

DOROTA DEREWIAKA, MICHAŁ PALIWODA, DOROTA ZARĘBA

Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

## WPLYW PRZECHOWYWANIA NA PROFIL ZWIĄZKÓW LOTNYCH WYBRANYCH GATUNKÓW ORZECHÓW

EFFECT OF STORAGE ON THE PROFILE OF VOLATILE COMPOUNDS  
OF SELECTED SPECIES OF NUTS

**Streszczenie.** Celem badań było określenie zmian w profilu związków lotnych dziewięciu gatunków orzechów przed przechowywaniem oraz po trzech miesiącach przechowywania w oryginalnych opakowaniach. Do analizy związków lotnych wykorzystano mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej. Rozdział związków prowadzono z użyciem techniki GC-MS. Podczas chemometrycznego porównania profili związków lotnych różnych gatunków oraz w czasie przechowywania wykorzystano analizę składowych głównych. W przypadku każdego gatunku orzecha wykazano wpływ czasu przechowywania na profil frakcji lotnej. Jednocześnie zaobserwowano najintensywniejszy wpływ przechowywania w przypadku orzecha: włoskiego, laskowego, ziemnego i makadamia. Wykazano, że analiza zmian zawartości lotnych substancji, a przede wszystkim aldehydów i alkoholi, podczas przechowywania orzechów może być cennym wskaźnikiem oceny jakości produktu.

**Słowa kluczowe:** profil związków lotnych, orzech, PCA

### Wstęp

Orzechy cechują się bardzo dobrą wartością odżywczą i energetyczną: zawierają dużo niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych, soli mineralnych i witamin (ZDYB 2009). W orzechach makadamii, które są bogatym źródłem jednonienasyconych kwasów tłuszczowych, zawartość tych substancji dochodzi do 59% (WALL i GENTRY 2007). Z kolei orzech brazylijski jest cennym źródłem selenu, którego poziom w 100 g produktu wynosi 1917  $\mu\text{g}$ , orzechy pistacjowe są źródłem żelaza (MASKAN i KARATAS 1999), a orzechy arachidowe – resweratrolu (SONDERS i IN. 2000).

Bardzo dobre walory odżywcze orzechów to nie tylko ich wartość spożywcza, lecz także świeżość. Warunki przechowywania, takie jak temperatura, dostęp tlenu, czas, wpływają na zawartość składników odżywczych, ich trwałość oraz aromat. Głównym czynnikiem wpływającym na stabilność przechowalniczą orzechów jest duża zawartość tłuszczu, zwłaszcza nienasyconych kwasów tłuszczowych, a także składników mineralnych, antyoksydantów.

Analiza profilu związków lotnych orzechów może stanowić cenne źródło informacji na temat ich jakości, jak również pochodzenia. Substancje lotne, takie jak aldehydy, ketony, alkohole występujące we frakcji lotnej, mogą występować naturalnie lub powstawać w czasie przechowywania w efekcie reakcji zachodzących pomiędzy składnikami produktu. Aromat produktu zależy od bardzo wielu czynników, m.in. zawartości tłuszczu, aminokwasów, cukrów, warunków i temperatury przechowywania, dostępności tlenu, działania wody, itp. (MASKAN i KARATAS 1999, REED i IN. 2002).

Celem badań było określenie różnic między profilami związków lotnych wybranych gatunków orzechów oraz zmian tych profili podczas przechowywania.

## Material i metody

Materiałem badawczym były orzechy: włoski, laskowy, brazylijski, makadamia, pekan, pinią, pistacjowy, arachidowy (ziemny), nerkowiec. Pierwszą serię próbek stanowiły orzechy świeże (zakupione w początkowym okresie przechowywania), drugą serię – orzechy przechowywane w warunkach pokojowych przez trzy miesiące. Do badań pobierano 10 g produktu i ucierano go w móżdżerze do uzyskania jednolitej miazgi. Do analizy związków lotnych odważano po 5 g miazgi orzechowej i umieszczano ją w słoiku o objętości 250 ml. Następnie próbkę termostatowano w temperaturze 30°C i prowadzono mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej na włóknie PDMS/DVB/CAR (firmy Supelco) przez 1 min (orzech włoski i piniowy) lub 5 min (pozostałe orzechy).

Rozdział i identyfikację związków lotnych prowadzono z użyciem aparatu GC-MS firmy Shimadzu GC-MS. Analizę chromatograficzną prowadzono w następujących warunkach: gaz nośny – hel o przepływie 1,0 ml/min, ciśnienie gazu nośnego – 49,7 kPa, temperatura komory nastrzykowej – 220°C, program temperaturowy pracy kolumny – temperatura początkowa 40°C przez 2 min, wzrost temperatury o 5°C na minutę do temperatury 220°C, izoterma przez 25 min. Do rozdziału związków wykorzystano kolumnę ZB-WAX (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Warunki pracy spektrometru mas były następujące: napięcie – 1,5 kV, zakres m/z – 40,0-400,0, temperatura źródła jonów – 250°C. Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach.

Identyfikację związków lotnych prowadzono na podstawie porównania czasów retencji oraz widm masowych z bibliotekami: WILEY7N2, PAL600K, NIST08 i z danymi literaturowymi (BEAULIEU i GRIMM 2001). Do półilościowego oznaczenia zawartości związków lotnych posłużono się dodatkiem (1 μl) standardu wewnętrznego (1,2-dichlorobenzenu) o stężeniu 50 μl w 100 ml metanolu.

Na etapie porównania profili związków lotnych różnych gatunków orzechów oraz w czasie przechowywania wykorzystano analizę składowych (Principal Components Analysis, PCA) z zastosowaniem programu statystycznego Statistica 10. Analizę PCA wykonano na podstawie macierzy korelacji. Liczbę czynników dobrano na podstawie procentu zmienności całkowitej wyjaśnianej przez kolejne składowe.

## Wyniki

Szczegółowy skład profili związków lotnych poszczególnych świeżych orzechów przedstawiono w tabeli 1, a ogólny profil związków lotnych w orzechach świeżych – na rysunku 1. W celu porównania profili związków lotnych orzechów na początku okresu przechowywania wykorzystano analizę składowych głównych. Do analizy wybrano dwie pierwsze składowe wyjaśniające zmienność układu w 53,85%. Na rysunku 2 przedstawiono grupowanie przypadków względem dwóch pierwszych składowych głównych (PCA 1 – 33,05% i PCA 2 – 18,44%). Analiza ta pozwoliła wytypować wyróżniające się pod względem profili związków lotnych świeże orzechy, wśród których wymienić należy: orzech włoski, pinii, laskowy i pekan. Profil aromatyczny świeżego orzecha włoskiego wyróżniał się zawartością następujących związków: heksanal, 2-pentanal, 2-oktanal, 1-butanal i 1-okten-3-olu. Świeże orzechy pinii wyróżniały się spośród pozostałych badanych orzechów udziałem: 1,3,6-oktatrienu, 2-betapinenu i kwasu heksanowego. Z kolei profil związków lotnych orzecha laskowego wyróżniał się zawartością 4-heptanonu i 2-pentanolu, a orzecha pekan – zawartością kwasu heksadekanowego i kwasu 3-pentenowego.

Tabela 1. Zawartość związków lotnych w orzechach świeżych (mg w 100 g)  
Table 1. Content of volatile compounds in fresh nuts (mg per 100 g)

Związek lotny Volatile compound	Brazylij- ski Brazilian	Laskowy Hazelnut	Makada- mia Macada- mia	Nerko- wicz Cashew	Pekan Pecan	Pinia Pine kernels	Pistacja Pistachio	Włoski Walnut	Ziemny Peanut
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aldehydy Aldehydes									
heksanal hexanal	595,88 ±4,41a	116,78 ±1,06b	77,84 ±0,19c	36,66 ±0,48d	119,47 ±3,25b	353,48 ±5,93e	107,79 ±0,39b	5550,78 ±31,05f	279,82 ±6,36g
2-pentanal 2-pentanal	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	28,15 ±0,16	nw nd
heptanal heptanal	nw nd	4,76 ±1,19a	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	1,83 ±0,05b	15,78 ±0,24c	16,83 ±0,26c
oktanal octanal	nw nd	13,60 ±0,14a	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	28,23 ±0,44b	16,50 ±0,14c
nonanal nonanal	nw nd	22,74 ±0,12a	nw nd	nw nd	16,91 ±0,40b	32,11 ±0,60c	8,96 ±0,19d	nw nd	54,83 ±1,07e
2-oktanal 2-octanal	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	44,32 ±0,68	nw nd
Alkohole Alcohols									
1-propanol 1-propanol	nw nd	24,33 ±1,79a	nw nd	nw nd	16,83 ±0,38b	nw nd	4,32 ±0,06c	nw nd	nw nd
2-pentanol 2-pentanol	nw nd	261,73 ±5,35a	nw nd	10,34 ±0,32b	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd
1-butanol 1-butanol	8,71 ±0,03a	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	63,58 ±0,43b	nw nd



Tabela 1 – cd. / Table 1 – cont.

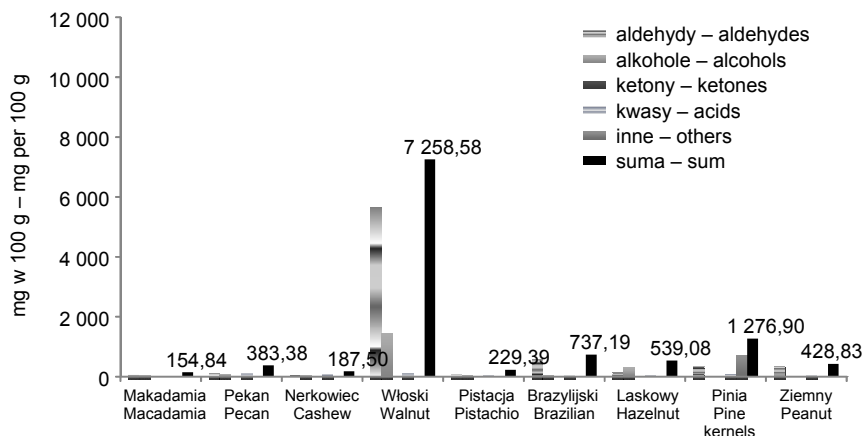
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,3,6-oktatrien 1,3,6-octatrien	nw nd	8,50 ±0,15a	nw nd	nw nd	nw nd	19,63 ±1,72b	nw nd	nw nd	nw nd
butyrolakton butyrolactone	nw nd	nw nd	nw nd	4,27 ±0,07a	6,60 ±0,30b	nw nd	7,39 ±0,16c	nw nd	7,20 ±0,15c
Suma Sum	737,19	539,08	154,84	187,50	383,38	1 276,90	229,39	7 258,53	428,83

Wartości opatrzone w kolumnach różnymi literami różnią się istotnie statystycznie ( $\alpha \leq 0,05$ ).

nw – nie wykryto.

Values marked in columns with different letters differ statistically significantly ( $\alpha \leq 0.05$ ).

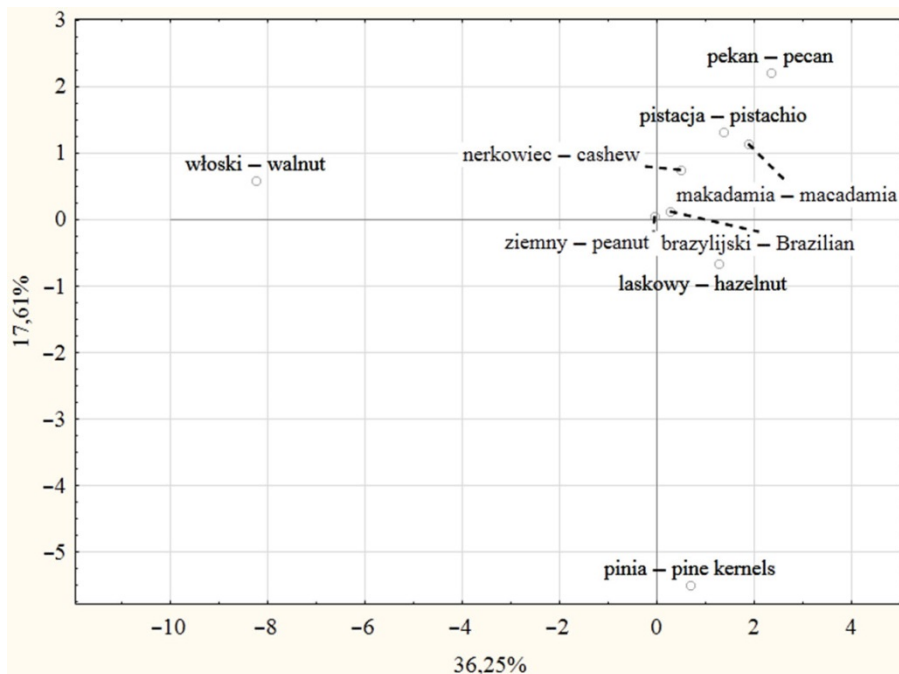
nd – not detected.



Rys. 1. Profil związków lotnych w orzechach świeżych

Fig. 1. Profile of volatile compounds in fresh nuts

Profil związków lotnych na początku i po trzech miesiącach przechowywania różniły się pod względem jakościowym i ilościowym. W badanych próbkach wykazano obecność alkanów, alkoholi, ketonów, kwasów organicznych i innych związków. Profile orzechów na początku okresu przechowywania były istotnie uboższe ilościowo i jakościowo od tych uzyskanych po okresie przechowywania. Czynniki zewnętrzne, a także składniki współtowarzyszące sprzyjają procesom oksydacyjnym tłuszczu i w efekcie degradacji cennych lipidów oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczu, dlatego ważnym aspektem procesu przechowywania orzechów jest ich separacja od tlenu, światła, tzn. zapewnienie barierowych opakowań z efektem próżni lub modyfikowanej atmosfery.



Rys. 2. Grupowanie przypadków na podstawie zawartości związków lotnych w orzechach świeżych

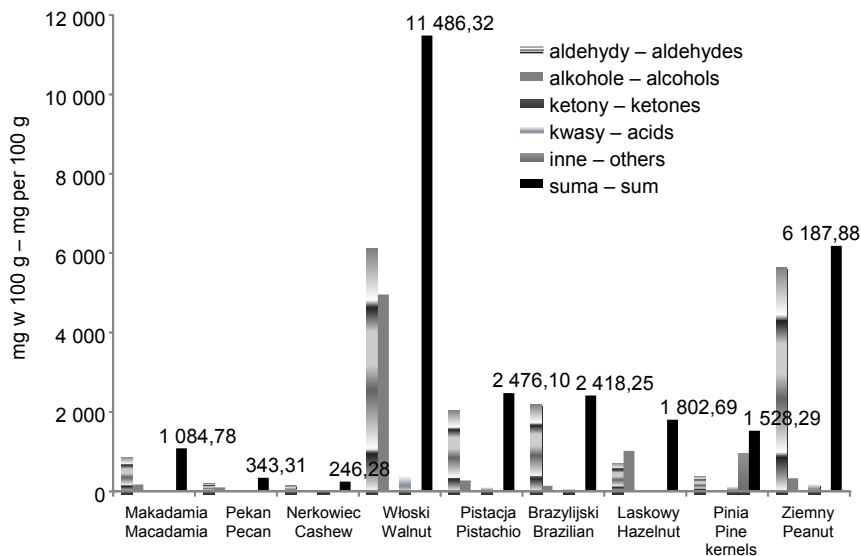
Fig. 2. Cases grouping based on the volatile compounds content in fresh nuts

Aromat orzecha brazylijskiego przechowywanego przez okres trzech miesięcy w warunkach pokojowych zdecydowanie różnił się od orzecha świeżego. Podstawową różnicą był trzykrotnie większy udział związku dominującego, czyli heksanal. Ogólna zawartość związków lotnych w 100 g produktu w aromacie orzecha przechowywanego wynosiła 2418,24 mg, natomiast w aromacie orzecha świeżego – 737,19 mg. Dodatkowo aromat orzecha przechowywanego cechował się mniejszą zawartością 1-oktenu-3-olu i kwasu octowego (rys. 3).

W aromacie orzecha laskowego można wyróżnić dwie dominujące substancje: 2-pentanol i heksanal. Intensywność aromatu przechowywanego orzecha laskowego była większa niż na początku przechowywania, ogólna zawartość związków lotnych w przeliczeniu na 100 g produktu wynosiła 1802,69 mg, a orzecha świeżego – 539,08 mg (rys. 3, tab. 2). Aromat orzecha przechowywanego odznaczał się większą zawartością poszczególnych związków lotnych, np. pięciokrotnie większą zawartością heksanal, czterokrotnie większą zawartością nonanal czy ponad trzykrotnie większą zawartością 2-pentanolu. Profile związków lotnych obu prób różniły się również składem, w aromacie orzecha przechowywanego nie stwierdzono obecności 4-heptanolu, 1-heksanolu, kwasu octowego i etanolu.

Aromat przechowywanego orzecha makadamia był bardziej zróżnicowany pod względem grup związków. Frakcja lotna orzecha przechowywanego wyróżniała się

Derewiaka D., Paliwoda M., Zareba D., 2014. Wpływ przechowywania na profil związków lotnych wybranych gatunków orzechów. Nauka Przyr. Technol. 8, 4, #51.



Rys. 3. Profil związków lotnych w orzechach przechowywanych  
Fig. 3. Profile of volatile compounds in stored nuts

Tabela 2. Zawartość związków lotnych w orzechach przechowywanych (mg w 100 g)  
Table 2. Content of volatile compounds in stored nuts (mg per 100 g)

Związek lotny Volatile compound	Brazylij- ski Brazilian	Laskowy Hazelnut	Makada- mia Macada- mia	Nerko- wiec Cashew	Pekan Pecan	Pinia Pine kernels	Pistacja Pistachio	Włoski Walnut	Ziarny Peanut
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aldehydy Aldehydes									
heksanal hexanal	2 163,27 ±7,82a	615,59 ±3,93b	633,59 ±3,35b	129,58 ±0,65c	180,83 ±1,14c	333,15 ±5,71d	1 941,88 ±27,84e	5 931,72 ±33,21f	4 876,55 ±97,92g
heptanal heptanal	12,29 ±0,10a	14,46 ±1,33a	50,28 ±1,16b	6,00 ±0,16c	2,79 ±0,02c	nw nd	41,40 ±1,25d	nw nd	89,98 ±2,92e
oktanal octanal	nw nd	nw nd	62,09 ±0,74a	4,38 ±0,09b	3,15 ±0,03b	nw nd	22,53 ±0,33c	30,47 ±0,12d	156,87 ±6,44e
2-heptanal 2-heptanal	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	26,24 ±0,87	nw nd	nw nd
nonanal nonanal	27,74 ±0,21ab	106,81 ±1,05d	139,56 ±0,61e	19,46 ±0,15a	22,60 ±0,13ab	68,77 ±3,34c	38,74 ±0,54b	84,46 ±1,59c	355,94 ±17,46f
2-oktanal 2-octanal	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	72,43 ±0,59a	34,01 ±1,27b
benzaldehyd benzaldehyde	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	147,08 ±5,19

Tabela 2 – cd. / Table 2 – cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Alkohole Alcohols									
1-propanol 1-propanol	nw nd	94,87 ±4,49a	nw nd	nw nd	15,40 ±0,19b	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd
2-pentanol 2-pentanol	nw nd	868,34 ±9,15a	nw nd	7,31 ±0,29b	4,08 ±0,02b	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd
1-penten-3-ol 1-penten-3-ol	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	184,87 ±0,59	nw nd
1,2-butanediol 1,2-butanediol	26,56 ±0,01	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd
2-metyl-1- -butanol 2-methyl-1- -butanol	20,33 ±0,43a	nw nd	20,39 ±0,42a	19,53 ±0,44a	40,52 ±0,11b	nw nd	43,29 ±0,50c	59,78 ±0,52d	nw nd
1-pentanol 1-pentanol	75,17 ±1,02a	33,74 ±1,30b	64,42 ±0,95c	nw nd	15,00 ±0,05d	nw nd	132,10 ±2,20e	2 422,57 ±2,58f	93,95 ±3,61g
2-propanol 2-propanol	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	4,76 ±0,16	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd
1-heksanol 1-hexanol	nw nd	nw nd	91,15 ±1,07a	4,35 ±0,05b	16,59 ±0,07c	12,83 ±1,47c	20,69 ±0,21d	2 178,47 ±1,49e	85,52 ±3,12f
1-hepten-4-ol 1-hepten-4-ol	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	35,21 ±0,37	nw nd	nw nd
1-okten-3-ol 1-octen-3-ol	21,34 ±0,36a	nw nd	nw nd	5,07 ±0,02b	3,08 ±0,01b	nw nd	39,68 ±0,33c	76,90 ±0,86d	110,48 ±5,56e
1-oktanol 1-octanol	nw nd	22,17 ±0,17a	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	39,88 ±0,66b
etanol ethanol	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	1,57 ±0,03a	nw nd	nw nd	37,17 ±0,12b	nw nd
Kwasy Acids									
kwas octowy acetic acid	45,70 ±0,34a	nw nd	nw nd	35,14 ±0,30b	22,53 ±0,13c	59,36 ±0,82d	91,16 ±1,43e	193,79 ±0,82f	nw nd
kwas heksano- wy hexanoic acid	6,41 ±0,11a	nw nd	14,17 ±0,14b	3,50 ±0,08c	nw nd	24,70 ±0,41d	nw nd	213,69 ±0,65e	nw nd
kwas heptano- wy heptanoic acid	nw nd	nw nd	9,13 ±0,15	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd
kwas oktanowy octanoic acid	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	1,76 ±0,06a	18,18 ±0,44b	nw nd	nw nd	nw nd
kwas nonano- wy nonanoic acid	19,43 ±0,15a	25,33 ±0,72b	nw nd	6,14 ±0,04c	4,38 ±0,36c	38,70 ±1,79d	nw nd	nw nd	90,51 ±3,55e



Tabela 2 – cd. / Table 2 – cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
kwask heksadekanowy hexadecanoic acid	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	27,11 ±0,67a	nw nd	107,10 ±4,21b
Inne Others									
2-heptanon 2-heptanone	nw nd	7,15 ±1,44	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd
2-betapinen 2-betapinene	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	nw nd	962,77 ±24,32	nw nd	nw nd	nw nd
1,3,6-oktatrien 1,3,6-octatrien	nw nd	14,23 ±0,72a	nw nd	nw nd	nw nd	9,83 ±1,56b	nw nd	nw nd	nw nd
butyrolakton butyrolactone	nw nd	nw nd	nw nd	5,82 ±0,08a	4,27 ±0,04b	nw nd	16,06 ±0,57c	nw nd	nw nd
Suma Sum	2 418,25	1 802,69	1 084,78	246,28	343,31	1 528,29	2 476,10	11 486,32	6 187,88

Wartości opatrzone w kolumnach różnymi literami różnią się istotnie statystycznie ( $\alpha \leq 0,05$ ).

nw – nie wykryto.

Values marked in columns with different letters differ statistically significantly ( $\alpha \leq 0.05$ ).

nd – not detected.

zawartością takich związków, jak: heptanal, oktanal, kwas heksanowy, kwas heptanowy. Na podstawie analizy ilościowej zaobserwowano ośmiokrotny wzrost zawartości heksanalu podczas przechowywania (tab. 2). Wzrost zawartości dotyczył również obecnych w aromacie lotnych alkoholi, tj. 1-butanolu, 1-pentanolu, 1-heksanolu. Największe zmiany dotyczą 1-pentanolu, jego zawartość po przechowywaniu wzrosła sześciokrotnie. W efekcie przechowywania zaobserwowano obecność nonanalu (139,56 mg w 100 g produktu). Sumaryczna zawartość związków lotnych w przeliczeniu na 100 g produktu wynosiła 1084,78 mg dla orzecha przechowywanego, a jedynie 154,85 mg dla orzecha świeżego, dla którego ilość ta była siedmiokrotnie mniejsza.

Aromat świeżego nerkowca różni się od aromatu orzecha przechowywanego przez trzy miesiące. Zawartość związku dominującego w aromacie orzecha świeżego, kwasu octowego, zmniejszyła się w trakcie przechowywania z 51,82 g do 35,14 mg w 100 g produktu (rys. 3). W czasie przechowywania odnotowano ponad trzykrotny wzrost zawartości heksanalu, a jego zawartość ostatecznie wyniosła 129,58 mg w 100 g produktu. Innym związkiem, którego wzrost zawartości odnotowano po okresie przechowywania, był butyrolakton. W przypadku pozostałych składników aromatu nerkowca (2-propanolu i kwasu nonanowego) obserwowano zmniejszenie się ich zawartości podczas przechowywania. Ogólna zawartość związków lotnych w aromacie orzecha świeżego wynosiła 187,49 mg, a po przechowywaniu – 249,28 mg w 100 g produktu. Ponadto frakcja lotna orzecha świeżego nie zawierała heptanalu i kwasu heksanowego, które były obecne w aromacie orzecha przechowywanego.

Profil związków lotnych orzecha pekan przechowywanego w warunkach pokojowych różnił się od orzecha świeżego. Zawartość związku dominującego, heksanalu,

wzrosła z początkowej wartości 119,47 mg do 180,83 mg w 100 g produktu (tab. 2). Profil związków lotnych orzecha przechowywanego zawierał w swym składzie aż osiem różnych alkoholi. Alkohole występujące jedynie w aromacie orzecha przechowywanego to: 2-pentanol, 2-propanol, 1-okten-3-ol, a ich zawartość wynosiła od 3,08 do 4,76 mg w 100 g produktu.

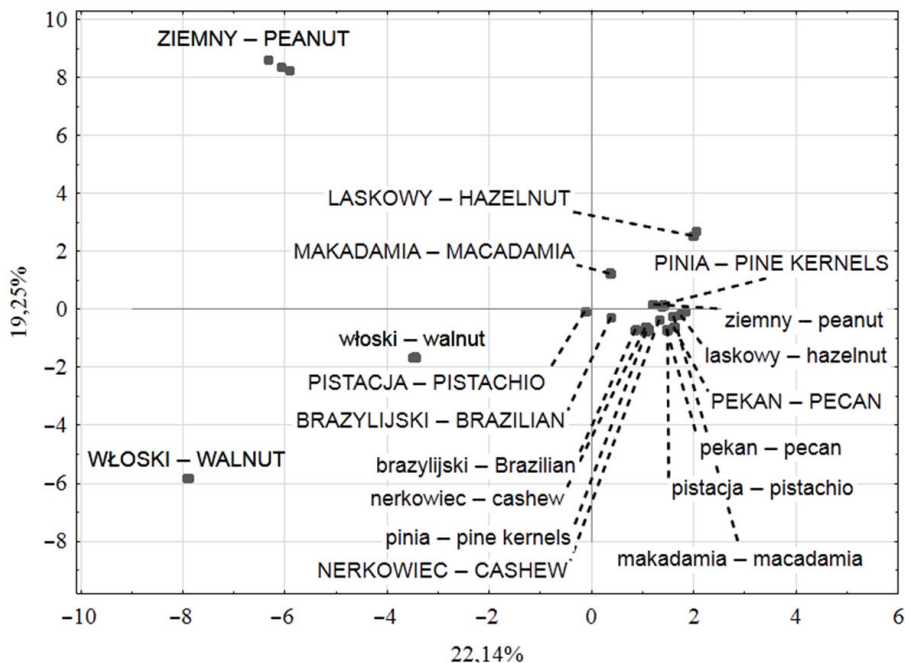
Profil aromatyczny przechowywanego orzecha piniowego różnił się od aromatu orzecha świeżego. Początkowa zawartość substancji dominującej, 2-betapinienu, w aromacie orzecha piniowego wynosiła 724,0 mg w 100 g produktu, a po okresie przechowywania – 962,77 mg w 100 g produktu (rys. 3). Proces przechowywania wpłynął na zmniejszenie zawartości heksanal, która początkowo wynosiła 353,48 mg w 100 g produktu, a następnie 333,15 mg w 100 g produktu przechowywanego. Ponadto stwierdzono wzrost zawartości kwasu heksanowego i nonanowego oraz zmniejszenie zawartości kwasu octowego. Ogólna zawartość związków lotnych orzecha przechowywanego w przeliczeniu na 100 g produktu wynosiła 1528,28 mg, natomiast orzecha świeżego – 1276,9 mg. Ponadto profil orzecha przechowywanego charakteryzował się innym składem, ponieważ dodatkowo zawierał heptanal, 1-heksanol i kwas oktanowy.

Aromat pistacji przechowywanej przez trzy miesiące różnił się od orzecha świeżego. Zawartość heksanal początkowo wynosiła 107,79 mg w 100 g produktu, natomiast po okresie przechowywania zwiększyła się do poziomu 1941,88 mg w 100 g produktu (zanotowano aż 18-krotny wzrost zawartości substancji dominującej). Podobne obserwacje dotyczyły takich związków, jak: heptanal, oktanal, heksanol, nonanal, kwas octowy (tab. 2). Sumaryczna zawartość związków lotnych orzecha przechowywanego wynosiła 2476,09 mg w 100 g produktu, podczas gdy dla orzecha świeżego było to 229,4 mg w 100 g produktu.

Ogólna zawartość związków lotnych w aromacie przechowywanego orzecha włoskiego wynosiła 5554,2 mg w przeliczeniu na 100 g produktu, natomiast orzecha świeżego – 1707,77 mg. Frakcja lotna orzecha przechowywanego charakteryzowała się odmiennym składem w porównaniu z aromatem orzecha świeżego. Frakcja ta odznaczała się dużą zawartością heksanolu (2178,47 mg w 100 g produktu), kwasu heksanowego (213,7 mg w 100 g produktu) i penten-3-olu (184,9 mg w 100 g produktu) (rys. 3). Ponadto profil związków lotnych orzecha przechowywanego nie zawierał związków, które były obecne w aromacie orzecha świeżego: butanolu, 2-pentanolu, heptanal i kwasu nonanowego.

Aromat przechowywanego orzecha ziemnego różnił się zdecydowanie od próby orzecha świeżego. W przypadku substancji dominującej w aromacie orzecha ziemnego, heksanal, początkowo jego zawartość wynosiła 279,82 mg w 100 g produktu, a po trzymiesięcznym przechowywaniu wzrosła ponad 17-krotnie – do poziomu 4876,55 mg w 100 g produktu. Podobne obserwacje, lecz w mniejszym stopniu, zostały stwierdzone w przypadku takich związków, jak: heptanal, 1-pentanol, oktanal, nonanal, kwas nonanowy (tab. 2). Aromat orzecha przechowywanego cechował się 14-krotnie większą sumaryczną zawartością związków lotnych i wynosił 6187,78 mg w 100 g produktu. Ponadto charakteryzował się odmiennym składem w porównaniu z profilem aromatycznym orzecha świeżego i zawierał dodatkowo 1-heksanol, 2-oktanal, 1-okten-3-ol, benzaldehyd, 1-oktanol.

W celu porównania różnic między profilami związków lotnych powstałych w czasie przechowywania w badanych orzechach wykorzystano analizę składowych głównych.



Rys. 4. Grupowanie przypadków na podstawie zawartości związków lotnych w orzechach świeżych (gatunki zapisane małymi literami) i przechowywanych (gatunki zapisane dużymi literami)

Fig. 4. Cases grouping based on the volatile compounds content in fresh (species denoted with small letters) and stored (species denoted with capital letters) nuts

Do prezentacji wyników wybrano dwie pierwsze składowe wyjaśniające zmienność układu w 41,39%. Jak można zaobserwować na rysunku 4, we wszystkich badanych gatunkach orzechów zaobserwowano zmianę po trzech miesiącach przechowywania. Jednak dla kilku gatunków zmiany te były intensywne. Wśród tych gatunków wymienić należy orzechy: włoski, laskowy, ziemny i makadamie. Można sugerować, że szczególnie dla wymienionych gatunków należałoby opracować dodatkowe zabiegi zabezpieczające przed zmianami przechowalniczymi. Szczegółowa analiza na podstawie wartości korelacji pomiędzy składowymi a zmiennymi wykazała, że w przypadku przechowywania orzechów włoskich najintensywniejsze zmiany zaobserwowano w zawartości: heksanalu, etanolu, 1-heksanolu, 1-penten-3-olu i 1-pentanolu. W przypadku orzeszków ziemnych zmiany te obserwowano dla związków: heksanolu, kwasu heksadecanowego, benzaldehydu, nonanalu i oktanalu. Z kolei przechowywanie orzeszków laskowych najintensywniejszy wpływ miało na zawartość: 1-propanolu, 2-pentanolu, 2-heptanolu i 1,3,6-oktatrienu, w przypadku orzeszków makadamia najistotniejsze zmiany dotyczyły: kwasu heptanowego, 2-heptanolu i 1-propanolu. Paradoksalnie w przypadku orzecha włoskiego i ziemnego YANG i IN. (2009) wykazali bardzo dużą aktywność przeciwutleniającą związków fenolowych i flawonoidów, jednak, co należy podkreślić, nadmiar antyoksydantów może skutkować wzmożeniem zmian degradacyjnych.

## Dyskusja

Uzyskane wyniki badań dotyczące składu aromatu świeżych orzechów brazylijskich znajdują potwierdzenie w badaniach, które wykonali ALASALVAR i SHAHIDI (2009). Badacze wykazali w profilu związków lotnych orzecha brazylijskiego obecność alkoholu, m.in. butanolu, pentanalu oraz aldehydów (heksanal, heptanal).

W przypadku aromatu świeżych orzechów laskowych wyniki badań zbieżne z tymi uzyskanymi w naszej pracy zaprezentowali DEL MAR CAJA i IN. (2000) oraz ALASALVAR i SHAHIDI (2009), jak również MEXIS i KONTOMINAS (2009 b), którzy wykazali obecność heksanal, nonanal, 1-pentanolu i 1-heksanolu w tym aromacie.

ALASALVAR i SHAHIDI (2009) oraz SRICHAMNONG i IN. (2010), podobnie jak w niniejszych badaniach, stwierdzili, że w aromacie świeżego orzecha makadamia dominującą grupą związków są alkohole i aldehydy. Wśród alkoholi stwierdzono np.: butanol, oktanol, heksanol, a wśród aldehydów były: heksanal, heptanal i oktanal.

Z kolei doświadczenia, które wykonali ALASALVAR i SHAHIDI (2009) dotyczące aromatu świeżego nerkowca, wskazują, że zawierał on następujące związki: heksanal, propanal, butanon, pentanon, aceton. MEXIS i KONTOMINAS (2009 a) zidentyfikowali w jego aromacie związki takie, jak: heksanal, aceton, heksan i toluen, których nie stwierdzono w orzechach badanych w niniejszym doświadczeniu. Obecność takich związków, jak heksan, toluen lub aceton w aromacie nerkowca może świadczyć o złym pobraniu próbki do badań, a dokładnie – o zanieczyszczeniu odczynnikami występującymi w atmosferze laboratorium doświadczalnego.

Wyniki badań odmienne od tych uzyskanych w niniejszym doświadczeniu dotyczące składu aromatu orzecha pekan prezentują ALASALVAR i SHAHIDI (2009). Podają oni, że aromat oleju pozyskanego z orzecha pekan był szczególnie bogaty w aldehydy, tj. heksanal, heptanal, oktanal, nonanal, natomiast wyniki niniejszych badań wskazują, że związkami dominującymi w aromacie świeżych orzechów były alkohole, co znajduje swoje potwierdzenie w wynikach zaprezentowanych przez CADWALLADERA i IN. (2010), którzy stwierdzili obecność np. pentanolu i heksanolu w prażonym orzechu pekan. CADWALLADER i IN. (2010) również wykazali dominację w aromacie orzecha pekan aldehydów, m.in. heksanal, nonanal i dekanalu.

Aromat świeżych orzechów pistacjowych zawierał głównie aldehydy, alkohole i kwasy. Podobne spostrzeżenia mieli ALASALVAR i SHAHIDI (2009), którzy zidentyfikowali w aromacie orzecha pistacjowego m.in. heksanal, nonanal, kwas octowy. Jednak należy wspomnieć, że analiza ich opierała się na surowcu prażonym, w którym stwierdzono dodatkowo obecność takich związków, jak: etanol, acetylofuran, 2-metylo-2-heksanal. Z kolei MERVAT i IN. (1981) zidentyfikowali w profilu związków lotnych orzecha pistacjowego m.in. heksanal, oktanal oraz 1-okten-3-ol.

Aromat świeżego orzecha włoskiego był zdominowany przez alkohole, kwasy i aldehydy. Podobnych obserwacji dokonali TORRES i IN. (2005), którzy analizowali skład aromatyczny oleju z orzecha włoskiego i wykazali dominujący udział alkoholi i aldehydów. Wśród oznaczonych alkoholi zidentyfikowali etanol, 1-pentanol, heksanol, w przypadku zaś aldehydów m.in. pentanal, heptanal, oktanal i nonanal. Także MARTINEZ i IN. (2006) wykazali dominację aldehydów i alkoholi w profilu lotnych związków w trzech odmianach świeżego orzecha włoskiego pozyskiwanych z dwóch lat upraw.

Źródła literaturowe potwierdzają, że dominującą grupę związków w aromacie orzecha ziemnego stanowią aldehydy, np. heksanal, benzaldehyd i nonanal, podobnie jak w niniejszym doświadczeniu. W aromacie tym stwierdzono również obecność alkoholu 1-pentanolu. NETA i IN. (2010) stwierdzili ponadto obecność takich związków, jak: oktanal, 1-okten-3-ol, kwas octowy, heksanal czy benzaldehyd.

Zaobserwowano, że zawartość heksanal w próbkach po okresie trzymiesięcznego przechowywania. STASHENKO i IN. (2000) zgodnie zauważyli, że heksanal jest markerem zmian oksydacyjnych tłuszczu. Jego koncentracja w produkcie przechowywanym jest największa, heksanal został wybrany jako wskaźnik zmian oksydacyjnych tłuszczu roślinnego. MOON i SHIBAMOTO (2009) zauważyli, że aldehydy, zwłaszcza heksanal i propanal, są drugorzędowymi produktami przemian kwasów tłuszczowych. Podobnych obserwacji dokonali TORRES i IN. (2005), którzy skupili się na zidentyfikowaniu prekursorów poszczególnych aldehydów. Wyniki ich pracy potwierdzają, że kwasy tłuszczowe są prekursorami m.in. pentanal, heksanal, heptanal, oktanal i nonanal. Potwierdzają to także BRUCKNER i WYLLIE (2008), opisując szlaki przemian składników produktów roślinnych. Powyższe wyniki badań potwierdzają także, że główne składniki produktów roślinnych, takie jak aminokwasy, a szczególnie kwasy tłuszczowe, w efekcie aktywności szeregu enzymów, takich jak: dekarboksylaza, deaminaza, desaturaza, fosfolipaza, lipooksygenaza, są przekształcane do prostszych związków, najczęściej aldehydów, które w dalszej konsekwencji są przekształcane do prostszych aldehydów, alkoholi i estrów. Intensywność rozkładu substratów zależy od czasu, jak i rodzaju substratu oraz innych czynników. Z kolei LEE i IN. (2011), analizując profile lotnych związków różnych odmian orzecha włoskiego, przypisali nadmiernej zawartości heksanal zapach ostry i zjełczały. Podobnie MEXIS i KONTOMINAS (2009 b) wykazali wzrost m.in. zawartości heksanal w profilu lotnych związków orzecha laskowego poddanego różnym dawkom napromieniowania. Wraz ze wzrostem dawki promieniowania obserwowano wzrost zawartości heksanal, jak i innych substancji, np.: 2-propanonu, 2-pentanonu, 1-heksanolu i nonanal. Dla niniejszej dyskusji wyników można przyjąć, że opisywane przez MEXISA i KONTOMINASA (2009 b) zmiany w profilu lotnych związków wywołane napromieniowaniem orzechów laskowych są symulacją zmian zachodzących w czasie przechowywania. W związku z tym można przypuszczać, że wzrost zawartości aldehydów, alkoholi itp. związków lotnych w czasie przechowywania orzechów odzwierciedla zmiany zachodzące w matrycy orzecha i w efekcie może być odzwierciedleniem ich jakości. Takie podejście sugerują w swoich badaniach nad prażonymi migdałami YANG i IN. (2013). Cytowani badacze zasugerowali, aby heksanal i nonanal zastosować jako wskaźnik trwałości prażonych migdałów zamiast standardowej oceny wartości nadtlenków.

## Wnioski

1. Proces trzymiesięcznego przechowywania różnych gatunków orzechów wywarł istotny wpływ na profil związków lotnych, pod względem jakościowym i ilościowym, poszczególnych gatunków orzechów.

2. Identyfikacja znacznych ilości związków z grup aldehydów i alkoholi może świadczyć o niekorzystnych przemianach nienasyconych kwasów tłuszczowych podczas przechowywania orzechów.

3. Ze względu na intensywne przemiany frakcji lotnej orzechów w czasie przechowywania należy stosować dodatkowe zabiegi spowalniające przemiany przechowalnicze w tych produktach.

4. Analiza zawartości związków lotnych z wykorzystaniem analiz chemometrycznych, jakim jest PCA, może być cennym wskaźnikiem oceny jakości przechowywanych orzechów.

## Literatura

- ALASALVAR C., SHAHIDI F., 2009. *Tree nuts. Composition, phytochemicals and health effects.* CRC Press, Boca Raton, FL.
- BEAULIEU J.C., GRIMM C.C., 2001. Identification of volatile compounds in cantaloupe at various developmental stages using solid phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.* 49: 1345-1352.
- BRUCKNER B., WYLLIE G.S., 2008. *Fruit and vegetable flavour.* Woodhead Publishing, Cambridge, England.
- CADWALLADER K.R., KIM H., PUANGPRAPHANT S., LORJAROENPHON Y., 2010. Changes in the aroma components of pecans during roasting. W: *Expression of multidisciplinary flavor science.* Red. I. Blank, M. Wüst, C. Yeretziyan. Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Winterthur, Schweiz: 301-304.
- EE CHIN NG, DUNFORD N.T., CHENAULT K., 2008. Chemical characteristic and volatile profile of genetically modified peanut cultivars. *J. Biosci. Bioeng.* 106, 4: 350-356.
- LEE J., VÁZQUEZ-ARAÚJO L., ADHIKARI K., WARMUND M., ELMORE J., 2011. Volatile compounds in light, medium, and dark black walnut and their influence on the sensory aromatic profile. *J. Food Sci.* 76: 199-204.
- DEL MAR CAJA M., RUIZ DEL CASTILLO M.L., ALVAREZ R.M., HERRAIZ M., BLANCK G.P., 2000. Analysis of volatile compounds in edible oils using simultaneous distillation – solvent extraction and direct coupling of liquid chromatography with gas chromatography. *Eur. Food Res. Technol.* 211: 45-51.
- MARTINEZ M.L., MATTEA M.A., MAESTRI D.M., 2006. Varietal and crop year effects on lipid composition of walnut (*Juglans regia*) genotypes. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83: 791-796.
- MASKAN M., KARATAS S., 1999. Storage stability of whole-split pistachio nuts (*Pistachia vera* L.) at various conditions. *Food Chem.* 66: 227-233.
- MERVAT M., SOLIMAN A., OSMAN F., EL-SAWY A., 1981. Volatile components of roasted pistachio nut. *Agric. Biol. Chem. Tokyo* 45, 9: 2123-2125.
- MEXIS S.F., KONTOMINAS M.G., 2009 a. Effect of  $\gamma$ -irradiation on the physicochemical and sensory properties of cashew nuts (*Anacardium occidentale* L.). *Food Sci. Technol.* 42: 1501-1507.
- MEXIS S.F., KONTOMINAS M.G., 2009 b. Effect of  $\gamma$ -irradiation on the physicochemical and sensory properties of hazelnuts (*Corylus avellana* L.). *Radiat. Phys. Chem.* 78: 407-413.
- MOON J.-K., SHIBAMOTO T., 2009. Antioxidant assays for plant and food components. *J. Agric. Food Chem.* 57: 1655-1666.
- NETA E.R., SANDERS T., DRAKE M.A., 2010. Understanding peanut flavor: a current review. W: *Handbook of fruit and vegetable flavors.* Red. Y.H. Hui. Wiley, Hoboken, NJ, USA: 985-1022.
- REED K.A., SIMS C.A., GORBET D.W., O'KEEFE S.F., 2002. Storage water activity affects flavor fade in high and normal oleic peanuts. *Food Res. Int.* 35: 769-774.
- SONDERS T.H., MCMICHAEL JR. R.W., HENDRIX K.W., 2000. Occurrence of resveratrol in edible peanuts. *J. Agric. Food Chem.* 48: 1243-1246.
- SRICHAMNONG W., WOOTTON M., SRZEDNICKI G., 2010. Effect of nut-in-shell storage conditions on volatile profile in macadamia nuts. *Julius-Kühn-Arch.* 425 (Proceedings of the 10th International Working Conference on Stored Product Protection): 270.

Derewiaka D., Paliwoda M., Zaręba D., 2014. Wpływ przechowywania na profil związków lotnych wybranych gatunków orzechów. *Nauka Przyr. Technol.* 8, 4, #51.

---

- STASHENKO E.E., PUERTAS M.A., MARTINEZ J.R., 2000. SPME determination of volatile aldehydes for evaluation of *in-vitro* antioxidant activity. *Anal. Bioanal. Chem.* 373: 70-74.
- TORRES M.M., MARTÍNEZ M.L., MAESTRI D.M., 2005. A multivariate study of the relationship between fatty acid and volatile flavor components in olive and walnut oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82: 105-110.
- WALL M.M., GENTRY T.S., 2007. Carbohydrata composition and color development during drying and roasting of macadamia nuts (*Macadamia integrifolia*). *Food Sci. Technol.* 40: 587-593.
- YANG J., LIU R.H., HALIM L., 2009. Antioxidant and antiproliferative activities of common edible nut seeds. *Lebensm.-Wiss. Technol.* 42: 1-8.
- YANG J., PAN Z., TAKEOKA G., MACKAY B., BINGOL G., BRANDL M.T., GARCIN K., MCHUGH T.H., WANG H., 2013. Shelf-life of infrared dry-roasted almonds. *Food Chem.* 138: 671-678.
- ZDYB H., 2009. Orzech włoski. PWRiL, Warszawa.

## EFFECT OF STORAGE ON THE PROFILE OF VOLATILE COMPOUNDS OF SELECTED SPECIES OF NUTS

**Summary.** The aim of this study was to determine the changes in the profile of volatile compounds of nine species of nuts before and after three months of storage in original packaging. For the analysis of volatile compounds the solid phase microextraction was used, separation of the compounds was carried out using GC-MS. During chemometric comparison of volatile compounds profiles between species and during storage, principal component analysis was used. The effect of storage time on the volatile fraction profile in each nut has been shown. Simultaneously the most intense effect of storage was observed in: walnuts, hazelnuts, peanuts and macadamia nuts. It has been shown that the analysis of changes of the content of volatile compounds, mostly aldehydes and alcohols, during nuts storage can be a valuable indicator of quality of the product.

**Key words:** profile of volatile compounds, nut, PCA

*Adres do korespondencji – Corresponding address:*

Dorota Derewiaka, Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159, 02-787 Warszawa, Poland, e-mail: dorota\_derewiaka@sggw.pl

*Zaakceptowano do opublikowania – Accepted for publication:*

23.07.2014

*Do cytowania – For citation:*

Derewiaka D., Paliwoda M., Zaręba D., 2014. Wpływ przechowywania na profil związków lotnych wybranych gatunków orzechów. *Nauka Przyr. Technol.* 8, 4, #51.