

Potencijal iskorištavanja otpadne biomase luka kao izvora bioaktivnih spojeva

Mikulić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:920250>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-10**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Ana Mikulić

0058211314

**POTENCIJAL ISKORIŠTAVANJA OTPADNE BIOMASE LUKA KAO
IZVORA BIOAKTIVNIH SPOJEVA**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Kemija i tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda

Mentor: dr.sc. Aleksandra Vojvodić Cebin

Zagreb, srpanj 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za Prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za tehnologiju ugljikohidrata i konditorskih proizvoda

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Potencijal iskorištavanja otpadne biomase luka kao izvora bioaktivnih spojeva

Ana Mikulić, 0058211314

Sažetak: Sukladno povećanju proizvodnje i prerade luka (*Allium cepa* L.) u svijetu u posljednjem desetljeću, velika količina nastale otpadne biomase predstavlja značajne ekonomske gubitke, ali i potencijalnu ekološku štetu. Konvencionalni načini zbrinjavanja teško se primjenjuju na otpadnu biomasu luka zbog izraženog karakterističnog mirisa, velike količine vode i podložnosti razvoju patogena. S obzirom na bogat kemijski sastav, valorizacija otpadne biomase luka kao izvora različitih funkcionalnih sastojaka danas sve više dobiva na važnosti. Cilj ovoga rada je sistematično prikazati dosadašnja istraživanja na otpadnoj biomasi luka vezana uz bioaktivni sastav, načine ekstrakcije polifenolnih spojeva te njihovu važnost i ponovnu primjenu u kontekstu prehrambene industrije. Otpadna biomasa luka može se smatrati vrijednim i do danas još uvijek nedovoljno iskorištenim izvorom različitih funkcionalnih sastojaka, među kojima se ističu flavonoli – kvercetin i derivati kvercetina, zatim fruktooligosaharidi i prehrambena vlakna općenito te organo-sumporni spojevi. Zbog svog prehrambenog podrijetla te značajnih funkcionalnih karakteristika, navedeni spojevi mogu se primijeniti u kreiranju inovativnih funkcionalnih prehrambenih proizvoda.

Ključne riječi: ekstrakcija, kvercetin, otpadna biomasa luka, polifenoli, valorizacija

Rad sadrži: 28 stranica, 8 slika, 6 tablica, 67 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: dr.sc. Aleksandra Vojvodić Cebin

Datum obrane: 10. srpnja 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor Thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering

Laboratory for Chemistry and Technology of Carbohydrates and Confectionery

Products

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

The potential of onion waste biomass as a source of bioactive compounds

Ana Mikulić, 0058211314

Abstract: In line with the increasing production and processing of onions (*Allium cepa* L.) worldwide, a large amount of generated onion waste biomass (OWB) presents significant economic loss and a potential environmental hazard. Conventional methods of disposal are difficult to apply to OWB due to its characteristic aroma, high water content and susceptibility to pathogen growth. Considering the rich chemical composition of OWB, its valorization as a source of functional ingredients is nowadays increasingly gaining importance. The aim of this paper is to systematically present previous research related to the bioactive composition of OWB, methods of extraction of polyphenolic compounds and their reutilization in food industry. Onion waste biomass can be considered a highly valuable, but still underutilized source of various functional ingredients, including flavonols - quercetin and quercetin derivatives, as well as of fructooligosaccharides and dietary fiber in general and organosulfuric compounds. Due to their food-derived nature and functional properties, these compounds can be used in the creation of innovative functional food products.

Keywords: extraction, onion waste biomass, polyphenols, quercetin, valorization

Thesis contains: 28 pages, 8 figures, 6 tables, 67 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD Aleksandra Vojvodić Cebin

Defence date: July 10th 2020

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Agroindustrijski otpad	2
3. Luk i otpadna biomasa luka	4
3.1. Luk (<i>Allium cepa</i> L.) - podrijetlo i morfološke karakteristike	4
3.2. Proizvodnja luka i nastanak otpadne biomase	6
3.3. Sastav otpadne biomase luka	8
3.3.1. Fruktooligosaharidi (FOS)	10
3.3.2. Organo-sumporni spojevi	11
3.3.3. Polifenoli	12
3.3.3.1. Kvercetin i derivati kvercetina	13
3.3.3.2. Protokatehinska kiselina	16
3.4. Metode ekstrakcije polifenolnih spojeva iz otpadne biomase luka	17
3.5. Mogućnosti korištenja polifenolnih ekstrakata	20
4. Zaključci	21
5. Popis literature	22

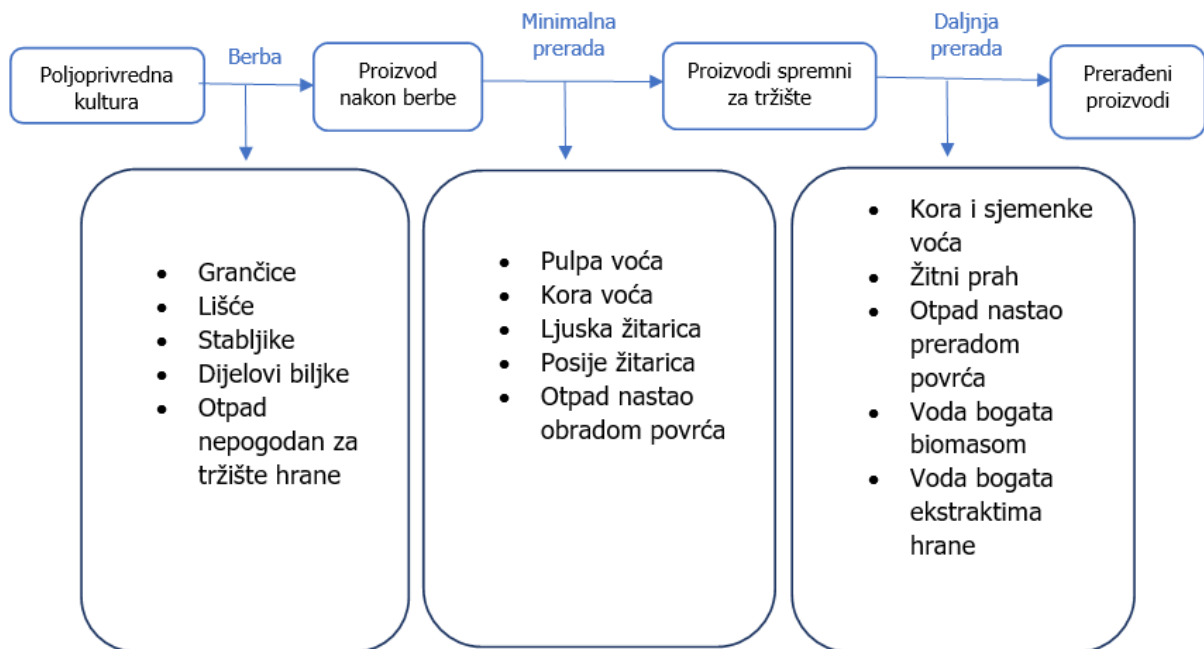
1. Uvod

U industrijskom načinu proizvodnje hrane, kakav poznajemo danas, dolazi do značajnih gubitaka vrijednih prehrambenih i neprehrambenih sastojaka hrane u obliku različitih nusproizvoda (Nile i sur., 2017). Najveći gubitci ostvaruju se u proizvodnji hrane iz sirovina biljnoga podrijetla, odnosno voća i povrća, te se uglavnom odnose na otpad nastao guljenjem (Gustavsson i sur., 2011). S razvojem svijesti o potrebi za održivim načinom proizvodnje hrane te smanjenjem ekonomskih gubitaka i ekoloških učinaka nastalih gomilanjem otpada iz proizvodnje hrane, danas se istražuju različiti načini valorizacije i ponovnog korištenja ovih materijala. U skladu s time, posljednjih desetljeća raste važnost otpadne biomase različitog biljnog podrijetla kao novog obnovljivog izvora za proizvodnju biokemikalija i biogoriva (Choi i sur., 2015). U ovom radu detaljno je prikazan potencijal iskorištavanja otpadne biomase luka (*Allium cepa* L.) kao izvora bioaktivnih spojeva. Otpad iz prerade luka, za razliku od mnogih drugih biljnih ostataka, nije pogodan za iskorištavanje u obliku krmiva, zbog jake arome, kao ni za kompostiranje zbog podložnosti razvoju fitopatogena (Schieber i sur., 2001). Luk i otpadna biomasa luka posebice su bogati neprehrambenim komponentama poput oligomernih vlakana te polifenolnih spojeva i stoga je valorizacija ovog materijala usmjerena na njegovu ponovnu primjenu primarno kao prirodnog izvora prebiotika i antioksidansa u prehrambenim proizvodima (Roldán i sur., 2008), ali i drugih funkcionalnih komponenata. Ekstrakti bioaktivnih spojeva iz otpadne biomase luka, u kontekstu prehrambene industrije, potencijalno se najznačajnije mogu primijeniti kao funkcionalni sastojci inovativnih, obogaćenih prehrambenih proizvoda, ali i u svrhu sprječavanja posmeđivanja proizvoda od voća i povrća te kao prirodno bojilo. Mnogobrojni zdravstveni učinci polifenolnih spojeva koji se nalaze u luku također otvaraju mogućnosti za njihovu primjenu u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji.

S obzirom na navedeno, cilj ovoga rada je sistematično prikazati potencijal bioaktivnog sastava otpadne biomase luka kao osnovu za valorizaciju ove sekundarne biljne sirovine u proizvodnji funkcionalnih prehrambenih proizvoda. U ovome radu opisane su specifičnosti proizvodnje luka i nastanka otpadne biomase, osnovne bioaktivne komponente u njezinom sastavu te načini izdvajanja i potencijalne primjene cjelovitog stabiliziranog materijala ili polifenolnih ekstrakata.

2. Agroindustrijski otpad

Biljni agroindustrijski otpad čine različiti ostaci nakon berbe ili prerade osnovnih sirovina. S obzirom na podrijetlo nastanka, mogu se podijeliti na (1) poljoprivredne nusproizvode berbe, (2) nusproizvode nakon berbe (*engl.* post-harvest by-products) i (3) nusproizvode i otpad prerade, kako je prikazano na slici 1 (Routray i Orsat, 2017). U poljoprivredni otpad berbe ubrajaju se grančice, lišće, pljevica i drugi nejestivi dijelovi biljke; u otpad nakon berbe koštice, pulpa, kožica različitog voća, posije žitarica i slično, koji se izdvajaju prije daljnje prerade sirovine; dok se u otpad prerade ubrajaju svi odbačeni dijelovi prilikom prerade sirovine u neki konzumni oblik, a uključuju primjerice kominu, pogače nakon proizvodnje ulja, koštice i sjemenke nakon proizvodnje sokova i voćnih namaza, iscrpljenu sirovinu te otpadnu procesnu vodu.



Slika 1. Podjela agroindustrijskog otpada po fazama prerade (Routray i Orsat, 2017)

Prehrambena industrija općenito generira velike količine agroindustrijskog otpada, a za pojedinu sirovinu to ovisi o intenzitetu njezine proizvodnje te načinu i intenzitetu prerade. U tablici 1 prikazani su nusproizvodi prerade nekoliko biljnih sirovina te njihov sastav kao potencijal za njihovu ponovnu primjenu. Velike količine agroindustrijskog otpada koje se svakodnevno proizvode značajno utječu na okoliš zbog spore biorazgradivosti, onečišćenja voda, emisije metana i sličnih ekoloških problema (Misi i Forster, 2002).

Tablica 1. Količina i vrijedne komponente odabranih vrsta biljnog agroindustrijskog otpada

	Vrsta agroindustrijskog otpada	Količina	Vrijedne komponente	Izvor podatka
POVRĆE	Otpadna biomasa luka	> 500,000 t god ⁻¹ u Europi	Kvercetin i njegovi glikozidi, protokatehinska kiselina; fruktooligosaharidi; prehrambena vlakna; S-alk(en)il-L-cistein sulfoksidi	Sharma i sur., 2016. Schieber i sur., 2001.
	Otpadna biomasa rajčice	3-7% početne mase (prerada u sok)	Prehrambena vlakna, karotenoidi (likopen), polifenoli	Routray i Orsat, 2017. Schieber i sur., 2001.
	Otpadna biomasa mrkve	30-40% početne mase (prerada u sok)	Prehrambena vlakna, polifenoli (antocijanini, karotenoidi)	Vodnar i sur., 2017. Aimaretti i sur., 2014. Schieber i sur., 2001.
	Otpadna biomasa krumpira	15-40% početne mase (guljenje)	Topljivi ugljikohidrati, ortofosfati, polifenoli (klorogenska, kafeinska, protokatehinska, galna kiselina)	Parawira i sur., 2004. Schieber i sur., 2001.
VOĆE	Otpadna biomasa banane (kora)	30% zrelog ploda banane	Prehrambena vlakna, polifenoli (rutin, ferulinska kiselina)	Sellin i sur., 2013. Schieber i sur., 2001.
	Otpadna biomasa naranče	15% početne mase (prerada u sok)	Prehrambena vlakna, pektini, celuloza, polifenoli	Routray i Orsat, 2017. O'Shea i sur., 2012.
	Otpadna biomasa jabuke	25% mase svježeg ploda jabuke	Pektini, prehrambena vlakna, polifenoli	Routray i Orsat, 2017. Schieber i sur., 2001.

Konvencionalni načini iskorištavanja agroindustrijskog otpada obuhvaćaju korištenje u obliku stočne hrane ili gnojiva, kompostiranje te spaljivanje (Santiago i sur., 2019). Međutim, nisu sve vrste agroindustrijskog otpada pogodne za konvencionalne načine zbrinjavanja. Neke vrste agroindustrijskog otpada nije moguće koristiti kao stočnu hranu ili gnojivo, zbog

specifičnog kemijskog sastava, a također, zbog velikog udjela vode, spaljivanje biljnog otpada često nije praktično, niti ekološki prihvatljivo. Kao alternativa, sve se više istražuju novi načini iskorištavanja agroindustrijskog otpada koji se temelje na povratu i ponovnom korištenju nutritivnih i nenutritivnih komponenata (Galanakis, 2012). Agroindustrijski otpad time postaje vrijedna sekundarna sirovina za izdvajanje različitih biološki aktivnih spojeva koji se mogu primijeniti u proizvodnji novih funkcionalnih prehrambenih proizvoda. Osim bogatog kemijskog sastava, ponovno korištenje agroindustrijskog otpada povoljno je i s ekološkog i ekonomskog stajališta (Mussato i sur., 2012). Prednost korištenja ovih otpadnih materijala čini i njihova velika dostupnost te vrlo niska početna cijena (Mussato i sur., 2012). Zahvaljujući svom biljnom podrijetlu, biljni agroindustrijski otpad obiluje ugljikohidratima, prvenstveno prehrambenim vlaknima te brojnim biološki aktivnim komponentama, među kojima se ističu polifenoli.

Iskorištavanje nusproizvoda obrade voća i povrća kao izvora funkcionalnih spojeva te njihova ponovna primjena u proizvodnji hrane obećavajuće je područje istraživanja koje zahtijeva interdisciplinarni pristup, uključujući tehnologe, nutricioniste i toksikologe (Schieber i sur., 2001).

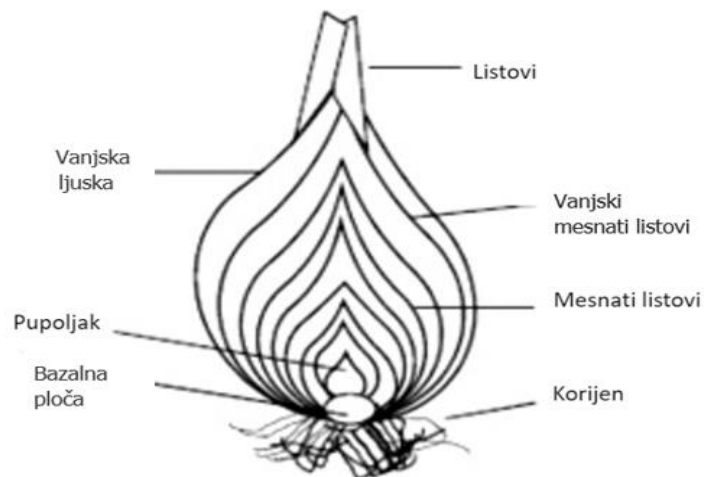
3. Luk i otpadna biomasa luka

U sljedećim poglavljima pobliže će se prikazati karakteristike otpadne biomase luka, od načina njezina nastanka te osnovnog kemijskog i bioaktivnog sastava do načina primjene u prehrambenim proizvodima.

3.1. Luk (*Allium cepa* L.) - podrijetlo i morfološke karakteristike

Luk (*Allium cepa* L.) je dvogodišnja biljka iz porodice *Alliaceae* koja broji oko 3 500 vrsta, a samo rod *Allium* više od 600 vrsta (Putnik i sur., 2019a). Osim luka, ovom rodu pripadaju i druge često korištene vrste u ljudskoj prehrani, poput češnjaka, poriluka, vlasca i ljutike (slika 2). Najveća raznolikost *Allium* vrsta nalazi se u pojasu od mediteranskog sliva do Irana i Afganistana (Lawande, 2012). Luk je podrijetlom iz srednje Azije te postoje podaci da se u prehrambene svrhe koristi već nekoliko tisuća godina, čime se ubraja u najstarije kultivirano povrće (Kuate, 2017). Konzumira se u raznim oblicima te je neizostavan dio ljudske prehrane (Lawande, 2012). Brojnost i različito podrijetlo *Allium* vrsta te prirodna adaptabilnost na

različite okolišne uvjete, doprinijele su njihovom uspješnom uzgoju gotovo u svim vegetacijskim zonama (Kuete, 2017).



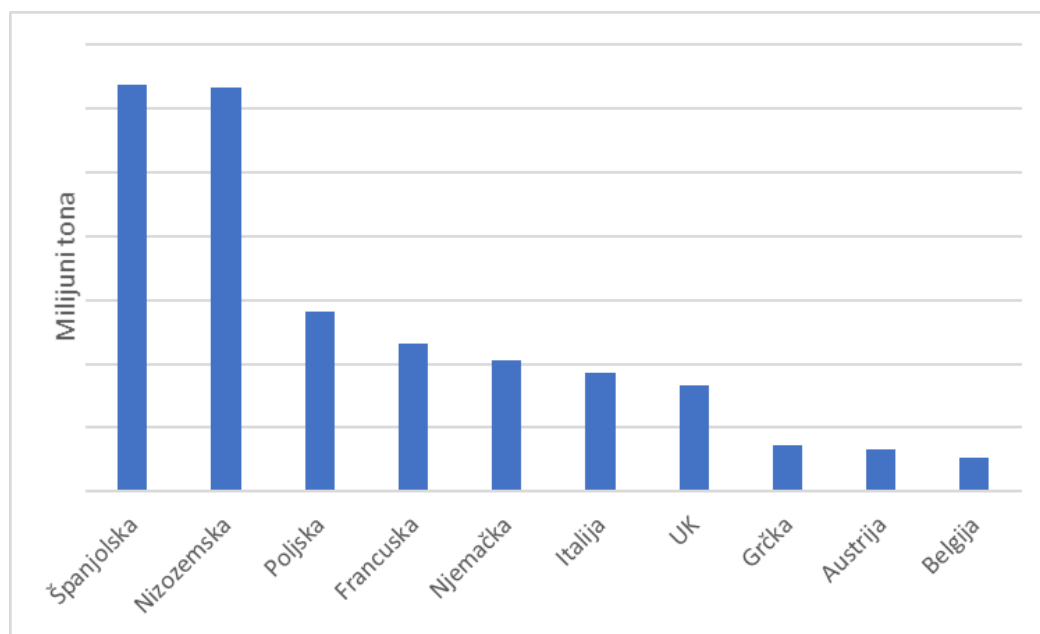
Slika 2. Vrste iz porodice *Allium* (Putnik i sur., 2019b) i morfologija lukovice luka (*Allium cepa* L.) (El Mashad i sur., 2019)

Komercijalno iskoristivi dio biljke luka – lukovica, razvija se pod zemljom na kraju prve godine rasta zbog čega se luk najčešće uzgaja kao jednogodišnja kultura (Slimestad i sur., 2007). Lukovica (glavica luka) predstavlja skladišni dio biljke koji se formira bubrenjem cilindrično postavljenih baza listova uslijed nakupljanja vode i produkata fotosinteze iz nadzemnih dijelova biljke (El Mashad i sur., 2019). Modificirani nabubreni listovi (*engl.* scales) međusobno su povezani na kratkoj i plosnatoj stabljici u obliku diska, tzv. bazalnoj ploči (El Mashad i sur., 2019; Currah i sur., 2012). Morfologija lukovice luka prikazana je na slici 2. Lukovice luka mogu se razlikovati u veličini, obliku i boji, što je najvjerojatnije posljedica prirodne hibridizacije i pripitomljavanja vrste (Lawande, 2012). Boja lukovice (vanjske suhe ljuske, ali i unutrašnjih mesnatih listova) može varirati od bijele i žute do

ljubičaste, dok se prema varijacijama u okusu razlikuju slatke i neslatke vrste (Santiago i sur., 2019).

3.2. Proizvodnja luka i nastanak otpadne biomase

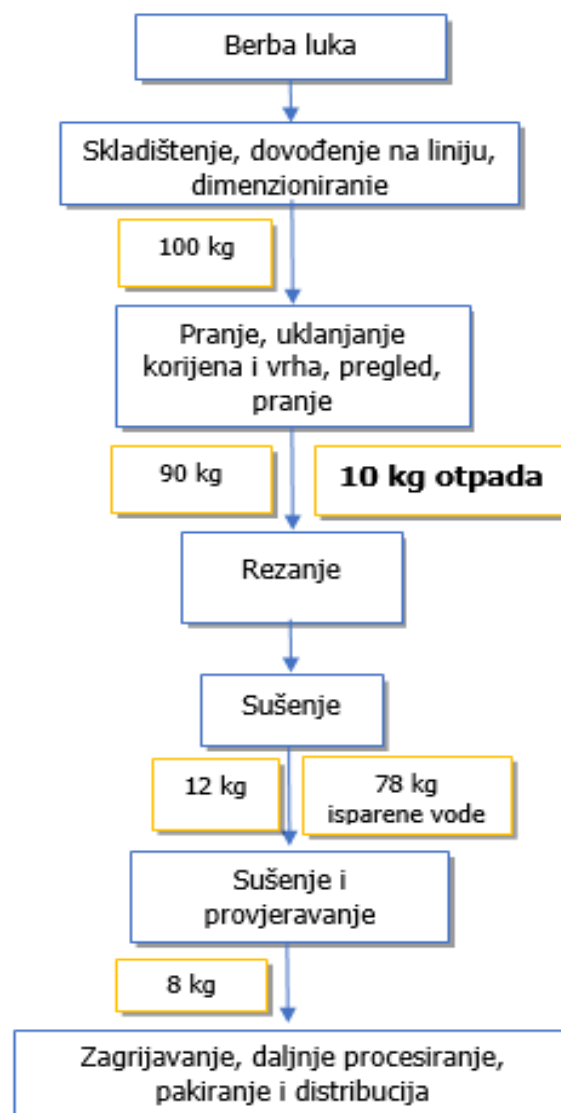
Luk se danas uzgaja u velikim količinama, a njegova proizvodnja je u stalnom porastu. Prema podacima FAOSTAT-a (2020), proizvodnja luka u 2018. godini iznosila je približno 97 milijuna tona, što je u odnosu na prethodno desetogodišnje razdoblje porast od najmanje 25%. Prema podacima Organizacije za prehranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (FAO) najveći svjetski proizvođač luka u 2018. godini bila je Kina s proizvodnjom od 22,4 milijuna tona (27% ukupne svjetske proizvodnje), a zatim Indija s proizvodnjom od 15 milijuna tona (20% ukupne svjetske proizvodnje). Proizvodnja luka u Europskoj uniji (EU) čini 9,25% ukupne svjetske proizvodnje (FAOSTAT, 2020). Među vodećim EU zemljama proizvođačima luka, ističu se Nizozemska i Španjolska (slika 3), dok je u Republici Hrvatskoj proizvodnja u 2018. godini iznosila 24 750 tona (FAOSTAT, 2020). S obzirom na intenzitet proizvodnje, smatra se da je luk druga po redu najvažnija poljoprivredna kultura nakon rajčice (Choi, 2015).



Slika 3. Podaci o proizvodnji luka u Europskoj uniji za 2018.godinu (FAOSTAT, 2020)

Luk se često koristi u prehrambenoj industriji. Iako se glavice relativno dugo mogu skladištiti, skladištenje duže od 5-6 mjeseci može rezultirati gubitkom čak 25-30% luka (Lawande,

2012). Luk se najčešće koristi u svom izvornom svježem obliku, međutim, globalno tržište se sve više fokusira na trajne proizvode poput dehidriranog luka u obliku kolutova, granula ili praha, zatim smrznutog luka ili konzerviranog luka u octu ili salamuri (Lawande, 2012). Da bi se luk mogao dalje procesirati najprije se mora oguliti, odnosno, moraju se ukloniti nejestivi dijelovi koje čine vanjska suha ljuska te vršni dijelovi i korjenčići. U industrijskoj proizvodnji koriste se automatski uređaji za čišćenje luka koji generiraju velike količine otpadne biomase. Na primjeru proizvodnje dehidriranog luka (slika 4) vidljivo je da se čišćenjem i rezanjem izgubi i do 10% početne mase sirovine u obliku nusproizvoda – otpadne biomase luka.



Slika 4. Proces proizvodnje dehidriranog luka (Lawande, 2012)

Preradom luka izdvaja se određena količina otpada koja najviše nastaje u početnim fazama prerade, odnosno čišćenjem glavica. Takvu otpadnu biomase najčešće sačinjavaju vanjska suha ljuska, dio unutarnjih listova te vrh i korjenčić glavice (Nile i sur., 2017). Osim toga, u širem smislu, otpadnoj masi luka pripadaju i glavice nedostatne kvalitete za proizvodnju

(oštećene, trule, nedostatne veličine i sl.) (Nile i sur., 2017). Otpadna biomasa luka (slika 5) ima jak miris zbog čega nije pogodna za korištenje kao hrana za životinje, a ne može se koristiti ni kao gnojivo zbog podložnosti razvoju patogena, posebice *Sclerotium cepivorum* (bijela trulež) (Sharma i sur., 2016). Također, zbog visokog udjela vode, otpadnu biomasu luka nije prikladno spaljivati, a osim toga, samo spaljivanje otpada je i ekološki neprihvatljivo zbog razvoja ugljičnog dioksida (Sharma i sur., 2016). Upravo ovi razlozi jedan su od glavnih pokretača pronalaska alternativnih, adekvatnih načina zbrinjavanja i ponovnog iskorištavanja otpadne biomase luka. Jedan od potencijalnih načina svakako je korištenje otpadne biomase luka kao prirodnog izvora visoko vrijednih funkcionalnih sastojaka budući da je luk bogat spojevima koji su pokazali pozitivan utjecaj na ljudsko zdravlje (Benitez i sur., 2011).



Slika 5. Otpadna biomasa luka (Anonymous I, 2020)

3.3. Sastav otpadne biomase luka

Osnovni kemijski sastav otpadne biomase luka usko je povezan s osnovnim sastavom cijele lukovice luka. Razlike, tj. sličnosti sastava luka i njegove otpadne biomase prikazane su u tablici 2. U lukovici luka i otpadnoj biomasi luka od makronutrijenata su najzastupljeniji ugljikohidrati, koji se općenito mogu podijeliti na strukturne i nestrukturne. Udio strukturnih ugljikohidrata vidljiv je kroz udio prehrambenih vlakana, dok je udio nestrukturnih ugljikohidrata zasebno naveden, iako mnogi od njih imaju svojstva prehrambenih vlakana. Otpadna biomasa luka u odnosu na cijele glavice ili njihov jestivi dio sadrži puno više suhe tvari, približno 90%. U suhoj tvari otpadne biomase najzastupljenija su vlakna velike molekulske mase, s približno 64%, dok se za nestrukturne ugljikohidrate procjenjuje da su zastupljeni s približno 19% suhe tvari. Za razliku od otpadne biomase, u jestivom dijelu luka

dominiraju nestrukturani ugljikohidrati, a vlakna su relativno malo zastupljena. Iz ovih razlika se može pretpostaviti da su vlakna glavice luka koncentrirana u dijelovima koji se odbacuju prilikom prerade, kao što su vanjska suha ljuska te vršni dijelovi glavice i korjenčići. Sukladno tome, ako se promatra prosječni sastav cijelih glavica u odnosu na samo jestive dijelove, vidljiv je porast udjela vlakana. Luk općenito, pa tako i otpadna biomasa luka, sadrže relativno mali udio masti i proteina, dok udio mineralnog ostatka u otpadnoj biomasi iznosi približno 9,5% suhe tvari. Od minerala u luku najzastupljeniji su kalij, kalcij i fosfor (Nile i sur., 2017), a u 100 g svježeg proizvoda nalazi se 80-110 mg K, 200-430 mg P i 190-540 mg Ca (Lawande, 2012). Također treba imati na umu da su podaci prikazani u tablici 2 ilustrativni te da se pojedini udjeli značajno mogu razlikovati s obzirom na promatrani varijetet luka ili primijenjenu analitičku metodologiju, dok kod otpadne biomase luka, i s obzirom na udjele pojedinih otpadnih dijelova u cjelokupnoj otpadnoj biomasi.

Tablica 2. Usporedba osnovnog kemijskog sastava luka i otpadne biomase luka

Makrokomponente	Udio u 100 g jestivog dijela luka ^{a,d}	Udio u 100 g cijelih glavica luka ^{b*}	Udio u 100 g otpadne biomase luka ^c
Voda	86,6	83,0-89,2	10,7
Proteini	1,2	1,6-1,7**	6,2
Masti	0,1	-	0,8
Mineralni ostatak	0,6	3,4-5,5	8,4
Vlakna	0,4	3,4-3,8	57,2
Ugljikohidrati	11,1	-	16,7***

^a Sampath Kumar i suradnici (2010); ^b Jaime i suradnici (2002); ^c Vojvodić i suradnici (2016); Lawande (2012)

*raspon vrijednosti s obzirom na 3 varijeteta luka

**izraženo kao ukupni dušik

***izračunato kao razlika do 100% ukupne mase u odnosu na druge makrokomponente

Luk i njegovi sekundarni biljni ostaci (otpadna biomasa) su vrlo dobar izvor aromatičnih spojeva, prehrambenih vlakana, nestrukturanih ugljikohidrata poput fruktana i fruktooligosaharida, zatim flavonoida, posebice kvercetina i njegovih glikozida (Albishi i sur., 2013) te S-alk(en)il-L-cistein sulfoksida (Sharma i sur., 2016).

3.3.1. Fruktooligosaharidi (FOS)

Fruktooligosaharidi (FOS) su jedna od skupina fruktana, složenih polimera fruktoze koji se u mnogim biljnim vrstama nalaze kao skladišni ugljikohidrati, primjerice u luku, šprarogama, banani (Jaime i sur., 2000). U kemijskom smislu, fruktani i FOS sastoje se od međusobno povezanih jedinica fruktoze koje se nadovezuju na ishodišnu molekulu saharoze (polifruktozilsaharoze). Prema položaju glikozidnih veza kojima su povezane fruktozilne jedinice, fruktani se općenito mogu podijeliti na (1) inulinski tip, karakteriziran β -(2→1) vezom, (2) levanski tip, karakteriziran β -(2→6) vezom te (3) graminan – razgranati oblik u kojem su zastupljena oba navedena tipa glikozidnih veza (Benkeblia, 2013). Kao što im naziv i govori, FOS podrazumijevaju fruktane niskog stupnja polimerizacije (DP), tj. oligomerne oblike od 3 do 12 povezanih monomernih jedinica (DP 3-12) (Sharma i sur., 2016).

U svježem luku, nestrukturani ugljikohidrati, uključujući glukozu, fruktozu, saharozu i FOS, čine i do 65% suhe tvari, a FOS nadalje čine i do 87% svih fruktana (Sharma i sur., 2016). Dominanti FOS u luku su kestoza (DP 3), nistoza (DP 4) i fruktofuranozilnistoza (DP 5), od kojih najviše kestoza (Jamie i sur., 2000; Benitez i sur., 2011). S obzirom na strukturu navedenih FOS, može se zaključiti da FOS u luku općenito pripadaju inulinskom tipu fruktana. U radu Jaime i suradnika (2001), udio FOS u luku, određen kao zbroj kestoze, nistoze i fruktofuranozilnistoze, iznosio je 30-60% ukupnih fruktana, ovisno o varijetetu luka. U otpadnoj biomasi luka FOS nisu toliko zastupljeni kao u jestivom dijelu luka, s obzirom da se njihov udio smanjuje od unutrašnjih prema vanjskim dijelovima glavice (Jamie i sur., 2000).

Najvažnija prehrambena karakteristika FOS, a time i njihova funkcionalna važnost, je neprobavljivost te pozitivan učinak na crijevnu mikrobiotu, zbog čega se i do danas konvencionalno smatraju prebioticima (Gibson i Roberfroid, 1995; Roberfroid, 2007). Prebiotici su sastojci hrane koje gastrointestinalni enzimi ne mogu hidrolizirati, usljed čega relativno nepromijenjeni dolaze u debelo crijevo gdje selektivno stimuliraju rast i/ili aktivnost ograničenog broja bakterijskih vrsta, čime osiguravaju ravnotežu intestinalne mikrobiote te posljedično pozitivno djeluju na ukupno zdravstveno stanje domaćina (Rosa i sur., 2019). S obzirom na navedene učinke, FOS se, budući da su oligosaharidi, također smatraju i prehrambenim vlaknima, zajedno sa strukturnim biljnim polisaharidima, ligninom, gumama i voskovima (Rodríguez i sur., 2006). FOS su slatkastog okusa, a budući da ih ljudski organizam ne može probaviti, kalorijska vrijednost im je niska te ne utječu na razinu šećera u krvi zbog čega su pogodni i za dijabetičare (Rosa i sur., 2019).

Iako ne obiluje fruktooligosaharidima kao jestivi dijelovi luka, a s obzirom na iznimnu funkcionalnu važnost, otpadna biomasa može sve smatrati vrijednim izvorom FOS.

3.3.2. Organo-sumporni spojevi

Organo-sumpornim spojevima nazivaju se organski spojevi koji sadrže sumpor. Organo-sumporni spojevi u luku nalaze se uglavnom u obliku cisteinskih derivata, tj. *S*alk(en)il cistein sulfoksida (ACSO) među kojima su najznačajniji (+)-*S*-metil-L-cistein sulfoksid (metiin), (+)-*S*-propil-L-cistein sulfoksid (propiin) i *trans*(+)-*S*-(propen-1-il)-L-cistein sulfoksid (izoaliin) (Griffiths i sur., 2002; Benitez i sur., 2011). U luku se dominantno nalazi izoaliin, čiji udio iznosi i do 80% ACSO te je najodgovorniji za karakterističnu aromu luka (Griffiths i sur., 2002; Benitez i sur., 2011). Razvoj karakteristične arome povezuje se hidrolizom ACSO te nastankom reaktivnih, hlapljivih sumporovih spojeva – tiosulfinata. Hidroliza se odvija enzimskim putem uslijed kontakta nehlapljivih ACSO, smještenih u citoplazmi, te enzima aliinaze, oslobođenog iz vakuole uslijed oštećivanja stanica, primjerice, rezanjem (Abrameto i sur., 2010).

Sastav organo-sumpornih spojeva u ljusci luka sličan je sastavu u lukovici luka te su tako dominantni organo-sumporni spojevi *trans*(+)-*S*-1-propenil-L-cistein, (+)-*S*-metil-L-cistein sulfoksid i (+)-*S*-propil-L-cistein sulfoksidi (Benitez i sur., 2011). Organo-sumporni spojevi iz otpadne biomase luka mogu inhibirati agregaciju trombocita u ljudskoj krvi i imaju potencijal za primjenu u liječenju kardiovaskularnih bolesti i stanja (Sharma i sur., 2016). Razgradni produkti *S*alk(en)il-L-cistein sulfoksida, tiosulfati i polisulfati, posjeduju antidijabetičko, antibiotičko i druge biološke učinke (Augusti, 1996). Osim primjene s obzirom na fiziološke učinke, ekstrakti otpadne biomase luka bogati organo-sumpornim komponentama koriste se i za sprječavanje posmeđivanja voća i povrća, do kojeg dolazi tijekom rukovanja, procesiranja i skladištenja (Kim i sur., 2005.). S obzirom da potrošači sve više zahtijevaju prirodno podrijetlo svih sastojaka hrane, uključujući i sredstva za sprječavanje posmeđivanja (Schieber i sur., 2001), otpadna biomasa luka predstavlja potencijalno važan izvor organo-sumpornih spojeva kao industrijski važnih aditiva – inhibitora enzimskog posmeđivanja.

3.3.3. Polifenoli

Polifenoli su velika skupina spojeva koji se sintetiziraju u biljkama (sekundarni biljni metaboliti) kao odgovor na stresne čimbenike u okolišu (Pandey i Rizvi, 2009). Smatraju se najrasprostranjenijim biljnim metabolitima u prirodi, a mogu se pronaći u svim biljnim vrstama (Belščak-Cvitanović i sur., 2018). U smislu biokemijskog podrijetla i kemijske strukture, polifenoli obuhvaćaju različite kemijske spojeve nastale biokemijskih putevima šikiminske i/ili octene kiseline, a obuhvaćaju od jednostavnih struktura koje se sastoje od jednog aromatskog prstena, primjerice fenolnih kiselina i fenolnih alkohola, do složenijih struktura kondenziranih aromatskih prstenova s više hidroksilnih supstituenata te polimeriziranih oblika molekula (Belščak-Cvitanović i sur., 2018). Primarna fiziološka uloga polifenola u biljkama je zaštita od biotičkog i abiotičkog stresa te su zbog toga ovi spojevi najzastupljeniji u vanjskim dijelovima biljke. Polifenolni spojevi mogu se nalaziti u topljivom obliku, bilo kao slobodni ili konjugirani spojevi (estreri, glikozidi) ili netopljivi uslijed povezanosti sa staničnim makromolekulama, poput proteina ili ugljikohidrata (najčešće polisaharida), ili pak uslijed polimerizacije (Acosta-Estrada i sur., 2014; Belščak-Cvitanović i sur., 2018). Polifenoli se mogu podijeliti na različite načine, primjerice, prema prirodnom podrijetlu, rasprostranjenosti u prirodi, biološkoj funkciji i kemijskoj strukturi. Najčešći način podjele polifenola uključuje podjelu na fenolne kiseline (hidroksicimetne i hidroksibenzojeve), flavonoide (antocijanini, flavonoli, flavanoli, flavoni), stilbene, lignane te druge fenole (Pandey i Rizvi, 2009). Među navedenima, posebno se ističu flavonoidi kao najbrojnija polifenolna skupina s preko 6000 spojeva koji se mogu naći u hrani biljnoga podrijetla (Bravo, 1998; Vuolo i sur., 2019). Općenitu strukturu flavonoida čine 2 aromatska prstena povezana mostom od 3 ugljikova atoma (C6-C3-C6 kostur) koji formiraju heterociklički prsten. Supstitucija heterocikličkog prstena uvjetuje različite podskupine flavonoida: flavonole, flavone, flavanone, flavanole, isoflavone, flavanonole i antocijanidine. Razlike u supstituciji dvaju aromatskih prstena rezultiraju različitim spojevima unutar pojedine podskupine (Vuolo i sur., 2019). U biljnim izvorima, flavonoidi se često nalaze u konjugiranom obliku kao glikozidi, odnosno vezani sa šećerima. Najčešći šećeri koji se mogu naći u sastavu glikozida flavonoida su: glukoza, galaktoza, ramnoza, apioza, tvoreći *O*- ili *C*-glikozide (Vuolo i sur., 2019). Polifenoli u hrani doprinose njezinim senzorskim karakteristikama (boja i okus), no puno važniji od toga je njihov fiziološki učinak; naime, polifenoli su najvažniji antioksidansi u prehrani (Tylewicz i sur., 2018). Također, antioksidacijska svojstva polifenola otvaraju mogućnosti njihove industrijske primjene kao aditiva za zaštitu lako oksidirajućih sastojaka hrane. Polifenole svakodnevno konzumiramo

unosom različitih namirnica biljnoga podrijetla te svježeg voća, povrća i drugih biljnih vrsta. Konzumacija namirnica bogatih polifenolima povezuje se s brojnim pozitivnim učincima na zdravlje, poput smanjena rizika od kroničnih bolesti i karcinoma te kardiovaskularnih bolesti i neurodegenerativnih poremećaja (Vauzour i sur., 2010). Na slici 6 prikazani su neki od pozitivnih učinaka koje polifenoli imaju na zdravlje ljudi.



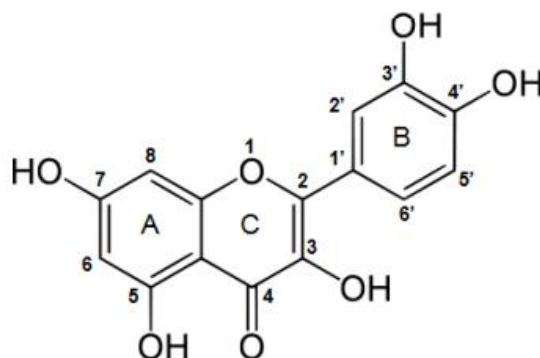
Slika 6. Zaštitni utjecaj polifenola (Pandey i Rizvi, 2009)

U otpadnoj biomasi luka od polifenolnih spojeva su najzastupljeniji flavonoidi, točnije njihove podskupine flavonola, dominantnih u varijetetima crvenog luka, i antocijanina, koji dominiraju u ljubičastim varijetetima (Griffiths i sur., 2002). S obzirom na tržišnu dominantnost varijeteta crvenog luka, u kontekstu polifenolnog sastava, otpadna biomasa luka se najčešće spominje kao izvor flavonola. Dominantni flavonoli u luku općenito, a tako i u njegovoj otpadnoj biomasi su kvercetin i njegovi derivati u obliku glikozida. Polifenolni spojevi zastupljeniji su u ljusci luka u odnosu na jestivi dio glavice, a posebice se to odnosi na flavonoide kojih može biti više i za približno 2 - 10 g kg⁻¹ u otpadnim dijelovima (Albishi i sur., 2013). Osim flavonoida, u luku se u značajnijem udjelu nalaze i fenolne kiseline, posebice iz skupine hidroksibenzojevih kiselina. U sljedećim poglavljima pobliže su objašnjene dominantne polifenolne komponente u otpadnoj biomasi luka.

3.3.3.1. Kvercetin i derivati kvercetina

Kvercetin je polifenolni spoj iz podskupine flavonola, koja pripada osnovnoj skupini polifenola - flavonoidima. Njegova kemijska struktura (slika 7) osnovni je kostur i drugih flavonoida, te

se često smatra predstavnikom ove skupine polifenolnih spojeva (D'Andrea, 2015). Opći podaci o kvercetinu prikazani su u tablici 3.



Slika 7. Struktura kvercetina (D'Andrea, 2015)

Tablica 3. Opći podaci o kvercetinu (D'Andrea, 2015)

KVERCETIN	
IUPAC naziv	2-(3,4-dihidroksifenil)-3,5,7-trihidroksikromen-4-on
Molekulska formula	C ₁₅ H ₁₀ O ₇
Molekulska masa	302,2357 g mol ⁻¹
Topljivost	vrlo topljiv u eteru i metanolu, dobro topljiv u etanolu, acetonu, piridinu, octenoj kiselini
Izgled	kristalični prah žute boje

U luku općenito, a time i u njegovoj otpadnoj biomasi, dominantno su zastupljeni flavonoli. Među njima se ističe kvercetin i njegovi derivati u obliku glukozida, posebice kvercetin-4'-glukozid i kvercetin-3,4'-diglukozid (Singh i sur, 2009, Nile i sur., 2017), koji čine i do 80% ukupnih flavonoida u luku (Benítez i sur., 2011), a prema nekima autorima i do 93% (Ko i sur., 2015), što upućuje na razlike između varijeteta. Zastupljenost flavonoida općenito, kao i podskupina flavonoida i pojedinačnih spojeva uvelike ovisi o varijetetu luka, promatranom dijelu glavice te uvjetima uzgoja i čuvanja nakon berbe (Benítez i sur., 2011). U tablici 4 prikazan je polifenolni sastav različitih dijelova glavice luka.

Udio ukupnih polifenola značajno je veći u dijelovima lukovice koji sačinjavaju otpadnu biomasu luka u odnosu na jestivi dio luka. U odnosu na unutrašnje mesnate listove, vanjski dijelovi lukovice sadrže veći relativni udjel kvercetin aglikona i monoglukozida u odnosu na

diglukozid, što se povezuje s deglukozilacijom derivata pod utjecajem sunčeve svjetlosti (Higashio i sur., 2005).

Tablica 4. Polifenolni sastav luka i dijelova njegove otpadne biomase (El Mashad i sur., 2019)

Komponente (mg g ⁻¹ suhe tvari)	Cijeli luk	Unutarnji listovi	Vanjski listovi	Gornji - donji dio lukovice	Smeđa ljuska
Ukupni polifenoli*	17,30	9,40	19,70	30,50	52,70
Ukupni flavonoidi**	10,30	7,00	19,50	25,90	43,10
Ukupni flavonoli	8,84	6,19	19,27	15,29	7,89
Kvercetin-4'-glikozid	4,02	2,00	7,37	6,35	5,16
Kvercetin-3,4'-glikozid	3,10	3,70	9,49	5,90	0,30
Kvercetin	0,91	0,02	0,59	1,21	1,61
Kvecetin-3-glikozid	0,16	0,10	0,42	0,40	0,31

*izraženo na ekvivalent galne kiseline

** izraženo na ekvivalent kvercetina

Slimestad i suradnici (2007) odredili su udio flavonola u ljusci luka od 2,5-6,5% na masu, među kojima 67-85% se odnosilo na kvercetin aglikon. S druge strane, Benitez i suradnici (2011) odredili su veću zastupljenost kvercetin-4'-glukozida u ljusci luka, u odnosu na kvercetin aglikon. U radu Putnika i suradnika (2019a) navodi se udio kvercetina i mono- te diglukozid derivata od 50-230 mg u 100 g otpadne biomase. Ove razlike u podacima mogu biti rezultat prirodnih razlika samih istraživanih materijala te primijenjene analitičke metodologije. Potrebna su daljnja sistematična i detaljna istraživanja, kao i objedinjavanje novih rezultata s postojećima kako bi se kreirale relevantne baze podataka udjela polifenolnih spojeva u luku i njegovoj otpadnoj biomasi.

Kvercetin je najzastupljeniji predstavnik flavonoida u ljudskoj prehrani. Kvercetin se prirodno nalazi u mnogim biljnim namirnicama, posebno u vanjskom sloju ili ljusci što je vjerojatno posljedica izloženosti suncu (Albishi i sur., 2013).

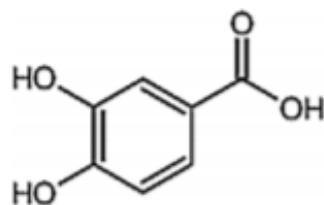
Istraživanja ukazuju na protuupalni učinak kvercetina i potencijalnu primjenu za ublažavanje simptoma alergija, što je usko povezano s njegovim antioksidacijskim svojstvima, koja se u značajnoj mjeri pripisuju i flavonoidima općenito. Također, kvercetin je pokazao i pozitivan kardio-zaštitni učinak. Naime, pokazalo se da kvercetin utječe na smanjenje smrtnosti od koronarne srčane bolesti (Pandey i Rizvi, 2009). Jednako tako, kvercetin je pokazano

smanjenje kancerogene aktivnosti nekih mutagena koji nastaju termičkom obradom hrane, kao i enzimске aktivnosti povezane s nekim vrstama tumorskih stanica (Fossen i sur., 1998). Kvercetin iz luka se brzo apsorbira, a sporo eliminira iz organizma, što značajno pridonosi njegovom antioksidacijskom učinku u organizmu (Schieber i sur., 2001).

S obzirom na zastupljenost i značajne biološke učinke, otpadna biomasa luka može se smatrati vrijednom sekundarnom sirovinom za ekstrakciju kvercetina i njegovih glikozida s ciljem njihove daljnje primjene u različitim oblicima funkcionalnih proizvoda.

3.3.3.2. Protokatehinska kiselina

Fenolne kiseline se općenito dijele na derivate benzojeve i derivate cimetine kiseline (Pandey i Rizvi, 2009)), a nalaze se u različitim biljnim izvorima, dok su najznačajniji prehrambeni izvori voće i povrće, gdje se nalaze uglavnom u konjugiranim oblicima (Vuolo i sur., 2019). Protokatehinska kiselina ubraja se u derivate hidroksibenzojeve kiseline, ima strukturnu sličnu galnoj i vanilinskoj kiselini (slika 8) koje su dobro poznate po svojim antioksidacijskim svojstvima (Kakkar i Bais, 2014). Opći podaci o protokatehinskoj kiselini nalaze su tablici 5.



Slika 8. Protokatehinska kiselina (Chai i sur. 2019)

Tablica 5. Opći podaci o protokatehinskoj kiselini (Kakkar i Bais, 2014; PubChem, 2020)

PROTOKATEHINSKA KISELINA	
IUPAC naziv	3,4-dihidroksibenzojeva kiselina
Molekulska formula	C ₇ H ₆ O ₄
Molekulska masa	154,12 g mol ⁻¹
Topljivost u vodi	18,2 mg mL ⁻¹ , pri 14 °C
Izgled	Kristalinični prah, sive do žutosmeđe boje

Prirodni izvori protokatehinske kiseline su posije žitarica, zrno smeđe riže, šljive, grožđe te luk (Kakkar i Bais, 2014). Nalazi se u svim dijelovima biljke: lišću, sjemenci, stabljici i korijenu, a posebno u vanjskim dijelovima (Kakkar i Bais, 2014). Protokatehinska kiselina u pigmentnim stanicama luka ima zaštitnu ulogu; štiti luk od bolesti uzrokovane gljivicama *Colletotrichum circinans* koja uzrokuje mrlje na površini biljke (Kakkar i Bais, 2014). Smatra se da protokatehinska kiselina nastaje autooksidacijom kvercetina u prisutnosti peroksidaze (Takahama and Hirota, 2000) i stoga je najzastupljenija upravo u vanjskoj suhoj ljusci glavice luka. Protokatehinska kiselina, kvercetin i njegovi derivati te njihovi oksidacijski produkti, nositelji su karakterističnih žutih i smeđih nijansi u crvenim (žutim) varijetetima luka. Istraživanja provedena na protokatehinskoj kiselini pokazala su da ona učinkovito inhibira rast bakterija *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* i *Bacillus cereus*, a posebno *Listeria monocytogenes*, zbog čega se sve više istraživanja usmjerava na njenu primjenu u kombinaciji s antibioticima (Chai i sur., 2019). Protokatehinska kiselina osim svoje visoke antioksidacijske aktivnosti ima i mnoge druge pozitivne zdravstvene učinke kao što su: antibakterijski, protuupalni i analgetski učinak (Kakkar i Bais, 2014).

Jednako kao i za flavonoide, s obzirom na razmjerno visok udjel te značajna biološka svojstva protokatehinske kiseline, otpadna biomasa luka može se smatrati visokovrijednom sekundarnom sirovinom za pripremu polifenolnih ekstrakata s ciljem njihove daljnje primjene u različitim funkcionalnim proizvodima.

3.4. Metode ekstrakcije polifenolnih spojeva iz otpadne biomase luka

Otpadnu biomasu luka je prije daljnjeg korištenja potrebno adekvatno stabilizirati, budući da je vrlo podložna kvarenju i gubitku kvalitete. Pravilna stabilizacija osigurava zadržavanje bioaktivnog sastava, kao i mikrobiološku sigurnost otpadne biomase do njezine daljnje prerade (Sharma i sur., 2016). Tehnike stabilizacije koje se najčešće koriste su sterilizacija, pasterizacija i zamrzavanje.

Kako bi se adekvatno mogli iskoristiti, primjerice kao funkcionalni dodaci u obliku ekstrakata, polifenolni spojevi se iz otpadne biomase luka prethodno trebaju izdvojiti ekstrakcijom. Ekstrakcija omogućuje pročišćavanje i koncentriranje željenih spojeva, u ovom slučaju polifenola, u tekućem mediju.

Tradicionalne (konvencionalne) tehnike ekstrakcije iz biljnih sirovina temelje se na izboru otapala te primjeni zagrijavanja i miješanja u različitim vremenskim intervalima (Sharma i

sur., 2016). Neke od njih su: maceracija, destilacija parom, Soxhlet ekstrakcija (Sharma i sur., 2016). Ove metode zahtijevaju velike količine energije, vrijeme ekstrakcije je relativno dugo, a također se često primjenjuju organska otapala koja su toksična za okoliš i ljude. Najučinkovitije organsko otapalo za ekstrakciju kvercetina općenito, pa tako i iz otpadne biomase luka, je metanol (Santiago i sur., 2019). Osim što dobro otapa kvercetin, ima nisku točku vrelišta (nižu od etanola) pa ga je lako ukloniti iz ekstrakta što značajno umanjuje cijenu postupka izdvajanja (Piechowiak i sur., 2020). S druge strane, metanol je toksičan pa njegovu primjenu, kao i rezidualne koncentracije u gotovom proizvodu, treba pažljivo kontrolirati (Santiago i sur., 2019). Najčešća alternativa korištenju metanola kao otapala su etanol, aceton i etil acetat, ali ova otapala također zahtijevaju odgovarajuće zbrinjavanje zbog čega se nastoje zamijeniti ekološki prihvatljivijim i bržim metodama (Sharma i sur., 2016). Osim odabira otapala, važan parametar u ekstrakciji je i temperatura te je poželjno provoditi ekstrakcije pri višim temperaturama zbog povećanja brzine otapanja tvari i povećanja brzine difuzije tvari u otapalo (Drmić i Režek Jambrak, 2010). Parametri različitih načina ekstrakcije te prinosi kvercetina iz otpadne biomase luka prikazani su u tablici 6.

Ekstrakcija organskim otapalima, iako vrlo učinkovita, predstavlja velik ekološki problem (Santiago i sur., 2019). S obzirom na to, konvencionalne metode ekstrakcije polifenolnih spojeva nastoje se zamijeniti ekološki prihvatljivijim, alternativnim metodama (Santiago i sur., 2019). Nove i učinkovite tehnike ekstrakcije privukle su veliku pažnju i zbog povećanja cijena energije, emisija CO₂ i drugih ekoloških problema. Nove tehnike ekstrakcije, kao što su superkritična tekućinska ekstrakcija, tekućinska ekstrakcija pod tlakom, hidrodifuzijska i ekstrakcija mikrovalovima povoljnije su u usporedbi s konvencionalnim metodama jer zahtijevaju kratko vrijeme za ekstrakciju i troše manje otapala (Sharma i sur., 2016). Do danas su istražene brojne inovativne metode ekstrakcije kvercetina iz otpadne biomase luka, primjerice, ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom te ekstrakcija potpomognuta mikrovalovima (Sharma i sur., 2016). Najbolja alternativa organskom otapalu kao mediju za ekstrakciju kvercetina potencijalno je subkritična voda - voda u temperaturnom rasponu iznad normalnog vrelišta (100 °C) te ispod kritične vrijednosti (374 °C), pri povišenom tlaku koji osigurava da se nalazi u tekućem stanju (Jokić i sur., 2018), zbog svoje temperaturno ovisne selektivnosti, sigurnosti, velikih prinosa i nižih troškova (Ko i sur., 2011). Voda temperature niže od 100°C ima izražen polarni karakter i zbog toga nije prikladna za ekstrakciju kvercetina (Santiago i sur., 2019). Kim i suradnici (2019) su istražili primjenu intenzivnog pulsirajućeg svjetla kao predtretmana ekstrakcije otpadne biomase luka subkritičnom vodom, budući da izlaganje intenzivnom pulsirajućem svjetlu uzrokuje slabljenje staničnih stijenki.

S obzirom na sve veću ekološku osviještenost i potrebu za održivim procesima, alternativne metode ekstrakcije polifenola iz otpadne mase luka su danas u velikoj prednosti nad konvencionalnim metodama.

Tablica 6. Parametri te prinos konvencionalnih i inovativnih načina ekstrakcije polifenola iz otpadne biomase luka

Način ekstrakcije	Parametri ekstrakcije	Prinos ekstrakcije	Izvor podatka
Ekstrakcija pomoću magnetske miješalice	60%-tni etanol uz dodatak limunske kiseline (pH 2), 4,2h, pri sobnoj temperaturi	9342 mg ukupnih polifenola izraženih kao ekvivalenti galne kiseline u 100g suhe mase	Kiassos i sur., 2009.
Ekstrakcija pomoću magnetske miješalice	metanol, 145 min i 44 °C	315.6 mg kvercetina po gramu ljuske luka	Piechowiak i sur., 2020.
Ekstrakcija pomoću magnetske miješalice	60%-tni etanol uz dodatak octene kiseline (1%), 20 min	1927 mg ukupnih polifenola izraženih kao ekvivalenti galne kiseline u 100g suhe mase	Khiari i sur., 2007.
Ekstrakcija subkritičnom vodom	165 °C, 15 min, omjer supstrata 1,5:2,5 - ljuska luka: dijatomejska zemlja	16.29 ± 0.75 mg kvercetina i 3.15 ± 0.60 mg kvercetin 4'-glukozida po gramu otpadne biomase;	Ko i sur., 2011.
Ekstrakcija u ultrazvučnoj kupelji	59%-tni etanol, 49 °C	11.08 mg kvercetina po gramu suhe mase	Jang i sur., 2012.

3.5. Mogućnosti korištenja polifenolnih ekstrakata

Ljuska luka se tradicionalno koristi u cijelom svijetu kao izvor boje i arome (Singh i sur., 2009). S obzirom da potrošači sve više odbijaju sintetske aditive u hrani, važno je za njih pronaći prirodne alternative (Schieber i sur., 2001). Također, danas su uz nutritivne, sve više naglašeni i zdravstveni aspekti prehrambenih proizvoda i prehrane općenito (Piechowiak i sur., 2020) što dovodi do rasta tržišta funkcionalnih proizvoda. Upravo funkcionalni spojevi dobiveni iz agroindustrijskog otpada predstavljaju važan, inovativan i brzo napredujući dio cjelokupne vrijednosti tržišta hrane i funkcionalnih proizvoda (Sharma i sur., 2016). U ovom smislu, otpadna biomasa luka predstavlja vrijednu sekundarnu sirovinu za izdvajanje funkcionalnih spojeva te njihovu daljnju primjenu kao prirodnih aditiva. Primjena polifenolnih ekstrakata iz otpadne biomase luka u različitim prehrambenim proizvodima, uključujući piletinu, mljevene sardine, kukuruzno ulje i puretinu, pokazala se učinkovitim zaštitom od peroksidacije i stvaranja lipida tiobarbiturne kiseline, zbog antioksidacijskog učinka polifenola (Kiassos i sur., 2009). Polifenolni ekstrakti otpadne biomase luka sve više se koriste u proizvodnji funkcionalnih proizvoda. Kruh i pekarski proizvodi su jedni od najčešćih proizvoda od žitarica u ljudskoj prehrani te su stoga i jedni od najboljih nositelja funkcionalnih dodataka (Gawlik-Dziki i sur., 2015). Tijekom procesa proizvodnje kruha i pekarskih proizvoda većina polifenola koji se prirodno nalaze u žitaricama se gubi zbog visokih temperatura pečenja. Obogaćivanjem ovakvih proizvoda ekstraktima bogatima polifenolima možemo poboljšati njihov funkcionalni sastav i ulogu u prehrani, a u skladu s time, otpadna biomasa luka može se koristiti za obogaćivanje proizvoda kvercetinom i njegovim glikozidima (Piechowiak i sur., 2020). Za obogaćivanje sastava bezglutenskog kruha u istraživanju Bedrníček-a i suradnika (2020) korišten je dodatak luka u 3 oblika: prženi luk, sušeni luk te ljuska luka. Najveća razlika u antioksidacijskom kapacitetu i ukupnoj koncentraciji polifenola u kruhu, u odnosu na kontrolni uzorak, postignuta je primjenom upravo ljuske luka, a pritom nisu narušena senzorske svojstva (Bedrníček i sur., 2020). Primjene ekstrakata otpadne biomase luka ili cjelovite osušene ljuske luka također su rezultirale povećanjem antioksidacijskog kapaciteta konačnog proizvoda prilikom primjene u svinjskim kobasicama (Lee i sur., 2015), pšeničnom kruhu (Piechowiak i sur., 2020) i pasti od graha (Sęczyk i sur., 2015).

Na temelju dosadašnjih istraživanja primjene otpadne biomase luka u prehrambenim proizvodima, vidljivo je da se ista može primijeniti u izvornom stabiliziranom (osušenom) obliku, što je ujedno i najjednostavniji način primjene, ili u obliku polifenolnih ekstrakata, za povećanje udjela polifenola i antioksidacijskog kapaciteta konačnog proizvoda.

4. Zaključci

- Otpadna biomasa luka vrijedna je sekundarna sirovina s velikim potencijalom iskorištavanja za izdvajanje različitih bioaktivnih komponenata.
- U polifenolnom sastavu otpadne biomase luka najzastupljeniji su flavonoli, među kojima kvercetin i glikozidi kvercetina – kvercetin-4'-glukozid i kvercetin-3,4'-diglukozid, a također i protokatehinska kiselina, kao predstavnik skupine hidroksibenzojevih kiselina.
- Osim polifenola, otpadna biomasa luka potencijalno je dobar izvor i prebiotičkih ugljikohidrata - fruktooligosaharida te organo-sumpornih spojeva, koji također pokazuju potencijalno značajne biološke učinke.
- U ekstrakciji polifenolnih spojeva iz otpadne biomase luka konvencionalno se koriste organska otapala, poput metanola i etanola, a u novije se vrijeme intenzivno istražuje primjenjivost inovativnih i ekološki prihvatljivijih metoda, među kojima se ističe ekstrakcija subkritičnom vodom.
- Primjena otpadne biomase luka, u obliku suhog praha ili ekstrakta, za obogaćivanje konvencionalnih prehrambenih proizvoda polifenolima, rezultira povećanim antioksidacijskim kapacitetom istih, uz očuvanje poželjnih senzorskih svojstava; pritom, proizvodi na bazi žitarica predstavljaju potencijalno najbolji oblik za prehrambenu primjenu ove sekundarne biljne sirovine.

5. Popis literature

- Abrameto, M.A., Pozzo Ardizzi, C.M., Gil, M.I., Molina, L.M. (2010) Analysis of methodologies for the study of composition and biochemical carbohydrate changes in harvest and postharvest onion bulbs. *Internacional Journal of Experimental Botany* **79**, 123-132.
- Acosta-Estrada B. A., Gutiérrez-Urbe J. A., Serna-Saldívar S. O. (2014) Bound phenolics in foods, a review. *Food Chemistry* **152**, 46-55.
- Aimaretti, N.R., Clementz, A.L., Codevilla, A., Rojas, M.L., Yori, J.C. (2013) Sustainable fermentation processing of two revalorized agro-industrial discards: carrot and brewer's yeast. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* **4**, 24.
- Albishi, T., John, J. A., Al-Khalifa, A. S., Shahidi, F. (2013) Antioxidative phenolic constituents of skins of onion varieties and their activities. *Journal of Functional Foods* **5**, 1191-1203.
- Anonymous I (2020), Colubris cleantech
<<https://www.colubriscleantech.com/int/cases/onions-processing-factory>>, Pristupljeno 18. lipnja 2020.
- Augusti K.T. (1996) Therapeutic values of onion (*Allium cepa* L.) and garlic (*Allium sativum* L.). *Indian Journal of Experimental Biology* **34**(7), 634-640.
- Bedrníček, J., Jirotkova, D., Kadlec, J., Laknerová, I., Vrchotová, N., Tríska, J., Samková, E., Smetana, P. (2020) Thermal stability and bioavailability of bioactive compounds after baking of bread enriched with different onion by-products. *Food Chemistry* **319**, 126562.
- Belščak-Cvitanović, A., Durgo, K., Huđek, A., Bačun-Družina, V., Komes, D. (2018) Overview of polyphenols and their properties. U: Polyphenols: Properties, Recovery and Applications, Galanakis, C., ur., Woodhead Publishing, Sawston, str. 3-44.
- Benitez, V., Molla, E., Martin-Cabrejas, M. A., Aguilera, Y., Lopez-Andreu, F. J., Cools, K., Terry, L., A., Esteban, R. M. (2011) Characterization of Industrial Onion Wastes (*Allium cepa* L.): Dietary Fibre and Bioactive Compounds. *Plant Food for Human Nutrition* **66**, 48-57.
- Benkeblia, N. (2013) Fructooligosaccharides and fructans analysis in plants and food crops. *Journal of Chromatography A* **1313**, 54-61.

- Bravo, L. (1998) Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. *Nutrition Reviews* **56**(11), 317–333.
- Chai, B., Jiang, W., Hu, M., Wu, Y., Si, H. (2019) In vitro synergistic interactions of Protocatechuic acid and Chlorogenic acid in combination with antibiotics against animal pathogens. *Synergy* **9**, 100055.
- Choi, I. S., Cho, E. J., Moon, J. H., Bae, H. J. (2015) Onion skin waste as a valorization resource for the by-products quercetin and biosugar. *Food Chemistry* **188**, 537-542.
- Currah, L., Cools, K., Teoksessa, L. A. T., Rees, D., Farrell, G., Orchard, J. (2012) Onions, shallots and garlic. *Crop Post-harvest Science and Technology* **3**, 360-391.
- D'Andrea, G. (2015) Quercetin: A flavonol with multifaceted therapeutic applications?. *Fitoterapia* **106**, 256–271.
- Del Rio, D., Rodriguez-Mateos, A., Spencer, JPE., Tognolini, M., Borges, G., Crozier, A. (2013) Dietary (Poly)phenolics in Human Health: Structures, Bioavailability, and Evidence of Protective Effects Against Chronic Antioxidants & redox signaling. *Diseases* **18**, 1818-1892.
- Drmić, H., Jambrek-Režek, A. (2010) Ultrazvučna ekstrakcija bioaktivnih spojeva. *Croatian Journal of Food Science and Technology* **2**(2), 22-33.
- El Mashad, H. M., Zhang, R., & Pan, Z. (2019) Onion and Garlic. U: Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products, 1. izd., Pan, Z., Zhang, R., Zicari, S., ur., Academic Press, str. 273–296.
- FAOSTAT (2020) - Food and Agriculture Organisation.
<<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>, Pristupljeno 05. lipnja 2020.
- Fossen, T., Pedersen, A. T., Andersen, Q. M. (1998) Flavonoids from red onion (*Allium cepa*). *Phytochemistry* **47**(2), 281-285.
- Galanakis, C. M. (2012) Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends in Food Science & Technology* **26**(2), 68–87.
- Gawlik-Dziki, U., Kaszuba, K., Piwowarczyk, K., Świeca, M., Dziki, D., Czyż, J. (2015) Onion skin — Raw material for the production of supplement that enhances the health-beneficial properties of wheat bread. *Food Research International* **73**, 97–106.

- Gibson, G. R., & Roberfroid, M. B. (1995) Dietary Modulation of the Human Colonic Microbiota: Introducing the Concept of Prebiotics. *The Journal of Nutrition* **125**(6), 1401–1412.
- Griffiths, G., Trueman, L., Crowther, T., Thomas, B., Smith, B. (2002) Onions? A global benefit to health. *Phytotherapy Research* **16**(7), 603–615.
- Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., van Otterdijk, R. i Meybeck, A. (2011) Global food losses and food waste. Study conducted for the International Congress SAVE FOOD!. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rim.
<<http://www.fao.org/docrep/014/mb060e/mb060e.pdf>>. Pristupljeno 4. srpanja 2020.
- Higashio, H., Hirokane, H., Sato, F., Tokuda, S., & Uragami, A. (2007) Enhancement of functional compounds in allium vegetables with UV radiation. *Acta Horticulturae* **744**, 357–362.
- Jaime, L., Martinez, F., Martin-Cabrejas, M. A., Molla, E., Lopez-Andreu, F. J., Waldron, K. W., Esteban, R. M. (2000) Study of total fructan and fructooligosaccharide content in different onion tissues. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **81**(2), 177–182.
- Jang, M., Asnin, L., Nile, S. H., Keum, Y. S., Kim, H. Y., Park, S. W. (2012) Ultrasound-assisted extraction of quercetin from onion solid wastes. *International Journal of Food Science & Technology* **48**(2), 246–252.
- Jokić, S., Aladić, K., Šubarić, D. (2018) Subcritical water extraction laboratory plant design and application. *Annual of the Croatian Academy of Engineering* **21**, 247–258.
- Kakkar, S., Bais, S. (2014) A Review on Protocatechuic Acid and Its Pharmacological Potential. *ISRN Pharmacology* 1–9.
- Khiari, Z., Makris, D. P., Kefalas, P. (2007) An Investigation on the Recovery of Antioxidant Phenolics from Onion Solid Wastes Employing Water/Ethanol-Based Solvent Systems. *Food and Bioprocess Technology* **2**(4), 337–343.
- Kiassos, E., Mylonaki, S., Makris, D. P., Kefalas, P. (2009) Implementation of response surface methodology to optimise extraction of onion (*Allium cepa*) solid waste phenolics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **10**(2), 246–252.
- Kim, M.-J., Kim, C. Y., Park, I. (2005) Prevention of enzymatic browning of pear by onion extract. *Food Chemistry* **89**(2), 181–184.

- Kim, S.-W., Ko, M.-J., & Chung, M.-S. (2019) Extraction of the flavonol quercetin from onion waste by combined treatment with intense pulsed light and subcritical water extraction. *Journal of Cleaner Production* **231**, 1192-1199.
- Ko, E. Y., Nile, S. H., Sharma, K., Li, G. H., Park, S. W. (2015) Effect of different exposed lights on quercetin and quercetin glucoside content in onion (*Allium cepa* L.). *Saudi Journal of Biological Sciences* **22**(4), 398–403.
- Ko, M.-J., Cheigh, C.-I., Cho, S.-W., Chung, M.-S. (2011) Subcritical water extraction of flavonol quercetin from onion skin. *Journal of Food Engineering* **102**(4), 327–333.
- Kuete, V. (2017) *Allium cepa*. Medicinal Spices and Vegetables from Africa, 353–361.
- Lawande, K. E. (2012). Onion. *Handbook of Herbs and Spices*, 417–421
- Misi, S. N., Forster, C. F. (2002) Semi-continuous anaerobic co-digestion of agrowastes. *Environmental Technology* **23**(4), 445-451.
- Lee, S. Y., Kim, H. W., Hwang, K. E., Song, D. H., Choi, M. S., Ham, Y. K., Choi, Y. S., Lee, J. W., Lee, S. K., Kim, C. J . (2015) "Combined effect of kimchi powder and onion peel extract on quality characteristics of emulsion sausages prepared with irradiated pork". *Korean Journal of Food Science and Animal Resources* **3**(35), 277-285.
- Mourtzinou, I., Prodromidis, P., Grigorakis, S., Makris, D. P., Biliaderis, C. G., Moschakis, T. (2018) Natural food colorants derived from onion wastes: Application in a yoghurt product. *Electrophoresis* **39**(15), 1975–1983.
- Mussato, S. I., Ballesteros, L. F., Martins, S., Teixeira, J. A. (2012) Use of Agro-Industrial Wastes in Solid-State Fermentation Processes. U: Industrial Waste, Show, K.-Y., ur., ISBN: 978-953-51-0253-3, InTech, <<http://www.intechopen.com/books/industrial-waste/use-of-agro-industrial-wastes-in-solid-state-fermentation-processes>> Pristupljeno 4. srpnja 2020.
- Nile, S.H., Nile, A.S., Keum, Y.S., Sharma, K. (2017) Utilization of quercetin and quercetin glycosides from onion (*Allium cepa* L.) solid waste as an antioxidant, urease and xanthine oxidase inhibitors. *Food Chemistry* **235**, 119-126.
- Pandey K.B., Rizvi S.I. (2009) Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* **2**, 270-278.

Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R., Mattiasson, B. (2004) Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renewable Energy* **29**(11), 1811–1823.

Piechowiak, T., Grzelak-Błaszczak, K., Bonikowski, R., Balawejder, M. (2020) Optimization of extraction process of antioxidant compounds from yellow onion skin and their use in functional bread production. *LWT - Food Science and Technology* **117**, 108614.

PubChem, National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information (2020) 3,4-Dihydroxybenzoic acid, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3_4-Dihydroxybenzoic-acid>, Pristupljeno 04. srpnja 2020.

Putnik, P., Gabrić, D., Roohinejad, S., Barba, F. J., Granato, D., Mallikarjunan, K., Lorenzo, J.M., Bursać Kovačević, D. (2019a) An overview of organosulfur compounds from *Allium spp.*: From processing and preservation to evaluation of their bioavailability, antimicrobial, and anti-inflammatory properties. *Food Chemistry* **276**, 680–691.

Putnik, P., Gabrić, D., Roohinejad, S., Barba, F. J., Granato, D., Lorenzo, J. M., Bursać Kovačević, D. (2019b) Bioavailability and food production of organosulfur compounds from edible *Allium* species. U: Innovative Thermal and Non-Thermal Processing, Bioaccessibility and Bioavailability of Nutrients and Bioactive Compounds, Barba, F. J., Saraiva, J. M. A, Cravotto, G., Lorenzo, J. M., ur., Woodhead Publishing, str. 293–308.

Roberfroid, M. (2007) Prebiotics: The Concept Revisited. *The Journal of Nutrition* **137**(3), 830S–837S.

Rodríguez, R., Jiménez, A., Fernández-Bolaños, J., Guillén, R., Heredia, A. (2006) Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. *Trends in Food Science & Technology* **17**(1), 3–15.

Roldán, E., Sánchez-Moreno, C., de Ancos, B., Pilar Cano, M. (2008) Characterisation of onion (*Allium cepa* L.) by-products as food ingredients with antioxidant and antibrowning properties. *Food Chemistry* **108**(3), 907-916.

Rosa, O. de la, Flores-Gallegos, A. C., Muñíz-Marquez, D., Nobre, C., Contreras-Esquivel, J. C., Aguilar, C. N. (2019) Fructooligosaccharides production from agro-wastes as alternative low-cost source. *Trends in Food Science & Technology* **91**, 139-146.

Routray, W., Orsat, V. (2017) Plant By-Products and Food Industry Waste: A Source of Nutraceuticals and Biopolymers. *Food Bioconversion*, 279–315.

- Sampath Kumar K.P., Bhowmik D., Chiranjib, Biswajit and Pankaj Tiwari (2010) *Allium cepa*: A traditional medicinal herb and its health benefits. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **2**(1): 283-291.
- Santiago, B., Arias Calvo, A., Gullón, B., Feijoo, G., Teresa Moreira, M., González-García, S. (2019) Production of flavonol quercetin and fructooligosaccharides from onion (*Allium cepa* L.) waste: An environmental life cycle approach. *Chemical Engineering Journal* **392**, 123772.
- Schieber, A., Stintzing, F., Carle, R. (2001) By-products of plant food processing as a source of functional compounds — recent developments. *Trends in Food Science & Technology* **12**(11), 401-413.
- Sęczyk, Ł., Świeca, M., Gawlik-Dziki, U. (2015) "Nutritional and health-promoting properties of bean paste fortified with onion skin in the light of phenolic–food matrix interactions". *Food and Function* **11**(6), 3560-3566.
- Sellin, N., de Oliveira, B.G., Marangoni, C., Souza O., de Oliveira, A.P.N., de Oliveira, T.M.N. (2013) Use of Banana Culture Waste to Produce Briquettes. *Chemical Engineering Transactions* **32**, 349-354.
- Sharma, K., Mahato, N., Nile, S.H., Lee, Y. R. (2016) Economical and environment-friendly approaches for usage of onion (*Allium cepa* L.) wastes. *Food & Function* **8**
- Singh, B. N., Singh, B. R., Singh, R. L., Prakash, D., Singh, D. P., Sarma, B. K., Singh, H. B. (2009) Polyphenolics from various extracts/fractions of red onion (*Allium cepa*) peel with potent antioxidant and antimutagenic activities. *Food and Chemical Toxicology* **47**(6), 1161–1167.
- Slimestad, R., Fossen, T., & Vågen, I. M. (2007) Onions: A Source of Unique Dietary Flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**(25), 10067–10080.
- Takahama, U., & Hirota, S. (2000) Deglucosidation of Quercetin Glucosides to the Aglycone and Formation of Antifungal Agents by Peroxidase-Dependent Oxidation of Quercetin on Browning of Onion Scales. *Plant and Cell Physiology* **41**(9), 1021–1029.
- Tylewicz, U., Nowacka, M., Martin-Garcia, B., Wiktor, A. i Gómez Caravaca, A. M. (2018) Target sources of polyphenols in different food products and their processing by-products. U: Polyphenols: Properties, Recovery and Applications, Galanakis, C., ur., Woodhead Publishing, Sawston, str. 135-175.

Vauzour, D., Rodriguez-Mateos, A., Corona, G., Oruna-Concha, M. J., & Spencer, J. P. E. (2010) Polyphenols and Human Health: Prevention of Disease and Mechanisms of Action. *Nutrients*, **2**(11), 1106–1131.

Vodnar, D. C., Călinoiu, L. F., Dulf, F. V., Ștefănescu, B. E., Crișan, G., Socaciu, C. (2017) Identification of the bioactive compounds and antioxidant, antimutagenic and antimicrobial activities of thermally processed agro-industrial waste. *Food Chemistry* **231**, 131–140.

Vojvodić, A., Komes, D., Vovk, I., Belščak-Cvitanović, A., Bušić, A. (2016) Compositional evaluation of selected agro-industrial wastes as valuable sources for the recovery of complex carbohydrates. *Food Research International* **89**, 565–573.

Vuolo, M.M., Lima, V.S., Maróstica Junior, M.R. (2019) Phenolic Compounds. U: Bioactive Compounds, 1. izd., Campos, M. R. S., Elsevier, Amsterdam, str. 33–50.

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Ama Mikulić

ime i prezime studenta