

Poglavlje 15

VALORIZACIJA I KARAKTERIZACIJA OTPADNE BIOMASE CRVENOG LUKA

Marija Stjepanović¹, Sandra Budžaki^{1*}, Natalija Velić¹, Marta Ostožić¹,
Zita Šereš², Nikola Maravić², Mirna Brekalo¹, Ivica Strelec¹

¹*Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek,
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska, *sandra.budzaki@ptfos.hr*

²*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1,
21000 Novi Sad, Srbija*

SAŽETAK

Luk (*Allium cepa* L.) najviše je uzgajanom povrtnom biljkom te namirnicom koja se najčešće konzumira. Proizvodi od luka predstavljaju značajan izvor fitokemikalija i prirodnih antioksidanasa, a njihova primjena u proizvodnji funkcionalne hrane obećava. Sva ta svojstva luk ima zahvaljujući različitim spojevima kao što su flavonoidi, alk(en)il cistein sulfoksidi, fruktooligosaharidi i prehrambena vlakna.

Zanimanje za biomasu, kao obnovljivi izvor za proizvodnju biokemikalija i biogoriva, znatno se povećalo tijekom posljednjih desetljeća. Međutim, količina biomase koja se može upotrijebiti u neprehrambene svrhe ograničena je i njena uporaba konkurira u proizvodnji i opskrbi hranom. Korištenje biomase za proizvodnju energije ima ekonomske i ekološke prednosti jer je široko dostupna, obnovljiva, CO₂ neutralna i jednostavna za skladištenje i prijevoz.

S druge strane, uporaba otpadne biomase crvenog luka u proizvodnji hrane još je u povojima, no, usprkos tomu, rezultati znanstvenih istraživanja obećavajući su, posebice kada je riječ o novim proizvodima s poboljšanim antioksidativnim svojstvima.

Ključne riječi: luk, otpadna biomasa, bioaktivne komponente, funkcionalna hrana, bioenergija

UVOD

Za većinu svjetske populacije, luk (*Allium cepa* L.) svakodnevnim je dijelom prehrane i jednom je od najstarijih kultiviranih biljaka na svijetu te, nakon rajčice, drugom najčešće uzgajanom povrtnom biljkom (Roldan-Marin i sur., 2009.; Perez-Gregorio i sur., 2010). Prema dostupnim podacima Organizacije za hranu i poljoprivredu (FAO) pri Ujedinjenim narodima za 2020. godinu, na svjetskoj razini proizvedeno je 104 milijuna tona luka, što je za oko 30 % više u odnosu na proteklo desetogodišnje razdoblje. Vodećim proizvođačima luka na svjetskoj razini jesu: Kina, s oko 23,7 milijuna tona, Indija, s 26,7 milijuna tona, te Sjedinjene Američke Države, s 3,8 milijuna tona godišnje, što ukupno predstavlja 52 % svjetske proizvodnje. U Europskoj uniji u 2020. godini proizvelo se ukupno 10,4 milijuna tona luka, pri čemu se kao najveći proizvođači ističu Nizozemska s 1,7 milijuna tona i Španjolska s 1,3 milijuna tona. Europska unija sudjeluje s 9,9 % u ukupnoj svjetskoj proizvodnji luka, dok najviši udio ima Azija, 66,8 %. U Hrvatskoj 2020. godine proizvedeno je ukupno 16 350 tona crvenog luka, što je manje za 52,5 % u odnosu na 2015. godinu, od kada se bilježi pad proizvodnje (FAOSTAT, 2022).

Lukovica luka bogatim je izvorom prehrambenih flavonoida koji u velikoj mjeri doprinose ukupnom unosu flavonoida putem prehrane. Polifenolne komponente luka, osobito flavonoli, poznatim su *hvatačima* slobodnih radikala i antioksidansima te se smatra kako njihova konzumacija sprječava kardiovaskularne bolesti i doprinosi prevenciji kolorektalnog raka kod ljudi (Russo i sur., 2012).

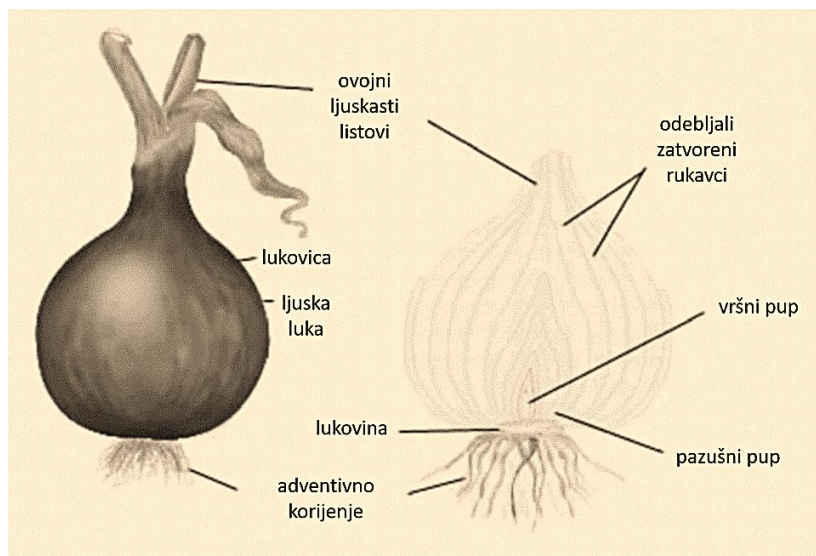
Višeslojno tkivo luka bogatim je izvorom bioaktivnih spojeva koji se mogu svrstati u dvije osnovne kemijske skupine: alk(en)il cistein sulfoksidi (organosulfurne komponente) i flavonoidi. Prva skupina molekula zaslužna je za karakterističan miris i okus luka, pri čemu njihov sastav i koncentracija određuju jedinstveni okus u različitim vrstama/sortama (Celano i sur., 2021). Različite boje ljuske i lukovice, od crvene do žute, usko su povezane sa sastavom flavonoida, pri čemu žuta boja dolazi od kvercetina i derivata, dok crvena boja dolazi od antocijanina (Russo i sur., 2012). Kvercetin i njegovi glikozidi predominantnim su flavonolima u svim kultivarima luka, dok su antocijanini uglavnom prisutni u crvenom luku (Celano i sur., 2021.). Također, poznato je da ljuska luka sadrži veću koncentraciju kvercetin aglikona nego meso luka (Ifesan, 2017).

U posljednje vrijeme uočena je povećana potreba za prerađenim lukom, što je dovelo do povećanih količina otpada (Ravindran i Jaiswal, 2016). U Europskoj uniji proizvede se oko 500 000 tona otpada od luka godišnje (Sharma i sur., 2016). Navedeni proizvodni ostaci pojavljuju se zbog zahtjeva tržišta za oguljenim i prerađenim lukom, kao što su kolutići luka te smrznuti i narezani luk spreman za konzumaciju (Benítez i sur., 2012). Dva vanjska mesnata sloja te korijen i ljuska luka odbacuju se kao otpad tijekom prerade. Budući da prehrambena industrija proizvodi velike količine navedenog otpada koji predstavlja problem za okoliš, ukazala se potreba za njegovom karakterizacijom i valorizacijom kojom bi se razvio model isplative uporabe otpadne biomase luka s mogućnošću implementacije u

prehrambene proizvode zbog dobro poznatih zdravstvenih učinaka luka. Otpad poljoprivredno-prehrambene industrije ima potencijala za proizvodnju vrlo vrijednih poluproizvoda i proizvoda namijenjenih za daljnu primjenu u prehrambenoj, farmaceutskoj i biotehnološkoj industriji te se koncept valorizacije intenzivno uvodi u gospodarenje poljoprivredno-prehrambenim otpadom (Budžaki i sur., 2022).

STRUKTURA I KEMIJSKI SASTAV CRVENOG LUKA

Luk se botanički svrstava u obitelj *Liliaceae*. Vrsta je od velike gospodarske važnosti široko uzgajana u cijelom svijetu zbog svoje sposobnosti lake prilagodbe okolišu. Smatra se da luk potječe iz središnje Azije. Od davnina, luk se koristio kao uobičajena hrana i za liječenje mnogih bolesti. Struktura crvenog luka prikazana je na Slici 1. Podzemna stabljika luka, lukovica, konzumni je dio luka. U nju biljka pohranjuje odgovarajuće količine pričuvnih tvari koje u nepovoljnim klimatskim uvjetima koristi za preživljavanje te kao skladište hranjivih tvari tijekom faze mirovanja. Neposredno prije ulaska u fazu mirovanja, nekoliko odebljanih zatvorenih rukavaca postaju ljuskavi, tj. transformiraju se u tzv. ljusku luka koja lukovicu štiti od oštećenja i gubitka vlage.



Slika 1 Struktura crvenog luka

Luk je bogatim izvorom proteina, šećera, celuloze, minerala, esencijalnih ulja, prehrambenih flavonoida (Sharma i sur., 2016) te vitamina C i B₆ (Mitra, Shrivastava i Rao, 2012). Stabljika luka također je jestiva, a sadrži karoten (15 µg/100 g luka) i željezo (0,6 – 1,2 mg/100 g luka).

Prema prosječnom kemijskom sastavu izraženom na 100 g luka, luk sadrži 86,6 g vode, 11,1 – 12,6 g ugljikohidrata, 1,2 g proteina, 0,4 – 0,6 g minerala, 0,6 g vlakana i 0,1 g masti te 127 mg kalija, 16 mg magnezija, 11,0 mg vitamina C, 6 g folne kiseline i 4 mg natrija. Detaljniji prosječni sastav sirovog i dehidriranog luka može se naći u radu Mitra, Shrivastava i Rao (2012) te Bello i suradnika (2013). Sastav luka promjenjiv je i zavisi od sorte, faze dozrijevanja, okoliša, agroekoloških uvjeta, vremena skladištenja i presjeka lukovice.

Prehrambena vlakna zavise od kultivara, a njihova količina u luku jest 149 – 310 mg/g suhe tvari luka. Smeđa ljuska sadrži najviše ukupnih prehrambenih vlakana (673 – 750 mg/g s.tv.), a smanjuje se od vanjskog dijela prema sredini lukovice. Navedeni trend povezan je s većim nastajanjem stanične stijenke u vanjskim slojevima luka. Netopljiva prehrambena vlakna glavna su frakcija ukupnih prehrambenih vlakana te stoga slijede navedeni trend. Osnovni polisaharidi u netopljivim prehrambenim vlaknima luka jesu celuloza i poliuronidi. Topljiva prehrambena vlakna značajno su niža od netopljivih prehrambenih vlakana u svim dijelovima luka. Sastav ugljikohidrata u frakciji netopljivih prehrambenih vlakana pokazuje prisutnost uronske kiseline i galaktoze kao glavne šećerne komponente, dok se arabinoza pojavljuje u manjim količinama, a ksiloza u tragovima (Jaime i sur., 2002). Omjer topljivih i netopljivih vlakana važan je sa stajališta prehrane i funkcionalne hrane. Obogaćivanje hrane vlaknima ne utječe samo na ukupnu kvalitetu hrane mijenjajući njezina fiziološka svojstva već i na senzorska svojstva proizvoda. Osim količine dodanih prehrambenih vlakana, omjer netopljivih i topljivih vlakana važan je čimbenik vezan uz strukturna i senzorska svojstva hrane (Benítez i sur., 2012).

Nestrukturni ugljikohidrati sastoje se od fruktana, saharoze, glukoze i fruktoze. U cijelom luku ima ih 379 – 509 mg/g suhe tvari, od čega u ljusci luka 130,3 mg/g suhe tvari (Benítez i sur., 2012). Ukupni sadržaj fruktooligosaharida predstavlja zbroj kestoze, nistoze i 1-F-nistoze te značajno varira zavisno od sorte luka, pri čemu dominira kestoza (11 – 45 mg/g s.tv.). U cijeloj lukovici ukupnih fruktana (42 – 273 mg/g s.tv.) i ukupnih fruktooligosaharida (28 – 73 mg/g s.tv.) ima najviše te se od sredine luka prema ljusci luka njihov udio smanjuje. Utvrđeno je da sorte s visokim sadržajem suhe tvari sadrže visoke razine fruktana i obrnuto (Benítez i sur., 2012). Raspodjela fruktooligosaharida u lukovici ukazuje na hidrolizu tih spojeva do fruktoze u vanjskoj ljusci, s nižim sadržajem suhe tvari, kako bi se stimuliralo osmotsko uzimanje vode za vrijeme rasta lukovice, što ukazuje na viši udio vode u vanjskim dijelovima lukovice u odnosu na unutarnje dijelove. Sukladno tomu, ljuska luka ima najniži sadržaj fruktooligosaharida (0,8 mg/g s.tv.) u odnosu na ostale dijelove luka. Fruktooligosaharidi, zbog svog djelovanja na zdravlje ljudi, uključeni su u klasifikaciju prebiotika. Nakon oralnog uzimanja fruktooligosaharida nije zabilježena promjena glukoze u krvi pa se smatraju sigurnima za dijabetičare. Štoviše, fruktooligosaharidi imaju nizak intenzitet slatkoće s obzirom na to da im je slatkoća oko jedne trećine u odnosu na saharozu. To svojstvo vrlo je značajno za različite vrste prehrambenih proizvoda gdje je upotreba saharoze ograničena zbog njene visoke slatkoće (Benítez i sur., 2012).

Polifenolni spojevi poznati su po svom antioksidativnom potencijalu. Najvažnijim izvorom polifenola u prehrani jesu voće i povrće, pri čemu luk obiluje flavonoidima (10,3 mg/g s.tv.) i fenolima (17,3 mg/g s.tv.), a najviše ih ima u ljusci (flavonoida 43,1 mg/g s.tv. i fenola 52,7 mg/g s.tv.) u odnosu na ostali dio lukovice. S druge strane, ukupnih flavonola ima najviše u dvama vanjskim mesnatim slojevima lukovice, dok je u ljusci i unutarnjim slojevima manji udio tih spojeva. Moguće objašnjenje za takvu raspodjelu flavonola po presjeku lukovice jest svjetlom inducirani enzim fenilalanin amonij-liaza, koji katalizira biosintezu flavonoida. Najudaljenije žive stanice cijele lukovice nalaze se u njenom središnjem dijelu, a za razliku od ljuskastih i mrtvih stanica ljuske luka, sposobne su vršiti aktivnu biosintezu flavonola. Za razliku od unutarnjih slojeva, stanice vanjske ljuske pod većim su utjecajem svjetlosti pa bi svjetlom inducirani enzim fenilalanin amonij-liaza mogao katalizirati biosintezu flavonola u dvama vanjskim mesnatim slojevima lukovice i doprinijeti višim razinama tih spojeva (Benítez i sur., 2012). Osnovni su flavonoli kvercetin 4'-glukozid i kvercetin 3,4'-diglukozid. Kvercetin se ubraja u skupinu spojeva koji se koriste, između ostalog, u liječenju raka prostate, dojke, jajnika, crijeva, rektuma i bubrega, a luk predstavlja bogat izvor tog visokovrijednog spoja. Osim flavonola, u nekim sortama crvenog luka uočen je niz antocijanina koji su zaslužni za specifične nijanse ljubičaste i crvene boje. Oni uključuju cijanidin-3-glukozid, cijanidin-3-(3"-glukozilglukozid), cijanidin 3-(6"-malonilglukozid) i cijanidin 3-(3"-glukozil-6"-malonilglukozid) (Slimestad i sur., 2007).

Organosumporni spojevi luka odavno su poznati po dobrobiti za ljudsko zdravlje. Oni inhibiraju agregaciju trombocita u krvi i imaju pozitivan učinak na kardiovaskularni sustav. Najveće koncentracije sumpora pronađene su u unutarnjim slojevima lukovice, a najmanje u smeđoj ljusci. Sumpor se nalazi u spojevima (alk(en)il cistein sulfoksidi; 4,2 mg/g s.tv.) koji su zaslužni za okus luka. Međutim, ne postoji korelacija između ukupnog sadržaja sumpora i sadržaja prekursora okusa (Benítez i sur., 2011). Alk(en)il cistein sulfoksidi dobro koreliraju s fruktanima i suhom tvari pa luk s manjom količinom suhe tvari ima niži sadržaj alk(en)il cistein sulfoksida. Trans-(+)-S-(1-propenil)-1-cistein sulfoksid „zaslužan“ je za suze tijekom sjeckanja luka i glavnim je prekursorom okusa, a njegov sadržaj zavisi od sorte te je povezan s oporošću luka (Benítez i sur., 2012, Sharma i sur., 2016).

PRERADA CRVENOG LUKA I NASTANAK OTPADNE BIOMASE

Prerađeni luk dolazi uglavnom u obliku dehidriranog, smrznutog i ukiseljenog luka. Luk se suši s početne količine vlage od oko 86 % (svježe mase) na 7 % ili manje kako bi se pravilno skladištio i preradio. Sušenje uključuje isparavanje vode čime se uklanja vlaga iz materijala te smanjuje mikrobiološka aktivnost i produljuje trajnost i održivost proizvoda. Istovremeno, sušenjem koncentrira se suha tvar (šećeri i organske kiseline) u tkivu i stvara se osmotski tlak, što također utječe na sprječavanje rasta mikroorganizama (Mitra, Shrivastava i Rao, 2012).

Povećanom potrebom za prerađenim lukom povećava se i nastanak otpadne biomase od luka. Oko 37 % ukupne mase svježeg luka tijekom prerade klasificira se kao otpad. S obzirom na tip prerade luka razlikuju se dvije vrste otpada. Na Slici 2 prikazane su obje vrste otpada: a) otpad nastao nakon kalibracije i pakiranja luka u mrežicu u svrhu stavljanja na tržište kao svježeg luka za konzumiranje i b) otpad nastao tijekom industrijske obrade luka u svrhu daljnje prerade za sušenje, smrzavanje, ukiseljavanje i sl.



Slika 2 Otpadna biomasa luka: a) nakon kalibracije i pakiranja svježeg luka i b) tijekom industrijske obrade luka

Otpadna biomasa luka nakon kalibracije i pakiranja predstavlja vanjsku ovojnicu, tzv. ljusku luka, dok otpadna biomasa luka koja zaostaje nakon industrijske proizvodnje luka uključuje ljusku luka, dva vanjska mesnata sloja, korijenje, gornji i donji dio lukovice, a u otpad ubrajaju se također i male, deformirane, bolesne ili oštećene lukovice (Benítez i sur., 2013). Takav otpad od luka predstavlja velik problem za industriju jer se ne može koristiti kao stočna hrana zbog karakterističnog jakog i oštrog mirisa, a ne može se koristiti ni kao organsko gnojivo zbog razvoja fitopatogena poput *Sclerotium cepivorum*. Stoga, kao jedina mogućnost, preostaje odlaganje takvog otpada na odlagališta, što je skupo, a i nepovoljno za okoliš (Sharma i sur., 2016). S obzirom na činjenicu da otpad od luka predstavlja opterećenje za okoliš, industrija prerade luka primorana je razviti inovativne metode iskorištenja nastalog otpada u svrhu zaštite okoliša, ali ujedno i dobivanja vrijednih bioprodukata te bioenergije.

MOGUĆNOSTI ISKORIŠTENJA BIOMASE CRVENOG LUKA

Uporaba otpada od luka kao potencijalnog izvora funkcionalnih sastojaka jedan je od načina njegove valorizacije koja je u skladu sa suvremenim trendovima prehrambene industrije s ciljem da se zadovolji rastuća potražnja za funkcionalnom hranom. Kemijski sastav otpada luka može značajno varirati pa je sadržaj ciljanih spojeva potrebno određivati zasebno. Međutim, otpad od luka, općenito, identificiran je kao izvor spojeva okusa, vlakana,

nestrukturnih ugljikohidrata i polifenola, što otvara mogućnosti za njegovo daljnje korištenje kao izvora funkcionalnih sastojaka hrane za poboljšanje antioksidativne i prebiotičke kvalitete novih proizvoda (Benítez i sur., 2012; Vojvodić Cebin i sur., 2020). Potrebno je poznavati sastav industrijskog otpada luka kako bi se znale njegove potencijalne zdravstvene dobrobiti (Benítez i sur., 2012). Smeđa ljuska i vanjski slojevi bogati su vlaknima i fenolnim spojevima – kvercetinom i drugim flavonoidima (Choi i sur., 2015). Otpadna biomasa luka iz industrijske proizvodnje bogata je i mineralima jer većinom sadrži gornje (ovojni ljuskasti listovi) i donje dijelove luka (lukovina i adventivno korijenje) gdje se događa apsorpcija nutrijenata, s naglaskom da udio različitih minerala u otpadu od luka zavisi od minerala u tlu gdje je luk uzgajan (Sharma i sur., 2016).

Trenutačna potražnja za kvalitetnim i izgledom besprijekornim prehrambenim proizvodima od strane potrošača dovela je do bezvrijednih količina voća i povrća, pa tako i luka, koje se odbacuju tijekom faze odabira i kalibracije zbog nepravilnog oblika i oštećenja koje, zatim, uz otpadnu biomasu iz proizvodnje čine značajne količine otpada koje je potrebno zbrinuti na odgovarajući način. Za razliku od proizvodnih ostataka drugih sirovina (jabuke, repini rezanci, kukuruzovina, i dr.), otpadna biomasa luka koja sadrži i gore navedene količine, uvjetno rečeno, neprikladne za daljnji plasman na tržište, tek traži svoje mjesto u području uporabe i mogućnosti iskorištenja za proizvode dodane vrijednosti i/ili sekundarne sirovine kao osnove kružne ekonomije. Slijedom navedenog, proizvođačima i prerađivačima luka od značajnog je zanimanja razvoj novih metoda karakterizacije i valorizacije otpadne biomase luka koja bi u konačnici rezultirala isplativom upotrebom s mogućnošću pretvorbe u prehrambene proizvode. Već je ranije spomenuto da je otpad od luka obnovljivom visokovrijednom sirovinom te da bi se bioaktivne komponente koje sadrži mogle koristiti kao funkcionalni sastojci u poboljšanju postojećih i/ili razvoju novih prehrambenih proizvoda. Funkcionalni sastojci dobiveni iz prirodnih izvora, posebice otpadne biomase, predstavljaju važan, inovativan i brzo rastući dio globalnog tržišta hrane. Kako bi se implementirala u proizvode dodane vrijednosti, otpadna biomasa luka može se transformirati u proizvode u obliku praha i ekstrakata, a također i mikroinkapsuliranih ekstrakata te drugih proizvoda, poput octa. Zbog toga, metode ekstrakcije tih visokovrijednih sastojaka iz otpadne biomase luka vrlo su važnim područjem istraživanja. Posljednjih godina potvrđeno je nekoliko metoda ekstrakcije kvercetina iz luka, a one uključuju konvencionalnu ekstrakciju otapalima, ultrazvučno potpomognutu ekstrakciju i ekstrakciju potpomognutu mikrovalovima. Iako su se mnoge tehnike ekstrakcije unaprijedile, razvoj povoljnih metoda i tehnika i dalje je velikim izazovom (Choi i sur., 2015).

Kada je riječ o ekstrakcijama, važan parametar koji se mora uzeti u obzir jest karakteristika materijala, odabir otapala, omjer kruto-tekuće faze, temperatura, tlak i vrijeme ekstrakcije. Konvencionalne metode za ekstrakciju otpada iz biljnog matriksa temeljene su na odabiru otapala uključujući zagrijavanje/miješanje u različitim vremenskim intervalima. Konvencionalne metode ekstrakcije (hidrodestilacija, maceracija, destilacija vodenom parom i ekstrakcija po Soxhletu) korištene su za dobivanje fitokemikalija iz različitih biljaka.

Korištenje tih metoda zahtijeva duže vrijeme ekstrakcije i zagrijavanje na relativno visoke temperature, što u većini slučajeva rezultira degradacijom ekstrahiranih sastojaka. Da bi se nakon ekstrakcije dobile visokovrijedne bioaktivne komponente iz otpadne biomase bez obzira na podrijetlo, nužni su blaži uvjeti provođenja ekstrakcija kao i primjena odgovarajućih metoda stabilizacije. Primjerice, za ekstrakciju flavonoida iz otpadne biomase luka ispitana su otapala etanol/voda (Khiari, Makris i Kefalas, 2008) te supkrična ekstrakcija vodom za izolaciju kvercetina (Turner i sur., 2006; Salak i sur., 2013). Ekstrakcija vodom ekološki je prihvatljiva alternativna organskim otapalima, međutim, na sobnoj temperaturi voda je previše polarna da bi bila dobrim otapalom za ekstrakciju nepolarnih spojeva pa se, iz tog razloga, za ekstrakciju fitokemikalija ekstrakcija vodom provodi na povišenoj temperaturi od oko 100 °C (Sharma i sur., 2016).

Ekstrakcija supkričnom vodom zelena je tehnologija koja se primjenjuje za obradu otpadne biomase neovisno o podrijetlu. Salak i sur. (2013) ispitali su primjenu tehnike supkrične vode za hidrolizu, razgradnju i ekstrakciju otpada od luka u svrhu dobivanja materijala dodane vrijednosti. Konverzija i topljivost ugljikohidrata značajno su povećane navedenom metodom te se dobilo značajno više ukupno topljivih šećera koji se mogu koristiti kao povoljna stočna hrana ili u procesima proizvodnje biogoriva. Također, ostatak krutine nakon supkrične obrade vodom moguće je iskoristiti za procese pirolize, rasplinjavanja i izravnog izgaranja, zbog njegove više energetske gustoće i vrlo niskog udjela vlage. Osim toga, razgradnjom luka nastaju značajne količine amino- i organskih kiselina. Ti vrijedni produkti mogu se koristiti kao građevni materijali za sintezu različitih vrsta kemikalija, kozmetike, u fermentacijskim reakcijama i sl.

Novije tehnike ekstrakcije podrazumijevaju superkričnu tekućinsku ekstrakciju (SFE), tekućinsku ekstrakciju pod tlakom (PLE) i mikrovalnu hidrodifuziju i gravitaciju (MHG). Te tehnike iziskuju kraće vrijeme ekstrakcije, manji utrošak energije i manje otapala. MHG nova je tehnika ekstrakcije koja se primjenjuje za ekstrakciju polifenola i flavonoida iz luka. Specifična je po tome što djeluje bez primjene otapala, ekstrakcija bioaktivnih komponenata odvija se isključivo pod djelovanjem mikrovalova i gravitacije pri atmosferskom tlaku te ju uvjeti provođenja svrstavaju u grupu okolišno visoko poželjnih metoda ekstrakcije (Sharma i sur., 2016).

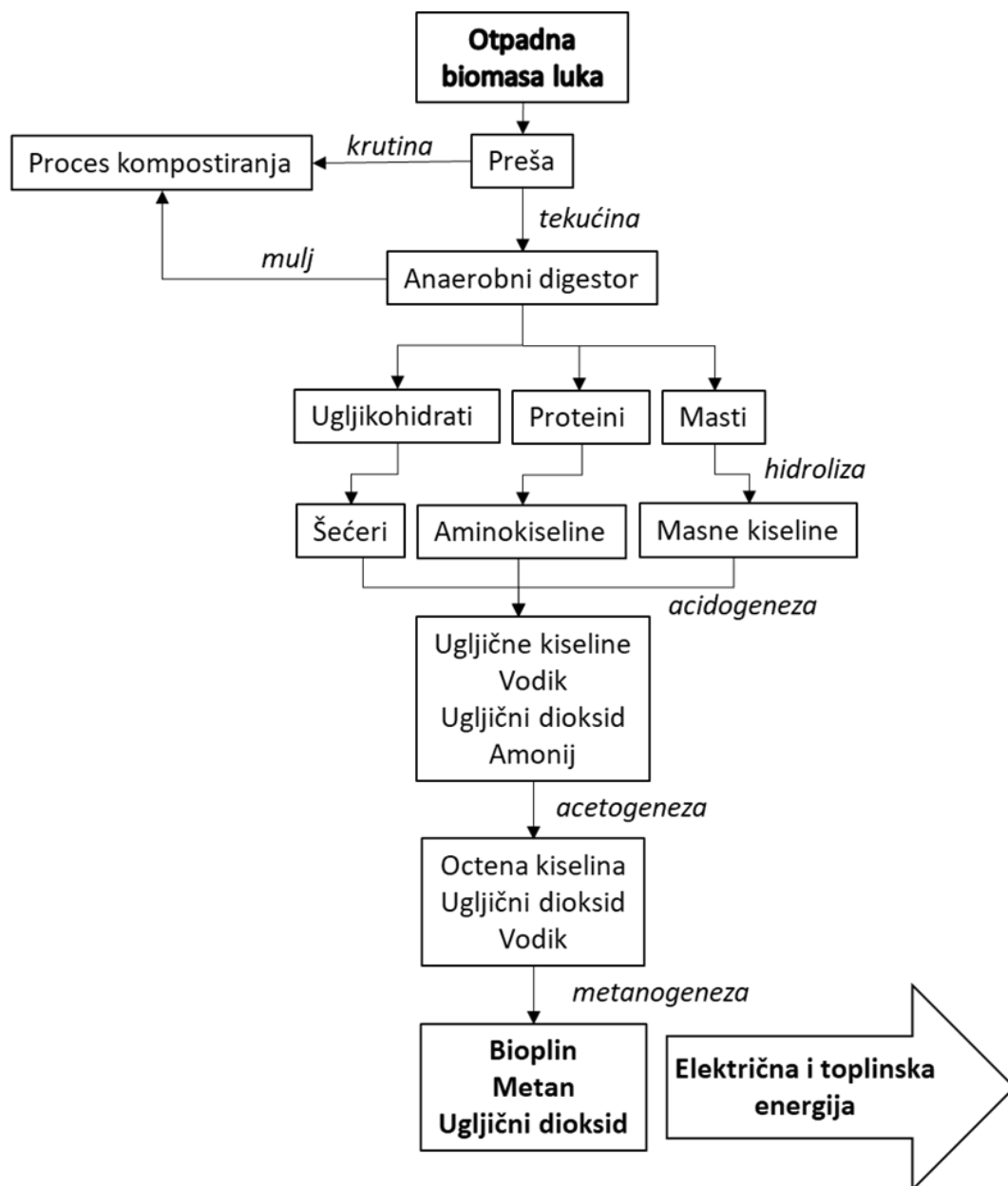
U istraživanju Sayed, Hassan i Abed El khalek (2014.) ispitan je utjecaj praha ljuske luka kao antioksidansa i izvora vlakana u proizvodnji osušene i pržene tjestenine. Autori su zaključili da je prah ljuske luka vrijedan dodatak u razvoju tjestenine s poboljšanim funkcionalnim svojstvima jer su potencijalna antioksidativna svojstva bila znatno veća nego u tjestenini bez praha ljuske luka. Također, ukupni fenoli povećali su se sa 105,9 u kontrolnom uzorku na 171,76 GAE mg/100 g u sušenoj tjestenini, odnosno s 93,22 na 123,18 GAE mg/100 g u prženoj tjestenini. Također, uočeno je povećanje udjela vlage, prehrambenih vlakana, minerala i pepela, ali se smanjio udio proteina i ugljikohidrata (Sayed, Hassan i Abed El khalek, 2014). Nadalje, još nekoliko istraživanja provedeno je s

ciljem implementacije praha ljuske luka u matriks ili krajnji proizvod. Primjerice, prah ljuske luka iskorišten je za ekstrudirane proizvode od pšeničnog brašna (Tonyali i Sensoy, 2017), za fermentiranu ljusku luka (Kimoto-Nira i sur., 2019), za bezglutenski kruh (Bedrníček i sur., 2020) te za pšenično tijesto (Michalak-Majewska i sur., 2020). U svim navedenim proizvodima dokazana je veća antioksidativna aktivnost, udio flavonoida, a ponegdje i prebiotika. Također, ispitan je i ekstrakt ljuske luka za proizvodnju paste od graha (Sęczyk, Świeca i Gawlik-Dziki, 2015), tvrdih bombona i želea (Om-Hashem i sur., 2016), emulzije svinjske kobasice (Lee i sur., 2015) te pšeničnog kruha (Piechowiak i sur., 2020).

Krithika i sur. (2020) ispitivali su različite parametre ekstrakcije antocijana iz ljuske luka uz primjenu mikrovalova te došli do zaključka da bi 70 %-tni etanolni ekstrakt ljuske luka mogao odgoditi oksidaciju u mesu, no potrebno je provesti još istraživanja u tom području kako bi se to sa sigurnošću potvrdilo. Također, navodi se zanimljiv podatak kako bi se ekstrahirani antocijanini mogli primijeniti na bilo koje svjetlosno osjetljive ćelije, kao što su LED diode obložene antonijanimom, a koriste se za svjetlosna upozorenja na cestama.

Mahmoud i sur. (2021) ekstrahirali su bioaktivne komponente iz ljuske egipatskog crvenog luka te su analizirali njihovu antioksidativnu aktivnost prije i nakon mikroinkapsulacije i prevlačenja nanoemulzijama te njihovu primjenu u proizvodima na bazi biskvita. Rezultati su zadovoljavajući i značajni u području tehnologije nanoinkapsulacije bioaktivnih komponenti nastalih iz otpada prehrambene industrije. Naime, navedenom tehnologijom visokovrijedni sastojci poput antioksidanasa mogu se zaštititi od degradacije uslijed visoke temperature pečenja jer se njihovom inkapsulacijom ekstrakt štiti od topline i povećava mu se otpornost na visoku temperaturu, što je posebice važno za prehrambene proizvode koji prolaze termičku obradu.

Horiuchi, Hanno i Kobajashi (1999) ispitali su mogućnost proizvodnje novog tipa octa iz otpadne biomase luka, pri čemu je dobiven ocat iz soka crvenog luka sorte *Kurenai*. Nutritivna analiza pokazala je da ocat od luka sadrži različite minerale, polifenole, aminokiseline i organske kiseline za koje se očekuje da imaju povoljan zdravstveni učinak. Budući da otpadna biomasa luka sadrži značajne količine antibakterijskih i antioksidativnih sastojaka, postupak fermentacije i proizvodnje octa nije tako jednostavan u usporedbi s proizvodnjom octa iz konvencionalnih sirovina poput riže, jabuka i vina. Osim octa, sok od luka i mulj s aerobne obrade otpadnih voda koji zaostaje nakon prerade luka može se koristiti za proizvodnju bioplina procesom anaerobne digestije koji je shematski prikazan na Slici 3 (Horiuchi, Hanno i Kobajashi, 1999).



Slika 3 Dijagram anaerobne razgradnje otpadne biomase luka

Osim u prehrambenoj industriji, otpad od luka koristi se i u tekstilnoj industriji u svrhu funkcionalizacije tekstila. Naime, ljuska luka, osim što sadrži antioksidanse i ostale vrijedne bioaktivne komponente, također sadrži mnoštvo obojenih bioaktivnih fenola. U radu Pucciarini i sur. (2019) korištena je ljuska luka kao nov izvor bioaktivnih spojeva za proizvodnju vunene pređe s antioksidativnim svojstvima i svojstvima zaštite od UV zraka.

Ta skupina autora koristila je vodeni ekstrakt od suhe ljuske luka kultivara *Dorata di Parma* za proizvodnju vunene pređe putem okolišno prihvatljivih postupaka bojanja.

Kumar i D'Souza (2009) proučavali su unutrašnju epidermalnu membranu ljuske luka kao prirodni polimerni nosač za imobilizaciju enzima glukoza oksidaze za primjenu u razvoju biosenzora. Glukoza je detektirana na bazi utroška kisika kada imobilizirana glukoza oksidaza oksidira glukozu u glukonolakton. Postignut je velik raspon detekcije, između 22,5 i 450 mg/dL, a imobilizirana biokomponenta iskorištena je za 127 reakcija. Wang i sur. (2010) razvili su također biosenzor glukoze koji je sadržavao glukoza oksidazu/O-(2-hidroksil)propil-3-trimetilamonij kitozan klorid nanočestice imobilizirane na unutrašnju membranu luka. Predložena metoda biosenzora uspješno je primijenjena za određivanje sadržaja glukoze u stvarnim uzorcima kao što su sok od naranče, crno vino i čaj, a rezultati su bili usporedivi s onima dobivenim spektrofotometrijskom metodom. Rezultati su pokazali da predloženi biosenzor glukoze nudi izvrsnu, točnu i preciznu metodu za određivanje glukoze u realnim sustavima.

U literaturi se može naći još jedan primjer primjene otpadne ljuske luka, i to kao antikoroziivnog aditiva za X80 čelik, pri čemu ljuska luka djeluje kao mješoviti tip inhibitora korozije i ujedno štiti površinu materijala. Etanolni ekstrakt ljuske luka kemijski je modificiran u novi kompleksni biokompozit Cu-EtCPLX koji se može primijeniti u industriji kao antikoroziivni aditiv za pranje s niskom koncentracijom HCl-a, kiseljenje ili općenito čišćenje (Ituen i sur., 2021).

Luk se koristio i u tehnologiji obrade otpadne vode za uklanjanje teških metala, tj. kroma (VI) i bojila iz vodenih otopina. Naime, ekstrakt ljuske luka upotrijebljen je za sintezu smole koja je pokazala zadovoljavajuće rezultate u smislu adsorpcijskog kapaciteta kroma (VI) (Uzoamaka, Chibuike i Onyewuchi, 2019), a neka istraživanja dokazala su i učinkovito uklanjanje metilenskog modrila adsorpcijom na ljusku luka s visokim kapacitetima adsorpcije (Saka, Şahin i Çelik, 2012).

ZAKLJUČAK

Jedan od najvećih izazova u održivom gospodarenju otpadom iz poljoprivredno-prehrambene industrije prema *zero waste* modelu primjena je strategije kružnog gospodarstva, uključujući razvoj inovativnih tehnika iskorištenja nastalog otpada u svrhu zaštite okoliša, ali ujedno i dobivanje visokovrijednih bioprodukata, biomaterijala te bioenergije/biogoriva. Otpadna biomasa luka, zbog svog karakterističnog jakog i oštrog mirisa te potencijalnog razvoja fitopatogena, odlaganje na odlagališta čini vrlo skupim i nepovoljnim za okoliš. Iz prethodno navedenih razloga, od velike je važnosti iznaći nova rješenja za njenu uporabu. S obzirom na sve navedeno u ovom poglavlju s naglaskom na bogat kemijski sastav otpadne biomase luka, mogućnosti za njeno iskorištenje ne nedostaju. Inovativne i, prije svega energetske i ekološke prihvatljive, metode ekstrakcije, kao tehnike

iscrpljivanja materijala uz iskorištenje bogatih ekstrakata visokovrijednim bioaktivnim komponentama s jedne strane i zaostalog materijala s druge strane, jedan su od puteva potpunog iskorištenja otpadne biomase luka u pravom smislu te riječi, bez generiranja novih otpadnih struja. Najvažniji potencijalni sastojci iz otpadne biomase luka prehrambena su vlakna i kvercetin te stoga mnoga znanstvena istraživanja imaju za cilj pronaći optimalne puteve njihove implementacije u različite prehrambene proizvode (ekstrakti, prah, inkapsulirani ekstrakti), kao i u proizvode farmaceutske i biokemijske industrije.

Dakle, iz svega navedenog, može se zaključiti da je moguće dobiti pregršt novih proizvoda iz otpadne biomase crvenog luka, međutim, za njihovu učinkovitu primjenu potrebno je provesti dodatna znanstvena istraživanja usmjerena prema optimizaciji pojedinih (proizvodnih) procesa.

ZAHVALA

Ovaj rad sufinancirala je Hrvatska zaklada za znanost projektom broj „IP-2020-02-6878“.

LITERATURA

Bedrníček J, Jirotková D, Kadlec J, Laknerová I, Vrchotová N, Tříška 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.

Bello MO, Olabanji IO, Abdul-Hammed M, Okunade TD (2013) Characterization of domestic onion wastes and bulb (*Allium cepa* L.): fatty acids and metal contents *International Food Research Journal* **20(5)**:2153–2158.

Benítez V, Mollá E, Martín-Cabrejas MA, Aguilera Y, López-Andréu FJ, Cools K, Terry LA, Esteban RM (2011) Characterization of Industrial Onion Wastes (*Allium cepa* L.): Dietary Fiber and Bioactive Compounds. *Plant Foods for Human Nutrition* **66**:48–57.

Benítez V, Mollá E, Martín-Cabrejas MA, Aguilera Y, López Andréu F-J, Esteban RM (2012) *Onion Products: Source of Healthy Compounds*. Nova Science Publishers, New York, SAD, Str. 1-26.

Benítez V, Molla E, Martin-Cabrejas MA, Aguilera Y, Lopez-Andreu FJ, Terry LA, Esteban RM (2013) The Impact of Pasteurisation and Sterilisation on Bioactive Compounds of Onion By-products. *Food and Bioprocess Technology* **6**:1979–1989.

Budžaki S, Velić N, Ostojčić M, Stjepanović M, Bilić Rajs B, Šereš Z, Maravić N, Stanojev J, Hessel V, Strelec I (2022) Waste management in the agri-food industry: The conversion of eggshells, spent coffee grounds and brown onion skins into carriers for lipase immobilization. *Foods* **11** (prihvaćen za objavljivanje).

Celano R, Docimo T, Piccinelli AL, Gazzero P, Tucci M, Di Sanzo R, Carabetta S, Campone L, Russo M, Rastrelli L (2021) Onion Peel: Turning a Food Waste into a Resource. *Antioxidants* **10**:304(17).

Choi IS, Cho EJ, 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.

FAOSTAT (2022) - Food and Agriculture Organisation of the United Nations. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize> (6.2.2022.)

Horiuchi J, Kanno T, Kobayashi M (1999) New vinegar production from onions. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **88**(1):107-109.

Ifesan BOT (2017) Chemical Composition of Onion Peel (*Allium cepa*) and its Ability to Serve as a Preservative in Cooked Beef. *International Journal of Science and Research Methodology* **7**(4):25-34.

Ituen E, Yuanhua L, Singh A, Li R (2021) Chemical modification of waste *Allium cepa* peels to Cu-complex composite and application as eco environmental oilfield anticorrosion additive. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* **33**(6):375-385.

Kimoto-Nira H, Ohashi Y, Amamiya M, Moriya N, Ohmori H, Sekiyama Y (2019) Fermentation of onion (*Allium cepa* L.) peel by lactic acid bacteria for production of functional food. *Journal of Food Measurement and Characterization* **14**(1):142-149.

Jaime L, Mollá E, Fernández A, Martín-Cabrejas MA, López-Andréu FJ, Esteban RM (2002) Structural carbohydrate differences and potential source of dietary fiber of onion (*Allium cepa* L.) tissues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**:122-128.

Jeya Krithika S, Sathiyasree B, Beniz Theodore E, Chithiraikannu R, Gurushankar K (2020) Optimization of extraction parameters and stabilization of anthocyanin from onion peel. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **4**:1-8.

Khiari Z, Makris DP, Kefalas P (2008) Recovery of Bioactive Flavonols from Onion Solid Wastes Employing Water/Ethanol-Based Solvent Systems. *Food Science and Technology International* **14**(6):497-502.

Kumar J, D'Souza SF (2009) Inner epidermis of onion bulb scale: As natural support for immobilization of glucose oxidase and its application in dissolved oxygen based biosensor. *Biosensors and Bioelectronics* **24**:1792–1795.

Lee SY, Kim HW, Hwang KE, Song DH, Choi MS, Ham YK, Choi YS, Lee JW, Lee SK, 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* **35**(3):277-285.

- Mahmoud KF, Hammouda AZ, Ali HS, Amin AA (2021) Efficiency of Red Onion Peel Extract Capsules on Obesity and Blood Sugar. *Pakistan Journal of Biological Sciences* **24(1)**:99-111.
- Michalak-Majewska M, Teterycz D, Muszyński S, Radzki W, Sykut-Domańska E (2020) Influence of onion skin powder on nutritional and quality attributes of wheat pasta. *Plos One* **15(1)**:e0227942.
- Mitra J, Shrivastava SL, Rao PS (2012) Onion dehydration: a review. *Journal of Food Science and Technology* **49(3)**:267-277.
- Om-Hashem A, Al-Sayed H, Yasin N, Afifi E (2016) Effect of different extraction methods on stability of anthocyanins extracted from red onion peels (*Allium cepa*) and its uses as food colorants. *Bulletin of the National Nutrition Institute of the Arab Republic of Egypt* **47**:1-24.
- Perez-Gregorio R, Garcia-Falcon MS, Simal-Gandara J, Rodrigues AS, Almeida DPF (2010) Identification and quantification of flavonoids in traditional cultivars of red and white onions at harvest. *Journal of Food Composition and Analysis* **23**:592-598.
- Piechowiak T, Grzelak-Blaszczyk 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.
- Pucciarini L, Ianni F, Petesse V, Pellati F, Brighenti V, Volpi C, Gargaro M, Natalini B, Clementi C, Sardella R (2019) Onion (*Allium cepa* L.) Skin: A Rich Resource of Biomolecules for the Sustainable Production of Colored Biofunctional Textiles. *Molecules* **24(3)**:634-652.
- Roldan-Marin E, Sanchez-Moreno C, Lloria R, de Ancos B, Cano MP (2009) Onion high-pressure processing: flavonol content and antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology* **42**:835-841.
- Ravindran R, Jaiswal AK (2016) Exploitation of Food Industry Waste for High-Value Products. *Trends in Biotechnology* **34(1)**:58-69.
- Russo M, Cefaly V, Di Sanzo R, Carabetta S, Postorino S, Serra D (2012) Characterization of different "tropea red onion" (*Allium cepa* L.) ecotypes by aroma precursors, aroma profiles and polyphenolic composition. *Acta Horticulturae* **939**:197-203.
- Saka C, Şahin Ö, Çelik MS (2012) The Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Using Microwave Heating and Pre-boiling Treated Onion Skins as a New Adsorbent. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **34(17)**:1577-1590.
- Salak F, Daneshvar S, Abedi J, Furukawa K (2013) Adding value to onion (*Allium cepa* L.) waste by subcritical water treatment. *Fuel Processing Technology* **112**:86-92.
- Sayed HS, Hassan NMM, Abed El khalek MH (2014) The Effect of Using Onion Skin Powder as a Source of Dietary Fiber and Antioxidants on Properties of Dried and Fried Noodles. *Current Science International* **3(4)**: 468-475.

- 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* **6(11)**:3560-3566.
- Sharma K, Mahato N, Nile SH, Lee ET, Lee YR (2016) Economical and environmentally-friendly approaches for usage of onion (*Allium cepa* L.) waste. *Food Function* **7**:3354-3369.
- Slimestad R, Fossen T, Vagen IM (2007) Onions: a source of unique dietary flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55(25)**:1067-1080.
- Tonyali B, Sensoy I (2017) The effect of onion skin powder addition on extrudate properties. *Acta Horticulturae* **1152**:393-398.
- Turner C, Turner P, Jacobson G, Almgren K, Waldebäck M, Sjöberg P, Nordberg Karlsson E, Markides KE (2006) Subcritical water extraction and β -glucosidase-catalyzed hydrolysis of quercetin glycosides in onion waste. *Green Chemistry* **8**:949-959.
- Vojvodić Cebin A, Šeremet D, Mandura A, Martinić A, Komes D (2020) Onion Solid Waste as a Potential Source of Functional Food Ingredients. *Engineering Power: Bulletin of the Croatian Academy of Engineering* **15(3)**:7-13.
- Uzoamaka I-EM, Chibuike O, Onyewuchi A (2019) Tri-Carboxylic Acid Red Onion (*Allium cepa*) Skin Extract Resin for the Removal of Chromium (VI) Ion from Aqueous Solution. *Modern Chemistry & Applications* **7(1)**:266.
- Wang F, Yao J, Russel M, Chen H, Chen K, Zhou Y, Ceccanti B, Zaray G, Choi MMF (2010) Development and analytical application of a glucose biosensor based on glucose oxidase/O-(2-hydroxyl)propyl-3-trimethylammonium chitosan chloride nanoparticle-immobilized onion inner epidermis. *Biosensors and Bioelectronics* **25(10)**:2238-2243.