

Project 505.3000 / 404.3100

Ontwikkeling en verbetering methoden van onderzoek voor oliën, (melk)-vetten, vette produkten en oliezaden / Onderzoek naar samenstelling en kwaliteit van oliën, (melk)vetten, vette produkten en oliezaden.

Projectleider: dr J. de Jong

Rapport 90.31

Augustus 1990

Koriander en venkel:

I. Ontwikkeling van een gaschromatografische methode voor de bepaling van petroselinezuur

II. Inventariserend onderzoek naar olie- en petroselinezuurgehalte.

H.J. van der Kamp

Afdeling Algemene Chemie

Medewerkers: R.G. Coors, J.J. van Oostrom

Goedgekeurd door: dr J. de Jong

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370 - 75400

Telex 75180 RIKIL

Telefax 08370 - 17717

Copyright 1990, Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten.

Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN

directeur

sectorhoofden

projectleider

afdeling Algemene Chemie (5x)

programmabeheer en informatieverzorging (2x)

circulatie

bibliotheek

EXTERN

Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Directie Wetenschap en Technologie

Directie Voedings- en Kwaliteitsaangelegenheden

Directie Akker- en Tuinbouw

Directie Verwerking en Afzet Agrarische Produkten

Centrum voor Plantenveredelings Onderzoek / Centrum voor Genetische

Bronnen Nederland, Ir L.C.G. van Soest en Ir E.P.M. de Meyer

Instituut voor Agrotechnologisch Onderzoek, drs B.G. Muuse

Centrum voor Agrobiologisch Onderzoek, Ir W. Meijer

Agralin

ABSTRACT

Koriander en venkel; I. Ontwikkeling van een gaschromatografische methode voor de bepaling van petroselinezuur; II. Inventariserend onderzoek naar olie- en petroselinezuurgehalte.

Coriandrum sativum L. and *Foeniculum vulgare*:

I. Development of a gas chromatographic method for the determination of petroselinic acid; II. determination of oil and petroselinic acid content.

Report 90.31

August 1990

H.J. van der Kamp

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT)
PO Box 230, 6700 AE Wageningen, The Netherlands.

2 figures, 18 references, 5 tables

The methyl esters of the positional C18:1 isomers petroselinic acid (C18:1 n-6), oleic acid (C18:1 n-9) and vaccenic acid (C18:1 n-11) are separated by capillary gas liquid chromatography using a 50m x 0.22mm ID CP Sil 88 column.

The oil content and the fatty acid composition of 22 samples of coriandrum seed are determined. The seeds are of different geographic origins and are sowed in 1989 in Wageningen. The oil content of the harvested seed varies from 16.4 to 27.0%. Variations in the fatty acid composition of the different samples are relatively small. The predominant fatty acids are octadecenoic acid (appr. 82%), linolic acid (appr. 13%) and palmitic acid (appr. 3%). Octadecenoic acid consists of the three positional isomers petroselinic acid (appr. 92%), oleic acid (appr. 7%) and vaccenic acid (appr. 1%).

Coriandrum seed grown in summer gives a much higher oil content (appr. 22%) than the same seed grown in winter (appr. 13%). For fennel seed the oil content in winter was higher (appr. 21%) than in summer (appr. 15%).

Some differences are observed in the fatty acid composition between coriandrum from winter and summer. The total octadecenoic acid content and the petroselinic acid content of coriandrum is higher in summer than in winter. The oleic acid and linolic acid are higher in winter than in summer. For fennel seed the octadecenoic acid content is higher and the linolic acid content is lower in winter than in summer. No differences are found in the relative composition of the octadecenoic acids of fennel grown in winter and summer.

Keywords: Coriandrum, Fennel, fatty acid composition, oil content, positional isomers, petroselinic acid

INHOUD	blz
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 MATERIAAL EN METHODEN	9
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	10
3.1 Scheiding positionele isomeren	10
3.2 Inventariserend onderzoek	13
4 CONCLUSIE	18
LITERATUUR	18

SAMENVATTING

In het kader van het DLO-programma "Plantaardige technische oliën als nieuwe landbouwgrondstoffen voor de industrie" is een gaschromatografische methode ontwikkeld voor de bepaling van petroselinezuur in koriander- en venkelzaad. Met een capillaire CP Sil 88 kolom is het mogelijk om de in koriander en venkel voorkomende octadeceenzuurisomeren petroselinezuur, oliezuur en vacceenzuur als methylester zodanig van elkaar te scheiden dat deze kwantitatief te bepalen zijn.

Met deze methode is onderzoek gedaan naar de genetische variatie van de vetzuursamenstelling van 22 monsters koriander en naar het verschil in zomer- en winterteelt van koriander en venkel. Tevens is van alle monsters het oliegehalte bepaald.

De vetzuursamenstelling van de olie uit de zaden van de 22 monsters koriander varieert nauwelijks. Octadeceenzuur (C18:1) is het belangrijkste vetzuur met een gehalte van ca. 82%. Daarnaast komen linolzuur (ca. 13%) en palmitinezuur (ca. 3%) in gehalten boven 1% voor. De octadeceenzuurisomeren bestaan voor ca. 92% uit petroselinezuur, voor ca. 7% uit oliezuur en voor ca. 1% uit vacceenzuur. De gevonden oliegehalten liggen tussen 16.4 - 27.0%.

Er is een groot verschil in oliegehalte gevonden bij winter- en zomerteelt van koriander en venkel. Bij koriander bedroeg het oliegehalte in de zomer ca. 22% en in de winter ca. 13% terwijl bij venkel in de winter het oliegehalte het hoogst was nl. ca. 21% tegen ca. 15% in de zomer.

Ook is er enig verschil in de vetzuursamenstelling tussen koriander uit de winter en zomer. Het octadeceengehalte (totaal) en het petroselinezuurgehalte is bij koriander hoger in de zomer dan in de winter terwijl voor oliezuur en linolzuur het omgekeerde geldt. Bij venkel is het octadeceenzuurgehalte in de winter hoger en het linolzuurgehalte lager. Er is geen verschil tussen de relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren gevonden bij venkel in winter en zomer.

1 INLEIDING

In Nederland wordt in toenemende mate onderzoek verricht naar alternatieve gewassen voor de landbouw. Een van de onderzoeksterreinen op dit gebied zijn de oliehoudende zaden. In het kader van het DLO-programma "Plantaardige technische oliën als nieuwe landbouwgrondstoffen voor de industrie" worden o.a. de perspectieven van de gewassen koriander en venkel onderzocht. Koriander en venkel behoren tot de familie der Umbelliflorae die vooral in de belangstelling staan omdat de olie uit de zaden een hoog gehalte aan petroselinezuur (C18:1, cis-6-octadeceenzuur) bevat. Petroselinezuur kan door oxidatieve ozonolyse gesplitst worden in laurinezuur en adipinezuur (Meier zu Beerentrup, Princen e.a.), die op grote schaal een industriële toepassing hebben in b.v. wasmiddelen- en zeepindustrie en bij de bereiding van verschillende nylons.

Door het Centrum voor Plantenveredelings Onderzoek / Centrum voor Genetische Bronnen Nederland (CPO/CGN) is een deel van de koriandercollectie onderworpen aan een eerste evaluatie om te onderzoeken of koriander geschikt is als landbouwgewas in Nederland. De monsters venkel en een deel van de monsters koriander zijn geteeld voor het maken van een vergelijking tussen zomer- en winterteelt. De andere monsters koriander zijn afkomstig uit de CPO/CGN collectie en zijn voor zaadvermeerdering uitgezaaid in de zomer van 1989. Vooral de zaadopbrengst, het oliegehalte en de vetzuursamenstelling zijn van belang ter beoordeling van de kwaliteit.

De vetzuursamenstelling van olie uit zaden kan in het algemeen gaschromatografisch worden bepaald nadat de vetzuren zijn vrijgemaakt uit de triglyceriden en zijn omgezet tot methylesters. De bepaling van petroselinezuur wordt bemoeilijkt door de aanwezigheid van positionele isomeren, oliezuur (C18:1, cis-9-octadeceenzuur) en vacceenzuur (C18:1 cis-11). De meeste kolommen geven geen of onvoldoende scheiding om deze isomeren kwantitatief te kunnen bepalen (o.a. Seher e.a., Moreau e.a.). Tot nu toe werd in de meeste gevallen gaschromatografisch slechts het totaal gehalte aan octadeceenzuren bepaald. De relatieve

samenstelling van de isomeren kan bepaald worden met ozonolyse, permanganaat- periodaatoxidatie, dunnelaagchromatografie met zilvernitraat en HPLC. Bij ozonolyse (Seher e.a., Kleiman e.a., Moreau e.a.) en bij permanganaat- periodaatoxidatie (Mallard, Prasad e.a.) wordt het vetzuur op de plaats van de dubbele band geoxideerd. Afhankelijk of daarna een oxidatie of een reductie wordt toegepast ontstaan een mono- en een dicarbonzuur (Downing e.a., Egge e.a., Longmuir e.a., Prasad e.a.) of een aldehyde en een aldehydeester (Kleiman e.a., Moreau e.a., Seher e.a., Stuhlfauth e.a.). Uit de verhouding van de verkregen splitsingsprodukten kan met GC (o.a. Kleiman e.a., Egge e.a.) of met HPLC (Longmuir e.a.) het gehalte aan de diverse isomeren worden bepaald. Bij ozonolyse en permanganaat-periodaatoxidatie is een voorafgaande opzuivering van de te bepalen monoene vetzuren een vereiste omdat andere vetzuren met dubbele bindingen identieke splitsingsprodukten kunnen geven als de te bepalen vetzuren. Monoene vetzuren kunnen o.a. worden geïsoleerd uit een vetzuurmengsel door dunnelaagchromatografie met silicagelplaten die geïmpregneerd zijn met zilvernitraat. Vervolgens worden de monoenevetzuren verkregen met preparatieve gaschromatografie (Seher e.a.).

Kleiman e.a. en Stuhlfauth e.a. beschrijven een dunnelaagmethode met met zilvernitraat geïmpregneerde silicagelplaten waarbij de methyl-esters van petroselinezuur en oliezuur van elkaar gescheiden worden. Kleiman e.a. bepaalt het gehalte aan petroselinezuur vervolgens gaschromatografisch met een interne standaard of spectrofotometrisch door meting van de UV-absorptie bij 182 nm.

Wood heeft een HPLC methode beschreven waarbij de isomeren van C18:1 als phenacylderivaten werden gescheiden op een RP18 kolom met acetonitril/water als eluens.

Met bovengenoemde methoden bestaat binnen het RIKILT geen ervaring, bovendien zijn deze methoden nogal tijdrovend en voor zover het de gaschromatografische methoden betreft, indirect. Daarom is onderzocht of de scheiding van petroselinezuur en oliezuur ook gaschromatografisch bewerkstelligd kan worden door gebruik te maken van zeer polaire capillaire kolommen waarbij scheiding wordt verkregen van positionele isomeren.

Daarna is een inventariserend onderzoek gedaan naar het oliegehalte en de vetzuursamenstelling van een aantal monsters koriander- en venkelzaad.

2 MATERIAAL EN METHODEN

Monstermateriaal

Het CPO/CGN heeft een collectie korianderzaden verzameld van diverse herkomsten. Een deel van de zaden uit de collectie is vermeerderd op zandgrond in de zomer van 1989 en onderworpen aan een eerste evaluatie. Het oliegehalte en de vetzuursamenstelling maken hiervan een onderdeel uit.

De monsters venkel en een gedeelte van de koriandermonsters zijn afkomstig uit een proef waarbij onderzoek plaatsvond naar het verschil in zomer- en winterteelt. Hiertoe is in het najaar van 1988 en in het voorjaar van 1989 op drie verschillende velden het zaad van koriander en venkel uitgezaaid.

Bepaling van het oliegehalte

Het oliegehalte is bepaald conform intern voorschrift A 104. De zaden worden in petroleum-ether in een kogelschudmolen (Prolabo) vermalen. Vervolgens wordt met petroleum-ether de olie geëxtraheerd, het oplosmiddel afgedampt en gravimetrisch het oliegehalte bepaald na drogen bij 80°C tot constant gewicht.

Methylesterbereiding

De methylesterbereiding is uitgevoerd volgens NEN 6302, methode 5 waarbij gebruik gemaakt wordt van methanolische KOH.

Gaschromatografie

De vetzuursamenstelling is bepaald op twee verschillende capillaire kolommen nl. een CP Wax 57 CB kolom waarmee scheiding wordt verkregen op molecuulgewicht en onverzadigdheid (geen isomeerscheiding) en op een CP Sil 88 kolom waarmee scheiding wordt verkregen op molecuulgewicht en onverzadigdheid (wel isomeerscheiding).

De scheiding op verzadigde en onverzadigde vetzuren is uitgevoerd met:

Apparaat : Varian 3700 uitgerust met autosampler 8000
Kolom : CP Wax 57 CB, 25 m x 0.22 mm ID, Df 0.24 μm
Oventemp. : 190°C
Draaggas : Helium, druk 0.8 bar
Injectie : gesplit 1:100, injectietemp. 280°C
Detector : FID, 280°C

De scheiding op positionele isomeren is uitgevoerd met:

Apparaat : Varian 3700 uitgerust met autosampler 8000
Kolom : CP Sil 88, 50 m x 0.25 mm ID, Df 0.21 μm
Oventemp. : 170°C
Draaggas : N₂, druk 1.1 bar
Injectie : gesplit 1:100, injectietemp. 250°C
Detector : FID, 250°C

IJking van de apparatuur zoals beschreven in NEN 6334, is uitgevoerd met een referentiemonster soja-maisolie van de BCR (CRM No 162).

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Scheiding positionele isomeren

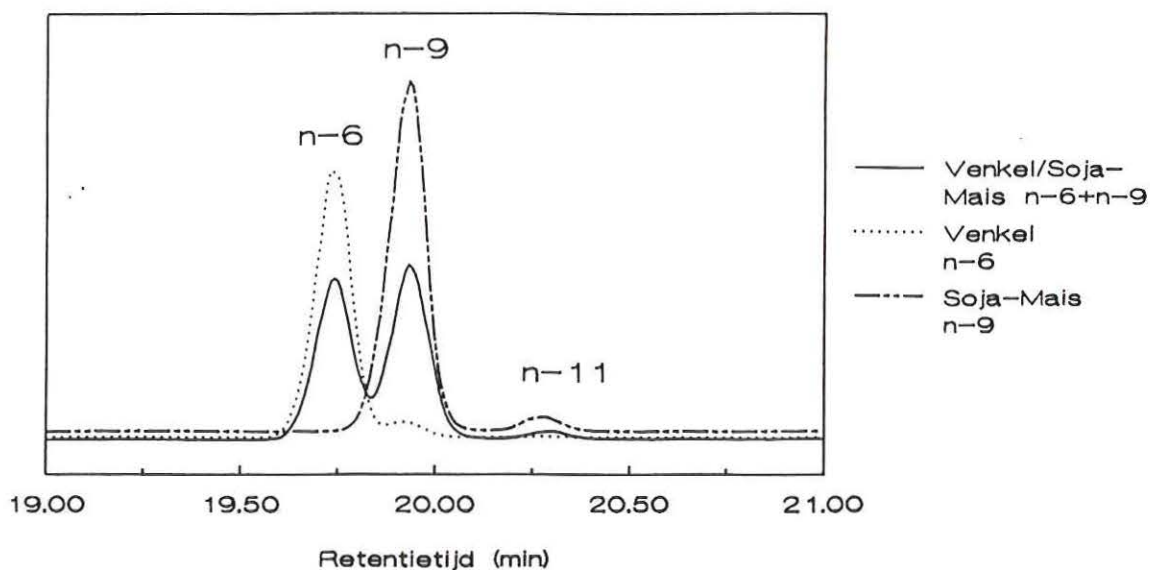
Er is onderzocht of de C18:1 isomeren in venkel en koriander gescheiden kunnen worden met de CP Sil 88 kolom. Vanuit de literatuur (Seher e.a.) is bekend dat mogelijk vier C18:1 isomeren in venkel en koriander kunnen voorkomen waarvan petroselinezuur (cis n-6) en oliezuur (cis n-9) de belangrijkste zijn. Daarnaast zijn vacceenzuur (cis n-11, ca. 1% van de C18:1 isomeren) en C18:1 cis n-13 (0.1%) aangetoond. Tevens is bekend dat met capillaire kolommen met een medium-polaire fase zoals CP Wax 57 CB (eigen ervaring) en Silar 5 CP (Seher e.a.) geen of onvoldoende scheiding wordt verkregen tussen petroseline- en oliezuur. Daarom is gekozen voor een kolom gecoat met een zeer polaire fase n.l. CP Sil 88.

De gaschromatografische analyseomstandigheden zijn voor aanvang van het onderzoek geoptimaliseerd. Op aanraden van de leverancier van de kolom is gekozen voor stikstof als draaggas omdat met stikstof het hoogste schotelgetal verkregen kan worden voor deze kolom. De lineaire gassnelheid door de kolom is ingesteld op 15 cm / seconde. Bij deze lineaire gassnelheid wordt theoretisch het hoogste schotelgetal verkregen. De temperatuur van de oven is zodanig ingesteld dat bij een redelijke analysetijd (ca. een half uur) een zo groot mogelijke scheiding wordt verkregen van de octadeceenisomeren. Verder zijn de debieten van waterstof, lucht en make up gas voor de vlamionisatiedetektor zodanig afgesteld dat een zo hoog mogelijke detektorrespons wordt verkregen.

Na deze optimalisatie is de vetzuursamenstelling bepaald van de olie uit venkel, het BCR-monster (mengsel van soja- en maisolie), een mengsel van deze twee en van de methylester van petroselinezuur (standaard Serva art.nr. 31976). Vanuit de literatuur is bekend dat het C18:1 uit soja- en maisolie hoofdzakelijk uit oliezuur bestaat. In figuur 1 is een deel van de chromatogrammen afgebeeld waaruit duidelijk blijkt dat petroselinezuur en oliezuur op deze kolom van elkaar gescheiden worden onder de gehanteerde gaschromatografische condities. Aangenomen is dat de derde piek het vacceenzuur (cis-11-C18:1) is. De petroselinezure methylester standaard had dezelfde retentietijd als de hoofdpiek van de octadeceenzure methylesters uit koriander en venkel.

Van een olie uit koriander zijn negen onafhankelijke vetzuuranalyses uitgevoerd op één dag. De vetzuursamenstelling is bepaald met de CP Wax 57 CB kolom terwijl de relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren is bepaald op de CP Sil 88 kolom. De gevonden resultaten staan in tabel 1.

Uit tabel 1 blijkt dat de variatiecoëfficiënten voor de vetzuren met een gehalte van meer dan drie procent bepaald met de CP Wax 57 CB kolom lager zijn dan 1%. Bij de relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren wordt voor petroselinezuur een variatiecoëfficiënt gevonden van 0.1%, voor oliezuur 2.3% en voor vacceenzuur van 3.2%.



Figuur 1: Scheiding van de positionele C18:1 isomeren petroselinezuur (n-6), oliezuur (n-9) en vacceenzuur (n-11) uit venkel, soja-maisolie en een mengsel hiervan bepaald op de CP Sil 88 kolom. GC-condities: zie materiaal en methoden.

Tabel 1: Spreiding in de bepaling van de vetzuursamenstelling (% methylester / totaal methylester) van de olie uit korianderzaad. Resultaten van 9 onafhankelijke analyses uitgevoerd op 1 dag.

	C16:0	C16:1t	C18:0	C18:1t	C18:2	C18:3	C20:1	Relatieve samenstelling C18:1 isomeren.		
								C18:1p	C18:1o	C18:1v
Analyse 1	3.1	.7	.5	82.2	13.0	.2	.3	92.6	6.0	1.3
Analyse 2	3.1	.6	.5	82.3	13.0	.1	.3	92.8	5.9	1.3
Analyse 3	3.0	.6	.5	82.2	13.0	.1	.3	92.8	6.0	1.3
Analyse 4	3.1	.6	.5	82.2	13.0	.1	.3	92.9	5.9	1.2
Analyse 5	3.0	.6	.5	82.3	13.0	.1	.3	92.9	5.9	1.2
Analyse 6	3.0	.6	.5	82.3	13.0	.1	.3	92.7	6.1	1.2
Analyse 7	3.0	.6	.5	82.4	13.0	.1	.3	92.7	6.0	1.3
Analyse 8	3.0	.6	.5	82.3	13.0	.1	.3	92.5	6.2	1.2
Analyse 9	3.0	.6	.5	82.4	13.0	.1	.2	92.5	6.2	1.2
GEMIDDELD	3.0	.6	.5	82.3	13.0	.1	.3	92.7	6.0	1.3
MAXIMUM	3.1	.7	.5	82.4	13.0	.2	.3	92.9	6.2	1.3
MINIMUM	3.0	.6	.5	82.2	13.0	.1	.2	92.5	5.9	1.2
SD	.02	.01	.01	.05	.02	.01	.03	.14	.14	.04
VAR. COEFF	.7	1.0	1.8	.1	.1	6.1	10.0	.1	2.3	3.2

16:0	Palmitinezuur	18:1o	Oliezuur n-9
16:1t	Hexadecenezuur	18:1v	Vacceenzuur n-11
18:0	Stearinezuur	18:2	Linolzuur
18:1t	Octadecenezuur	18:3	Linoleenzuur
18:1p	Petroselinezuur n-6	20:1t	Eicoseenzuur

3.2 Inventariserend onderzoek

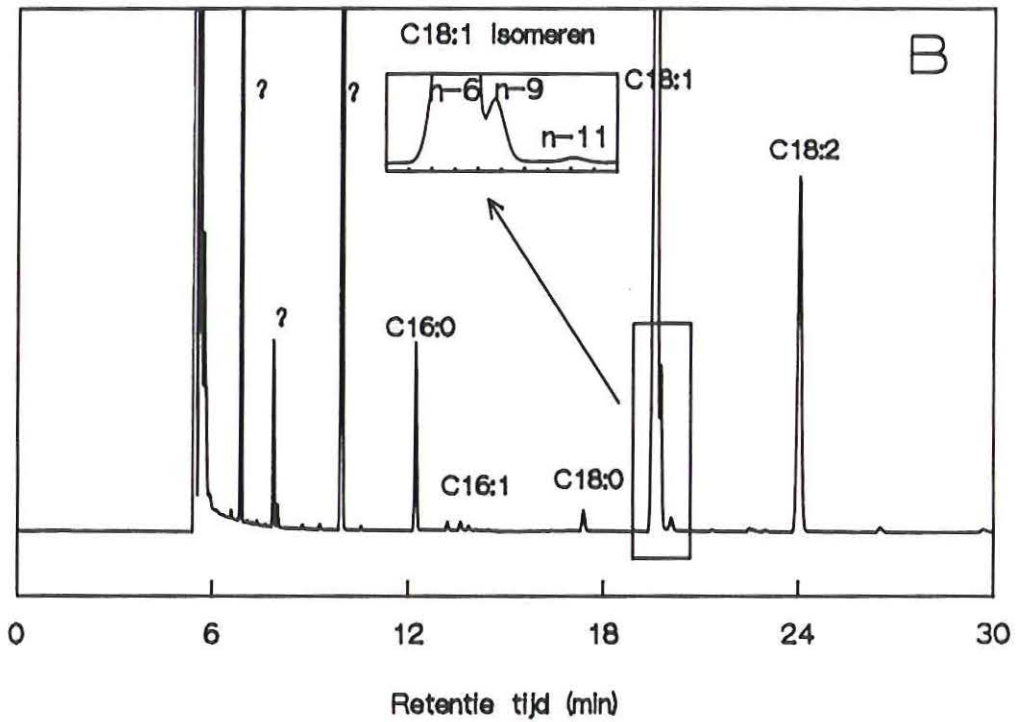
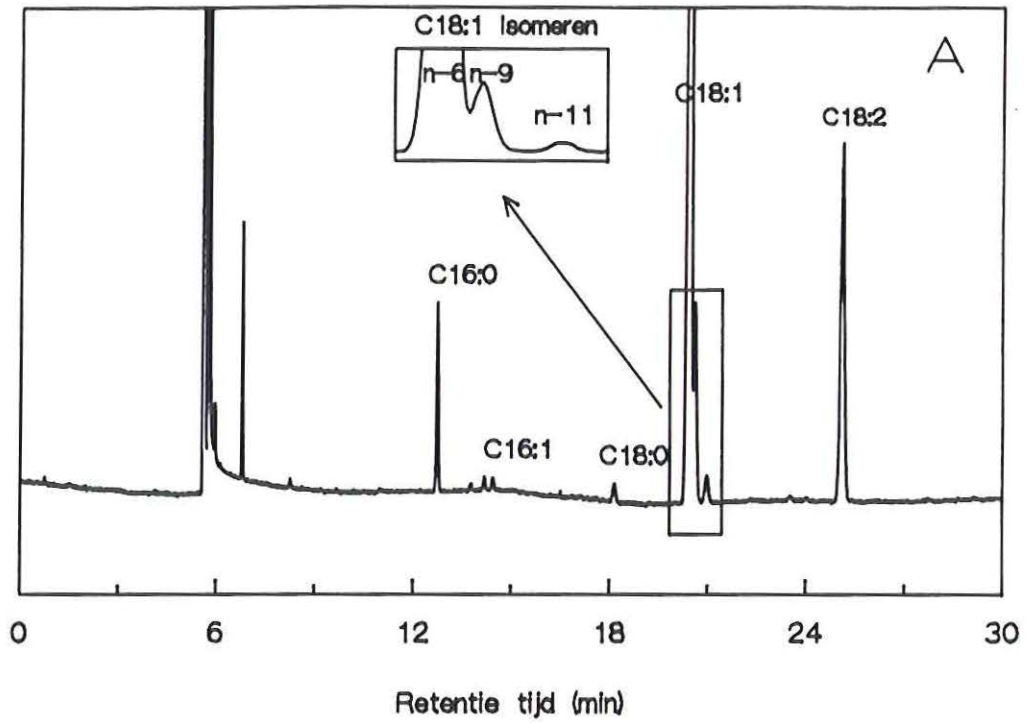
In tabel 2 zijn de oliegehalten en de vetzuursamenstellingen van de olie van de korianderzaden opgenomen terwijl in figuur 2 een chromatogram van koriander en venkel verkregen met de CP Sil 88 kolom is opgenomen. De vetzuursamenstellingen zijn bepaald met de CP Wax 57 CB kolom, terwijl de relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren is bepaald met de CP Sil 88 kolom.

Tabel 2: Oliegehalte, vetzuursamenstelling (% methylester / totaal methylester) en relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren van 22 monsters korianderzaad.

Type	MONSTERNR.	% olie	Vetzuursamenstelling							Relatieve samenstelling C18:1 isomeren.		
			16:0	16:1t	18:0	18:1t	18:2	18:3	20:1t	18:1p	18:1o	18:1v
Koriander	880558-1	23.2	3.1	.6	.6	82.0	13.3	.2	.2	91.8	7.1	1.1
Koriander	880886-2	20.7	3.2	.5	.5	81.4	13.9	.2	.2	91.6	7.3	1.0
Koriander	891044-3	22.8	3.0	.6	.5	81.8	13.6	.2	.2	91.8	7.1	1.2
Koriander	891121-4	24.1	2.8	.6	.5	83.3	12.3	.1	.2	92.3	6.6	1.0
Koriander	883299-5	27.0	3.0	.6	.7	82.7	12.5	.2	.2	93.0	6.0	1.1
Koriander	883261-6	25.7	3.1	.7	.5	82.3	12.9	.1	.2	93.3	5.6	1.1
Koriander	883300-7	24.7	3.3	.7	.5	81.7	13.3	.2	.2	91.8	7.0	1.2
Koriander	891148-8	20.3	3.1	.6	.5	80.5	14.7	.2	.2	91.9	6.8	1.3
Koriander	883121-9	20.7	3.1	.6	.5	81.9	13.5	.1	.2	91.5	7.4	1.1
Koriander	880850-10	23.2	2.8	.6	.4	81.4	14.1	.2	.2	93.0	5.8	1.2
Koriander	883295-11	20.8	3.7	.6	.8	78.8	15.6	.2	.1	91.2	7.6	1.2
Koriander	891161-12	21.9	3.0	.7	.6	82.7	12.5	.1	.2	92.2	6.7	1.1
Koriander	891027-13	23.6	2.8	.6	.5	83.2	12.4	.1	.2	92.6	6.3	1.0
Koriander	880780-14	19.2	3.5	.7	.4	80.8	14.0	.2	.2	92.1	6.7	1.3
Koriander	891003-15	24.7	3.0	.6	.5	83.0	12.4	.2	.2	92.1	6.8	1.1
Koriander	883197-16	16.4	3.0	.7	.5	83.2	12.1	.2	.2	91.0	8.0	1.0
Koriander	880885-17	21.5	3.0	.6	.5	81.2	14.1	.2	.2	91.7	7.1	1.3
Koriander	880566-18	24.9	3.1	.7	.5	82.9	12.5	.2	.2	92.0	6.9	1.0
Koriander	883218-19	21.8	2.9	.6	.6	82.9	12.6	.2	.2	93.3	5.6	1.0
Koriander	880972-20	21.1	3.0	.7	.5	82.0	13.2	.2	.2	93.6	5.3	1.1
Koriander	883217-21	20.9	3.0	.5	.5	81.9	13.6	.1	.2	91.6	7.3	1.1
Koriander	891139-22	21.6	3.1	.5	.5	82.0	13.4	.2	.2	91.8	7.1	1.0

16:0 Palmitinezuur
 16:1t Hexadecenezuur
 18:0 Stearinezuur
 18:1t Octadecenezuur
 18:1p Petroselinezuur n-6

18:1o Oliezuur n-9
 18:1v Vacceenzuur n-11
 18:2 Linolzuur
 18:3 Linoleenzuur
 20:1t Ricoseenzuur



Figuur 2: Chromatogrammen van Koriander (A) en Venkel (B) met 50 m x 0.22 mm ID CP Sil 88. GC-condities: zie materiaal en methoden.

Het oliegehalte van de korianderzaden varieert van 16.4 - 27.0%. De olie bevat naast triglyceriden waarin de vetzuren gebonden zijn, ook onverzeepbare bestanddelen waartoe naast sterolen, tocoferolen ook de etherische oliën behoren. Deze worden voor een groot deel meebepaald bij de oliebepaling. Voor venkel hebben Moreau e.a. een gehalte aan onverzeepbare bestanddelen gevonden tussen 11.2 en 15.3% op oliebasis terwijl Lotti e.a. voor koriander een gehalte van 2.9% op oliebasis vermelden. Het gehalte aan etherische oliën in koriander bedraagt 1.5 - 1.75% op de droge stof (bron CGN). In de vetzuurchromatogrammen van koriander en venkel komen ook enkele pieken voor die niet afkomstig zijn van vetzuren maar vermoedelijk van deze etherische oliën (zie figuur 2).

De vetzuursamenstelling van de korianderzaden varieert nauwelijks. Het octadeceenzuur (C18:1) is het voornaamste vetzuur (78.8 - 83.3%). Daarnaast komen linolzuur (C18:2, 12.1 - 15.6%) en palmitinezuur (C16:0, 2.8 - 3.7%) voor, terwijl de andere aanwezige vetzuren in gehalten lager dan 1% voorkomen. Ook de relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren varieert nauwelijks. Het belangrijkste C18:1 isomeer is petroselinezuur (ca. 92% relatief). Daarnaast komen oliezuur (ca. 7%) en vacceenzuur (ca. 1%) voor. In tabel 3 staan de gemiddeld gevonden waarden en de gevonden waarden uit enkele literatuurreferenties.

Tabel 3: Oliegehalten en vetzuursamenstelling van koriander (gemiddelden eigen onderzoek en vanuit de literatuur).

Bron	% Olie	C16:0	C18:0	C18:1t	C18:2	C18:1p	C18:1o
Kleiman *	22.0	3.9	1.2	81.2	13.2	88.4	11.6
Seher		4.1	0.5	76.8	15.4	40.8	57.9
Mallard				82.4		89.1	10.9
Meier zu Beer.	17.1			82.0			
Lakshminarayana*	21.5	4.4		80.6	13.4	93.2	6.8
Lotti	8.8	4.4	0.7	84.5	10.0	93.4	6.6
Nikolova						92.8	7.2
RIKILT	22.3	3.1	.5	82.0	13.3	92.1	6.7

* oliegehalte op droge stof

Zowel voor het oliegehalte, de vetzuursamenstelling als de relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren worden waarden gevonden die goed overeenkomen met de in de literatuur vermelde waarden. Alleen Seher e.a. vinden een duidelijker verhouding tussen petroseline- en oliezuur en Lotti vermeldt een duidelijk lager oliegehalte (tabel 3). In tabel 4 staan de gevonden oliegehalten en de vetzuursamenstellingen van de olie van de venkel- en korianderzaden uit de proef naar zomer- en winterteelt.

Tabel 4: Oliegehalte, vetzuursamenstelling (% methylester / totaal methylester) en relatieve samenstelling van de C18-1 isomeren van 6 monsters koriander- en venkelzaad afkomstig van zomer- en winterteelt.

Type	Monsternr.	Teelt	% olie	16:0	16:1t	18:0	18:1t	18:2	18:3	20:1t	Relatieve samenstelling C18:1 isomeren.		
											18:1p	18:1o	18:1v
Koriander	veld8-23	Winter	12.7	4.9	.9	.7	76.4	16.3	.4	.2	89.5	9.2	1.3
Koriander	veld20-24	Winter	12.7	4.6	.8	.8	77.5	15.8	.4	.0	89.4	9.4	1.2
Koriander	veld38-25	Winter	13.6	4.5	.8	.7	78.3	15.0	.3	.1	91.2	7.7	1.1
Koriander	veld7-26	Zomer	21.1	3.0	.6	.6	82.3	13.0	.2	.2	93.2	5.8	1.1
Koriander	veld19-27	Zomer	21.8	2.9	.6	.6	82.3	13.0	.2	.2	93.3	5.6	1.1
Koriander	veld37-28	Zomer	22.9	3.0	.7	.6	82.3	12.9	.2	.2	92.7	6.2	1.1
Venkel	veld13-29	Winter	21.4	3.5	.5	.6	82.8	12.0	.3	.1	95.2	4.3	.5
Venkel	veld21-30	Winter	20.6	3.5	.5	.6	82.7	12.0	.3	.1	95.0	4.5	.5
Venkel	veld34-31	Winter	21.6	3.5	.5	.6	83.0	11.9	.3	.1	94.7	4.7	.6
Venkel	veld14-32	Zomer	15.4	3.7	.5	.6	80.3	13.9	.5	.1	94.7	4.7	.6
Venkel	veld22-33	Zomer	15.1	3.7	.6	.7	80.3	13.9	.5	.1	95.0	4.5	.6
Venkel	veld33-34	Zomer	16.0	3.6	.5	.6	81.3	13.1	.4	.1	95.2	4.2	.6

16:0 Palmitinezuur
 16:1t Hexadeceenzuur
 18:0 Stearinezuur
 18:1t Octadeceenzuur
 18:1p Petroselinezuur n-6

18:1o Oliezuur n-9
 18:1v Vacceenzuur n-11
 18:2 Linolzuur
 18:3 Linoleenzuur
 20:1t Ricoseenzuur

Het oliegehalte van het korianderzaad uit de winterteelt is aanzienlijk lager dan bij de zomerteelt (ca. 13% t.o.v. ca.22%) terwijl bij venkel het oliegehalte van de monsters uit de zomer het laagst is (ca. 15% t.o.v. ca. 21%).

Uit de vetzuursamenstelling blijkt dat koriander uit de winterteelt minder C18:1 bevat en meer C18:2 dan de koriander uit de zomerteelt. Ook de relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren tussen zomer en winter varieert iets. In de winterkoriander is het relatieve gehalte aan petroselinezuur lager en het oliezuurgehalte hoger dan in de koriander uit de zomerteelt.

Ook bij venkel is het octadeceenzuur het belangrijkste vetzuur met een gehalte van iets boven de 80%. De C18:1 isomeren bestaan uit petroselinezuur (ca. 95% relatief), oliezuur (ca. 4.5% relatief) en vacceenzuur (0.6% relatief). Daarnaast komen net zoals bij koriander linolzuur (ca. 13%) en palmitinezuur (ca. 3 a 4%) voor in gehalten boven een procent. Bij venkel varieert de relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren tussen zomer en winter niet. Het C18:1 gehalte is in de zomer 2 a 3% lager dan in de winter, het linolzuurgehalte is in de zomer 1 a 2% hoger dan in de winter.

In tabel 5 staan de gemiddeld gevonden waarden voor het oliegehalte en de vetzuursamenstelling en de gevonden waarden uit enkele literatuurreferenties.

Tabel 5: Oliegehalten en vetzuursamenstelling van venkel (gemiddelden eigen onderzoek en vanuit de literatuur).

Bron	% Olie	C16:0	C18:1t	C18:2	C18:1p	C18:1o
Kleiman *	24.0	5.0	81.6	11.0	89.3	10.7
Seher		5.4	73.6	14.5	95.7	3.5
Meier zu Beer.	14.5		71.3			
Moreau *	10.7-19.0	5.8-6.5	78.8-81.1	12.3-14.4	87.6-91.4	
	8.6-12.4					
Nikolova					90.2	9.8
RIKILT	18.4	3.6	81.6	12.8	95.0	4.5

* oliegehalte op droge stof basis.

4 CONCLUSIES

De octadeceenzuurisomeren petroselinezuur, oliezuur en vacceenzuur zijn op een CP Sil 88 kolom zodanig van elkaar gescheiden dat ze kwantitatief bepaald kunnen worden.

Het oliegehalte van de onderzochte korianderzaden ligt tussen de 16.6 en 27.0%. De vetzuursamenstelling van de olie uit de zaden varieert nauwelijks. Het petroselinezuur is in zowel koriander als venkel het belangrijkste vetzuur.

Er is een groot verschil in oliegehalte gevonden bij winter- en zomer-teelt van koriander en venkel. Bij koriander bedroeg het oliegehalte in de zomer ca. 22% en in de winter ca. 13% terwijl bij venkel in de winter het oliegehalte het hoogst was (ca. 21% tegen ca. 15% in de zomer). Ook is er enig verschil in de vetzuursamenstelling tussen koriander uit de winter en zomer. Het octadeceengehalte (totaal) en het petroselinezuurgehalte is bij koriander hoger in de zomer dan in de winter terwijl voor oliezuur en linolzuur het omgekeerde geldt. Bij venkel is het octadeceengehalte in de winter hoger en het linolzuurgehalte lager. Er is geen verschil in de relatieve samenstelling van de C18:1 isomeren gevonden bij venkel uit winter of zomer.

LITERATUUR

Downing D.T., Greene R.S.

Rapid Determination of Double-Bond Positions in Monoenoic Fatty Acids by Periodate-Permanganate Oxidation.

Lipids, 3, 1967, 97-100.

Egge H., Murawski U., Ryhage R., Zilleken F., György P.

Positional Isomers of Monoenoic Fatty Acids from Human Milk.

Z. Anal. Chem. 252, 1970, 123-126.

Kleiman R., Davison V.L., Earle F.R., Dutton H.J.

Determination of Petroselinic Acid by Microreactor Chromatography.

Lipids, 2, 1967, 339-341.

Kleiman R., Spencer G.F.

Search for Industrial Oils: XVI. Umbelliflorae-Seed Oils Rich in Petroselinic Acid.

J.A.O.C.S. 59, 1982, 29-38.

Lakshminarayana G., Rao K.V.S.A., Sita Devi K., Kaimal T.N.B.

Changes in Fatty Acids during Maturation of *Coriandrum sativum* Seeds.

J.A.O.C.S. 58, 1981, 838-839.

Longmuir K.J., Rossi M.E., Resele-Tiden C.

Determination of Monoenoic Fatty Acid Double Bond Position by Permanganate-Periodate Oxidation Followed by High-Performance Liquid Chromatography of Carboxylic Acid Phenacyl Esters.

Anal. Biochem. 167, 1987, 213-221.

Lotti G., Bazan E.

La distribuzione dell'acido petroselinico negli olii dei semi delle Umbelliferae.

Scienze Agrarie 1967, 798-805.

Mallard T.M., Craig B.M.

Quantitative Analyses for Oleic and Petroselinic Acids in Glyceride Oils.

J.A.O.C.S. 43, 1966, 1-2.

Meier zu Beerentrup H.M.

Identifizierung, Erzeugung und Verbesserung von einheimischen Ölsaaten mit ungewöhnlichen fettsäuren.

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der landwirtschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität Göttingen.

Moreau J.P., Holmes R.L., Ward T.L.

Evaluation of Yield and Chemical Composition of Fennel Seed from Different Planting Dates and Row-Spacings.

J.A.O.C.S. 43, 1966, 352-354.

NEN 6302, 1980: Onderzoeksmethoden voor plantaardige en dierlijke oliën en vetten. Bereiding van methylesters van vetzuren voor gaschromatografie en infraroodspectrofotometrie. Nederlands Normalisatie-instituut Delft.

NEN 6334, 1980: Gaschromatografische analyse van methylesters van vetzuren. Nederlands Normalisatie-instituut Delft.

Nikolova B.M., Tarandjiska R.B., Chobanov D.G.
Determination of petroselinic acid, oleic acid and the major triglyceride groups in some Umbelliferae seed oils.
Comptes rendus de l'Academie bulgare des sciences 38, 1985, 1231-1234.

Prasad R.B.N., Nagender Rao Y., Venkob Rao S.
Phospholipids of Palash (*Butea monosperma*), Papaya (*Carica papaya*), Jangli Badam (*Sterculia foetida*), Coriander (*Coriandrum sativum*) and Carrot (*Daucus carota*) Seeds.
J.A.O.C.S. 64, 1987, 1424-1427.

Princen L.H., Rothfus J.A.
Development of New Crops for Industrial Raw Materials.
J.A.O.C.S. 61, 1984, 281-289.

Seher A., Gundlach U.
Isomere Monoensäuren in Pflanzenölen.
Fetten-Seifen-Anstrichmittel 9, 1982, 342-349.

Stuhlfauth T., Fock H., Klug K.
The Distribution of Fatty Acids including Petroselinic and Tatiric Acids in the Fruit and Seed Oils of the Pittosporaceae, Araliaceae, Umbelliferae, Simarubacea and Rutaceae.
Biochem. Syst. Ecol. 13, 1985, 447-453.

Wood R.
High-performance liquid chromatography analyses of isomeric monoenic and acetylenic fatty acids.
J. of Chrom. 287, 1984, 2002-208.