

KINETIKA FOTODEGRADASI KLOORIFIL, TOKOFEROL, DAN KAROTENOID DALAM MINYAK SAWIT MERAH

Photodegradation Kinetics of Chlorophyll, Tocopherol, and Carotenoid in Red Palm Oil

Dewi Fortuna Ayu^{1,2}, Nuri Andarwulan^{1,3}, Purwiyatno Hariyadi^{1,3}, Eko Hari Purnomo^{1,3}

¹Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680

²Departemen Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Riau, Kampus Bina Widya Km. 12.5 Pekanbaru 28293

³Southeast Asian Food and Agricultural Science and Technology (SEAFAST) Center, LPPM-Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga 16680, Bogor
E-mail: andarwulan@yahoo.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji laju fotodegradasi klorofil, tokoferol, dan karoten dalam minyak sawit merah (MSM) selama penyimpanan dalam kondisi terpapar cahaya fluoresen pada intensitas 5000, 10000, dan 15000 lux. Fotodegradasi dikaji dengan mengukur perubahan kadar klorofil, tokoferol, dan karoten MSM pada botol transparan yang disimpan dalam kotak inkubator ($31,60 \pm 0,69$ °C) dengan intensitas cahaya dipertahankan konstan. Sebagai pembanding, MSM murni dalam botol gelap dan transparan disimpan pada suhu ($31,46 \pm 1,04$ °C) dan pencahayaan normal laboratorium (476,25-484,89 lux). Hasil penelitian menunjukkan bahwa klorofil mengalami fotodegradasi mengikuti model reaksi ordo pertama dalam dua periode; yaitu periode fotodegradasi cepat selama penyimpanan 6 jam pertama dengan nilai konstanta laju (k) $3,81 \times 10^{-2}$, $4,45 \times 10^{-2}$, $5,64 \times 10^{-2}$ hari⁻¹, diikuti periode fotodegradasi lambat pada penyimpanan yang lebih lama dengan nilai k $1,41 \times 10^{-2}$, $3,01 \times 10^{-2}$, $4,59 \times 10^{-2}$ hari⁻¹ masing-masing pada intensitas cahaya 5000, 10000, dan 15000 lux. Fotodegradasi tokoferol dan karoten juga mengikuti model reaksi ordo pertama. Fotodegradasi tokoferol berlangsung dengan laju paling tinggi (nilai k $9,10 \times 10^{-2}$, $12,02 \times 10^{-2}$, $17,33 \times 10^{-2}$ hari⁻¹), sedangkan fotodegradasi karoten berlangsung dengan laju paling rendah (nilai k $0,80 \times 10^{-2}$, $1,40 \times 10^{-2}$, $1,98 \times 10^{-2}$ hari⁻¹) masing-masing pada perlakuan intensitas cahaya 5000, 10000, dan 15000 lux. Konstanta intensitas cahaya (z_i) sebagai indikator ketergantungan nilai k terhadap perubahan intensitas cahaya untuk klorofil, tokoferol, karoten berturut-turut adalah 20000, 33333, dan 25000 lux. Hal ini mengindikasikan bahwa laju degradasi klorofil paling sensitif terhadap perubahan intensitas cahaya.

Kata kunci: Minyak sawit merah, foto-oksidasi, klorofil, tokoferol, karoten

ABSTRACT

The objective of this research was to assess the photodegradation kinetics of chlorophyll, tocopherol, and carotenoid in red palm oil (RPO) during storage under fluorescent light intensities of 5000, 10000, and 15000 lux. Photodegradation was followed by measuring the changes of chlorophyll, tocopherol, and carotene contents in RPO filled in transparent bottles stored in incubator box (31.60 ± 0.69 °C) with controlled light intensity. As reference, pure RPO was filled in dark and transparent bottles then was stored at roomy temperature (31.46 ± 1.04 °C) and lighting (476.25-484.89 lux). The result showed that photodegradation of chlorophyll followed first order kinetics with two distinct photodegradation periods. First, rapid photodegradation period during the first 6 hours of storage with k values of 3.81×10^{-2} , 4.45×10^{-2} , 5.64×10^{-2} day⁻¹, followed by a slower photodegradation period at prolonged storage more than 6 hours, with k values of 1.41×10^{-2} , 3.01×10^{-2} , 4.59×10^{-2} day⁻¹ under light intensities of 5000, 10000, and 15000 lux, respectively. Photodegradation of tocopherol and carotene also followed first order kinetics. Photodegradation of tocopherol had the highest rate constant (k value of 9.10×10^{-2} , 12.02×10^{-2} , 17.33×10^{-2} day⁻¹), meanwhile carotene had the lowest rate constant (k value of 0.80×10^{-2} , 1.40×10^{-2} , 1.98×10^{-2} day⁻¹) under light intensities of 5000, 10000, and 15000 lux, respectively. The light intensity coefficient (z_i) as dependence indicator of k on the changes of light intensity were measured. The z_i values of

chlorophyll, tocopherol, and carotene were 20000, 33333, and 25000 lux, respectively; indicated that the degradation rate of chlorophyll was the most sensitive to the changes of light intensity.

Keywords: Red palm oil, photo-oxidation, chlorophyll, tocopherol, carotene

PENDAHULUAN

Foto-oksidasi adalah reaksi oksidasi yang diinisiasi oleh cahaya. Mekanisme foto-oksidasi melibatkan *sensitizer* yang tereksitasi saat menangkap energi cahaya, selanjutnya pelepasan energi oleh *sensitizer* tereksitasi menuju *ground-statenya* mengaktifkan oksigen atmosfer (oksigen triplet, $^3\text{O}_2$) menjadi oksigen tereksitasi (oksigen singlet, $^1\text{O}_2$) yang sangat reaktif (Choe dan Min, 2006; 2009). Oksigen singlet bereaksi langsung dengan ikatan rangkap pada asam lemak tidak jenuh menghasilkan peroksida yang mampu menginisiasi reaksi auto-oksidasi radikal bebas untuk memproduksi peroksida. Produk oksidasi selanjutnya akan mengkatalisis rantai reaksi oksidasi menghasilkan penurunan mutu minyak. Laju reaksi oksigen singlet dengan asam lemak oleat, linoleat, dan linolenat 30.000, 1.450, dan 909 kali lebih cepat dibandingkan triplet oksigen (Min dan Boff, 2002)

Minyak sawit merah (MSM) merupakan minyak sawit yang dimurnikan tanpa proses pemucatan untuk mempertahankan kandungan karotenoidnya. Kandungan karoten MSM sekitar 500 mg/kg dan didominasi oleh β -karoten (Daugan dkk., 2011). Selain itu, MSM juga mengandung 900-1000 mg/kg vitamin E yang terdiri atas α -tokoferol, α -, γ - dan δ -tokotrienol (Daugan dkk., 2011). Proses pemurnian minyak sawit tanpa pemucatan juga mampu mempertahankan kandungan klorofil dalam MSM. Kadar klorofil minyak sawit kasar (CPO, *crude palm oil*) sebesar 0,897-4 mg/kg dan tertinggi kadarnya dibandingkan minyak biji kapas, rami, matahari, jagung, dan kedelai (Tan dkk., 2000).

Klorofil merupakan *sensitizer* umum foto-oksidasi. Salah satu jenis klorofil yang paling berperan menghasilkan oksigen singlet adalah klorofil-a dan feofitin-a, walaupun pada konsentrasi rendah (0,07-1,2 mg/kg) (Jung dkk., 2011; Belitz dkk., 2009). Laju degradasi selama foto-oksidasi (selanjutnya disebut fotodegradasi) klorofil dalam sistem model metil stearat, oleat, linoleat (Chen dan Liu, 1998), aseton, dan heksan yang mengandung trans β -karoten (Chen dan Huang, 1998) telah dipelajari. Laju fotodegradasi klorofil dalam minyak zaitun murni (Rahmani dan Csallany, 1998; Psomiadou dan Tsimidou, 2002), serta campuran minyak zaitun dan perilla (Kim dan Choe, 2012; 2013) mengikuti ordo reaksi 1 dengan nilai konstanta laju (k) fotodegradasi yang berbeda (kisaran $1,49-28,56 \times 10^3$ hari $^{-1}$). Berdasarkan hasil penelitian tersebut, nilai k fotodegradasi klorofil dipengaruhi oleh kandungan komponen minor yang mampu menurunkan

nilai k klorofil dalam minyak zaitun murni dibandingkan dalam sistem model.

Senyawa β -karoten juga mampu berperan sebagai *sensitizer* selama foto-oksidasi dengan mekanisme yang mirip dengan klorofil (Choe dan Min, 2006; 2009). Namun, β -karoten memiliki aktivitas sebagai antioksidan melalui mekanisme *quenching* selama foto-oksidasi. Mekanisme *quenching* oksigen singlet atau senyawa *sensitizer* lain yang tereksitasi dilakukan β -karoten melalui transfer energi (Chen dan Liu, 1998). Laju fotodegradasi β -karoten telah diteliti dalam sistem model metil stearat, oleat, linoleat (Chen dan Liu, 1998), heksan (Chen dan Huang, 1998), minyak zaitun murni (Rahmani dan Csallany, 1998; Psomiadou dan Tsimidou, 2002), serta campuran minyak zaitun dan perilla (Kim dan Choe, 2013). Nilai k fotodegradasi β -karoten dalam sistem model metil stearat, oleat, maupun linoleat lebih tinggi dibandingkan dalam minyak zaitun murni pada intensitas cahaya yang sama, menunjukkan bahwa laju fotodegradasi β -karoten juga dipengaruhi oleh kandungan komponen minor dalam minyak (Chen dan Liu, 1998; Rahmani dan Csallany, 1998).

Penelitian Kim dan Choe (2012; 2013) serta Choe dan Min (2009) menunjukkan bahwa senyawa tokoferol merupakan antioksidan efektif pada kondisi foto- maupun auto-oksidasi (gelap). Mekanisme antioksidan tokoferol selama foto-oksidasi melibatkan donor hidrogen ke radikal peroksil atau alkil dan bereaksi dengan oksigen singlet yang kemudian menjadi produk degradasi (Choe dan Min, 2006; 2009; Choe, 2013). Laju fotodegradasi α -tokoferol bebas dan terlarut heksan menggunakan sinar UV telah dikaji Sabliov dkk. (2009). Laju fotodegradasi tokoferol dalam minyak zaitun murni pada intensitas 12100 lux (Psomiadou dan Tsimidou, 2002), bunga matahari pada 1700 lux (Choe, 2013), campuran minyak zaitun dan perilla pada 1700 dan 2500 lux (Kim dan Choe, 2012; 2013) menunjukkan bahwa nilai k fotodegradasi tokoferol bebas dan terlarut heksan lebih tinggi dibandingkan dalam minyak, namun peningkatan intensitas cahaya tidak berpengaruh terhadap nilai k tokoferol dalam campuran minyak zaitun dan perilla (Kim dan Choe, 2012; 2013).

Penelitian foto-oksidasi menunjukkan bahwa laju fotodegradasi komponen minor dipengaruhi oleh komposisi dan kadar komponen minor dalam minyak. Kajian auto- dan termal oksidasi MSM telah dilaporkan (Puspitasari-Nienaber, 2002; Ayustaningwarno, 2010; Sampaio dkk., 2013),

namun belum ada penelitian yang mengkaji fotodegradasi komponen minor dalam MSM. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari laju fotodegradasi klorofil, tokoferol, dan karoten dalam MSM yang bermanfaat untuk mengetahui stabilitas foto-oksidasi MSM selama penyimpanan.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan utama yang digunakan adalah MSM yang diproduksi di Pilot Plant Pengolahan Minyak dan Lemak SEAFast Center IPB. MSM mengandung total klorofil $4,36 \pm 0,03$ mg/kg, tokoferol $1262,47 \pm 2,31$ mg/kg, karoten $559,39 \pm 4,26$ mg/kg, fenolik $23,53 \pm 0,01$ mg/kg, dengan komposisi asam lemak palmitat 35,82 %b/b, stearat 3,90 %b/b, oleat 40,33 %b/b, linoleat 11,00 %b/b, dan linolenat 0,30 %b/b. Bahan kimia yang digunakan adalah α -tokoferol (Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA), n-heksana, isooktan, metilen klorida, toluen, 2,2 bipiridin, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, dan etanol (JT-Baker Chemical Co., Phillipsburg, NJ, USA).

Metode

Fotodegradasi klorofil, tokoferol, dan karoten dalam MSM dipelajari dengan menggunakan kotak inkubator yang dilengkapi dengan 9 buah lampu *cool white* fluoresen (Philip, 18 Watt) sebagai sumber cahaya (Gambar 1). Cahaya di dalam kotak inkubator diatur intensitasnya pada perlakuan 5000, 10000, 15000 lux dan suhu dipertahankan 30 ± 2 °C dengan adanya *blower* dan *thermostat*. MSM sebanyak 30 mL dimasukkan ke dalam botol serum transparan berkapasitas 100 mL (*headspace* 77%), ditutup rapat dengan karet penutup dan digantungkan dalam kotak inkubator yang berjarak 5 cm di atas sumber cahaya. Pengambilan sampel untuk analisis kandungan klorofil, tokoferol, dan karoten (C_t) dilakukan dari botol yang sama menggunakan *syringe*. Waktu pengambilan sampel untuk analisis tokoferol dan karoten dilakukan setiap hari, sedangkan untuk klorofil selama 2, 4, 6, 12, 24 jam dan dilanjutkan setiap hari. Pengambilan sampel dihentikan setelah diperoleh penurunan kandungan komponen minor melebihi 60% dari kadar awal (C_0). Sebagai kontrol, MSM dalam botol (gelap dan transparan) disimpan di ruang laboratorium (suhu ruang 30 ± 2 °C). Pengambilan sampel kontrol dilakukan setiap minggu. Intensitas cahaya dalam ruang laboratorium diukur dan pada perlakuan intensitas cahaya dipertahankan sekitar 5000, 10000, dan 15000 lux.

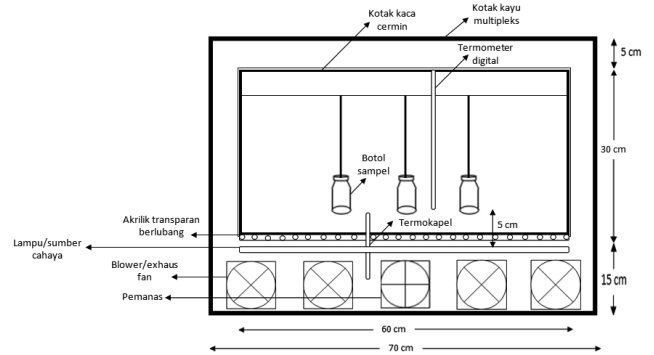
Analisis Kandungan Klorofil, Tokoferol, dan Karoten

Kandungan klorofil dalam MSM diukur menggunakan metode AOCS Cc 13i-96 (AOCS, 2003). MSM dimasukkan ke dalam kuvet, kemudian absorbansinya diukur pada

panjang gelombang 670, 630 dan 710 nm menggunakan metilen klorida sebagai blanko. Perhitungan total klorofil menggunakan persamaan berikut.

$$\text{Kandungan klorofil } \left(\frac{mg}{kg}\right) = \frac{34,5 \times (A_{670} - 0,5 \times A_{630} - 0,5 \times A_{710})}{L} \tag{1}$$

dimana A = absorbansi pada masing-masing panjang gelombang dan L = ketebalan sel (mm).



Gambar 1. Desain kotak inkubator untuk penelitian foto-oksidasi

Kandungan tokoferol MSM diukur menggunakan metode Wong dkk. (1988). Sebanyak 0,1 g MSM dimasukkan ke dalam labu takar 10 mL, ditambahkan 5 mL toluen, 3,5 mL 2,2 bipiridin (0,07 % w/v etanol), dan 0,5 mL $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,2 % w/v etanol). Larutan ditepatkan sampai tanda tera dengan etanol, lalu dihomogenkan dengan vortex dan didiamkan selama 10 menit. Absorbansi diukur pada panjang gelombang 520 nm. Konsentrasi total tokoferol dihitung berdasarkan kurva standar α -tokoferol pada kisaran 250-2000 mg/kg.

Kandungan karoten MSM diukur menggunakan metode PORIM (PORIM, 2005). Sebanyak 0,1 g MSM dilarutkan heksan dalam labu takar 25 mL sampai tanda tera, lalu dikocok hingga homogen. Absorbansi diukur pada panjang gelombang 446 nm menggunakan heksan sebagai blanko. Perhitungan total karoten menggunakan persamaan berikut.

$$\text{Kandungan karoten } \left(\frac{mg}{kg}\right) = \frac{25 \times \text{absorbansi} \times 383}{100 \times \text{berat sampel (g)}} \tag{2}$$

Analisis Data Kinetika Fotodegradasi Klorofil, Tokoferol, dan Karoten

Persamaan umum untuk mempelajari kinetika fotodegradasi klorofil, tokoferol, atau karoten adalah $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t$, dimana nilai C adalah kandungan total klorofil, tokoferol, atau karoten pada waktu t (mg/kg), C_0 adalah kandungan total klorofil, tokoferol, atau karoten awal (mg/kg), t adalah waktu (hari), dan k adalah konstanta laju reaksi pada intensitas tertentu (hari^{-1}).

Selanjutnya, pengaruh intensitas cahaya (5000, 10000, 15000 lux) terhadap nilai k dievaluasi dengan membuat

kurva hubungan nilai log k dengan intensitas cahaya (I) untuk memperoleh konstanta intensitas cahaya (z_i) yang menunjukkan ketergantungan nilai k terhadap intensitas cahaya. Nilai z_i menyatakan besarnya perubahan I (lux) yang diperlukan untuk mengubah nilai k sebesar satu siklus log (satu desimal).

HASIL DAN PEMBAHASAN

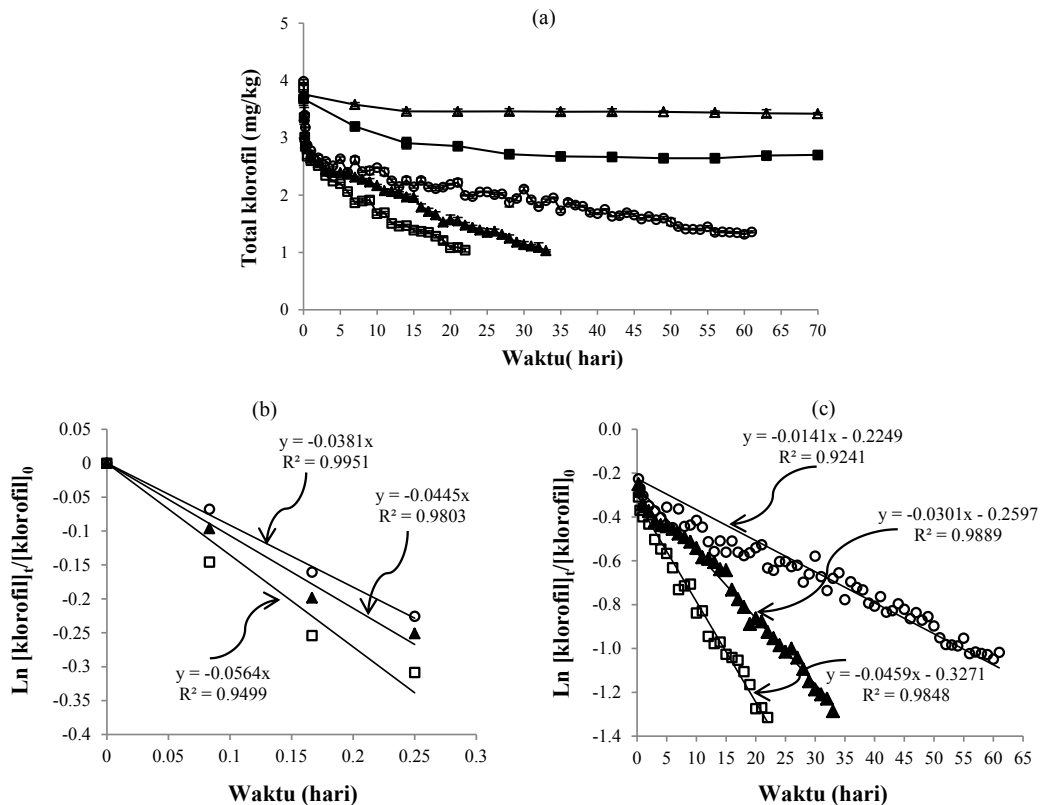
Fotodegradasi Klorofil dalam MSM

Gambar 2a menunjukkan pengaruh intensitas cahaya terhadap degradasi klorofil selama penyimpanan. Semakin tinggi intensitas cahaya semakin mempercepat degradasi klorofil dalam MSM. Kandungan klorofil dalam MSM mengalami penurunan sangat cepat pada saat awal foto-oksidasi (6 jam pertama), selanjutnya penurunan menjadi lebih lambat dengan semakin lamanya penyimpanan (Gambar 2a, 2b, 2c.). Perlakuan intensitas cahaya 5000 lux menyebabkan degradasi klorofil sebesar 65,94 % (1,36 mg/kg) setelah 61 hari, sedangkan perlakuan intensitas 10000 dan 15000 lux masing-masing sebesar 72,37 % (1,03 mg/kg) setelah 33 hari, dan 73,15 % (1,04 mg/kg) setelah 22 hari penyimpanan. Gambar 2a juga menunjukkan adanya

degradasi klorofil dalam sampel kontrol yang disimpan dalam botol transparan, namun penurunannya tidak setajam pada perlakuan intensitas cahaya. Degradasi klorofil dalam sampel kontrol pada botol transparan sebesar 27,08 % (2,68 mg/kg) sedangkan dalam botol gelap sebesar 9,55 % (3,40 mg/kg) setelah 98 hari penyimpanan.

Berdasarkan Gambar 2 diketahui bahwa degradasi klorofil dalam MSM sebagai fungsi lama penyimpanan pada intensitas cahaya tinggi (5000, 10000, dan 15000 lux) menunjukkan dua pola penurunan, yaitu fotodegradasi dengan laju cepat pada penyimpanan selama 6 jam pertama, diikuti fotodegradasi dengan laju lambat pada waktu penyimpanan yang lebih lama. Fotodegradasi klorofil MSM membentuk kurva yang mengikuti model reaksi ordo 1, baik pada tahap fotodegradasi dengan laju cepat selama 6 jam pertama (Gambar 2b) maupun pada tahap fotodegradasi dengan laju lambat pada penyimpanan sampai 61 hari (Gambar 2c).

Nilai konstanta laju (k) degradasi klorofil dalam kontrol pada botol gelap dan transparan lebih rendah dibandingkan perlakuan intensitas cahaya, masing-masing dengan nilai $k \times 10^{-3}$ ($r^2=0,56$) dan $1,9 \times 10^{-3}$ hari⁻¹ ($r^2=0,45$) dan (Gambar 2a). Fotodegradasi klorofil dalam MSM mengikuti model reaksi ordo 1 (Gambar 2b dan 2c) sesuai dengan pola



Gambar 2. (a) Degradasi klorofil dalam MSM selama penyimpanan pada berbagai kondisi cahaya (b) Fotodegradasi klorofil selama penyimpanan 0-6 jam pada intensitas cahaya tinggi dan (c) Fotodegradasi klorofil selama penyimpanan 6 jam-61 hari pada intensitas cahaya tinggi (Δ: kontrol dalam botol gelap; ■: kontrol dalam botol transparan; ○: intensitas cahaya 5000 lux; ▲: intensitas cahaya 10000 lux; □: intensitas cahaya 15000 lux)

degradasi klorofil dalam minyak nabati tanpa pelarut antara lain pada minyak zaitun murni (Psomiadou dan Tsimidou, 2002; Rahmani dan Csallany, 1998), campuran zaitun dan perilla (Kim dan Choe, 2012; 2013), maupun klorofil yang dilarutkan dalam aseton terlebih dahulu pada sistem model stearat, oleat, dan linoleat (Chen dan Liu, 1998) dengan nilai k yang dinyatakan pada Tabel 1. Nilai k fotodegradasi klorofil MSM pada intensitas 15000 lux lebih rendah $6,22 \times 10^5$ atau waktu paruh ($t_{1/2}$) lebih lambat $6,21 \times 10^5$ daripada minyak zaitun murni pada intensitas 12100 lux (Psomiadou dan Tsimidou, 2002). Selanjutnya, nilai k fotodegradasi klorofil MSM pada intensitas 5000 lux lebih rendah $10,57 \times 10^1$ atau $t_{1/2}$ lebih lambat $10,46 \times 10^1$ daripada minyak zaitun murni pada intensitas 5340 lux (Rahmani dan Csallany, 1998). Nilai k fotodegradasi klorofil MSM juga lebih rendah $57,87 \times 10^1$, $71,49 \times 10^1$, $10,72 \times 10^2$ atau $t_{1/2}$ lebih lambat $57,82 \times 10^1$, $72,28 \times 10^1$, dan $10,73 \times 10^2$ kali daripada sistem model metil stearat, oleat, dan linoleat pada intensitas 5000 lux yang sama (Chen dan Liu, 1998). Perbandingan ini menunjukkan bahwa kandungan karoten dan tokoferol yang lebih tinggi mampu menurunkan laju fotodegradasi klorofil MSM dibandingkan dalam minyak zaitun murni maupun sistem model. Minyak zaitun murni mengandung β -karoten (1,65 mg/kg), tokoferol (190,75 mg/kg), total fenolik (139,25 mg/kg), dan squalen (5028 mg/kg) (Psomiadou dan Tsimidou, 2002).

Peranan β -karoten dan tokoferol juga terlihat pada nilai k fotodegradasi klorofil MSM pada intensitas 5000 lux yang lebih rendah $17,16 \times 10^1$, $25,18 \times 10^1$ kali atau $t_{1/2}$ lebih lambat $16,95 \times 10^1$, $24,58 \times 10^1$ kali dibandingkan campuran minyak zaitun dan perilla masing-masing pada intensitas 1700 dan 2500 lux (Kim dan Choe, 2012; 2013) (Tabel 1). Campuran minyak tersebut (Kim dan Choe, 2012; 2013) mengandung karoten (1,12 mg/kg) dan tokoferol (239 mg/kg; 388,8 mg/kg) yang lebih rendah selain polifenol (91,4 mg/kg) yang lebih tinggi daripada MSM. Menurut Choe dan Min (2009), karoten bekerja sinergis dengan tokoferol sebagai antioksidan sehingga mampu menghambat laju fotodegradasi klorofil.

Fotodegradasi Tokoferol dalam MSM

Degradasi tokoferol dalam MSM mulai terukur pada hari pertama foto-oksidasi intensitas cahaya 10000, 15000 lux, dan kontrol dalam botol gelap (Gambar 3a). Namun, pada perlakuan intensitas cahaya 5000 lux dan kontrol pada botol transparan terjadi peningkatan kandungan tokoferol yang terukur menggunakan metode spektrofotometri pada hari pertama penyimpanan. Fenomena ini tidak terjadi pada intensitas cahaya 10000 dan 15000 lux akibat degradasi tokoferol yang sangat cepat. Pada sistem model olein minyak sawit yang mengandung tokoferol dengan penambahan β -karoten murni, selama 7 jam penyimpanan terjadi kenaikan

Tabel 1. Kinetika fotodegradasi klorofil

Kandungan klorofil	Intensitas (lux)	Substrat	n^a	k^b (hari ⁻¹)	$t_{1/2}^c$ (hari)	r^2	Sumber
3,86 mg/kg	5000	MSM	1	$1,41 \times 10^{-2d}$	49,15	0,92	Hasil penelitian
	10000		1	$3,01 \times 10^{-2d}$	23,02	0,99	
	15000		1	$4,59 \times 10^{-2d}$	15,10	0,99	
5 mg/kg	12100	Zaitun murni	1	$28,56 \times 10^{3*}$	$2,43 \times 10^{-5*}$	0,98	Psomiadou dan Tsimidou (2002)
8,54 μ g/g	5340	Zaitun murni	1	1,49*	0,47*	1,00	Rahmani dan Csallany (1998)
60 mg/kg	5000	Metil stearat	1	8,16*	$8,50 \times 10^{-2*}$	0,98	Chen dan Liu (1998)
		Metil oleat	1	10,08*	$6,88 \times 10^{-2*}$	0,99	
		Metil linoleat	1	15,12*	$4,58 \times 10^{-2*}$	0,97	
4 mg/kg	1700	Zaitun dan perilla	1	2,42*	0,29*	0,93	Kim dan Choe (2012)
4 mg/kg	2500	Zaitun dan perilla	1	3,55*	0,20*	0,89	Kim dan Choe (2013)

^aOrdo reaksi ditentukan berdasarkan kurva dengan koefisien korelasi tertinggi

^bKonstanta laju reaksi ditentukan berdasarkan persamaan ordo reaksi

^cWaktu paruh ditentukan berdasarkan persamaan ordo reaksi

^dNilai konstanta laju ditentukan berdasarkan fotodegradasi pada waktu yang lama (6 jam-61 hari)

*Hasil perhitungan berdasarkan sumber pustaka

kurva kandungan tokoferol pada semua perlakuan intensitas cahaya (Ayu dkk., 2016). Peningkatan kandungan tokoferol yang terukur menggunakan spektrofotometer menunjukkan absorbansi pengukuran tokoferol yang lebih tinggi karena perubahan struktur molekul tokoferol menjadi tokoferoksil radikal yang memiliki koefisien ekstinsi molar yang lebih tinggi dibandingkan tokoferol pada spektrum cahaya UV-vis (Mukai dkk., 2012). Fenomena ini tidak ditemukan pada minyak biji bunga matahari, zaitun murni, dan campuran zaitun dan perilla (Choe, 2013; Psomidou dan Tsimidou, 1998; Kim dan Choe, 2012; 2013) yang memiliki kandungan karoten lebih rendah dibandingkan MSM. Dugaan aktivitas karoten yang memperlambat degradasi tokoferol ini juga terbukti pada penelitian sistem model (Ayu dkk., 2016).

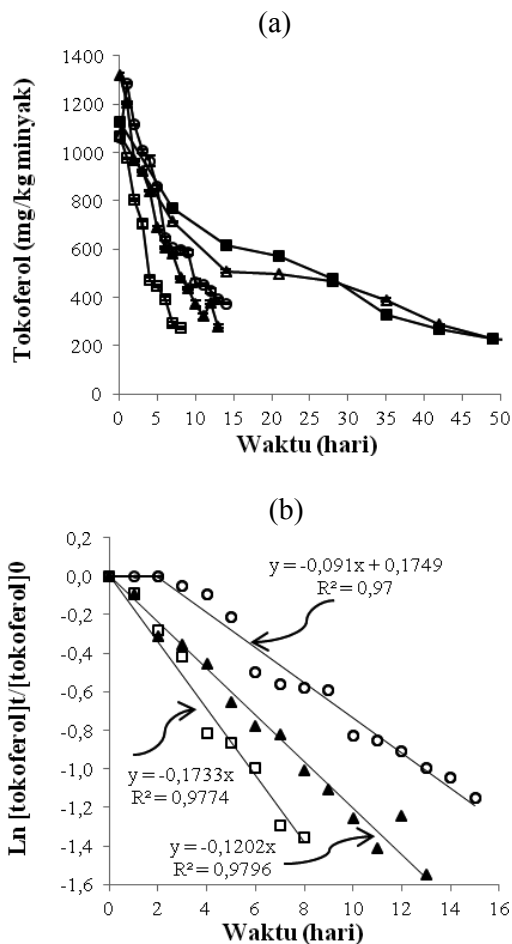
Penyimpanan intensitas cahaya 5000, 10000, dan 15000 lux menyebabkan degradasi tokoferol MSM masing-masing sebesar 64,83 % (373,62 mg/kg) setelah 14 hari, 78,75 %

(280,95 mg/kg) setelah 13 hari, dan 74,27 % (274,49 mg/kg) setelah 8 hari, sedangkan kontrol yang disimpan dalam botol gelap sebesar 78,69 % (228,67 mg/kg) yang tidak berbeda nyata ($p > 0,05$) dengan botol transparan 79,56 % (230,47 mg/kg) setelah 49 hari penyimpanan (Gambar 3a). Kurangnya energi akibat paparan cahaya intensitas rendah pada kontrol dalam botol transparan (rata-rata paparan $476,25 \pm 15,27$ lux selama 40 jam per minggu) menyebabkan tidak berbeda nyata kandungan tokoferolnya dibandingkan dengan kontrol dalam botol gelap.

Paparan intensitas cahaya tinggi memberikan energi untuk memproduksi lebih banyak oksigen singlet dan menginisiasi rangkaian reaksi auto-oksidasi. Hal ini memicu tokoferol bertindak sebagai antioksidan. Pada penelitian ini, tokoferol memperlihatkan degradasi yang lebih cepat dalam MSM yang mengandung β -karoten yang sangat tinggi dan masih mengandung klorofil. Menurut Choe dan Min (2006, 2009), tokoferol mempunyai kemampuan bereaksi dengan radikal bebas lebih tinggi dibandingkan karoten karena nilai potensial reduksi tokoferol (500 mV) yang lebih rendah dibandingkan karoten (700 sampai 1000 mV), sementara klorofil mempercepat foto-oksidasi karena perannya sebagai *photosensitizer*.

Gambar 3a dan 3b menunjukkan degradasi tokoferol dalam kontrol pada botol gelap dan transparan maupun pada perlakuan intensitas cahaya (5000, 10000 dan 15000 lux) mengikuti model reaksi ordo 1. Meningkatnya intensitas cahaya mempercepat laju fotodegradasi tokoferol, masing-masing dengan nilai k $0,91 \times 10^{-2}$ ($r^2 = 0,97$), $12,02 \times 10^{-2}$ ($r^2 = 0,98$), $17,33 \times 10^{-2}$ ($r^2 = 0,98$) berturut-turut pada perlakuan intensitas 5000, 10000 dan 15000 lux, sedangkan tokoferol dalam kontrol pada botol gelap dan transparan memiliki nilai k lebih rendah masing-masing $2,69 \times 10^{-2}$ ($r^2 = 0,96$) dan $3,14 \times 10^{-2}$ ($r^2 = 0,98$). Pada penelitian ini, kenaikan intensitas cahaya 3 kali lipat memperlihatkan peningkatan nilai k tokoferol dalam MSM 2 kali lipatnya. Jika dibandingkan dengan penelitian Choe (2013) yang mempelajari fotodegradasi tokoferol dalam minyak biji bunga matahari pada intensitas 1700 lux, nilai $t_{1/2}$ tokoferol dalam MSM pada intensitas 5000 lux lebih tinggi 1,90 kali. Hasil sebaliknya ditunjukkan oleh Sabliov dkk. (2009), nilai k tokoferol MSM pada intensitas 5000 lux lebih rendah 5,54 dan 10,68 kali dibandingkan fotodegradasi cahaya UV tokoferol dalam bentuk bebas dan terlarut heksan (Tabel 2).

Data Tabel 2 menunjukkan nilai k fotodegradasi tokoferol dalam MSM pada intensitas cahaya 15000 lux lebih rendah 2,33 kali daripada dalam minyak zaitun murni pada intensitas cahaya 12100 lux (Psomidou dan Tsimidou, 2002). Selanjutnya, nilai k fotodegradasi tokoferol dalam MSM pada intensitas 5000 lux lebih rendah 1,58 kali dibandingkan dalam campuran minyak zaitun dan perilla pada intensitas 1700 dan



Gambar 3. (a) Degradasi tokoferol dalam MSM selama penyimpanan pada berbagai kondisi cahaya dan (b) fotodegradasi tokoferol selama penyimpanan pada intensitas cahaya tinggi (Δ : kontrol dalam botol gelap; \blacksquare : kontrol dalam botol transparan; \circ : intensitas cahaya 5000 lux; \blacktriangle : intensitas cahaya 10000 lux; \square intensitas cahaya 15000 lux).

Tabel 2. Kinetika fotodegradasi tokoferol

Kandungan tokoferol	Cahaya	Substrat	n ^a	k ^b (hari ⁻¹)	t _{1/2} (hari)	r ²	Sumber
1088,04 mg/kg)	5000 lux	MSM	1	9,10 x 10 ⁻²	7,62 ^c	0,97	Hasil penelitian
	10000 lux		1	12,02 x 10 ⁻²	5,77 ^c	0,98	
	15000 lux		1	17,33 x 10 ⁻²	4,00 ^c	0,98	
737,96 mg/kg	1700 lux	Bunga matahari	0	3,45%*	14,49 ^{d*}	0,91	Choe (2013)
2-4 mg	UV 100 W	Bentuk bebas tanpa pelarut dan substrat	1	0,96*	0,72 ^{e*}	0,86	Sabliov dkk. (2009)
0,2 mg/ml	UV 100 W	Heksan	1	1,85*	0,38 ^{e*}	0,89	
190,75 mg/kg	12100 lux	Zaitun murni	1	4,03 x 10 ^{-1*}	1,72 ^{e*}	0,98	Psomiadou dan Tsimidou (2002)
239 mg/kg	1700 lux	Zaitun dan perilla	1	0,144*	4,81 ^{e*}	0,64	Kim dan Choe (2012)
388,8 mg/kg	2500 lux	Zaitun dan perilla	1	0,144*	4,81 ^{e*}	0,62	Kim dan Choe (2013)

^aOrdo reaksi ditentukan berdasarkan kurva dengan koefisien korelasi tertinggi

^bKonstanta laju reaksi ditentukan berdasarkan persamaan ordo reaksi

^cWaktu paruh ditentukan berdasarkan persamaan ordo reaksi

^dWaktu paruh ordo nol ditentukan berdasarkan perhitungan $t_{1/2} = C_0/2k$

*Hasil perhitungan berdasarkan sumber pustaka

2500 lux (Kim dan Choe, 2012; 2013). Perbandingan ini menunjukkan dugaan bahwa kandungan karoten yang lebih tinggi dan klorofil yang lebih rendah dalam MSM mampu menurunkan laju degradasi tokoferol dibandingkan dalam minyak zaitun murni maupun campuran minyak zaitun dan perilla. MSM mengandung karoten 566,88 mg/kg dan klorofil 3,86 mg/kg, minyak zaitun murni mengandung karoten 1,65 mg/kg dan klorofil 5 mg/kg (Psomiadou dan Tsimidou, 2002), sedangkan campuran zaitun dan perilla mengandung karoten 1,12 mg/kg dan klorofil-b 4 mg/kg (Kim dan Choe, 2012; 2013).

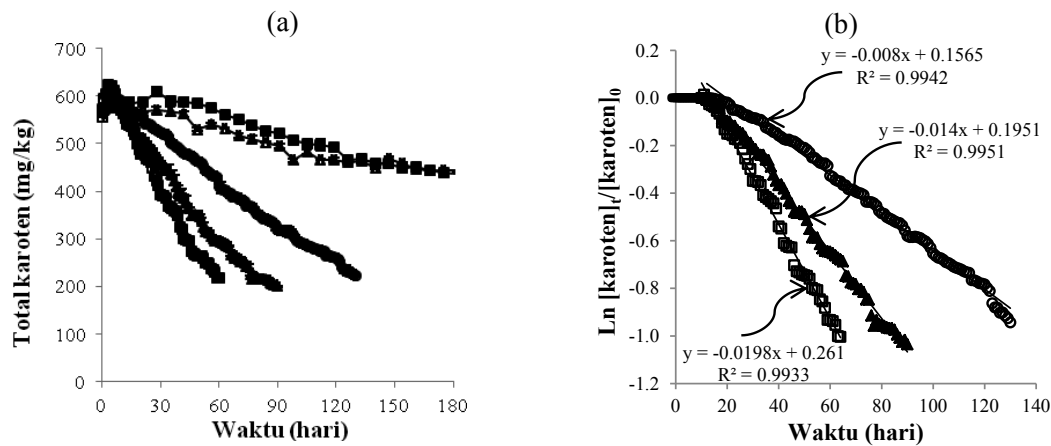
Fotodegradasi Karoten dalam MSM

Kandungan karoten dalam MSM mengalami perubahan yang tidak signifikan pada tahap awal foto-oksidasi dan selanjutnya mengalami penurunan (Gambar 4a). Pola yang sama juga diperlihatkan pada kontrol dalam botol transparan dengan penurunan yang tidak setajam pada perlakuan. Perubahan yang tidak signifikan pada tahap awal foto-oksidasi diduga karena karoten mengalami isomerisasi reversibel yang dilanjutkan dengan degradasi secara simultan. Menurut Chen dan Huang (1998), isomerisasi reversibel trans-β-karoten menjadi 9-cis-, 13-cis- 15-cis-, dan 13,15-di-cis-β-karoten terjadi selama paparan cahaya. Isomer 13,15-di-cis-β-karoten merupakan isomer utama yang terbentuk akibat paparan

cahaya yang memiliki koefisien ekstinsi molar lebih tinggi daripada trans-β-karoten (Chen dkk., 1994; Zechmeister dan Polgár, 1944). Fenomena ini tidak ditemukan pada minyak zaitun murni dan campuran zaitun dan perilla (Rahmani dan Csallany, 1998; Kim dan Choe, 2012; 2013).

Gambar 4a menunjukkan bahwa degradasi karoten mulai terukur setelah penyimpanan selama 12, 11, dan 10 hari masing-masing pada perlakuan intensitas cahaya 5000, 10000, dan 15000 lux. Degradasi karoten pada perlakuan intensitas cahaya 5000 lux sebesar 61,2% (221,76 mg/kg) setelah 130 hari, sedangkan perlakuan 10000 dan 15000 lux masing-masing sebesar 64,49% (200,50 mg/kg) setelah 90 hari dan 63,93 % (200,32 mg/kg) setelah 65 hari. Degradasi karoten pada kontrol dalam botol gelap sebesar 22,35 % (444,43 mg/kg) tidak berbeda nyata ($p > 0.05$) dengan kontrol dalam botol transparan sebesar 23,72 % (436,91 mg/kg) setelah 182 hari penyimpanan. Laju fotodegradasi karoten MSM yang lambat pada penelitian ini serupa dengan karoten dalam minyak zaitun murni yang tidak mengalami penurunan hingga 22,5 jam penyimpanan intensitas 12100 lux (Psomiadou dan Tsimidou, 2002). Menurut Jürgensen dan Skibsted (1990) cahaya tampak menyebabkan degradasi karoten lebih lambat 1/100 daripada sinar UV.

Gambar 4a dan 4b menunjukkan laju degradasi karoten MSM dalam botol gelap dan transparan maupun pada perlakuan intensitas cahaya tinggi (5000, 10000 dan 15000 lux) mengikuti model reaksi ordo 1. Intensitas cahaya mempercepat laju fotodegradasi karoten masing-masing dengan nilai k 0,80 x 10⁻² (r²= 0,99), 1,40 x 10⁻² (r²=0,99),



Gambar 4. (a) Degradasi karoten dalam MSM selama penyimpanan pada berbagai kondisi cahaya dan (b) fotodegradasi karoten selama penyimpanan dengan intensitas cahaya tinggi (Δ : kontrol dalam botol gelap; \blacksquare : kontrol dalam botol transparan; \circ : intensitas cahaya 5000 lux; \blacktriangle : intensitas cahaya 10000 lux; \square : intensitas cahaya 15000 lux)

dan $1,98 \times 10^{-2} \text{ hari}^{-1}$ ($r^2=0,99$), sedangkan karoten dalam kontrol pada botol gelap dan transparan memiliki nilai k lebih rendah sebesar $1,70 \times 10^{-3}$ ($r^2=0,94$) dan $2,00 \times 10^{-3} \text{ hari}^{-1}$ ($r^2=0,94$). Hal ini berbeda dengan kondisi auto- dan termal oksidasi karoten dalam MSM. Hasil penelitian Puspitasari-Nienaber (2002) menunjukkan bahwa karoten dalam MSM relatif stabil selama penyimpanan pada kondisi gelap dan mengalami degradasi mengikuti ordo nol dengan $t_{1/2}$ selama 12 bulan. Perlakuan penyimpanan suhu 60, 75, dan 90 °C meningkatkan laju degradasi karoten mengikuti model reaksi ordo 1 dengan nilai k lebih tinggi daripada foto-oksidasi (nilai k $9,13 \times 10^{-3}$, $2,15 \times 10^{-2}$, $4,79 \times 10^{-2} \text{ hari}^{-1}$ masing-masing pada suhu 60, 75, 90 °C (Ayustaningwarno, 2010).

Keberadaan komponen minor terutama tokoferol dan klorofil diduga berperan terhadap stabilitas foto-oksidasi karoten dalam MSM. Data pada Tabel 3 menunjukkan laju fotodegradasi karoten pada substrat yang berbeda. Pada penyimpanan dengan intensitas cahaya yang relatif sama, fotodegradasi karoten dalam MSM memiliki nilai k lebih tinggi dibandingkan dalam minyak zaitun murni dengan kandungan tokoferol (190,75 mg/kg) dan feofitin-a (5 mg/kg) (Psomiadou dan Tsimidou, 2002), namun lebih rendah 287,5 kali dibandingkan dalam minyak zaitun murni dengan kandungan tokoferol yang lebih rendah (129,4 $\mu\text{g/g}$) dan feofitin-a yang lebih tinggi (8,54 $\mu\text{g/g}$) (Rahmani dan Csallany, 1998).

Tabel 3. Kinetika fotodegradasi karoten

Kandungan karoten	Intensitas (lux)	Substrat	n ^a	k ^b (hari ⁻¹)	t _{1/2} ^c (hari)	r ²	Sumber
566,88 mg/kg	5000	MSM	1	$0,80 \times 10^{-2}$	86,63	0,99	Hasil penelitian
	10000		1	$1,40 \times 10^{-2}$	49,60	0,99	
	15000		1	$1,98 \times 10^{-2}$	35,00	0,99	
1,65 mg/kg	12100	Zaitun murni	1	- ^d	- ^d	- ^d	Psomiadou dan Tsimidou (2002)
0,54 $\mu\text{g/g}$	5340	Zaitun murni	1	2,30*	0,30*	0,99	Rahmani dan Csallany (1998)
3 mg/100 ml	2000	Heksan	1	$2,4 \times 10^{-1}$ *	2,88*	0,95	Chen dan Huang (1998)
1,12 mg/kg	2500	Zaitun dan perilla	1	$7,2 \times 10^{-2}$ *	9,63*	0,92	Kim dan Choe (2013)

^aOrdo reaksi ditentukan berdasarkan kurva dengan koefisien korelasi tertinggi

^bKonstanta laju reaksi ditentukan berdasarkan persamaan ordo reaksi

^cWaktu paruh ditentukan berdasarkan persamaan ordo reaksi

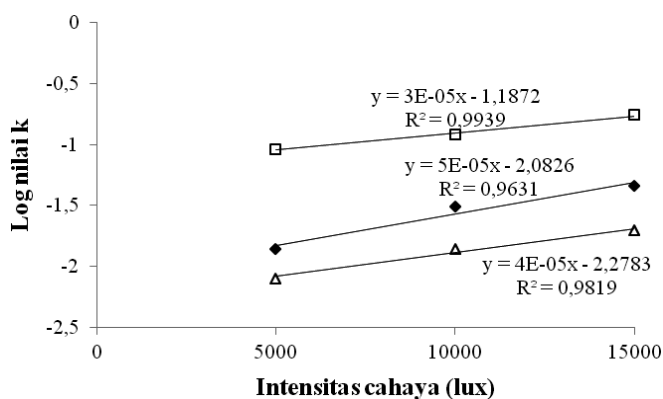
^dTidak terjadi degradasi

*Hasil perhitungan berdasarkan sumber pustaka

Peranan tokoferol dan klorofil juga terlihat pada nilai k karoten MSM pada intensitas 5000 lux yang lebih rendah 30 kali dibandingkan dalam heksan pada intensitas 2000 lux (Chen dan Huang 1998), dan lebih rendah 9 kali dalam campuran minyak zaitun dan perilla pada intensitas 2500 lux dengan kandungan tokoferol (388,8 mg/kg) dan klorofil-b (4 mg/kg) (Kim dan Choe, 2013). Menurut Choe dan Min (2009), tokoferol berfungsi sebagai *quencher* oksigen singlet sehingga memperlambat degradasi karoten, sedangkan klorofil mempercepat foto-oksidasi karena peranannya sebagai *photosensitizer*.

Pengaruh Intensitas Cahaya terhadap Fotodegradasi Klorofil, Tokoferol, dan Karoten dalam MSM

Pengaruh intensitas cahaya terhadap konstanta laju (k) fotodegradasi klorofil, tokoferol, dan karoten dalam MSM dikaji lebih lanjut dengan menghitung konstanta intensitas cahaya (z_i). Nilai z_i klorofil, tokoferol, dan karoten dalam MSM disajikan pada Tabel 4, yang diperoleh dari kurva hubungan antara log k terhadap intensitas cahaya (I) (Gambar 5). Tabel 4 menunjukkan klorofil membutuhkan peningkatan intensitas cahaya 20000 lux atau setara 280 μmol foton cahaya/m²/s untuk meningkatkan nilai k sebesar satu desimal, sedangkan karoten dan tokoferol masing-masing 25000 dan 33333 lux atau setara 350 dan 467 μmol foton cahaya/m²/s (*Environmental Growth Chamber*, 2006). Nilai z_i klorofil yang paling kecil mengindikasikan bahwa klorofil merupakan komponen minor yang paling sensitif dipengaruhi oleh kenaikan intensitas cahaya selama foto-oksidasi. Selain itu, Gambar 5 menunjukkan nilai k tokoferol yang paling tinggi diikuti klorofil dan karoten.



Gambar 5. Hubungan antara intensitas cahaya dan log k komponen minor dalam MSM selama foto-oksidasi (♦: klorofil; □: tokoferol; Δ: karoten)

Tabel 4. Parameter kinetika fotodegradasi klorofil, karoten, dan tokoferol dalam MSM

Komponen senyawa	Intensitas (lux)	k ^a (hari ⁻¹)	z _i ^b (lux)	r ²
Klorofil	5000	1,41 x 10 ^{-2c}	20000	0,95
	10000	3,01 x 10 ^{-2c}		
	15000	4,59 x 10 ^{-2c}		
Tokoferol	5000	9,10 x 10 ⁻²	33333	0,99
	10000	12,02 x 10 ⁻²		
	15000	17,33 x 10 ⁻²		
Karoten	5000	0,80 x 10 ⁻²	25000	0,98
	10000	1,40 x 10 ⁻²		
	15000	1,98 x 10 ⁻²		

^aKonstanta laju reaksi dihitung berdasarkan persamaan ordo reaksi dengan koefisien korelasi tertinggi

^bNilai indeks intensitas cahaya dihitung berdasarkan kemiringan kurva log k terhadap I yang merupakan 1/z_i

^cNilai konstanta laju reaksi klorofil ditentukan berdasarkan laju fotodegradasi pada waktu yang lama (6 jam-61 hari)

Tabel 4 juga menunjukkan bahwa nilai k dan z_i klorofil, tokoferol, dan karoten MSM berhubungan dengan aktivitas ketiga komponen tersebut selama foto-oksidasi. Klorofil bersifat *photosensitizer* dan mengalami degradasi cepat pada tahap awal foto-oksidasi. Keberadaan tokoferol dan karoten dalam MSM mampu melindungi klorofil selama foto-oksidasi yang ditunjukkan dengan laju degradasi klorofil MSM yang lebih lambat dibandingkan minyak zaitun murni (Psomiadou dan Tsimidou, 2002; Rahmani dan Csallany, 1998) dan campuran minyak zaitun dan perilla (Kim dan Choe, 2012; 2013). Tokoferol yang memiliki aktivitas antioksidan pada kondisi foto- maupun auto-oksidasi (Kim dan Choe, 2012; 2013; Choe dan Min, 2009) memperlihatkan nilai k tertinggi. Karakteristik karoten yang bersifat antioksidan hanya pada kondisi foto-oksidasi (Choe dan Min, 2009) menyebabkan karoten lebih sensitif terhadap perubahan intensitas cahaya dibandingkan tokoferol.

KESIMPULAN

Klorofil, tokoferol, dan karoten dalam MSM mengalami degradasi selama penyimpanan pada paparan intensitas cahaya 5000, 10000, dan 15000 lux. Peningkatan intensitas cahaya mempercepat laju degradasi klorofil, karoten, dan tokoferol mengikuti model reaksi ordo 1. Klorofil mengalami fotodegradasi laju cepat pada penyimpanan selama 6 jam

pertama, diikuti fotodegradasi laju lambat pada waktu penyimpanan yang lebih lama. Tokoferol mengalami laju fotodegradasi paling tinggi baik pada kondisi foto-maupun auto-oksidasi. Karoten merupakan komponen paling stabil yang ditunjukkan dengan laju fotodegradasi paling rendah pada kondisi paparan intensitas cahaya tinggi. Nilai z_p , menunjukkan bahwa laju fotodegradasi klorofil paling sensitif terhadap perubahan intensitas cahaya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Republik Indonesia, atas dana yang diberikan melalui Hibah Penelitian Bersaing dengan nomor kontrak 230/UN.19.2/PL/2013.

DAFTAR PUSTAKA

- AOCS (American Oil Chemists' Society) (2003). *Official methods and recommended practices of American Oil Chemists' Society*, 5th ed. Champaign, Illinois.
- Ayu, D.F., Andarwulan, N., Hariyadi, P. dan Purnomo, E.H. (2016). Effect of tocopherols, tocotrienols, β -carotene, and chlorophyll on the photo-oxidative stability of red palm oil. *Food Science and Biotechnology* **25**(2): 401-407.
- Ayustaningwarno, F. (2010). *Kinetika Parameter Stabilitas Oksidasi Minyak Sawit Merah*. Tesis. Sekolah Pascasarjana. Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Belitz, H.D., Grosch, W. dan Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry 4th Revised and Extended Edition*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Chen, B.H. dan Liu, M.H. (1998). Relationship between chlorophyll-a and β -carotene in a lipid-containing model system during illumination. *Food Chemistry* **63**: 207-213.
- Chen, B.H. dan Huang, J.H. (1998). Degradation and isomerization of chlorophyll-a and β -carotene as affected by various heating and illumination treatments. *Food Chemistry* **62**: 299-307.
- Chen, B.H., Chen, M.T. dan Chien, J.T. (1994). Kinetic model for studying the isomerization of α - and β -carotene during heating and illumination. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42**: 2391-2397.
- Choe (2013). Interaction of light and temperature on tocopherols during oxidation of sunflower oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **90**: 1851-857.
- Choe, E. dan Min, D.B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **5**: 169-86.
- Choe, E. dan Min, D.B. (2009). Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **8**: 345-358.
- Daugan, E., Sani, H.A., Abdullah, A., Muhammad, H. dan Top, A.G.M. (2011). Vitamin E and β -carotene composition in four different vegetable oils. *American Journal of Applied Sciences* **8**: 407-412.
- Environmental Growth Chambers (2006). Lighting Radiation Conversion. Chagrin Falls, Ohio: Environmental Growth Chambers. http://egc.com/useful_info_lighting.php. [14 September 2014].
- Jung, M.Y., Choi, D.S., Park, K.H., Lee, B. dan Min, D.B. (2011). Luminescence spectroscopic observation of singlet oxygen formation in extra virgin olive oil as affected by irradiation light wavelengths, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, irradiation time, and oxygen bubbling. *Journal of Food Science* **76**: C59-C63.
- Jürgensen, K. dan Skibsted, L.H. (1990). Light sensitivity of carotenoids used as food colours. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* **190**: 306-313.
- Kim, N. dan Choe, E. (2012). Singlet oxygen-related photooxidative stability and antioxidant changes of diacylglycerol-rich oil derived from mixture of olive and perilla oil. *Journal of Food Science* **77**: C1185-C1191.
- Kim, N. dan Choe, E. (2013). Contribution of minor compound to the singlet oxygen-related photooxidation of olive and perilla oil blend. *Food Science and Biotechnology* **22**: 315-321.
- Min, D.B. dan Boff, J. (2002). Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **1**: 58-72.
- Mukai, K., Kohno, Y., Ouchi, A. dan Nagaoka, S. (2012). Notable effects of metal salts UV-Vis absorption spectra of α -, β -, γ -, and δ -tocopheroxyl radicals in acetonitrile solution. The complex formation between tocopheroxyls and metal cations. *The Journal of Physical Chemistry B* **116**: 8930-8941.
- PORIM (2005). Carotene content : methods of test for palm oil and palm oil products. *PORIM Methods, Palm Oil Research Institute of Malaysia* (pp 43-44).

- Psomiadou, E. dan Tsimidou, M. (2002). Stability of virgin olive oil. 2 photo-oxidation studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**: 722-727.
- Puspitasari-Nienaber, N.L. (2002). *Stability of Carotenoids in Red Palm Oil and It's Effects in Their Bioavailability, Provitamin A Activity and Toxicity*. Dissertation. The Ohio State University, Columbus.
- Rahmani, M. dan Scallany, A.S. (1998). Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **75**: 837-843.
- Sabliov, C.M., Fronczek, C., Astete, C.E., Khachatryan, M., Khachatryan dan Leonardi, C. (2009). Effect of temperature and UV light on degradation of α -tocopherol in free and dissolved form. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **86**: 895-902.
- Sampaio, K.A., Ayala, J.V., Silva, S.M., Ceriani, R., Verhé, R. dan Meirelles, A.J.A. (2013). Thermal degradation kinetics of carotenoids in palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **90**: 191-198.
- Tan, Y.A., Kuntom, A., Siew, W.L., Yusof, M. dan Chong, C.L. (2000). *PORIM Technology Palm Oil Research Institute of Malaysia* No. 22.
- Wong, W.L., Timms, R.E. dan Goh, E.M. (1988). Colorimetric determination of total tocopherols in palm oil, olein, and stearin. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **65**: 258-261.
- Zechmeister, L. dan Polgár, A. (1944). Cis-trans isomerization and cis-peak effect in the α -carotene set and in some other stereoisomeric sets. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **66**: 137-144.