

DEGRADASI β -KAROTEN DARI MINYAK SAWIT MENTAH OLEH PANAS

Sahidin¹, Sabirin Matsjeh², dan Eka Nuryanto

ABSTRAK

Pada proses pembuatan minyak goreng dari minyak sawit mentah (MSM) kandungan senyawa β -karoten yang terdapat di dalamnya sengaja dihilangkan dengan menggunakan tanah pemucat. Penghilangan β -karoten ini dimaksudkan untuk memperoleh minyak goreng yang jernih dan menghindari terjadinya degradasi β -karoten oleh panas pada saat minyak goreng tersebut digunakan untuk menggoreng. Senyawa β -karoten dapat terdegradasi oleh panas menghasilkan senyawa-senyawa yang mudah dan tidak mudah menguap. Untuk mengamati senyawa-senyawa yang mudah menguap hasil degradasi β -karoten dilakukan dengan pemanasan β -karoten pada variasi suhu dan waktu pemanasan. Uap dari senyawa-senyawa ini dianalisis menggunakan kromatografi gas dan spektroskopi massa. Hasil penelitian menunjukkan bahwa degradasi β -karoten oleh panas menghasilkan 6 jenis senyawa mudah menguap yang utama, yaitu 2-metil heksana, 3-metil heksana, heptana, siklo-oktana, toluena dan (orto, meta atau para) xilena.

Kata kunci : minyak sawit mentah, degradasi, β -karoten

PENDAHULUAN

Minyak sawit mentah (MSM) mengandung senyawa β -karoten sekitar 500 – 2000 ppm (5). Pada proses pembuatan minyak goreng dari MSM, β -karoten ini sengaja dihilangkan dengan mengadsorpsinya menggunakan tanah pemucat, padahal β -karoten ini merupakan pro-vitamin A. Di samping itu β -karoten dapat digunakan sebagai anti oksidan alami, karena mengandung 11 ikatan rangkap dua yang terkonjugasi dan juga dapat dimanfaatkan sebagai anti kanker (2, 3). Penghilangan β -karoten ini, selain untuk memperoleh minyak goreng yang jernih juga untuk menghindari terjadinya degradasi β -karoten oleh panas pada saat minyak goreng tersebut digunakan untuk menggoreng. Degradasi β -karoten oleh panas akan menghasilkan senyawa-senyawa yang mudah dan tidak mudah menguap.

Byers (1), mengemukakan bahwa degradasi β -karoten oleh panas pada suhu 170°C akan menghasilkan senyawa-senyawa yang tidak mudah menguap seperti: (1) 1,12-bis-(2,6,6-trimetil sikloheks-1-enil)-3,6,10-trimetildodeka-1,3,5,7,9,11-heksaena; (2) 1,12-bis-(2,6,6-trimetil sikloheks-1-enil)-3,7-dimetildodeka-1,3,5,7,9,11-heksaena; (3) 1,6-bis-(2,6,6-trimetil sikloheks-1-enil)-3-metil sikloheks-1,3,5-triena; (4) 1,6-bis - (2,6,6-trimetil sikloheks-1-enil)-heksa-1,3,5-triena; (5) 1,12-bis-(2,6,6-trimetil sikloheks-1-enil)-3,7,10-trimetildodeka-1,3,5,7,9,11-heksaena; (6) 3,7-dimetil-8 toluenil-1-(2,6,6-trimetil sikloheks-1-enil)-okta-1,3,5,7-tetraena; (7), β -apo-13-karotenon; (8) dihidro-aktinideolida; (9) 2-hidroksimetil-1,3,3-trimetil-1,2-sikloheksadiol; (10) β -apo-14-karotenol; dan (11) 1-(2,6,6-trimetil sikloheks-1-enil)-3-hidroksi-2-butanol (1). Sedangkan senyawa yang

¹Jurusan Kimia Universitas Haluoleo

²Jurusan Kimia Universitas Gajah Mada

mudah menguap hasil degradasi β -karoten tidak dilaporkan oleh Byers.

Pada tulisan ini akan dipaparkan hasil penelitian identifikasi senyawa-senyawa mudah menguap yang diperoleh dari degradasi β -karoten oleh panas menggunakan alat kromatografi gas dan spektroskopi massa.

BAHAN DAN METODE

Pada penelitian ini digunakan β -karoten hasil isolasi dari minyak sawit mentah dengan menggunakan metode ekstraksi pelarut. β -karoten yang diperoleh akan dilakukan uji coba terhadap pengaruh suhu pemanasan dan pengaruh waktu pemanasan pada suhu tetap. Senyawa mudah menguap yang terbentuk ditentukan dengan menggunakan kromatografi gas dan spektroskopi massa (6, 7).

Pengaruh suhu terhadap degradasi β -karoten

Dua belas tabung reaksi diisi 20 mg β -karoten, kemudian tekanan tabung reaksi diturunkan sampai 45 mm Hg. Seluruh tabung reaksi dipanaskan bersama-sama menggunakan penangas minyak goreng. Tiap variasi suhu diwakili 2 tabung reaksi dan pengambilan tabung reaksi tiap rentang suhu 50 °C yaitu : 50, 100, 150, 200, dan 250 °C. Kemudian tabung didinginkan pada suhu kamar. Gas yang terbentuk tiap variasi suhu diidentifikasi dengan kromatografi gas dan spektroskopi massa.

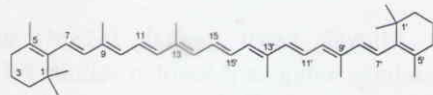
Pengaruh waktu pemanasan terhadap degradasi β -karoten pada suhu tetap (92 – 94 °C)

Delapan tabung reaksi masing-masing diisi 20 mg β -karoten, ditutup dan

tekanannya dikurangi sampai dengan 45 mm Hg. Seluruh tabung reaksi dipanaskan bersama-sama menggunakan penangas air selama 1, 2, 3 dan 4 jam. Tabung reaksi didinginkan, gas yang terbentuk tiap variasi waktu pemanasan diidentifikasi dengan kromatografi gas dan spektroskopi massa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur senyawa β -karoten mempunyai 11 ikatan rangkap dua yang terkonjugasi seperti diperlihatkan pada Gambar 1. Adanya 11 ikatan rangkap dua yang terkonjugasi ini mengakibatkan β -karoten akan mudah teroksidasi (terdegradasi) oleh panas (4). Degradasi β -karoten akan menghasilkan senyawa-senyawa yang mudah dan tidak mudah menguap yang umumnya mempunyai ukuran (berat molekul) lebih rendah dari β -karoten.



Gambar 1. Struktur senyawa β -karoten

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa senyawa-senyawa mudah menguap yang terbentuk akibat degradasi β -karoten oleh panas pada suhu yang berbeda dapat dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas, yaitu dengan munculnya puncak-puncak pada kromatogram dengan waktu retensi dan luas puncak yang berbeda. Pada Tabel 1 dan 2 disajikan puncak-puncak yang muncul pada kromatogram dari senyawa-senyawa mudah menguap dengan waktu retensi dan luas puncak yang berbeda.

Pada Tabel 1 dan 2 terlihat bahwa semakin tinggi suhu pemanasan dan semakin lama waktu pemanasan, senyawa-senyawa mudah menguap yang terbentuk akibat terdegradasinya β -karoten juga semakin banyak. Senyawa-senyawa ini selain berasal langsung dari terdegradasinya β -karoten, juga merupakan hasil dari perubahan produk degradasi β -karoten menjadi produk selanjutnya. Hal ini terlihat dengan hilangnya puncak-puncak yang muncul pada pemanasan dengan suhu yang lebih tinggi dari suhu sebelumnya atau pada pemanasan yang lebih lama. Dari ke dua tabel ini jelas bahwa degradasi β -karoten dipengaruhi oleh suhu dan lamanya

pemanasan. Banyaknya β -karoten yang terdegradasi akibat pengaruh suhu dan lamanya pemanasan disajikan pada Tabel 3.

Dari sekitar 19 senyawa mudah menguap yang terbentuk akibat degradasi β -karoten oleh panas seperti terlihat pada Tabel 1 dan 2, ada 6 senyawa yang utama. Untuk mengetahui ke 6 senyawa ini dilakukan analisis spektroskopi massa dan ternyata senyawa-senyawa ini mempunyai massa molekul relatif 92, 100 (3 senyawa), 116, dan 121. Spektrum massa dari senyawa-senyawa ini disajikan pada Gambar 2.

Tabel 1. Waktu retensi dan luas puncak dari senyawa-senyawa mudah menguap hasil degradasi β -karoten pada variasi suhu pemanasan.

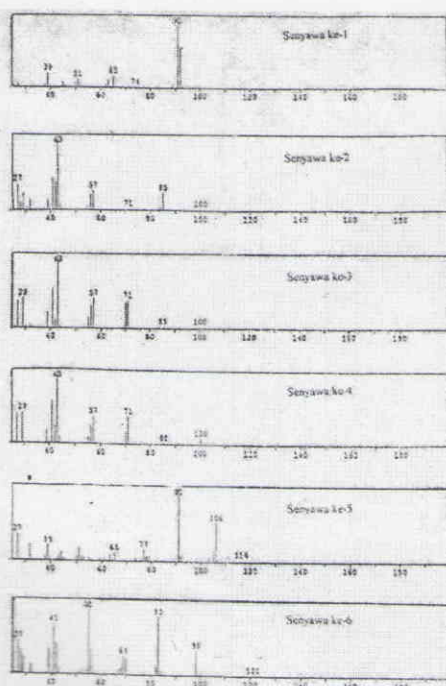
Degradasi β -karoten oleh panas pada variasi suhu ($^{\circ}\text{C}$)									
50		100		150		200		250	
WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b
-	-	-	-	1,823	4,32	1,700	0,61	1,695	39,25
2,08	14,25	2,080	10,95	2,230	6,41	2,075	1,92	2,075	0,82
9	10,54	-	-	-	-	2,472	0,64	-	-
2,47	26,35	2,777	6,97	-	-	2,781	0,99	2,770	2,54
3	-	-	-	-	-	3,063	0,30	-	-
2,77	-	-	-	-	-	3,150	0,73	3,141	0,37
8	-	-	-	-	-	3,230	0,84	3,229	0,30
-	-	-	-	-	-	3,574	0,75	3,361	0,45
-	-	-	-	-	-	-	-	3,562	0,34
-	-	-	-	-	-	3,748	0,51	3,740	0,44
-	-	3,850	10,59	-	-	3,856	15,80	3,845	5,91
-	-	4,036	12,58	4,136	20,24	4,037	16,28	4,025	5,90
-	-	-	-	-	-	4,223	1,77	4,212	0,56
-	-	-	-	-	-	4,295	3,41	-	-
-	-	4,361	8,389	4,335	19,94	4,356	6,06	4,342	3,47
-	16,31	4,704	19,90	4,616	4,47	4,707	18,90	4,692	6,51
-	17,60	5,389	19,81	5,054	20,57	5,390	21,99	5,374	7,43
-	-	-	-	5,788	24,05	5,861	3,06	5,850	1,00
4,70	14,93	7,515	10,81	-	-	7,494	5,44	7,470	21,58
8	-	-	-	-	-	-	-	16,297	0,51
5,39	-	-	-	-	-	-	-	17,479	2,60
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^aWR = waktu retensi (menit)

^bLP = Luas puncak (%)

Tabel 2. Waktu retensi dan luas puncak dari senyawa-senyawa mudah menguap hasil degradasi β -karoten pada variasi waktu pemanasan

Lamanya pemanasan β -karoten pada suhu 92 – 94 °C (jam)							
1		2		3		4	
WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b
1,715	2,57	1,681	2,02	1,695	2,12	1,690	2,38
1,830	2,00	1,790	1,15	1,805	1,30	1,799	1,30
2,095	4,13	2,050	5,06	2,063	5,84	2,055	5,67
-	-	2,754	12,55	2,770	3,69	2,764	4,53
-	-	-	-	2,969	0,49	2,956	0,57
-	-	3,128	0,77	3,141	0,61	3,135	0,53
-	-	-	-	3,565	0,56	3,556	0,49
3,605	0,88	3,720	0,55	3,737	0,46	3,728	0,38
3,890	16,66	3,830	0,42	3,846	13,79	3,837	12,01
4,073	17,18	4,009	12,99	4,027	14,68	4,019	12,73
-	-	4,196	13,77	4,213	1,44	4,203	1,18
4,260	1,87	4,269	1,43	4,284	2,92	4,275	2,49
4,334	3,76	4,330	2,85	4,344	5,38	4,334	4,66
4,399	6,20	-	-	-	-	-	-
4,747	18,25	4,679	4,99	4,697	20,08	4,689	17,32
5,435	23,32	5,359	18,04	5,378	21,68	5,369	18,36
-	-	5,828	19,06	5,844	3,32	5,835	2,80
-	-	7,490	3,01	7,485	1,6464	7,456	11,11
-	-	-	-	-	-	16,269	0,31
-	-	-	-	-	-	17,467	1,18

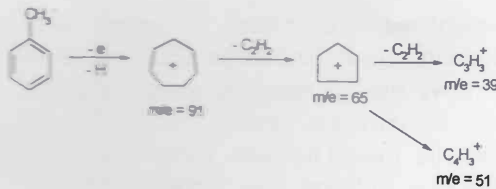


Gambar 2. Spektrum massa senyawa utama hasil degradasi β -karoten.

Tabel 3. Jumlah β -karoten yang terdegradasi pada berbagai suhu dan lamanya pemanasan

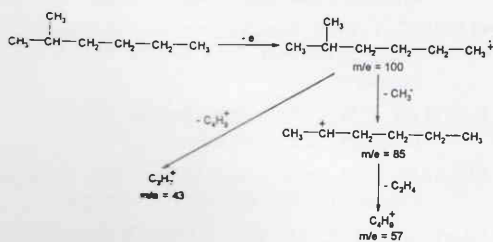
Pemanasan pada suhu (°C)	Jumlah β -karoten yang terdegradasi (%)
50	< 5
100	< 5
150	< 5
200	5
250	10
Lama pemanasan pada suhu 92 – 94 °C (jam)	Jumlah β -karoten yang terdegradasi (%)
1	< 5
2	5
3	10
4	15

Spektrum massa dari senyawa ke-1 mempunyai puncak dasar m/e 91, hal ini menunjukkan senyawa aromatis dan diduga berasal dari toluena. Pada Gambar 3 diperlihatkan pola fragmentasi dari senyawa ke-1.

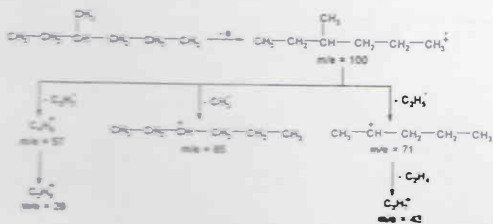


Gambar 3. Pola fragmentasi dari senyawa ke-1 (toluena).

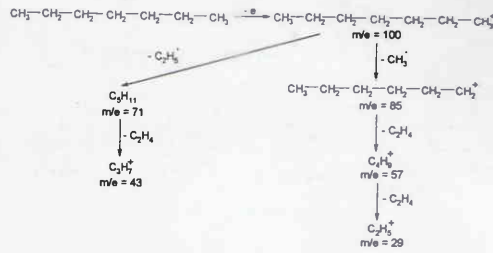
Senyawa ke-2, 3 dan 4 mempunyai massa molekul relatif yang sama yaitu 100 dan pada spektrum massa dari ke tiga senyawa ini mempunyai puncak dasar m/e 43, ini menunjukkan senyawa jenuh dengan rantai lurus. Akan tetapi pola fragmentasi dari ke tiga senyawa ini berbeda dan ini menandakan bahwa ke tiga senyawa ini berbeda satu sama lainnya. Pola fragmentasi dari ke tiga senyawa ini disajikan pada Gambar 4, 5 dan 6.



Gambar 4. Pola fragmentasi dari senyawa ke-2 (2-metil heksana).

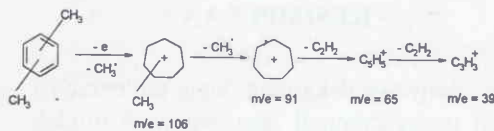


Gambar 5. Pola fragmentasi dari senyawa ke- (3-metil heksana).



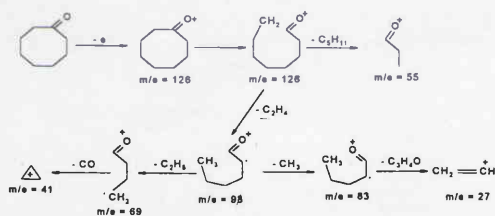
Gambar 6. Pola fragmentasi dari senyawa ke-4 (heptana)

Pada spektrum massa senyawa ke-5 ini terdapat puncak dasar m/e 91 yang merupakan senyawa aromatis dan dengan massa molekul relatif 116, maka diduga senyawa ini berasal dari di-metil bensena (orto, meta atau para xilena). Pada Gambar 7 diperlihatkan pola fragmentasi senyawa ke-5.



Gambar 7. Pola fragmentasi dari senyawa ke-5 (orto, meta atau para xilena).

Puncak M^+ dari spektrum massa senyawa ke-6 tidak muncul dan puncak 121 sangat kecil hal ini menunjukkan fragmen tersebut tidak stabil. Dari data acuan kromatografi gas dan spektroskopi massa diduga bahwa pola seperti ini berasal dari siklo-oktanona dengan kemiripan 89 %. Pola fragmentasi dari siko-oktanona ini disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8. Pola fragmentasi dari senyawa ke-6 (siklo-oktanon)

Dari spektrum kromatografi gas dan spektrum massa serta pola fragmentasi di atas, dapat diduga bahwa enam senyawa mudah menguap yang utama akibat terjadinya degradasi β -karoten oleh panas adalah toluena, 2-metil heksana, 3-metil heksana, heptana, (orto, meta atau para) xilena dan siklo-oktanona.

KESIMPULAN

Senyawa β -karoten dapat terdegradasi oleh panas menjadi senyawa yang mudah dan tidak mudah menguap. Reaksi degradasi β -karoten oleh panas ini dipengaruhi oleh suhu dan lamanya pemanasan. Semakin tinggi suhu dan semakin lama waktu pemanasan, senyawa-senyawa mudah menguap yang terbentuk

sebagai hasil degradasi β -karoten akan semakin banyak jumlahnya. Dari sekitar 19 senyawa mudah menguap yang terbentuk ada 6 senyawa utama, yaitu 2-metil heksana, 3-metil heksana, n-heptana, siklo-oktanona, toluena dan (orto, meta atau para) xilena.

DAFTAR PUSTAKA

1. BYERS, J. 1983. Isolation and identification of the polyenes formed during the thermal degradation of β , β -carotene. *J. Organic Chemistry*. Vol. 48: 1515-1522.
2. CHOO, Y. M., S.C. YAP, A.S.H. ONG, S.H. GOH and C.K. OOI. 1989. Extraction of carotenoid from palm oil. *In World Conference Proceeding, Edible Fat and Oil Processing*.
3. DOERING, E.V. and T. KITAGAWA. 1991. Thermal cis trans rearrangement of semirigid polyenes as a model for the anticarcinogen β -carotene. An all trans pentaene and all trans heptaene. *J. Am. Chem. Soc.* 113: 4288-4297.
4. FLEMING, I. 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reaction*. John Wiley & Sons Inc., London.
5. HARTLEY, C.W.S. 1988. *The Palm Oil*. Third Ed., Longman Pte. Ltd. Singapore.
6. Mc. NAIR, H. M. and E. J. BORNELLI. 1988. *Dasar Kromatografi Gas*. Penerbit ITB. Bandung.
7. SILVERSTEIN, R. M., G.C. BASSLER and T.C. MORRIL. 1981. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Fourth Ed., John Wiley & Sons, Inc., London.

Thermal degradation of β -carotene from crude palm oil

Sahidin¹, Sabirin Matsjeh², dan Eka Nuryanto

Abstract

Crude palm oil (CPO) on the process of cooking oil production, β -carotene on CPO is eliminated deliberately by bleaching earth. The elimination is meant to obtain colorless cooking oil and to avoid its thermal degradation when it is used for frying. Beta-carotene will be degraded by heat and produce both volatile and non-volatile compounds. The study on such volatile compounds has not been reported yet and it becomes the interest to of this study. In the study, β -carotene is heated at various temperature and time, and the yield is identify at gas phase using gas chromatography (GC) and mass spectroscopy (MS). The result showed that thermal degradation of β -carotene produces six principal compounds namely 2-methyl hexane, 3-methyl hexane, heptane, cyclooctanone, toluene, and (orto, meta, para)-xylene.

Kata kunci: crude palm oil, degradation, β -carotene

Introduction

Crude palm oil (CPO) contains β -carotene about 500-2000 ppm (5). In the process of cooking oil production, the β -carotene, which is a pro vitamin A, is eliminated from the CPO by bleaching earth adsorption. β -carotene function as an anti oxidant (attribute of its eleven conjugated double bonds, and as anticancer (2, 3). The elimination is meant to get colorless cooking oil and to avoid thermal degradation when the cooking oil is used for frying.

Byers (1) reported that degradation of β -carotene at 170°C produces eleven non volatile compounds that are (1) 1,12-bis (2,6,6-trimethyl cyclohex-1-enyl)-3,6,10-trimethyldodeca-1,3,5,7,9,11-hexaene; (2) 1,12-bis (2,6,6-trimethyl cyclohex-1-enyl)-3,7-dimethyldodeca-1,3,5,7,9,11-hexaene; (3) 1,6-bis (2,6,6-trimethyl cyclohex-1-enyl)-3-methylcyclohex-1,3,5-triene; (4) 1,6-bis (2,6,6-trimethyl cyclohex-1-enyl) hexa-1,3,5-triene; (5) 1,12-bis (2,6,6-

trimethylcyclohex-1-enyl)-3,7,10-trimethyldodeca- 1,3,5,7,9,11-hexaene; (6) 3,7-dimethyl-8-toluenyl-1-(2,6,6-trimethyl cyclohex-1-enyl)-octa-1,3,5,7-tetraene; (7) β -apo-13-carotenone; (8) dihydroactinideolide; (9) 2-hydroxymethyl-1,2-cyclohexadiol; (10) β -apo-14-carotenol; and (11) 1-(2,6,6-trimethyl cyclohex-1-enyl)-3-hydroxy 2-buthanol (1). The volatile compounds from degraded β -carotene, however, were not reported by Byers.

The study identified the volatile compounds resulted from degradation of β -carotene at variation heating temperature and time using GC and MS.

Materials and Methods

This study used isolated β -carotene obtained by solvent extraction from CPO. The study would test effect of heating temperature and heating time (constant temperature) to degradation of β -carotene. The volatile compounds identified by gas

¹Department of Chemistry Haluoleo University

²Department of Chemistry Gadjah Mada University

chromatography and mass spectroscopic using (6, 7) as references.

Effect of heating temperature on degradation of β -carotene

Twelve empty reaction tubes were weighed. Each tube was filled by 20 mg of β -carotene, pressure of the tubes were reduced until 45 mmHg. All tubes were heated together with cooking oil as steam bath. Two samples tubes were removed from the steam bath at 50, 100, 150, 200, 250°C and cooled at room temperature. Formed gas was identified by GC-MS.

Effect of heating time to degradation of β -carotene on constant temperature (92-94°C)

The constant temperature (92-94°C) was defined as temperature at which water bath boil constantly. Eight empty reaction tubes were weighed and filled with 20 mg of β -carotene. Pressure of the tube was reduced until 45 mmHg. All tubes were heated together with water as steam bath and two were taken after for 1, 2, 3, 4 hours respectively. The formed gas was cooled and identified by GC-MS.

Results and Discussions

Structure of β -carotene has 11 conjugated double bonds (Fig. 1). Because of the double bonds, β -carotene is easily oxidized (degraded) by heat or light (4). The thermal degradation produced both volatile and non-volatile compounds that typically have molecular weight smaller than that of β -carotene.

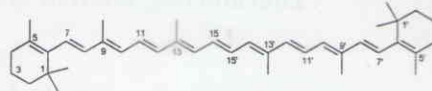


Figure 1. Structure of β -carotene

The analysis with GS-MS resulted in the figure as presented in Table 1 and 2. The result showed that the volatile compounds of degraded β -carotene could be analyzed by GC-MS. It was proven by peak appearance in the chromatogram that has different retention time and peaks wide. Table 1 and 2 describe the peaks appear in the chromatogram from volatile compounds.

In Table 1 and 2, it is seen that the higher the heating temperature, and the longer heating time, the more volatile compounds are formed from degradation of β -carotene. The compounds come from both degradation of β -carotene directly and rearrangement of the previous degraded products. It can be seen from losing of peaks on lower heating temperature in the chromatograph when lower temperature or shorter heating time (constant temperature) is applied. The table clearly shows that degradation of β -carotene was affected by both heating temperature and heating time. The number of degraded β -carotene are seen in Table 3.

About 19 volatile compounds of thermal degradation of β -carotene were identified as seen in the table 1 & 2. Six principal compounds were found by MS with molecular weight 92, 100 (three compounds), 116, and 121. The mass spectra are showed in Figure 2.

Table 1. Retention time (RT) and peaks wide (PW) of volatile compounds from degradation of β -carotene at various heating temperatures.

Thermal degradation of β -carotene on variation of temperature ($^{\circ}\text{C}$)									
50		100		150		200		250	
WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b
-	-	-	-	1.823	4.32	1.700	0.61	1.695	39.25
2.089	14.25	2.080	10.95	2.230	6.41	2.075	1.92	2.075	0.82
2.473	10.54	-	-	-	-	2.472	0.64	-	-
2.778	26.35	2.777	6.97	-	-	2.781	0.99	2.770	2.54
-	-	-	-	-	-	3.063	0.30	-	-
-	-	-	-	-	-	3.150	0.73	3.141	0.37
-	-	-	-	-	-	3.230	0.84	3.229	0.30
-	-	-	-	-	-	3.574	0.75	3.361	0.45
-	-	-	-	-	-	-	-	3.562	0.34
-	-	-	-	-	-	3.748	0.51	3.740	0.44
-	-	3.850	10.59	-	-	3.856	15.80	3.845	5.91
-	-	4.036	12.58	4.136	20.24	4.037	16.28	4.025	5.90
-	-	-	-	-	-	4.223	1.77	4.212	0.56
-	-	-	-	-	-	4.295	3.41	-	-
-	-	4.361	8.389	4.335	19.94	4.356	6.06	4.342	3.47
4.708	16.31	4.704	19.90	4.616	4.47	4.707	18.90	4.692	6.51
5.394	17.60	5.389	19.81	5.054	20.57	5.390	21.99	5.374	7.43
-	-	-	-	5.788	24.05	5.861	3.06	5.850	1.00
7.520	14.93	7.515	10.81	-	-	7.494	5.44	7.470	21.58
-	-	-	-	-	-	-	-	16.297	0.51
-	-	-	-	-	-	-	-	17.479	2.60

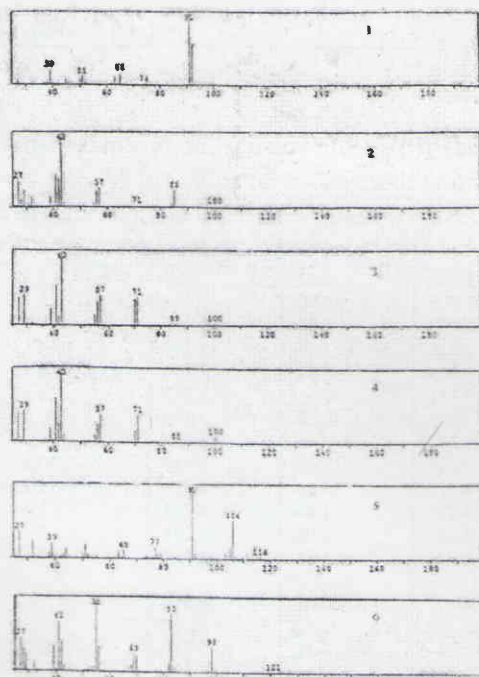
^aRT = Retention time (minute)^bPW = Peaks wide (%)Table 2. Retention time (RT) and peaks wide (PW) of volatile compounds from degradation of β -carotene at various heating time.

Variation of heating time of β -carotene on constant temperature 92 – 94 $^{\circ}\text{C}$ (hours)							
1		2		3		4	
WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b	WR ^a	LP ^b
1.715	2.57	1.681	2.02	1.695	2.12	1.690	2.38
1.830	2.00	1.790	1.15	1.805	1.30	1.799	1.30
2.095	4.13	2.050	5.06	2.063	5.84	2.055	5.67
-	-	2.754	12.55	2.770	3.69	2.764	4.53
-	-	-	-	2.969	0.49	2.956	0.57
-	-	3.128	0.77	3.141	0.61	3.135	0.53
-	-	-	-	3.565	0.56	3.556	0.49
3.605	0.88	3.720	0.55	3.737	0.46	3.728	0.38
3.890	16.66	3.830	0.42	3.846	13.79	3.837	12.01
4.073	17.18	4.009	12.99	4.027	14.68	4.019	12.73
-	-	4.196	13.77	4.213	1.44	4.203	1.18
4.260	1.87	4.269	1.43	4.284	2.92	4.275	2.49
4.334	3.76	4.330	2.85	4.344	5.38	4.334	4.66
4.399	6.20	-	-	-	-	-	-
4.747	18.25	4.679	4.99	4.697	20.08	4.689	17.32
5.435	23.32	5.359	18.04	5.378	21.68	5.369	18.36
-	-	5.828	19.06	5.844	3.32	5.835	2.80
-	-	7.490	3.01	7.485	1.6464	7.456	11.11
-	-	-	-	-	-	16.269	0.31
-	-	-	-	-	-	17.467	1.18

^aRT = Retention time (minute)^bPW = Peaks wide (%)

Table 3. The number of degradation β -carotene at various both heating temperature and heating time.

Temperature heating (°C)	Degradation β -carotene (%)
50	< 5
100	< 5
150	< 5
200	5
250	10
Time heating (hours) on 92 – 94 °C	Degradation β -carotene (%)
1	< 5
2	5
3	10
4	15

Figure 2. Mass spectra of major compounds from β -carotene degradation

The mass spectrum of the first compound has a base peak at m/e 91 which is an aromatic compound and predicted to be of toluene's fragment. Figure 3 shows the fragmentation of the first compound.

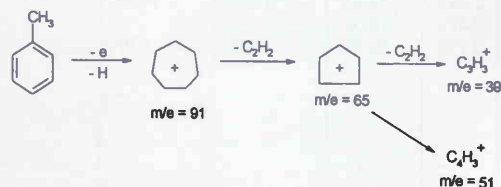


Figure 3. Fragmentation pattern of the first compound (toluene).

Relative molecule weight (MR) of the second compounds is the same as that of the 3rd, 4th compounds, which are 100. Their base peaks are m/e 43, which are possibly saturated aliphatic compounds. However, their fragmentation patterns are different meant that they are different compounds. Their fragmentation patterns are presented in the Figure. 4, 5 and 6 respectively.

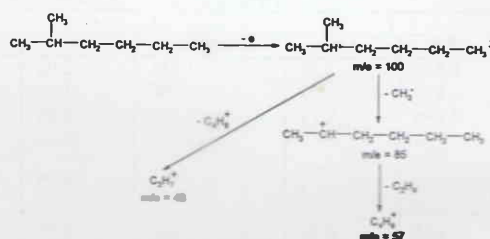


Figure 4. Fragmentation pattern of the second compound (2-methyl hexane).

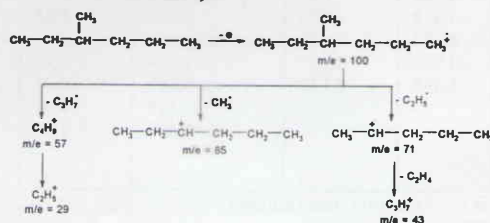


Figure 5. Fragmentation pattern of the third compound (3-methyl hexane).

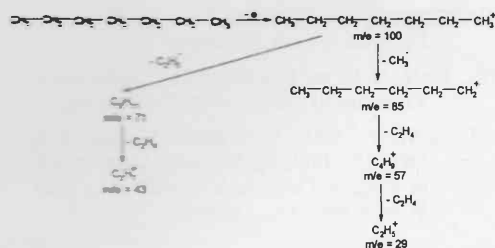


Figure 6. Fragmentation pattern of the fourth compound (heptane).

On the mass spectrum of the fifth compound, base peak was m/e 91. Which is a special aromatic compound. The molecular mass is 116 which were predicted to be dimethyl benzene (ortho, meta, para-xylene). The fragmentation pattern is presented in the Figure 7.

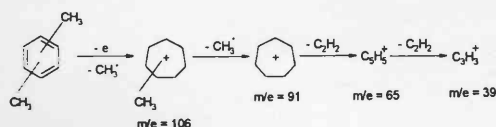


Figure 7. Fragmentation pattern of the fifth compound (ortho, meta or para xylene).

M^+ of the sixth compound did not appear, m/e 121 was very small that attributed to unstable fragment. According to the GC-MS reference, the compound is cyclooctanone with similarity of 89 %. Fragmentation pattern of cyclooctanone could be seen in Figure 8.

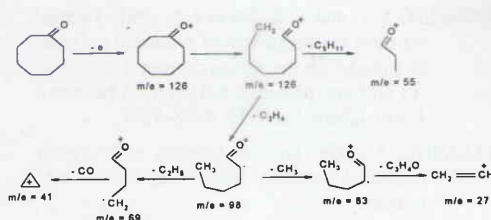


Figure 8. Fragmentation pattern of the sixth compound (cyclooctanone).

Base on the mass spectra and fragmentation patterns above, it is predicted that the six volatile compounds of the thermal degradation product of β -carotene are 1) 2-methyl hexane; 2) 3-methyl hexane; 3) heptane; 4) cyclooctanone; 5) toluene; and 6) (o,m,p)-xylene.

Conclusions

Beta-carotene can be degraded by heat to become volatile and non-volatile compounds. Reaction of β -carotene degradation is affected by heating temperature and heating time. The higher heating temperature and the longer heating time, the more volatile compounds are formed. About 19 volatile compounds are formed. The major compounds are 1) 2-methyl hexane; 2) 3-methyl hexane; 3) heptane; 4) cyclooctanone; 5) toluene; and 6) (o,m,p)-xylene.

References

1. BYERS, J. 1983. Isolation and identification of the polyenes formed during the thermal degradation of β , β -carotene. *J. Organic Chemistry*. Vol. 48: 1515-1522.
2. CHOO, Y. M., S.C. YAP, A.S.H. ONG, S.H. GOH and C.K. OOI. 1989. Extraction of carotenoid from palm oil. *In* World Conference Proceeding, Edible Fat and Oil Processing.

3. DOERING E.V. and T. KITAGAWA. 1991. Thermal cis trans rearrangement of semirigid polyenes as a model for the anticarcinogen β -carotene : An all trans pentaene and all trans heptaene. J. Am. Chem. Soc. 113: 4288-4297.
4. FLEMING, I. 1976. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reaction. John Wiley & Sons Inc., London.
5. HARTLEY, C.W.S. 1988. The Palm Oil. Third Ed., Longman Pte. Ltd. Singapore.
6. MC. NAIR, H. M. and E. J. BORNELLI. 1988. Dasar Kromatografi Gas. Penerbit ITB. Bandung.
7. SILVERSTEIN, R.M., G.C. BASSLER and T.C. MORRIL. 1981. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Fourth Ed., John Wiley & Sons, Inc., London.

ooOoo