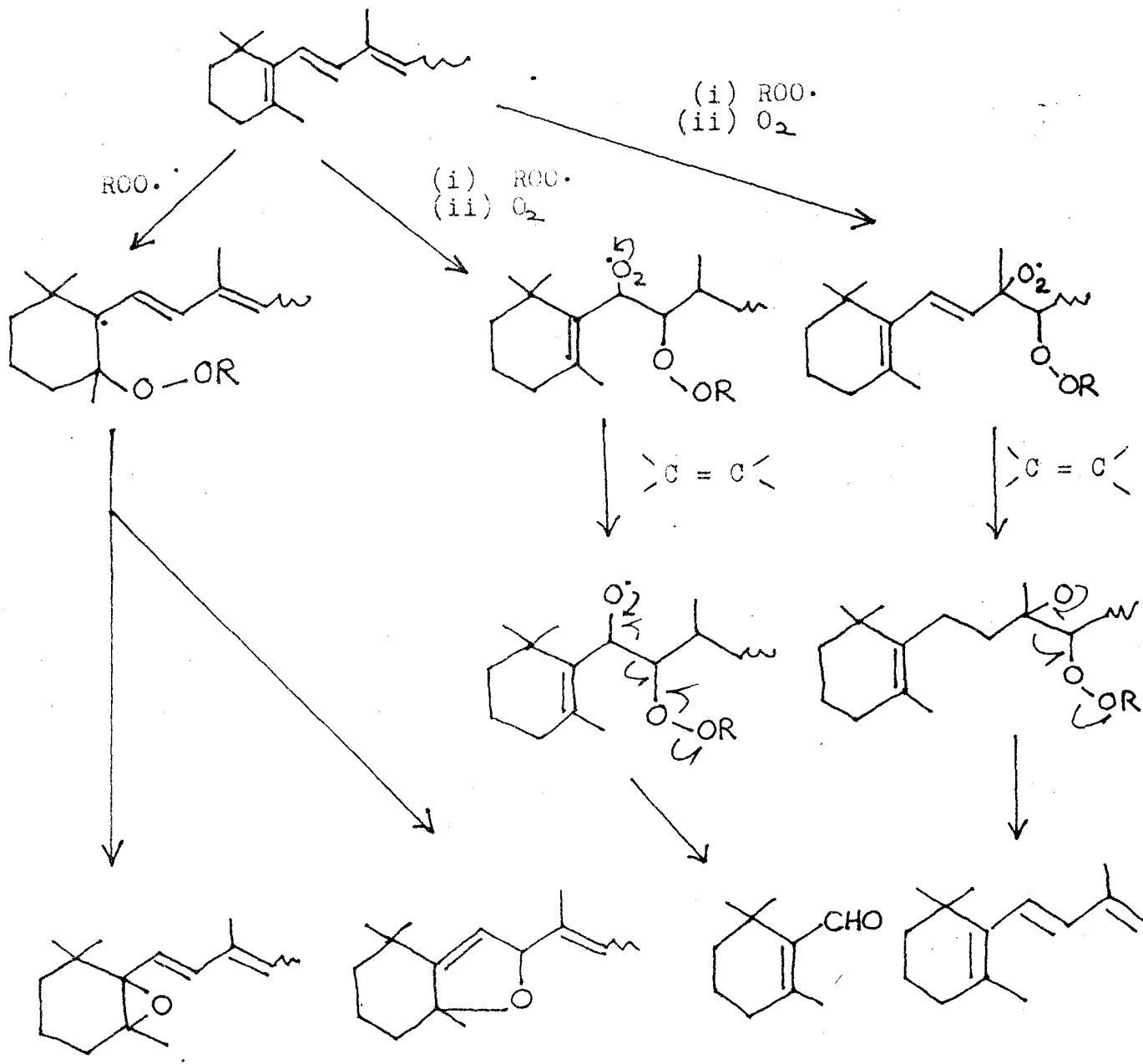
 $\beta$ -karotena 5, 8-monoepoksida $\beta$ -karotena 5, 6-monoepoksida

kriptosantin 5, 8'- epoksida

 $\beta$ -kriptosantin

retro - dehidrokarotena

Rajah 2.1.2 Hasil-hasil pengoksidaan  $\beta$ -karotena.



Rajah 2.1.3 Mekanisme auto-pengoksidaan  $\beta$ -karotena yang dicadangkan

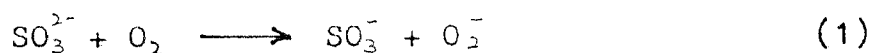
Sementara itu, juga dilaporkan bahawa sulfit juga mendorong pemusnahan  $\beta$ -karotena (Peiser, G.D., Yang., S.F., 1979).

Sulfit digunakan dengan luasnya dalam makanan, minuman serta pengeluaran-pengeluaran farmasi. Sulfit merupakan suatu perantara metabolik dalam pengoksidaan sulfur organik kepada sulfat oleh mamalia, dan juga dalam penurunan sulfat kepada sulfur organik oleh organisme-organisme autotrofik. Dalam tisu-tisu tumbuh-tumbuhan dan binatang,  $\text{SO}_2$  terutamanya dioksidakan ke sulfat. Terdapat tiga jenis mekanisme di mana sulfit dapat dioksidakan ke sulfat :  
 (i) pengoksidaan arobik melalui suatu mekanisme radikal bebas, (2) pengoksidaan oleh suatu agen pengoksidaan, dan (3) pengoksidaan didorong oleh oksidase sulfit. (Yang, S.F. 1984)

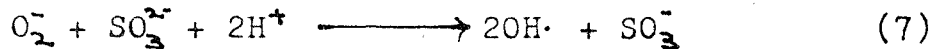
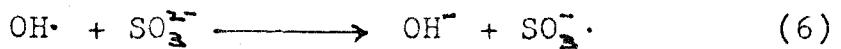
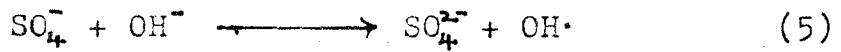
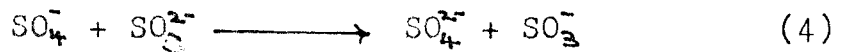
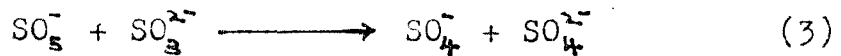
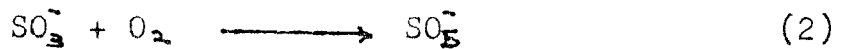
Pengoksidaan arobik sulfite ke sulfat melalui mekanisme rantai radikal bebas dapat dipermulakan oleh cahaya ultra-lembayung (Backstrom, 1927), logam, dan juga tindakbalas enzim (Yang, 1970), yang menghasilkan radikal-radikal bebas.

Radikal-radikal  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OH}\cdot$  dan  $\text{SO}_3^-$  dihasilkan semasa pengoksidaan arobik sulfit, dan radikal-radikal ini selanjutnya bertanggungjawab terhadap perambatan tindakbalas rantai sulfit-oksigen seperti dalam skema berikut (Yang, 1970) :

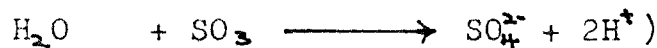
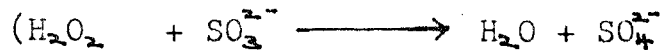
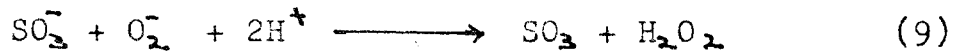
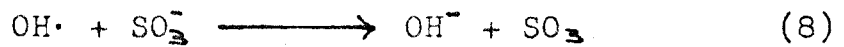
Permulaan :



Perambatan :



Penamatan :



sebaik sahaja persamaan (1) dimulakan oleh ion-ion logam seperti  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$ , cahaya ultra lembayung, atau tindakbalas enzim, tindakbalas perambatan rantai (persamaan (2) ke (7) ) dikekalkan dengan pembentukan 'concomitant' sulfat. Radikal-radikal oksi dan sulfur-oksida yang dihasilkan memainkan peranan dalam pemusnahan  $\beta$ -karotena.

Peiser dan Yang (1979) telah melaporkan bahawa sulfit mendorong pemusnahan  $\beta$ -karotena dalam sistem-sistem sulfit-oksigen dan hidroperoksida asid linolik. Dan adalah menjadi matlamat pengkajian ini mengkaji kesan-kesan sulfit dalam pemusnahan  $\beta$ -karotena minyak kelapa sawit mentah.