

UNIVERZA NA PRIMORSKEM  
FAKULTETA ZA MATEMATIKO, NARAVOSLOVJE IN  
INFORMACIJSKE TEHNOLOGIJE

ZAKLJUČNA NALOGA

FENOLNE SPOJINE V ZAVRŽKIH PREDELAVE  
PARADIŽNIKA, OLJNE OGRŠČICE, OLJKE IN  
SLADKE POMARANČE

UNIVERZA NA PRIMORSKEM  
FAKULTETA ZA MATEMATIKO, NARAVOSLOVJE IN  
INFORMACIJSKE TEHNOLOGIJE

Zaključna naloga

**Fenolne spojine v zavržkih predelave paradižnika, oljne ogrščice, oljke in  
sladke pomaranče**

(Phenolic compounds in by products of processing tomato, rapeseed, olive and sweet  
orange)

Ime in priimek: Špela Bizjak

Študijski program: Biodiverziteta

Mentor: doc. dr. Ana Miklavčič Višnjevec

Koper, avgust 2020

### Ključna dokumentacijska informacija

Ime in PRIIMEK: Špela BIZJAK

Naslov zaključne naloge: Fenolne spojine v zavržkih predelave paradižnika, oljneogrščice, oljke in sladke pomaranče

Kraj: Koper

Leto: 2020

Število listov: 45

Število slik: 5

Število tabel: 1

Število referenc: 96

Mentor: doc. dr. Ana Miklavčič Višnjevec

Ključne besede: fenolne spojine, zavržki, paradižnik, oljna ogrščica, oljka, sladka pomaranča

Izvleček: Zavržki, ki nastajajo med pridelavo hrane za potrebe ljudi, imajo lahko negativne vplive na okolje. Zaradi tega okoljska politika stremi k zmanjševanju količine zavržkov in njihovi ponovni uporabi. Zavržki so lahko bogati z bioaktivnimi spojinami kot so fenolne spojine, ki blagodejno vplivajo na zdravje ljudi. Fenolne spojine so sekundarni metaboliti rastlin. Nastajajo kot obrambni mehanizem rastlin na stres v okolju. Pogosto je koncentracija fenolnih spojin višja v delih rastline, ki se jih med procesom predelave zavrže. Vse rastline, vključene v zaključno naložbo, so bogate s fenolnimi spojinami. Prav tako veliko koncentracijo fenolnih spojin najdemo v zavržkih njihove predelave. Zavržke predelave se najpogosteje ponovno uporabi za krmo ali kot gnojilo, s tem pa se izgubljajo visoko-vredne bioaktivne spojine. Iz zavržkov ekstrahirane fenolne spojine se lahko uporabljam v živilski, kozmetični in farmacevtski industriji.

### Key document information

Name and SURNAME: Špela BIZJAK

Title of the final project paper: Phenolic compounds in by products of processing tomato, rapeseed, olive and sweet orange

Place: Koper

Year: 2020

Number of pages: 45

Number of figures: 5

Number of tables: 1

Number of references: 96

Mentor: assist. prof. Ana Miklavčič Višnjevec, PhD

Keywords: phenolic compounds, discards, tomatoes, rapeseed, olive, sweet orange

Abstract: By products generated during the production of food for human consumption can have negative effects on the environment. As a result, environmental policy seek to reduce by products and reuse them. By products can be rich in bioactive compounds such as phenolic compounds, that can have a beneficial effect on human health. Phenolic compounds are secondary metabolites of plants. They arise as a defense mechanism of plants to stress in the environment. Often the concentration of phenolic compounds is higher in parts of the plant that are discarded during the processing process. All plants included in the final project paper are rich in phenolic compounds. In addition, a high concentration of phenolic compounds is found in the discards of these plants processing. Agricultural residues are most commonly used for animal feed or as fertilizer, thereby loosing high-value bioactive compounds. The extracted phenolic compounds from the discards can be reused in the food, cosmetic and pharmaceutical industries.

## ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorici, doc. dr. Ani Miklavčič Višnjevec. Lepo je sodelovati z osebo, ki ji je mar. Hvala za odzivnost, spodbudne besede in za usmerjanje med nastanjem zaključne naloge.

Najlepša hvala tudi članoma komisije, doc. dr. Matjažu Hladniku in asist., Feliciti Urzi, da sta si vzela čas za pregled zaključne naloge med dopusti in mi s tem omogočila, da sem diplomirala v željenem terminu.

Vsekakor zaključna naloga ne bi nastala brez tebe Blaž. Hvala za vse ure, ko si mi tako ali drugače pomagal. Zahvaljujem se tudi mojima damicama, Maruši in Neži, brez vaju mi ne bi uspelo.

Zahvaljujem se tudi staršem za podporo med študijem in psički Iši, da me je spremljala na tej poti.

Hvala, Špik, za vejice.

## KAZALO VSEBINE

1 UVOD.....	1
2 VPLIV ZAVRŽKOV NA OKOLJE.....	2
3 FENOLNE SPOJINE .....	3
3.1 Flavonoidi .....	5
3.2 Hidroksicimetne kisline .....	6
3.3. Učinki fenolnih spojin na zdravje ljudi.....	7
4 FENOLNE SPOJINE V ZAVRŽKIH PREDELAVE PARADIŽNIKA .....	8
4.1 Paradižnik .....	8
4.2 Fenolne spojine v paradižniku .....	9
4.3 Predelava paradižnika .....	9
4.4 Zavržki predelave paradižnika .....	10
5 FENOLNE SPOJINE V ZAVRŽKIH PREDELAVE OLJNE OGRŠČICE.....	11
5.1 Oljna ogrščica .....	11
5.2 Fenolne spojine v oljni ogrščici .....	12
5.3. Predelava oljne ogrščice .....	12
5.4. Zavržki predelave oljne ogrščice .....	13
6 FENOLNE SPOJINE V ZAVRŽKIH PREDELAVE OLJK .....	13
6.1 Oljka.....	13
6.2 Fenolne spojine v oljki.....	14
6.3 Predelava oljk .....	15
6.3.1 Predelava oljk v namizne oljke .....	15
6.3.2 Predelava oljk v oljčno olje .....	16
6.4. Zavržki predelave oljk .....	17
6.4.1 Fenolne spojine v oljčnih tropinah .....	17
6.4.2 Fenolne spojine v vegetacijski vodi .....	18
7 FENOLNE SPOJINE V ZAVRŽKIH PREDELAVE POMARANČ .....	19
7.1 Sladka pomaranča .....	19
7.2. Fenolne spojine v sladki pomaranči.....	19
7.3 Predelava sladke pomaranče .....	20
7.4. Zavržki predelave sladke pomaranče.....	21
7.4.1 Fenolne spojine v olupkih sladke pomaranče .....	22
7.4.2 Fenolne spojine v melasi sladke pomaranče .....	22

7.4.3 Fenolne spojine v listih sladke pomaranče.....	22
7.4.4 Fenolne spojine v semenih sladke pomaranče .....	23
8 MOŽNOSTI UPORABE ZAVRŽKOV .....	23
9 ZAKLJUČEK .....	25
10 LITERATURA IN VIRI.....	27

## KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Skupine fenolnih spojin v rastlinah (Balasundram in sod. 2006).....4

## KAZALO SLIK IN GRAFIKONOV

Slika 1: Struktura glavnih skupin flavonoidov (Balansundram in sod. 2006).....	5
Slika 2: Osnovna strukturna formula flavonoidov (Abram 2000).....	6
Slika 3: Osnovna strukturna formula hidroksicimetnih kislin (El – Seedi in sod. 2012).....	6
Slika 4: Predelava oljčnega olja in zavržki, ki pri tem nastajajo (Kapelakis 2008).....	16
Slika 5: Proizvodnja pomarančnega soka (Rezzadori in sod. 2012).....	21

## 1 UVOD

Pridelava hrane lahko predstavlja veliko obremenitev za okolje. Zato je še toliko bolj zaskrbljujoče, da se kar tretjino vse pridelane hrane zavrže (Bandelj in sod. 2014).

Zavržki nastajajo na vseh ravneh pridelave in predelave rastlinskih živil. Izgube nastajajo na poljih, med transportom in neustreznim skladiščenjem. Zaradi nakupovalnih navad potrošnikov se zavrže veliko hrane, ki ima le estetske napake (FAO 2018). Do velikih izgub prihaja tudi med predelavo v končne izdelke, saj v predelovalni proces vstopajo le izbrani deli rastlin. Vzrok so lahko mehanske poškodbe in neskladnost s standardi in predpisi za varnost živil (FAO 2016).

Med predelavo se porablja velike količine vode, ki je po končanem procesu bogata z organskimi snovmi in je zato obremenjujoča za okolje. Prav tako med razkrajanjem nastajajo toplogredni plini. Zavržki lahko vsebujejo različne biološko aktivne snovi. Zato jih je mogoče uporabiti na več načinov. K zmanjševanju količine zavržkov in njihove ponovne uporabe se tako teži iz ekonomskih, okoljskih in nenazadnje tudi etičnih razlogov (FAO 2018).

Med biološko aktivnimi spojinami prisotnimi v zavržkih predelave rastlin so tudi fenolne spojine. Fenolne spojine so sekundarni metaboliti rastlin, ki so v rastlinah zaradi različnih obrambnih in zaščitnih procesov (Abramović in sod. 2008).

Poleg koristnih lastnosti za rastline lahko pozitivno vplivajo tudi na zdravje ljudi. Tako je zanimanje za fenolne spojine v prehrani ljudi vedno večje. Dokazalo se jim je protivnetno, antimikrobno in antioksidativno delovanje. Lahko varujejo pred raznimi kroničnimi degenerativnimi in kardiovaskularnimi boleznimi in rakom (Abramović in sod. 2008, Banjerpongchai in sod. 2015).

Med predelavo rastlin nastajajo odpadni produkti, ki lahko vsebujejo veliko količino biološko pomembnih spojin. Če se jih zavrže so velike količine visoko vrednih učinkovin izgubljene. Zavržki predelave rastlinskih živil so pogosto semena in olupki, ki pogosto od vseh delov rastline vsebujejo največji delež fenolnih spojin (Abramović in sod. 2008). Zato smo se v zaključni nalogi posvetili fenolnim spojinam v zavržkih predelave rastlin kot so paradižnik, oljna ogrščica, oljka in sladka pomaranča. V teh rastlinah pričakujemo pomembne količine fenolnih spojin, ki so lahko vir ponovne uporabe v živilski, kozmetični in farmacevtski industriji.

## 2 VPLIV ZAVRŽKOV NA OKOLJE

Zavržki pridelave in predelave hrane lahko predstavljajo okoljski problem, zato je glavni cilj živilske industrije preprečiti nastajanje odpadkov in zavržkov. To vključuje ukrepe, s katerimi se zmanjšuje količine zavržkov, škodljive vplive nastalih zavržkov na okolje in zdravje ljudi ter vsebnost nevarnih snovi v zavržkih. V primeru, ko le ti nastanejo ukrepi težijo k temu, da se zavržke ponovno uporabi, reciklira ali drugače predela (Batič in Soršak Jukič 2008).

Med zavržke se šteje stranske proizvode pridelave in predelave sadja, poljščin ter zelenjave, reje živali in predelave mesa ter mlečnih izdelkov. Kljub temu, da imajo uporabno vrednost, se njihovo nabiranje, transport in predelava mnogo krat ekonomsko ne izide. Nastajajo na vseh ravneh pridelave in predelave hrane za končnega potrošnika. Zaradi intenzifikacije kmetijstva prihaja do vedno več zavržkov. Zaradi vedno večjih količin zavržkov in njihovega negativnega vpliva na okolje okoljska politika teži k zmanjšanju zavržkov in njihovi ponovni uporabi (FAO 2015).

V vsakem koraku v živilski industriji od gojenja rastlin, njihove takojšnje predelave v končne produkte ali uporaba rastlin za krmo, kjer vstopijo v industrijo predelava mesa in mleka ter mlečnih izdelkov, nastajajo odpadki in zavržki. Temu sledi še shranjevanje, distribucija in nenazadnje tudi trženje. Vsak od naštetih osnovnih korakov živilske tehnologije proizvaja odpadke in zavržke, ki vsak na svoj način vplivajo na okolje. Zaradi vedno večjega onesnaževanja okolja se vedno bolj opozarja na zavržke v živilski industriji. Narava industrije pridelave hrane je zelo raznolika in tako ustvarja zavržke, ki se po kakovosti in količini zelo razlikujejo. Neprimerno ravnanje z njimi lahko privede do onesnaževanja okolja. Predstavljajo tudi veliko izgubo biomase in hranil, če se jih ne izkoristi in ponovno uporabi (Kroyer 1995).

Nadaljnja uporaba zavržkov v prehranske namene ljudi je omejena. Imajo namreč nizko hranilno vrednost ali pa niso primerni za uživanje, kot so na primer lupine in semena. Zavržki iz različnih panog in industrij pridelave in predelave hrane se med seboj močno razlikujejo po vsebnosti organskih spojin. Najpogosteje uporabne organske spojine v zavržkih so proteini, s katerimi so še posebej bogati zavržki mesne in mlečne industrije. Zavržki lahko vsebujejo tudi maščobe, vitamine, minerale ter vlaknine (Russ 2008). Večina zavržkov rastlinske pridelave je bogat vir fenolnih in drugih bioaktivnih spojin (Abramovič in sod. 2008).

Velika večina obstoječih rešitev ravnjanja z zavržki na področju živilske industrije je posledica ravnotežja med obstoječo zakonodajo in najboljšimi ekološkimi in ekonomskimi rešitvami. Preprečevanje nastajanja odpadkov je osnovna prioriteta živilske industrije. Nadaljnja uporaba stranskih proizvodov je pomemben prispevek k preprečevanju nastajanja odpadkov. Posebno pozornost se posveča zmanjševanju biorazgradljivih odpadkov na odlagališčih (Batič in Soršak Jukič 2008, Uredba o odpadkih).

V splošnem sta najbolj uveljavljena načina nadaljnje uporabe zavržkov predelava v krmo, ki predstavlja volumsko najbolj uporabljen stranski proizvod iz živilske industrije, ter biognojila, ki pripomorejo k izboljšanju kakovosti prsti. Vedno bolj se uveljavlja ponovna uporaba stranskih proizvodov živilske industrije v proizvodnji bioenergije. Za ta namen so najprimernejši zavržki predelave oljnic in zavržki pridelave rastlinskih olj. Uveljavlja se tudi uporaba v proizvodnji plastike, maziv in detergentov (Batič in Soršak Jukič 2008, Russ 2008). Fenolne spojine, ki so prisotne v zavržkih rastlinske predelave, se lahko uporablja v kozmetični in farmacevtski industriji (Hribar in sod. 2008).

Stranske proizvode predelave rastlinskih živil lahko v osnovi ločimo na tekoče in trde zavržke ter odpadke, ki nimajo možnosti nadaljnje uporabe. Količina odpadnih voda je v predelavi rastlinskih živil zelo velika. Velik problem predstavlja tako imenovana vegetacijska voda, saj je zaradi vsebnosti organskih spojin za okolje zelo obremenjujoča. Med trdimi zavržki so ostanki rastlin, ki ostanejo na polju, sadje in zelenjava neustrezne kakovosti za nadaljnjo predelavo, olupki, semena, koščice, pri predelavi sadja še tropine in oljne pogače pri pridelavi olja (Abramović in sod. 2008, Balansundram in sod. 2006, Hribar in sod. 2008). Med razkrajanjem trdih zavržkov se ustvarjajo velike količine deponijskega plina, sestavljenega pretežno iz metana in ogljikovega dioksida, zrak na lokalni ravni onesnažuje tudi smrad. Preostali del trdih zavržkov se pretvorí v izcedne vode, v katerih so predvsem biološko težko razgradljive snovi in dušikove spojine (Bandelj in sod. 2014).

### 3 FENOLNE SPOJINE

Med procesom presnove v rastlinah nastajajo primarni, iz njih pa sekundarni presnovki ali metaboliti. Med tem, ko so primarni metaboliti neposredno vključeni v fiziološke procese rastlin kot so rast, razvoj in razmnoževanje, sekundarni metaboliti niso vključeni v primarne biokemične procese (Abram 2000).

Poimenovanje sekundarni metaboliti se nanaša na veliko skupino med seboj zelo različnih in kemijsko nepovezanih spojin (Abram 2000). Kljub temu, da prisotnost sekundarnih metabolitov ne igra ključne vloge za preživetje rastline, so pomembni pri adaptaciji rastlin na okolje (Bennet in Wallsgrove 1994).

Fenolne spojine uvrščamo med sekundarne metabolite rastlin. Izraz opredeljuje široko skupino spojin, prisotnih v rastlinah (Cartea in sod. 2011). Fenolne spojine so vse spojine, ki imajo najmanj en aromatski obroč in najmanj eno hidroksilno skupino vezano direktno na aromatski obroč (Abram 2000). Zaradi lažje preglednosti je pogosto v uporabi razdelitev fenolnih spojin glede na število C-atomov (Abram in Simčič 1997).

Preglednica 1: Skupine fenolnih spojin v rastlinah (Balasundram in sod. 2006)

Skupina	Struktura
Preprosti fenoli, benzokinoni	C <sub>6</sub>
Acetofenoni, hidroksibenzojske kisline	C <sub>6</sub> – C <sub>1</sub>
Fenilocetne kisline	C <sub>6</sub> – C <sub>2</sub>
Hidoksicimetne kisline, fenilpropeni (kumarini, izokumarini, kromoni, kromeni)	C <sub>6</sub> – C <sub>3</sub>
Naftokinoni	C <sub>6</sub> – C <sub>4</sub>
Ksantoni	C <sub>6</sub> – C <sub>1</sub> – C <sub>6</sub>
Stilbeni, antrakinoni	C <sub>6</sub> – C <sub>2</sub> – C <sub>6</sub>
Flavonoidi, izoflavonoidi	C <sub>6</sub> – C <sub>3</sub> – C <sub>6</sub>
Lignani, neolignani	(C <sub>6</sub> – C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Biflavanoidi	(C <sub>6</sub> – C <sub>3</sub> – C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
Lignini	(C <sub>6</sub> – C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>
Kondenzirani tanini (proantocianidini ali flavolani)	(C <sub>6</sub> – C <sub>3</sub> – C <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>

V rastlini imajo fenolne spojine različne vloge. Privabljajo insekte za oprševanje in raznos semen, so del naravne obrambe pred insekti, glivami, virusi ter bakterijami. Prav tako sodelujejo v hormonskem odzivu rastlin (Cartea in sod. 2011). Rastlino ščitijo pred ultravijoličnim sevanjem in zavirajo rast bližnje-rastočih rastlin (Bennett in Wallsgrove 1994).

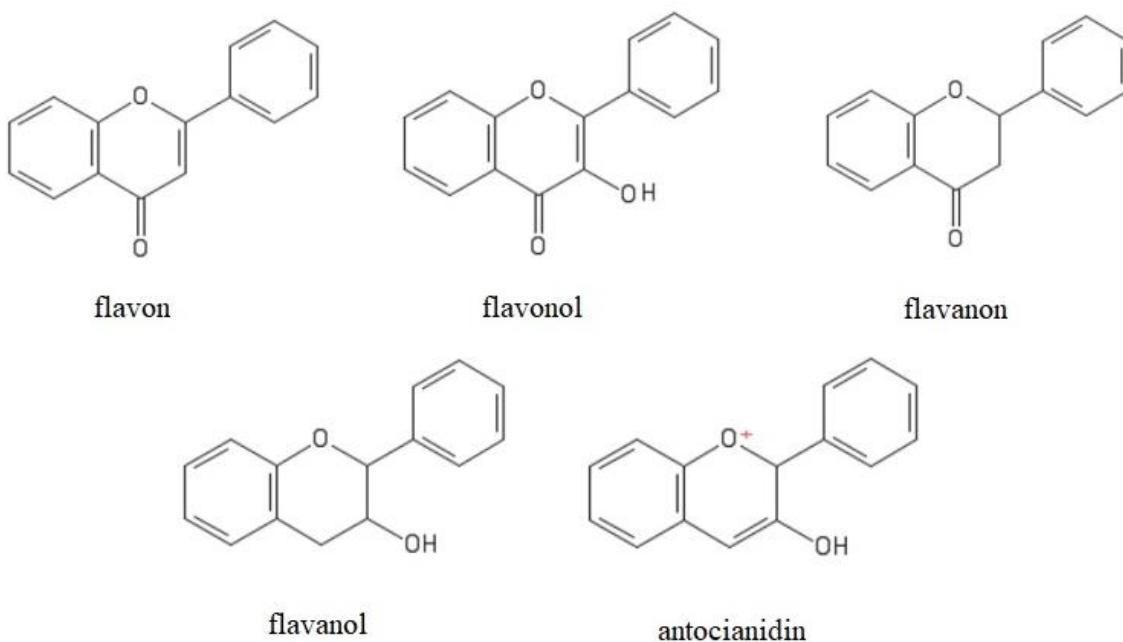
Fenolne spojine prispevajo k okusu, vonju in barvi sadja, zelenjave ter žit in njihovih produktov. Običajno je v rastlinah okrog 1 do 2 % fenolnih spojin, v zrelih sadežih pa do 8,5 % (Abram in Simčič 1997).

Vsebnost fenolnih spojin v rastlini tekom razvoja rastline močno niha. Koncentracija fenolnih spojin v rastlini je močno odvisna od genetskih in okoljskih dejavnikov. Tako na prisotnost kot na koncentracijo fenolnih spojin vplivajo tudi sorta, stopnja zrelosti in čas obiranja plodov. Iz literature je znano, da so koncentracije celo znotraj enega sadeža lahko občutno različne in da poleg okoljskih dejavnikov na vsebnost fenolnih spojin v produktu lahko vpliva tudi tehnologija obdelava sadja in zelenjave (Lepej 2019, Veberič in sod. 2005).

Najbolj razširjene fenolne spojine so flavonoidi. V rastlinskem kraljestvu skoraj povsod najdemo fenilacetne in fenolne kisline, medtem ko enostavnii fenoli niso razširjeni (Abram in Simčič 1997).

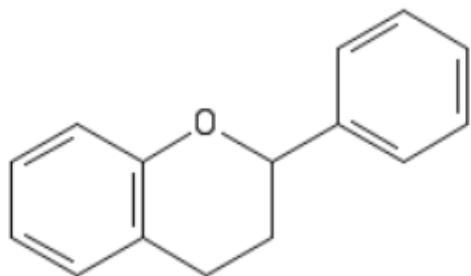
### 3.1 Flavonoidi

Fenolne spojine zgrajene iz 15 ogljikovih atomov imenujemo flavonoidi. Sestavljeni so iz osnovne strukture ( $C_6-C_3-C_6$ ), imenovana flavon (Abram in Simčič 1997). V naravi so flavonoidi običajno glikolizirani (Abram 2000). Nesladkorni del v molekuli imenujemo aglikon. Na podlagi aglikonov flavonoide tudi nadaljnje razvrščamo v skupine. Te skupine so flavoni, flavonoli, flavan-3-oli, flavanoni, dihidroflavonoli, flavan-3,4-dioli, antocianidini, izoflavoni, neoflavoni, kalkoni, dihidrokalkoni in avroni (Abram in Simčič 1997, Balansundram in sod. 2006).



Slika 1: Struktura glavnih skupin flavonoidov (Balansundram in sod. 2006)

Flavonoidi so najštevilčnejši med fenolnimi spojinami. V velikih koncentracijah so prisotni v epidermisu listov in sadežev in imajo v rastlinah pomembno in raznovrstno vlogo. Vključeni so v procese zaščite pred UV žarki, pigmentacijo in odganjajo parazite (Cartea in sod. 2011). V rastlinah se pojavijo tudi kot odgovor na infekcije (Abram 2000).

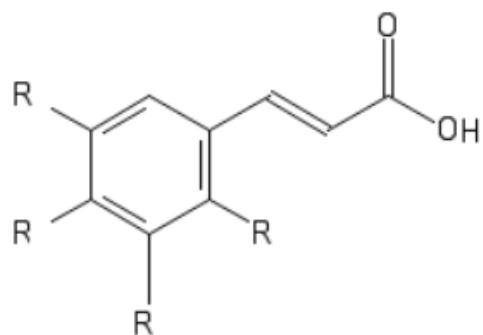


Slika 2: Osnovna strukturna formula flavonoidov (Abram 2000)

### 3.2 Hidroksicimetne kisline

Hidroksicimetne kisline so ene izmed pomembnejših skupin fenolnih spojin, ki jih najdemo v naravi. So splošno razširjene v kraljestvu rastlin, najdene so bile v večini družin rastlin, vključno z veliko vrstami, ki se uporabljajo za prehrano ljudi. Hidroksicimetne kisline so sekundarni metaboliti in nastanejo iz fenilalanina in tirozina. Njihov osnovni skelet je C<sub>6</sub>C<sub>3</sub> z dvojno vezjo na stranski verigi. Najpogostejše in najbolj poznane hidroksicimetne kislina so cimetna, *o*-kumarinska, *m*-kumarinska, *p*-kumarinska, kofeinska, ferulna in sinapinska kislina (El – Seedi in sod. 2012).

Hidroksicimetne kisline so dobri antioksidanti. Blagodejno lahko vplivajo na veliko število bolezni, še posebej proti arterosklerozi in raku prebavil (El – Seedi in sod. 2012.).



Slika 3: Osnovna strukturna formula hidroksicimetnih kislin (El – Seedi in sod. 2012)

### **3.3. Učinki fenolnih spojin na zdravje ljudi**

Odkar se je v evoluciji organizmov pojavila aerobna presnova, se je pojavila potreba po antioksidantih, saj je prišlo do večje izpostavljenosti prostim radikalom. Ti znotraj organizma nastajajo iz kisika. Prosti radikali so v organizmu nujno potrebni, saj uravnavajo številne fiziološke procese, kot je na primer obramba pred bakterijskimi infekcijami. Problem nastane, ko pri nekaterih fizioloških procesih, zaradi zunanjih vplivov pride do presežka prostih radikalov v organizmu. To stanje imenujemo oksidativni stres, ki je kompleksen proces med uravnovešenjem produkcije prostih radikalov in sposobnostjo organizma, da te reaktivne radikale odstrani s pomočjo endogenih in eksogenih antioksidantov. Prosti radikali lahko povzročijo poškodbe celic in njihovih sestavin, kar lahko vodi v nastanek in razvoj kroničnih degenerativnih bolezni (Dobnik 2007, Santos – Sanchez in sod. 2019).

Prosti radikali v organizmu lahko nastajajo zaradi zunanjih dejavnikov kot je ultravijolično sevanje, ki povzroča razpad vezi v molekulah. Med zunanje dejavnike štejemo še aditive, pesticide in druge onesnaževalce. Škodljivost drog je v veliki meri v njihovi tvorbi prostih radikalov. Prosti radikali nastajajo tudi med fiziološkimi procesi, velika količina prostih radikalov se sprosti med srčnim zastojem (Santos – Sanchez in sod. 2019).

Prav tako antioksidanti zavirajo delovanje encimov faze I in vzpodbujujo metabolne encime faze II, ki v organizmu katalizirajo detoksifikacijsko pot ob izpostavljenosti organizma mutagenom. Mutagenom in karcinogenom smo ljudje izpostavljeni v okolju, ki je polno onesnažil, nezanemarljiv je tudi njihov vnos s hrano (Dobnik 2007).

V organizmu se nahajajo endogeni antioksidanti, ki pa se hitro porabijo, zato imajo pomembno vlogo tudi tisti, ki jih v organizem vnašamo s hrano (Dobnik 2007). Sadje in zelenjava vsebuje veliko spojin, ki z različnimi mehanizmi v organizmu delujejo kemoprotективno. Nekatere izmed spojin, ki delujejo zaščitno na organizem, so tioli, karatenoidi, tokoferoli, glukozinolati in fenolne spojine (Wolfe in sod. 2003). Večina od njih ima tudi antioksidativne lastnosti.

Najpomembnejši eksogeni antioksidanti so fenolne spojine, karotenoidi in vitamin C ter nekateri minerali, kot sta selen in cink (Santos – Sanchez in sod. 2019). Fenolne spojine imajo antioksidativne lastnosti zaradi njihovega redoks potenciala, ki jim dovoljuje, da se obnašajo kot reducenti, donatorji vodika in lovilci kisikovih atomov (Kakkonen in sod. 1999).

Oksidativni stres lahko privede do mnogih patoloških stanj in bolezni vključno z rakom, nevrološkimi motnjami, aterosklerozo, hipertenzijo, ishemijo, sladkorno boleznijo,

sindromom akutne respiratorne stiske, idiopatsko pljučno fibrozo, kronično obstruktivno pljučno bolezni in astmo (Birben in sod. 2012).

Flavonoidi, ki jih uvrščamo med fenolne spojine, imajo antioksidativne lastnosti, ščitijo pred razvojem rakavih in srčnih obolenj. Prav tako imajo antialergično, protivnetno, vazoprotективno, nevroprotективno in gastroprotективno delovanje (Dykes in Rooney 2007, Ganesphurkar in Saluja 2017, Kahkonen in sod. 1999).

Blagodejno na zdravje ljudi vplivajo tudi flavanoni. Flavanoni se pojavljajo skoraj izključno v citrusih, najdemo jih tudi v paradižniku. Ščitijo pred kardiovaskularnimi boleznimi, med drugim znižujejo raven holesterola, ščitijo pred rakavimi obolenji predvsem prebavil, krvi in kože (Erlund 2004, Manach in sod. 2003). Naringeniu so dokazali tudi antiterogene učinke (Badary in sod. 2005). Kvercetin in hesperidin inhibirata infektivnost in replikacijo virusov, kot sta virus herpes simplex in poliovirus (Abramovič in sod. 2008).

Skupina fenolnih spojin, za katere so potrdili veliko ugodnih lastnosti za zdravje ljudi, so tudi hidroksicimetne kisline, kot je sinapinska kislina, ki ima antioksidativne, antimikrobne, protivnetne in antikarcinogene učinke. Zmanjšuje tudi tesnobo (Nićiforović in Abramovič 2014).

Sekoiridoidi so fenolne spojine, ki jih med jedilnimi rastlinami najdemo samo v oljki. Dokazali so, da so dobri antioksidantini in delujejo protivnetno. Potrdili so tudi antimikrobno delovanje sekoiridoida oleuropeina na različne patogene bakterije (Bisignano in sod. 1999).

Pozitivni učinki fenolnih spojin na razne kronične degenerativne bolezni, kardiovaskularne bolezni in raka so lahko posledica njihove antioksidativne učinkovitosti, kot tudi izvajanja modulatornih učinkov v celicah preko selektivnih dejaj na različne komponente intracelularnih signalnih kaskad, pomembnih za celične funkcije, kot so rast, proliferacija in apoptoza (Crozier in sod. 2009).

## 4 FENOLNE SPOJINE V ZAVRŽKIH PREDELAVE PARADIŽNIKA

### 4.1 Paradižnik

Paradižnik (*Solanum lycopersicum* L.) je ena izmed najbolj razširjenih zelenjadnic na svetu. Uvrščamo ga v družino razhudnikovk. Izvira iz Južne Amerike. Skozi čas so s selekcijo in načrtnimi križanji vzgojo vzgojili veliko različnih sort. V Evropi ga poznamo od začetka 16. stoletja. Uživa se ga tako svežega kot tudi predelanega (Lepej 2019).

Bioaktivne komponente, prisotne v paradižniku, v grobem lahko razdelimo na karotenoide in fenolne spojine. Kljub temu, da so slednje zastopane v manjših količinah, so zaradi svojih varovalnih lastnosti zelo pomembne za zdravje človeka. V paradižniku največji delež biološko aktivnih snovi predstavlja karotenoid likopen, ki med drugim lajša simptome depresije (Niu in sod. 2013).

## 4.2 Fenolne spojine v paradižniku

Fenolne spojine so v paradižniku prisotne v nižjih koncentracijah kot karotenoidi. Večina jih sodi med hidroksicimetne kisline in flavonoide kot so flavanoni, flavonoli in antocianidini (Marti in sod. 2016). Vsebnost fenolnih spojin v paradižniku je močno odvisna od sorte paradižnika (Martines – Valverde in sod. 2002). Nanjo pomembno vplivajo še zrelost, čas obiranja ter način pridelave (Marti in sod. 2016).

Uživanje fenolnih spojin v njihovi naravni pojavnih oblikih ima za človeka več pozitivnih učinkov, kot če so izolirane in uživane kot prehranska dopolnila (Marti in sod. 2016). Kljub temu, da imajo izolirane fenolne spojine manj pozitivnih učinkov, je potencial zavržkov predelave velik, saj je v kožici paradižnika, ki je glavni zavržek predelave, prisotnih kar 88 % vseh v paradižniku prisotnih flavonolov (Stewart in sod. 2000).

V paradižniku je prisoten različen profil fenolnih spojin, glede na okoljske dejavnike, stopnjo zrelosti in sorte. Med pogostejše sodijo flavonoidi, od katerih so bolje zastopani flavonoli, in sicer kvercetin, kampferol in miricetin. Paradižnik vsebuje antocianidine, kot so cianidin, pelargonidin, delphinidin, ki se sicer nahajajo v nižjih koncentracijah in flavanon naringenin. Od hidroksicimetnih kislin so v paradižniku prisotne klorogenska kislina, kofeinska kislina, *p*-kumarinska kislina in ferulna kislina. V visokih koncentracijah najdemo naringenin halkon in rutin (Lepej 2019, Marti in sod. 2016).

## 4.3 Predelava paradižnika

Predelanega je 30 % vsega pridelanega paradižnika (George in sod. 2011). Nepredelanega se lahko uživa surovega ali pa se ga uporabi v kuhinji za pripravo različnih jedi (Gould 1992).

Predelava paradižnika se začne na razlagalnih postajah, kjer so paradižniki raztovorjeni iz tovornjakov. Paradižniki gredo nato na mehansko in ročno sortiranje, kjer so odstranjeni neprimerni plodovi (Hamed in sod. 2019). Najpogosteji produkti iz paradižnika so paradižnikov koncentrat, paradižnikov sok, pasiran paradižnik, olupljen paradižnik in paradižnik v koščkih. (Gould 1992).

Za izdelavo paradižnika v koščih in olupljenega paradižnika so paradižniki olupljeni. Da se kožica lažje odstrani, se paradižnike predhodno obdela z lugom ali paro. Po lupljenju se z optičnimi in mehanskimi strojnimi inštrumenti izvede kontrola neprimernih ali neolupljenih paradižnikov. Te se iz nadaljnje predelave izloči. Paradižnike, ki se med procesom lupljenja niso poškodovali, se uporabi za proizvodnjo olupljenega paradižnika (pelati). Za izdelavo paradižnika v koščih se v nadaljevanju procesa paradižnik nareže in zmeša s paradižnikovim sokom. Paradižnik v koščih v paradižnikovem soku je steriliziran z uporabo pare. Na koncu se produkt napolni v aseptičnih pogojih v embalažo v večje vrečke in sode za veleprodajo in pločevinke in tetrapake za maloprodajo (Hamed in sod. 2019).

Za izdelavo paradižnikovega koncentrata se paradižnike naseklja na majhne koščke. Med seklijanjem grejo koščki paradižnika čez hladne (65 - 70 °C) in tople (>90 °C) faze v seklijalniku in valjastem greljem kanalu, z namenom deaktiviranja pektolitičnih encimov in povečanja ekstrakcije pektina. Vroči, stisnjeni paradižniki gredo skozi končni stiskalni del, v katerem se odstrani semena in kožo. Ostanki se spreša, da se poveča pridobljeno količino soka. Sok, dobljen med prešanjem ostankov se še dodatno centrifugira, da se odstrani nečistoče, preden se ga vrne v proces. Koncentrat iz tega soka se dobi tako, da gre skozi kontinuirane dvojne ali trojne uparjevalnike. Nastali koncentrat je potem v aseptičnih pogojih pakiran v manjše pločevinke ali večje vrečke. Sok iz paradižnika se dela na podoben način, s to razliko, da se soka ne da v uparjevalnike za doseganje koncentrata (Hamed in sod. 2019).

#### **4.4 Zavržki predelave paradižnika**

Med zavržke predelave paradižnika sodijo poleg celih paradižnikov, ki so neprimerni za nadaljnjo predelavo, še olupki in semena, izločena med procesom (Hamed in sod. 2019). Kljub temu, da olupek in semena predstavljajo znatno manjši delež paradižnika kot pulpa (Toor in Savage 2004), se v njih nahaja velik del vseh bioaktivnih spojin med njimi tudi fenolnih spojin. V olupku in semenih paradižnika je tako 53 % vseh fenolnih spojin in 52 % flavonoidov (Toor in Savage 2004), preračunano na maso celega paradižnika. Kar je visok odstotek, če upoštevamo dejstvo, da je povprečje mas različnih delov paradižnika dobljeno iz treh sort paradižnika sledče: v povprečju masa olupka znaša 13,3 gramov, masa semen 22,8 gramov, masa pulpe pa 63,9 gramov preračunano na 100 gramov paradižnika (Toor in Savange 2004).

V paradižnikovih olupkih je največ flavonola rutina in flavanona naringenina. V večjih koncentracijah so prisotni še različni derivati rutina in klorogenske ter *p*-kumarinske

kisline, ki ju uvrščamo med hidroksicimetne kisline. V olupku najdemo v nižjih koncentracijah še flavonol kvercetin (Navarro – González in sod. 2011).

Olupek in semena, ki sta glavna zavržka predelave paradižnikov in se ne uporablja v prehrani ljudi, sta pogosto po predelavi zavržena skupaj. Najpogosteje se uporablja za proizvodnjo živalske krme (Knoblich in sod. 2005).

Prav tako med zavržke paradižnika štejemo vegetativne dele rastline, ki so prav tako bogati s fenolnimi spojinami, med katerimi prevladujejo antocianidini (Marti in sod. 2016). V listih paradižnika so prisotne ferulična, kofeinska in vanilinska kislina (Panina in sod. 2007).

## 5 FENOLNE SPOJINE V ZAVRŽKIH PREDELAVE OLJNE OGRŠČICE

### 5.1 Oljna ogrščica

Oljna ogrščica (*Brassica napus* L. var. *napus*) je ena izmed ekonomsko najpomembnejših oljnic (Shao in sod. 2014). Izvira iz Sredozemlja in jugovzhodne Azije, pojavila pa naj bi se šele v 17. stoletju z naravnim križanjem samoraslega zelja (*Brassica oleracea*) in repice (*Brassica campestris*), vendar se je dobro prilagodila na hladnejše podnebje. Tako jo največ gojijo v severnejših predelih Evrope in Kanade, kjer gojenje toploljubnih oljnic ni mogoče. V Sloveniji je pridelovanje spodbujala že dunajska vlada v 18. stoletju, industrijsko stiskanje pa se je razširilo šele v drugi polovici dvajsetega stoletja. Od leta 1995 v Sloveniji ni več organizirane pridelave oljne ogrščice, večje slovenske oljarne za proizvodnjo olja kupujejo surovo olje oljne ogrščice v tujini, v Sloveniji pa poteka proizvodnja od rafiniranja do skladiščenja (Kocijan Ačko 1999).

Poznamo več podvrst *Brassice napus* in njenih genotipov, ki so pomembni v prehrani ljudi. Poleg *B. napus* var. *napus* se večina genotipov uporablja za pridobivanje olja oljne ogrščice, kot naprimer *B. napus olifera* (Farag in sod 2005, Vuorela 2005). Izjema sta podvrsti *B. napus pabularia* (nabicol), pri kateri uživamo liste in *B. napus napobrassica* (švedska repa), pri kateri uživamo korenino (Cartea in sod. 2011).

## 5.2 Fenolne spojine v oljni ogrščici

V različnih rastlinskih delih oljne ogrščice je prisoten različen profil vsebnosti flavoniodov. V koreninah je najmanjša vsebnost flavonoidov med vsemi deli rastline. V steblu prevladujejo derivati izorhamnetina in kvercetina, v sledovih so prisotni še derivati kemferola. Nasprotno v listih prevladujejo derivati kemferola in so derivati izorhamnetina prisotni v manjšem deležu (Farag in sod. 2012). V listih so bile identificirane tudi štiri hidroksicimetne kisline, in sicer kofeinska, *p*-kumarinska, ferulična in sinapinska kislina (Cartea in sod. 2011). Največja vsebnost flavonoidov je v socvetju. Od flavonolov prevladuje izorhamnetin. Pogosti so tudi derivati kvercetina. V socvetju so prisotni še cimetna kislina in flavanoni, vključno z naringeninom (Farag in sod. 2012).

Vsebnost derivatov flavonoidov in hidroksicimetnih kislin se akumulira v prvi periodi razvoja semena in doseže vrh okrog pet tednov po cvetenju (Qu in sod. 2016).

V semenih oljne ogrščice (*B. napus L. var. napus*) so od fenolinih spojin najstevilčnejši flavonoidi, sledijo jim hidroksicimetne kisline. Od flavanoidov so najstevilčnejši derivati kamferola, sledijo jim derivati izorhamnetina, prisotni so še derivati kvercetina (Shao 2014). Najpogostejsa hidroksicimetna kislina, najdena v semenih oljnic *B. napus*, je sinapinska kislina in njeni derivati (Cartea in sod. 2011, Farag in sod. 2006, Vuorela 2005). V manjši meri so prisotne še 4-hidroksibenzojska, vanilinska, gentisična, protokatehinska, siringična, *p*-kumarinska, ferulična, kofeinska in klorogenična kislina. Najdena sta bila tudi cianidin in pelargonidin (Cartea in sod. 2011).

## 5.3. Predelava oljne ogrščice

Oljna ogrščica se uporablja predvsem za proizvodnjo rastlinskih olj in biodizla. Poznana je kot bogat vir olj z nizko vsebnostjo nasičenih maščobnih kislin. Stranski proizvod pri proizvodnji olja oljne ogrščice je ogrščina moka. Ogrščina moka se uporablja kot visoko proteinska krma za živali, konkurenčna krmnim pridelkom. (Farag in sod. 2012).

Ogrščino olje se najpogosteje pridobiva iz semena oljne ogrščice z drobljenjem semena in nato z ekstrakcijo s topilom. Cilj je ločitev olja od ogrščine moke. Postopek imenovan ekstrakcija s topilom vključuje čiščenje semen, predpripravo in luščenje semen, kuhanje semen ter stiskanje semen z namenom mehanske izločitve olja. Sledi ekstrakcija s topilom pogače, ki je ostala po mehanskem stiskanju z namenom odstranitve preostalega olja. Nato se odstrani topilo iz moke, katero se nazadnje še prepreži (Nnewkirk 2009). Tako dobljeno surovo olje se nato rafinira preden pride do končnega potrošnika. Olje je užitno tudi brez rafinacije, ki je lahko mehanska ali kemična (Vuorela 2005).

## 5.4. Zavržki predelave oljne ogrščice

Ogrščina moka je stranski proizvod pri odstranjevanju olja iz semena oljne ogrščice. Najpogosteje se uporablja za živalsko krmo. Vsebuje veliko količino beljakovin, njena aminokislinska sestava ima veliko hranilno vrednost. Bogata je z vlakninami in minerali kot so kalcij, magnezij, cink in baker. Vsebuje tudi številne vitamine in druge bioaktivne spojine (Vuorela 2005).

Po stiskanju v ogrščini moki ostanejo bioaktivne spojine, med njimi fenolne spojine. Prevladuje sinapinska kislina in njeni derivati. Sinapin, kolinski ester sinapinske kisline, je najpogostejši. Poleg sinapinske kisline so prisotne še ferulična, *o*-kumarinska, *p*-kumarinska, kofeinska, 4-hidroksibenzojska, vanilinska, gentisična, protokatehinska, siringična in klorogenična, salicilna in cimetova kislina, ki jih prav tako uvrščamo med hisroksicimetne kisline (Vuorela 2005).

Med zavržke predelave oljne ogrščice uvrščamo tudi liste in stebla, ki so prav tako užitni in bogati s fenolnimi spojinami (Farag in sod. 2012).

# 6 FENOLNE SPOJINE V ZAVRŽKIH PREDELAVE OLJK

## 6.1 Oljka

Oljka (*Olea europaea* L.) je zimzeleno drevo in je eno najstarejših gojenih dreves na svetu (Toscano 2015). Je tradicionalni simbol obilja, slave in miru. Gojijo jo po celotnem Sredozemlju že tisočletja. Že v antičnih časih so jo uporabljali v prehrani in zdravilstvu (El 2009). Izvira iz divjega oleastera, ki ima manjše plodove in liste kot oljka ter trnaste veje. Z istim izrazom poimenujejo tudi njen plod (Bučar – Miklavčič in sod. 1997).

Oljka raste zelo počasi in lahko živi prek 1000 let. Je tipično drevo mediteranske vegetacije, dobro prilagojeno na sušo in slaba tla, odporno je tudi na slanost (Guerrero Maldonaro in sod. 2016). Tradicionalno je bila gojena vzdolž obale Sredozemskega morja. Dandanes jo najdemo v vseh območjih sveta s sredozemskim podnebjem (Toscano in sod. 2015). Kljub temu, da je poraba oljčnega olja v svetu relativno majhna, je oljka eno od ekonomsko najpomembnejših dreves Sredozemlja. Več kot 70 % vsega oljčnega olja se proizvede v Evropi, največ v Španiji, Italiji in Grčiji (Kamini 2009).

## 6.2 Fenolne spojine v oljki

Oljke poleg maščobnih kislin, ki so v sadežih najpogosteje, vsebujejo nezanemarljivo količino fenolnih spojin. Oljke so bogate tako po pestrosti kot po količini fenolnih spojin. Masa fenolnih spojin v sadežih oljk je ocenjena med 1 – 3 % sveže teže mesa oliv (Silva in sod. 2006). Najbolj zastopana skupina fenolnih spojin, ki ni prisotna v drugih jedilnih rastlinah, so v oljki sekoiridoidi. Prisotni so še enostavni fenoli, kot sta tirozol in hidroksitirozol ter hidroksicimetne kisline, flavonoidi in lignani (Servili 1999 ).

V razkoščičenih oljkah sta od enostavnih fenolov najpomembnejša tirozol in hidroksitirozol ter njuni derivati. Od lignanov sta prisotna pinorezinol in acetoksipinorezinol. Med hidroksicimetne kisline uvrščamo verbaskozid, ki je v oljki prisoten v večjih količinah. Poleg verbaskozida so v manjših količinah prisotni tudi njegovi derivati. Prisotne so še sinapinska, ferulična, kofeinska, *p*-kumarinska in *o*-kumarinska ter cimetna kislina, ki se vključno z verbaskozidom uvrščajo v podskupino hidroksicimetnih kislin, imenovano cimetne kisline. V drugi podskupini hidroksicimetnih kislin, imenovani benzojske kisline, najdemo v oljkah siringično kislino, homovanilinsko, galno, vanilinsko kislino in vanilin. Od flavonoidov so prisotni v večjih količinah rutin in luteolin 7-glukozid. Prisotni so še kvercetin, apigenin 7- glukozid in različni derivati luteolina. Največ je sekoiridoidov. Ligstrozid in njegovi derivati ter oleuropein z derivati (Jerman Klen 2014, Silva in sod. 2006, Soler – Rivas 2000). Oleuropein in njegovi derivati so za razliko od ostalih fenolnih spojin prisotni le v družini oljkovk (Oleaceae) (Soler – Rivas 2000).

Medtem ko je vsebnost enostavnih fenolov, lignanov in hidroksicimetnih kislin tudi v koščici podobna kot v mesu oljke, v koščici ne najdemo flavonoidov, razen luteolina in nekaterih njegovih derivatov. Sekoiridoidov je v primerjavi z mesom v koščici manj. V koščici je v velikih količinah prisoten sekoiridoid nuzenid. Prisotnih je tudi več njegovih derivatov. Nuzenid in derivati se v oljki pojavljajo le v koščici (Jerman – Klen 2014, Maestro – Duran 1994, Silva in sod. 2006).

V listih je največ oluropeina in sicer skoraj 25 % suhe mase lista. Od sekoiridoidov je prisoten še demetiloleuropein. Od flavonoidov so prisotni flavoni luteolin 7-glukozid, apigenin 7-glukozid, diosmetin 7-glukozid, apigenin, luteolin in diosmetin, flavonoli kvercetin, kamferol in rutin, flavan-3-ol katehin ter flavanon hespertin. Od hidroksicimetnih kislin sta pogosteje vanilinska in verbaskozid, poleg njiju sta prisotna še kofeinska kislina in vanilin. V večjih količinah sta v listu prisotna tudi enostavna fenola tirozol in hidroksitirozol. (Benavente – Garcia 2000, El 2009, Pereira 2007, Silva in sod. 2006).

## 6.3 Predelava oljk

Glavna proizvoda iz sadežev oljke sta namizne oljke in oljčno olje. Proizvodnja tako namiznih oljk, kot tudi oljnega olja se med pokrajinami, kjer pridelujejo in predelujejo oljke razlikuje. Različni načini proizvodnje so tudi znotraj pokrajin (Soler – Riva 2000).

### 6.3.1 Predelava oljk v namizne oljke

Oljka je eno redkih sadnih dreves, katerega sadeži niso užitni neposredno po obiranju, saj so izredno grenkega okusa zaradi velike vsebnosti oleuropeina in ostalih fenolnih spojin (Boskou in sod. 2015). Za predelavo oljk v namizne oljke, primerne za uživanje, so v uporabi različne metode. Med najpogostejšimi so španski, kalifornijski in naravni ali grški stil pridelave namiznih oljk (Romeo in Muzzalupo 2015, Soler – Riva 2000).

Pri vseh treh načinih se proces predelave začne z obiranjem plodov ter transportom do predelovalnih obratov. Plodovi morajo do predelovalnih obratov priti nepoškodovani, saj je to nujno za predelavo kakovostnega izdelka. Sledi prebiranje in čiščenje oljk ter sortiranje ustreznih oljk po velikost (kalibracija), saj je za uspešno predelavo potrebna čim bolj enaka velikost sadežev (Valenčič 2010).

Najbolj razširjen je tako imenovan španski način predelave, ki se uporablja pri proizvodnji namiznih oljk iz zelenih oljk, tako nezrelih kot zrelih. Oljke se najprej izluži z raztopino natrijevega hidroksida. Po zaključenem izluževanju sledi druga faza predelave, pri kateri se oljke spira z vodo, da se odstrani ostanke luga. Sledi fermentacija v slanici. Po zaključeni fermentaciji, ki poteka v več fazah, so oljke pripravljene na pakiranje. Namizne oljke se do pakiranja in prodaje shranjuje v matični slanici (Romeo in Muzzalupo 2015, Soler – Riva 2000, Valenčič 2010).

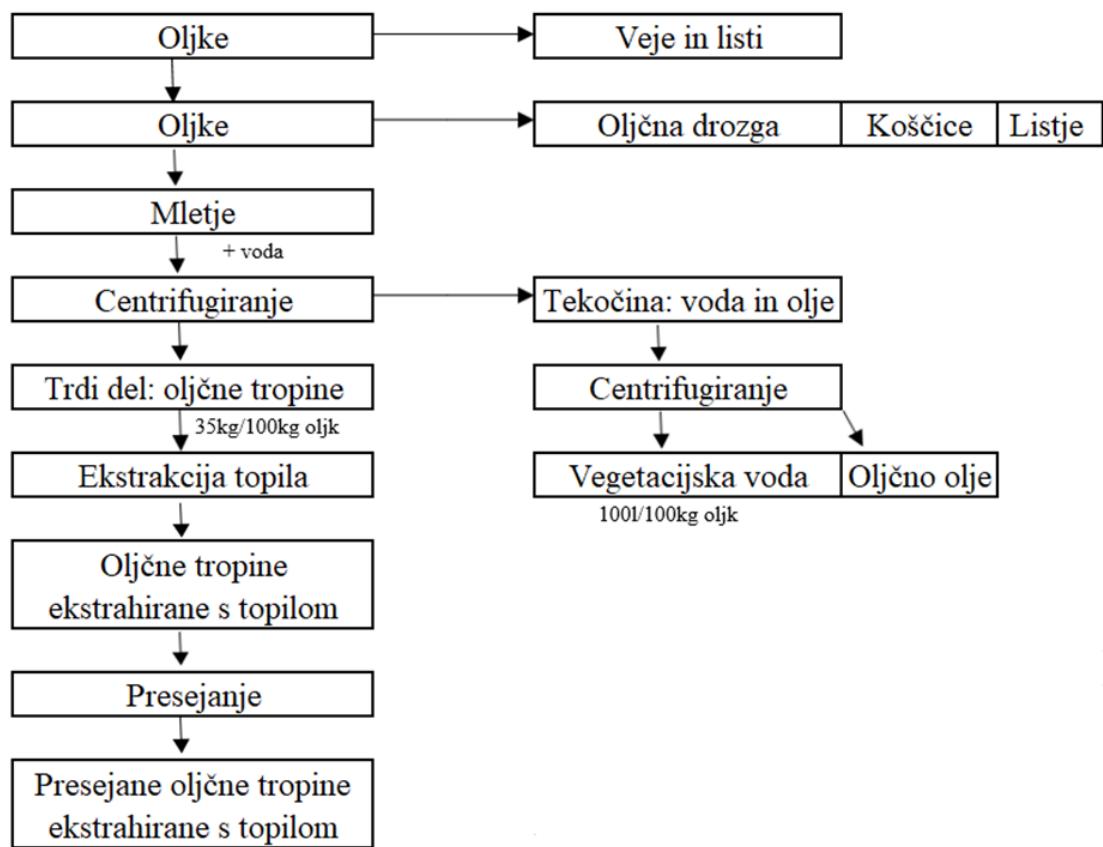
Za razliko od španskega načina se grški uporablja predvsem za predelavo črnih sort oljk, te se pobere pred končno zrelostjo. Razlikuje se tudi v tem, da je izpuščena faza izluževanja z lugom in spiranjem, ki sledi izluževanju. Oljke se namreč po kalibraciji potopi v vodo, kjer se razgrenijo. Po razgrenjevanju se jih namoči v slanico, kjer poteka fermentacija. Sam postopek traja od 8 do 12 mesecev (Romeo in Muzzalupo 2015, Soler – Riva 2000, Valenčič 2010).

Kalifornijski stil pridelave je v uporabi za predelavo zelenih zrelih oljk. Po kalibriraju se oljke izlužujejo z lugom, ki mu sledi namakanje in spiranje oljk. Med tem postopkom se v posode vpihuje zrak, da se sadeži premešajo, med tem postopkom se oljkeobarvajo v rjavo-črne odtenke. Naslednja faza predelave je fiksacija temne barve, ki ji sledi ponovno

izpiranje in namakanje, da se odstrani sledove fiksativa (Romeo in Muzzalupo 2015, Soler – Riva 2000, Valenčič 2010).

### 6.3.2 Predelava oljk v oljčno olje

Pridelava olja poteka v naslednjih zaporednih fazah. Najprej se oljke pripravi na nadaljnjo predelavo. Oljke se očisti nečistoč ter odstrani liste in vejice, ki so se nabrale med obiranjem. Nato se oljke opere in se jih zmelje v oljčno drozgo. Temu sledi mesenje drozge, da se posamezne oljne kapljice združijo med sabo. Naslednji korak je ločitev olja od ostalih komponent. Pri tradicionalni predelavi se to se doseže z mehanskim prešanjem. V modernejših načinih predelave z dvo- ali tri-faznim dekanterjem se olje iz drozge izloči s centrifugiranjem. Končni produkti pridelave oljčnega olja so trdi ostanki ali oljčne tropine, vegetacijska voda in oljčno olje (Kapellakis 2008, Servili 2012, Vlyssides in sod. 1998, ).



Slika 4: Predelava oljčnega olja in zavržki, ki pri tem nastajajo (Kapelakis 2008)

## 6.4. Zavržki predelave oljk

Tako gojenje oljk kot predelava oljk v namizne oljke in pridelava oljčnega olja proizvajajo velike količine trdih odpadkov in temnih tekočih iztokov. Kljub temu, da zavržki vsebujejo precejšnje količine uporabnih sestavin kot so minerali, olja, vlaknine in fenolne spojine, je večina zavržkov slabo izkoriščena tako na tehnološki kot tudi na ekonomski ravni. Neprimerno zavrženi lahko povzročijo velik okoljski problem (Skaltsounis in sod. 2015).

Glavni zavržki predelave oljčnega olja so oljčni list, oljčne tropine, koščice, oljčna pogača ter vegetacijska voda. Pri pridelavi namiznih oljk je glavni zavržek vegetacijska voda (Skaltsounis in sod. 2015).

Pri predelavi 100 kilogramov oljk za oljčno olje lahko nastane približno 35 kg trdnih zavržkov (pogača) in 100 litrov tekočih zavržkov, v kar je všteta voda, ki je dodana v proces predelave v različnih fazah in voda, ki se jo porabi za pranje oljk in naprav. Zaradi vsebnosti rastlinskih spojin jo imenujemo vegetacijska voda (Podgornik in sod. 2019, Kapelakis in sod. 2008).

Zavržki pri predelavi oljčnega olja se razlikujejo glede na tehnologijo, ki se uporabi za predelavo olja. Pri tradicionalni predelavi s prešanjem drozge z mehansko prešo sta glavna zavržka oljna pogača in vegetacijska voda. Vegetacijska voda in oljčne tropine sta glavna zavržka pri pridelavi z uporabo 3-faznih dekantorjev. Pri pridelavi z uporabo 2-faznih dekantorjev so glavni zavržek oljčne tropine (De Marco 2006, Podgornik in sod. 2019, Kapelakis in sod 2008).

Profil fenolnih spojin tako v olju kot posledično v oljčnih tropinah in vegetacijski vodi je zelo odvisen od okoljskih in genetskih dejavnikov (Bučar-Miklavčič in sod 2016).

Oljčni listi so uporabni kot organski substrat za kompostiranje in v prehrani živali. Prav tako je iz oljčnih listov mogoča ekstrakcija fenolnih spojin. Koščice, ki se jih izloči iz tropin pri pridelavi oljčnega olja s tehnologijo 2-faznega dekanterja ali 3-faznega dekanterja, se uporablja kot gorivo (Podgornik in sod. 2019).

### 6.4.1 Fenolne spojine v oljčnih tropinah

V oljčnih tropinah so prisotne številne fenolne spojine. Od enostavnih fenolnih spojin najdemo hidroksitirozol in tirozol ter njune derivate. Prisotne so tudi siringična, galna, protokatehinska, vanilinska kislina in vanilin, verbaskozid in njegovi derivati, klorogenska, sinapinska, ferulična, kofeinska, cimetna in *p*-kumarinska kislina. Poleg zgoraj naštetih hidroksicimetnih kislin sta v oljčnih tropinah tudi kininska in šikiminska kislina, ki v oljki pred predelavo nista prisotni. V tropinah ju najdemo zaradi kompleksnih biokemičnih

reakcij, ki potekajo po obiranju ali med predelavo. Od flavonoidov najdemo hesperidin, rutin, kvercetin, luteolin in apigenin ter njune derivate. Samo v tropinah je prisoten flavonol taksifolin. Prisoten je tudi lignan pinorezinol. Jerman Klen (2014) je oljčnih tropinah našla sekoiridoida oleuropein in nuzenid ter njune derivate, ni pa bilo prisotnega ligstrozida ter njegovih derivatov.

Oljčne tropine so uporabne kot gnojilo, v prehrani živali in za ekstrakcijo organskih spojin. Zaradi velike vsebnosti maščob so uporabne tudi za proizvodnjo električne energije. Suhe koščice se uporablja za kurjavo (Podgornik in sod. 2019).

Oljčna pogača nastane iz oljčnih tropih po tem, ko se iz tropin odstrani vso vodo. V pogači je največ hidroksicimetnih kislín in sicer protokatehinska, hidroksibenzoična, sinapinska, *p*-kumarinska, siringična in kofeinska kislina. Prisotna sta tudi flavonoida rutin in hesperidin (Alu'datt 2010).

Oljčna pogača je bogata s hranili zato se jo uporablja za prehrano živali. Njena sestava je najprimernejša za prehrano prežvekovalcev (Simitzis in Deligeorgis 2018).

#### **6.4.2 Fenolne spojine v vegetacijski vodi**

Vegetacijska voda je bogata z bioaktivnimi spojinami, sladkorji, lipidi, tanini in fenolnimi spojinami. V vegetacijski vodi ostane okrog 53 % vseh fenolnih spojin, prisotnih v oljkah. Homovanilinska, kininska, vanilinska, kofeinska in *p*-kumarinska kislina ter verbaskozid in vanilin, ki se uvrščajo med hidroksicimetne kislíne, enostavna fenola hidroksitirozol in tirozol ter lignana pinorezinol in hidroksipinorezinol. Prisotni so še flavonoidi rutin, cianidin, apigenin in še nekateri derivati apigenina in luteolina. Bogata je tudi z sekoiridoidnimi derivati (De Marco in sod. 2006, Jerman Klen 2014).

Vegetacijska voda predstavlja glavni okoljski problem predelave oljk, saj neprečiščena vsebuje veliko nizko molekularnih fenolnih spojin. Resno okoljevarstveno nevarnost predstavlja zaradi same količine in zaradi toksičnih učinkov, ki jih imajo nizko molekularne fenolne spojine na semena, vodne organizme in bakterije (Hribar in sod. 2008).

Vegetacijsko vodo se lahko uporabi za namakanje ali gnojenje, ki ugodno vpliva na povečanje organske snovi v tleh (Podgornik in sod. 2014).

## 7 FENOLNE SPOJINE V ZAVRŽKIH PREDELAVE POMARANČ

### 7.1 Sladka pomaranča

Sladko pomarančo (*Citrus sinensis* L.) uvrščamo v rod Citrus. Plodovi se razvijejo na drevesu, ki ga imenujemo pomarančevcev. Pomarančevac je trnato drevo, ki zraste do dvanajst metrov. Tako kot ostale vrste iz rodu Citrus, ima tudi pomarančevac enostavne cele liste, ki so prekriti z oljnimi žlezami in imajo močen vonj. Posamezni popolnoma beli cvetovi so zelo dišeči. Sadež pomarančevca, sladka pomaranča je botanično gledano hesperidium, kar je posebna oblika jagode. Zanj je značilen debel, mesnat olupek z veliko oljnimi žlezami. Endokarp je sestavljen iz polno vrečk klinaste oblike, ki vsebujejo sladkokisel sok (Pao in Fellers 2003 in Pandey in Chanda 1993).

V naravi jih najdemo v tropskih območjih Azije. Najprej so jih začeli gojiti v Indiji, kjer jih gojijo že najmanj 4000 let. Dandanes se največ sladkih pomaranč pridela v Braziliji, Španiji, Združenih državah Amerike, Italiji in Mehiki. Pomarančevci najbolje rastejo v tropskem in subtropskem podnebju z malo dežja in vročimi ter suhimi poletji. Največ sladkih pomaranč se zaužije svežih ali se jih predela v pomarančni sok. Olje iz olupkov sladkih pomaranč se uporablja za izdelavo mil in v parfumski industriji (Pandey in Chana 199, Tetra Pak 2020, Xu in sod. 2013).

### 7.2. Fenolne spojine v sladki pomaranči

V sladki pomaranči najdemo pester nabor fenolnih spojin. Največ je flavonoidov. Wang in sod. (2017) so jih v raziskavi citrusov, med katere uvrščamo tudi sladko pomarančo, odkrili 198. Med njimi še posebej izstopajo flavanoni, flavoni in flavonoli. V manjših količinah najdemo tudi kalkone ter antocianidine, ki so močno pigmentirani in so odgovorni za rdeče in oranžne barvne odtenke sadežev (Barreca in sod. 2020). Flavanoni so zelo pomembni flavonoidi v citrusih. Nekateri med njimi, kot so naringin, neohesperidin, neoeriocitrin in poncirin, so odgovorni za grenkobo citrusov (Wang in sod. 2017). Flavoni, prisotni v sladki pomaranči, so vicenin, lucenin in stelarin v večjih koncentracijah ter roifolin, neoesperidozid, diosin, sinensetin, tangeretin in nobiletin v manjših količinah. Flavoni, ki se pojavljajo v večini citrusov, pa so acacetin, izoskutelarin, luteolin, apigenin, diosmetin, krisoeriol, kvercetogetin in njihovi derivati (Barreca in sod. 2020). Najdominantnejša hidroksicimetna kislina v sladki pomaranči je ferulična kislina (Swatsitang in sod. 2000).

### **7.3 Predelava sladke pomaranče**

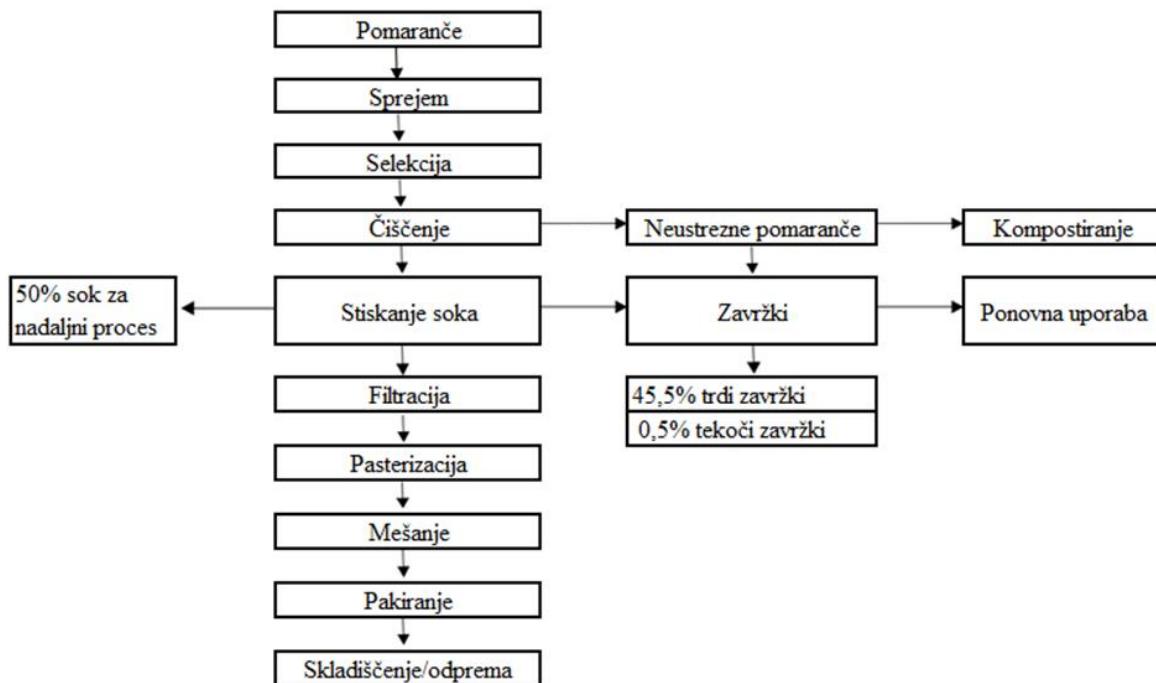
Pomaranče so eden najpomembnejših kmetijskih pridelkov na svetu. Predstavljajo okrog 10 % svetovne sadne predelave (Rezzadori in sod. 2012).

Pridelava pomarančnega soka se začne z obiranjem pomaranč, preden gredo v proces, se pomaranče pregleda, če dosegajo primerno stopnjo zrelosti. Sledi transport do predelovalnih objektov. Sam proces se začne s prebiranjem, kjer se odstrani neprimerne sadeže. Sledi spiranje kjer se odstrani umazanijo, ostanke pesticidov ter zmanjša količino mikrobov (Rezzadori in sod. 2012, Tetra Pak 2020).

Tako pripravljene pomaranče vstopijo v proces iztiskanja soka. Najbolj razširjeni sta dve tehnologiji predelave. Med seboj se razlikujeta po predpripravi pomaranč na iztiskanje soka. V cel sadež se lahko zareže luknjo ter se s stiskanjem iz sadeža iztisne meso in sok, ali pa se pomarančo prereže na pol, tako da sta meso in sok iztisnjena iz vsake polovice posebej (McLellan in Padilla – Zakour 2004).

Sledi filtracija, da se iz surovega soka odstrani semena, koščke lupine in ostanke mesa. Pri pridelavi bistrega pomarančnega soka se sok še centrifugira. Sok se nato pasterizira, da se uniči nezaželene mikroorganizme in inaktivira pektinske encime (McLell in Padilla – Zakour 2004, Rezzadori in sod. 2012, Tetra Pak 2020).

V zaključni fazi predelave se sok iz različnih serij zmeša skupaj, da se doseže optimalno aromo in kakovost končnega proizvoda. Tako pridelan pomarančni sok je nared za zamrzovanje, proizvodnjo sokov za maloprodajo, veliko pa se ga zaradi ekonomičnosti pri transportu in pakiranju nadaljnje predela v koncentrat (McLellan in Padilla – Zakour 2004, Rezzadori in sod. 2012, Tetra Pak 2020).



Slika 5: Proizvodnja pomarančnega soka (Rezzadori in sod. 2012)

#### 7.4. Zavržki predelave sladke pomaranče

Med predelavo pomaranč v pomarančni sok se proizvede velike količine zavržkov, količina je ocenjena med 8 in 20 milijonov ton letno. Sok, ki se ga iztisne iz sadeža, predstavlja približno polovico mase (McLellan in Padilla – Zakour 2004, Rezzadori 2004), druga polovica mase predstavlja zavržke. Mednje sodijo olupki, pulpa in semena. Poleg zgoraj naštetih so zavržki predelave pomaranč še listje in celi sadeži, ki ne dosegajo standardov kakovosti. (Rezzadori in sod. 2012).

Vlaknine, prisotne v zavržkih sladke pomaranče, so dober nadomestek maščob, ki se jih lahko uporablja pri proizvodnji sladoleda (Moraes Crizel in sod. 2013). Iz posušenih olupkov se pridobiva olje, žganje in pline. Olje je dober vir industrijskih kemikalij in energije (Miranda in sod. 2009). Pridobivanje pektina iz tropin citrusov je že uveljavljena tehnologija izkoriščanja stranskih proizvodov predelave (Hribar in sod. 2008).

#### **7.4.1 Fenolne spojine v olupkih sladke pomaranče**

Olupek predstavlja od 30 % do 65 % mase sadeža in je s fenolnimi spojinami najbogatejši del sladke pomaranče (Sawalha in sod 2009). Olupki so glavni zavržki predelave sladkih pomaranč, neprimerno zavrženi lahko predstavljajo velik okoljski problem zaradi velike vsebnosti organskih spojin in nizkega pH (Gutierrez in sod. 2018). Glavni fenolni spojini v olupku sladke pomaranče sta narirutin in hesperidin (Sawalha in sod. 2009).

#### **7.4.2 Fenolne spojine v melasi sladke pomaranče**

Olupke sladke pomaranče se lahko predela v melaso, ki se prav tako uvršča med zavržke predelave sladkih pomaranč. Poleg flavanon glikozidov hesperidina in naringenina so v melasi v velikih količinah zastopani polimetilirani flavoni in številne hidroksicimetne kisline (Manthley in Grohman 2001).

#### **7.4.3 Fenolne spojine v listih sladke pomaranče**

Glavne fenolne spojine prisotne v listih sladke pomaranče, so predvsem glikozidirani flavanoni, glikozidirani flavoni, C-glikozidirani flavonoidi in polimetoksilizirani flavonoidi. V listih je največ hesperidina, ki se uvršča med glikozidirane flavanone. Poleg hesperidina so v listu prisotni glikozidirani flavanoni tudi narirutin, narirutin glukozid, eriocitrin, didimin in poncirim. V večjih količinah so prisotni še flavon glikozidi diosmin, isorhoifolin (Haggag in sod. 1999, Manthley in sod. 2000). Mantley in sod. (2000) navajajo še 6,8-di-glukozilapigenin in roifolin.

C-glikozidirani flavonoidi, prisotni v listu, so isoviteksin, viteksin, vicenin, viteksin-4-ramozid, ramnozil, viteksin, 2-O-ksilosilviteksin, diosmetin-8-C-glukozid in diosetin-6,8-C-glukozid. V večjih količinah sta prisotna metoksilizirana flavonoida nobelitin in tetra-O-metil skutelarien, v manjših količinah se v listu nahajajo kvercetagetin heksametyl eter, 5-O-demetyl nobiletin, sinensetin, isosinensetin in tangeretin (Haggag in sod. 1999). V manjših količinah najdemo še apigenin, luteolin, naringin, neohesperidin, neodiosin in naringenin (Manthey in sod. 2000).

#### **7.4.4 Fenolne spojine v semenih sladke pomaranče**

V semenih citrusov so prisotni neohesperidin, naringin, hesperidin in naringenin (Banjerdpongchai in sod. 2016).

### **8 MOŽNOSTI UPORABE ZAVRŽKOV**

Stranski proizvodi in zavržki predelave živil rastlinskega izvora so skoraj izključno biološkega izvora. Najpogosteji in najbolj uveljavljen način uporabe zavržkov je predelava v krmo za živali. Za krmljenje vsejednih živali se lahko uporablja zavržke, bogate z beljakovinami in maščobami, za krmo rastlinojedcev so primerni zavržki, bogati s celulozo. Pogosto je problem uporabe zavržkov kot krmo za živali visoka vrednost pesticidov (Russ in Schnappinger 2007). Zavržki, bogati z minerali, so primerni za uporabo kot gnojila, prav tako se za gnojenje lahko uporablja vegetacijska voda (Hribar in sod. 2008, Podgornik in sod. 2019). Zavržke se pogosto kompostira (Russ in Schnappinger 2007).

Iz zavržkov rastlinskega izvora se lahko pridobi rastlinska vlakna. Vlakna, pridobljena iz zavržkov, paradižnika in olupkov citrusov, se zaradi njihove visoke sposobnosti zadrževanja vode in tvorjenja gela lahko uporablja v industriji predelave hrane (Russ in Schnappinger 2007).

Rastlinska vlakna se lahko uporablja tudi kot gradbeni material. Uporablja se jih lahko kot polnilo ali kot strukturni material za izdelavo vlaknenih plošč. Opeke, proizvedene z uporabo vlaken, imajo pore, ki povečujejo zadrževanje toplote (Russ in Schnappinger 2007). Prav tako se razvija tehnologija izdelave cementu podobnih materialov, izdelanih iz rastlinskih vlaken (Agopyan in sod. 2005).

Kot alternativa fosilnim gorivom se uveljavlja proizvodnja bioplina. Bioplín nastaja med anaerobno bakterijsko razgradnjo organskega materiala v odsotnosti kisika (Keong 2005). Poleg drugih organskih odpadkov se za proizvodnjo bioplina uporablja tudi zavržki predelave olj, te se lahko uporabi tudi za proizvodnjo biodizla (Hribar in sod. 2008).

Že uveljavljena tehnologija uporabe zavržkov je pridobivanje pektina. Pektin se pridobiva iz olupkov citrusov in drugega sadja z visoko vsebnostjo pektina (Hribar in sod. 2008, Wang in sod 2017).

Glukoza in matinol sta najpomembnejša sladkorja v oljkah. Matinol se lahko uporablja v žvečilnih gumijih in kot nizkokalorično sladilo za diabetike (Hribar in sod. 2008).

Biotransformacija heksoz v glukonsko, citronsko in mlečno kislino je že dolgo znan postopek, s pomočjo katerega dobimo osnovne sestavine za detergente, lepila in razna zaščitna sredstva (Hribar in sod. 2008),

Iz zavržkov pri proizvodnji rastlinskih olj se lahko pridobiva tudi sterole. Steroli so sestavina za izdelavo steroidnih zdravil (Hribar in sod. 2008).

Nekatere bioaktivne spojine prisotne v zavržkih predelave rastlin imajo antioksidativne lastnosti. Dodane živilom pomembno upočasnijo proces oksidacije živil in pripomorejo k stabilnosti produktov. So dober nadomestek sintetičnim stabilizatorjem, ki imajo lahko negativen vpliv na zdravje ljudi, saj poleg izboljšanja kakovosti živila tudi blagodejno vplivajo na več različnih obolenj, povezanih z oksidativnim stresom v organizmu (Abramovič 2008, Angerhofer in sod. 2009, Nićifirović in sod. 2014). Tako pomembno upočasni proces oksidacije ekstrakt fenolnih spojin, pridobljen iz grozdnih tropin in ekstrakt iz olupkov citrusov (Abramovič 2008). Zaradi svojih antioksidativnih lastnosti, ki pripomorejo k stabilnosti produkta, se v živilski in kozmetični industriji uporablja vitamina C in E ter rožmarinska kislina (Angerhofer in sod. 2009). Potencial za uporabo v živilski, kozmetični in farmacevtski industriji kaže tudi sinapinska kislina z antioksidativnim in antimikrobičnim delovanjem (Nićiforović in Abramovič 2014).

Ekstrakte fenolnih spojin iz kožice grozja se že uporablja kot naravno barvilo v živilskih izdelkih (Abramovič in sod 2008). Antociani so v naravi odgovorni za rdečo, modro in vijolično barvo sadja in zelenjave. Zaradi atraktivne barve, dobre topnosti v vodi in zdravilnih učinkov so antociani primerno nadomestilo za sintetična barvila (Hribar in sod. 2008). Prav tako se kot naravno barvilo lahko uporablja karotenoidi (Tlais in sod. 2020).

Abramovič in sod. (2008) opozarjajo, da je večina študij o fenolnih spojinah, kot antioksidantov za uporabo v živilski industriji narejena *in vitro* in zato ne odražajo dejanskega stanja. Še posebej so opozorili na fenolne spojine, pridobljene iz zavržkov. Zavržki so namreč skupek bolj ali manj poškodovanih rastlinskih tkiv, ki pogosto vsebujejo tudi vodo. To predstavlja dober reakcijski medij. Fenolne spojine v takem okolju hitro oksidirajo, hidrolizirajo, kondenzirajo ali polimerizirajo (Abramovič in sod. 2008).

En izmed večjih izzivov uporabe zavržkov je razvoj učinkovite metode za ekstrakcijo bioaktivnih spojin. Za pridobivanje visoko vrednih bioaktivnih spojin iz zavržkov predelave se uveljavljata dve tehnologiji. Ekstrakcija, ki temelji na encimski obdelavi zavržkov, je preizkušena na zavržkih različnega sadja in zelenjave ter daje dobre rezultate. Je potencialna alternativa že obstoječim načinom ekstrakcije, ki temeljijo na osnovi topil. Po encimski obdelavi zavržkov je uspenejše tudi pridobivanje visoko vrednih bioaktivnih spojin s tako imenovanimi zelenimi tehnikami, ki same ne dajejo ekonomsko zadovoljivih rezultatov in se zato niso uveljavile (Tlais in sod. 2020).

Drugi način pridobivanja visoko vrednih bioaktivnih spojin je z mikrobnim fermentacijom. Uporaba mikroorganizmov temelji na njihovi sposobnosti medsebojne interakcije v številnih okoljih in proizvodnja velikega števila mikrobnih derivatov, ki izboljšajo biološko dostopnost in razpoložljivost bioaktivnih spojin. Mikroorganizmi preoblikujejo kemijske, biokemijske in senzorične lastnosti substrata, tako da ustvarijo užitne produkte (Tlais in sod. 2020).

Oba dva načina dajeta obetavne rezultate za pridobivanje visoko vrednih bioaktivnih komponent, ki se jih zaradi njihovega blagodejnega vpliva na zdravje ljudi lahko uporablja v živilski, kozmetični in farmacevtski industriji (Tlais in sod. 2020).

## 9 ZAKLJUČEK

Zavržki pridelave in predelave hrane za potrebe ljudi so lahko neprimerno zavrženi za okolje zelo obremenjujoči. Ocenjeno je, da se kar tretjina vse pridelane hrane zavrže (Bandelj in sod. 2014).

Zavržki nastajajo že na polju, nato pa skozi ves proces predelave. Velike izgube nastajajo tudi v trgovinah in pri končnih potrošnikih (FAO 2018). Skoraj vsi odpadki iz proizvodnje živil so biološkega izvora, zato se jih lahko koristno uporabi. To predstavlja istočasno obvezo in neskončen potencial uporabe (Batič 2008). Večina zavržkov je še vedno slabo izkoriščena (Skaltsounis in sod. 2015).

Izboljšanje učinkovite izrabe surovine v tehnološkem procesu pomeni posledično zmanjšanje pritiskov kmetijstva na okolje in večjo dodano vrednost. Cilj živilske industrije je zmanjšanje količine odpadkov in boljši izkoristek vhodnih surovin. Da ne bi prihajalo do nepotrebnih izgub naravnih virov, je smiselen čim boljši izkoristek zavržkov za proizvodnjo čim bolj pestre palete stranskih produktov (Batič in sod. 2008).

Stranski proizvodi iz živilske industrije se najpogosteje predelujejo v krmo za živali. Večina zavržkov se predela v krmila, manjši delež se dostavi direktno kmetom za krmljenje živine. Zavržki predelave rastlin, bogatih z maščobami kot so oljna ogrščica, oljke in ostale oljnice so primerni za uporabo kot obnovljiv vir energije. Zavržki se uporabljajo tudi za izdelavo biognojil (Batič in sod. 2008).

Vsekakor je kot en izmed načinov izkoriščanja zavržkov smiselna ekstrakcija fenolnih spojin iz zavržkov predelave s fenolnimi spojinami bogatih rastlin. Med njimi so paradižnik, oljka, oljna ogrščica in sladka pomaranča. Vse rastline, obravnavane v zaključni nalogi, vsebujejo pomembne količine fenolnih spojin, prav tako pomembno količino ter raznovrstni profil fenolnih spojin vsebujejo zavržki predelave zgoraj omenjenih rastlin.

Paradižnikovi olupki vsebujejo večje koncentracije karotenoidov, od fenolnih spojin pa prevladujeta rutin in naringenin (Niu in sod. 2013). Naringenin uvrščamo med flavanone, ki se primarno nahajajo v citrusih. Tako naringenin najdemo v zavržkih predelave sladkih pomaranč, v katerih sicer prevladujeta narirutin in hesperidin (Erlund 2004).

V zavržkih oljne ogrščice in oljk od bioaktivnih spojin prevladujejo mašcobe, zato so uporabni kot obnovljivi vir energije, kot sta gorivo in plin. Sinapinska kislina je prevladujoča fenolna spojina zavržkov oljne ogrščice. V manjših količinah jo lahko najdemo tudi v zavržkih predelave oljk.

Sekoiridoidi, med katere uvrščamo oleuropein in njegove derivate, so eni izmed glavnih fenolnih spojin v olki in zavržkih predelave le-te. Poleg tega, da dajejo olki značilno aromo in okus, so dobri antioksidanti in delujejo protivnetno (Bisignano in sod. 1999). V večjih koncentracijah se v olki nahajata še enostavna fenola tirozol in hidroksitirozol.

Potencial uporabe zavržkov predelave v zaključni nalogi obravnavanih rastlin je vsekakor velik. Predvsem pomembna je koncentracija in pestrost fenolnih spojin v zavržkih predelave. Zaradi pozitivnih vplivov na zdravje ljudi in zaradi njihovih antioksidativnih lastnosti je vsekakor smiselna njihova ekstrakcija iz zavržkov. Poleg tega se dela tako ekonomska kot okoljska škoda, če surovine niso kar najbolj izkoriščene, saj se za njihovo pridobivanje porablja velike količine energije in naravnih virov.

Nove tehnologije mikrobne fermentacije in encimske obdelave zavržkov prav tako dajejo spodbudne rezultate (Tlais in sod. 2020), tako da je pričakovano in smiselno, da bodo te naravne in trajnostne biotehnologije prešle v splošno uporabo in tako dodale večjo tržno vrednost zavržkom, bogatih s fenolnimi spojinami.

## 10 LITERATURA IN VIRI

Abram V. (2000), Antioksidativno delovanje flavonoidov. V: Antioksidanti v živilstvu. 20. Bitenčevi živilski dnevi, Portorož, 26. In 27. oktober 2000. Žlender B., Gašperlin L. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, oddelek za živilstvo: 23-32

Abram V., Simčič M. (1997), Fenolne spojine kot antioksidanti, Farmacevtski vestnik, 48: 573-589

Abramovič H., Smole Možina S., Abram V., (2008), Fenolne spojine iz stranskih proizvodov rastlinske predelave – funkcionalni dodatki živilom. V: Stranski proizvodi in odpadki v živilstvu – uporabnost in ekologija. 25. Bitenčevi živilski dnevi, Ljubljana, 17. In 18. April 2008. Gašperlin I., Žlender B. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 177-188

Agopyan V., Savastano Jr. H., John M. V. in Cincotto A. M., (2005), Developments on vegetable fibre–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. Cement and concrete composites; 27: 527 - 536

Alu'datt H. M., Alli I., Ereifej K., Alhamad M., Al-Tawaha A. R. In Rababah T. (2010), Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. Food cheistry: 117-122

Angerhofer K. C., Maes D. in Giacomon U. P., (2008) The use of natural compounds and botanicals in the development of anti – aging skin care products. Skin aging handbook, Dayan N. (ur.) 205 - 263

Badary A. O., Abdel – Maksoud S., Ahed A. W. In Owieda H. G., (2005), Naringenin attenuates cisplatin nephrotoxicity in rats. Life sciences: 2125 - 2135

Balasundram N., Sundram K., Saman S., (2006), Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. Food cheistry; 99: 191-203

Bandelj D., Arbeiter B.A., Podgornik M., Višnjevec M. A. in Podmenik D., (2014), Koliko sadja in zelenjave nikoli ne pride do ust potrošnika. Izola. Hrana in prehrana za zdravje. Koliko hrane zavrzemo? - večavtorska monografija. Založba Univerze na Primorskem  
Banjerpongchai R., Wudtiwai B., Khaw-on P., Rachakhom W., Duangnil N. in Kongtawelert P., (2016), Hesperidin from *Citrus* seed induces human hepatocellular

carcinoma HepG2 cell apoptosis via both mitochondrial and death receptor pathways.  
Tumor biology; 37: 227-237

Barreca D., Mandalari G., Calderaro A., Smeriglio A., Trombetta D., Felice M. R. in  
Gattuso G., (2020), *Citrus* flavones: an update on sources, biological functions, and health  
prooting properties. Plants; 9, 228

Batič M. In Soršak Jukič L., (2008), Predpisi o ravnanju z živilskimi odpadki. V: Stranski  
proizvodi in odpadki v živilstvu – uporabnost in ekologija. 25. Bitenčevi živilski dnevi,  
Ljubljana, 17. In 18. April 2008. Gašperlin I., Žlender B. (ur.). Ljubljana,  
Biotehniškafakulteta, Oddelek za živilstvo: 19-26

Benavente – Garcia O., Castillo J., Lorente J., Otruno A., Del Rio J.A., (2000), Antioxidant  
activity of phenolic extraced from Olea europaea L. leaves. Food chemistry; 68: 457-462

Bennett N. R., Wallsgrove M. R. (1994), Secondary metabolites in plant defence  
mechanisms. New Phytol: 617-633

Birben E., Sahiner M. U., Sackesen C., Erzurum S in Kalayci O., (2012), Oxidative stress  
and antioxidant defense. World allergy organization journal; 5: 9 - 19

Bisignano G., Tomaino A., Cascio L. R., Crisafi G., Uccela N. in Saija A., (1999), On the  
in – vitro antimicrobical activity of oleuropein and hidroxytyrosol. Journal of pharmacy  
and pharmacology; 51: 971 - 974

Boskou D., Camposeo S. In Clodoveo M. L. (2015), Table olives as source of bioactive  
compounds. Olives and olive oil bioactive constituents, Boskou D. (ur.), AOCS Press,  
Urbana

Bouslimi H., Jouili H., Caçador I. In Sleimi N., (2018), Assessment of phenol compound  
removal from olive oil mill wastewater by using peroxidases extracted from radish and  
nettle leaves. Erudit: 1-81

Bučar – Miklavčič M., Butinar B., Jančar M., Sotlar M., Vesel V., (1997), Oljka in oljčno  
olje. Ljubljana, Kmečki glas

Bučar – Miklavčič M., Golob T., Valenčič V., Bester V., Butinar B. in Višnjevec  
Miklavčič A., (2016), Variations of phenolic compounds and sensory properties of virgin  
olive oils from the variety »Istrska belica«. Acta Imeko; 5(1): 22 - 31

Cartea M. E., Francisco M., Soengas P., Velasco P., (2011), Phenolic compounds in Brassica vegetables. *Molecules*; 16: 251-280

Croizer A., Jaganath B. I. in Clifford N. M., (2009), Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health. *Natural products reports*. 26(8), 1001-1043

De Marco E., Savarese M., Paduano A. in Sacchi R., (2007), Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters. *Food chemistry*: 858 – 867

Dobnik D. (2007), Antioksidativno in antigenotoksično delovanje izbranih snovi naravnega izvora. Diplomsko delo. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta

Dykes L. in Rooney L. W., (2007), Phenolic copounds in cereal grains and their health benefits. *Cereal foods world*: 52 – 3 - 0105

El N. S., Karakaya S., (2009), Olive tree (*Olea europaea*) leaves: potential beneficial effects on human health. *Nutrition Reviews*; 67(11): 632–638

El-Seedi R. H., El-Said M. A. A., Khalifa A. M. S., Göransson U., Bohlin L., Borg-Karlson A. K. in Verpoorte R., (2012), Biosynthesis, Natural Sources, Dietary Intake, Pharmacokinetic Properties, and Biological Activities of Hydroxycinnamic Acids. *Journal of agricultural and food chemistry*; 50: 10877 - 10895

Erlund I., (2004), Review of the flavonoids quercetin, hesperetin and naringenin. Dietary sources, bioactivities, bioavailability and epidemiology. *Nutrition reearch*: 851 - 874

FAO, Beauty (and taste!) are on the inside. Dostopno na: <http://www.fao.org/faostories/article/en/c/1100391/> (dostop: 31.5.2020)

FAO, Food loss analysis: Causes and solutions, slose studies in the small – scale agriculture and fisheries subsectors. 2016. Metodology

FAO, SAVE FOOD: Global initiative on food loss and waste reduction. 2015. Rome. FAO brouchure

Farag A. A., Sharaf Eldin G. M., Kassem H., Abou el Fetouh M., (2012) Metabolome classification of *Brassica napus* L. organs via UPLC-QTOF-PDA-MS and their anti-oxidant potential. *Phytochemical analysis*

Ganeshpurkar A. in Saluja K. A., (2017), The pharmacological potential of rutin. Saudi pharmaceutical journal: 149 – 164

Georgé S., Franck T. F., Gautier H., Goupy P., Rock E., Caris-Veyrat C., (2011), Changes in the contents of carotenoids, phenolic compounds and vitamin C during technical processing and lyophilisation of red and yellow tomatoes. Food chemistry; 124: 1603–1611

Gould A. W., (1992), Tomato production, procesing and technology third edition. Bookcrafters, Baltimore, Maryland

Guerrero Maldorano N., Lopez J.M., Caudullo G., de Rigo D., (2016), *Olea europaea* in Europe: distribution, habitat, usage and threats. European atlas of forest tree species, Luxembourg

Gutierrez R. I., Torav K. A. in Godinz A. L., (2018), Sustainable sorbent materials obtained from orange peel as an alternative for water treatent. Wastewater and water quality Yonar T. (ur.)

Haggag E. G., Mahoud I. I., Abou – Moustafa E. A. in abry T. J., (1999), Flavonoids from the leaves of Citrus aurantium (sour orange) and Citrus sinensis (sweet orange). Asian journal of chemistry: 707 - 714

Hamed M., Mashed E., Zhao L., Zhang R., Pan Z., (2019). Tomato. Itergrated processing technologies for food and agricultural by products. Pan Z., Zhang R., Zicari S., (ur.), Academic press an imprint of Elsevier, London, 107-132

Hribar J., Simčič M. In Vidrih R., (2008), Stranski proizvodi v predelavi rastlinskih živil. V: Stranski proizvodi in odpadki v živilstvu – uporabnost in ekologija. 25. Bitenčevi živilski dnevi, Ljubljana, 17. In 18. April 2008. Gašperlin I., Žlender B. (ur.). Ljubljana, Biotehniškafakulteta, Oddelek za živilstvo: 159-166

Jerman Klen T., (2014), Olive fruit phenols in olive oil processing: the fate and antioxidant potential. Dissertation. University og Nova Gorica, Graduate school

Kahkonen P. M., Hopia I. A., Vuorela J. H., Rauha J. P., Pihlaja K., Kujala S. T in Heinonen M., (1999), Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. Journal of agricultural and food chemistry; 47: 3954 - 3962

Kamini N. R., Edwinoliver N.G., Thirunavukarasu K., Gowthaman –M.K., Rose C., (2009), Utilization of olive oil and its by-products for industrial application. Olive oil and health, Corrigan D. J. (ur.), Central leather research institute, Adyar, Chennani, India

Kapellakis I. E., Tsagarakis P. K., Crowther C. J., (2008), Olive oil history, production and by-product manegment. Reviews in environmental science and biotecnology; 7: 1-26

Keong Y. C., (2005), Recovering renewable energy from palm oil waste and biogas. Energy sources; 27: 589 - 596

Knoblich M., Anderson B. in Latshaw D., (2005), Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids. Journal of the Science of Food and Agriculture; 85: 1166 - 1170

Kocjan Ačko D., (1999), Ogrščica. V: Pozabljene poljščine, Ljubljana, Kmečki glas: 119-134

Koyer Th. G., (1999), Impact of food processing on the environment – an overview. Food science and technology: 547-522

Lepej L., (2019), Vsebnost fenolnih spojin v plodovih različnih sort paradižnika (*Lycopersicum esculentum* Mill.). Mag. Delo. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemsko vede

Maestro – Duran R., Leon – Cabello R., Ruiz – Gutierrez V., Fiestas P., Vazquez – Roncero A., (1994), Glucosidos fenolicos amargos de las semillas del olivo (*Olea europaea*). Grasas y aceites; 45: (5) 332-335

Manach C., Morand C., Gil – Izquierdo A., Bouteloup – Demange C in Remesy C., (2003), Bioavailability in humans of the flavanones hesperidin and narirutin after the ingestion of two doses of orange juice. European journal of clinical nutrition; 57: 235 - 242

Manthley A. J. in Grohman K. (1996), Concentrations of hesperidin and other orange peel flavonoids in citrus processing byproducts. Journal of agricultural and food chemistry; 44: 811 – 814

Manthley A. J. in Grohman K. (2001), Phenols in Citrus Peel Byproducts. Concentrations of Hydroxycinnamates and Polymethoxylated Flavones in Citrus Peel Molasses. Journal of agricultural and food chemistry; 49(7): 3268 - 73

Manthey A. J., Grohmann K., Berhow A. M. In Tisserat B. (2000), Changes in citrus leaf flavonoid concentrations resulting from blight-induced zinc-deficiency. Plant physiology and biochemistry; 4: 333 -343

Marti R., Rosello S., Cebolla – Cornejo J., (2016), Tomato as a source of carotenoids and polyphenols targeted to cancer prevention. Cancers, 8, 58: 1 – 28

Martinez-Valverde I., Periago J. M., ,1 Gordon Provan G., Chesson A., (2002), Phenolic compounds, lycopene and antioxidant activity in commercial varieties of tomato. Journal of the science of food and agriculture; 82: 323-330

McLellan R. M in Padilla – Zakour I. O., (2004) Juice processing. Processing fruits, science and technology, second edition. Barrett M. D., Somogyi L. in Ramaswamy H. (ur.) CRC PRESS, Boca Raton, Florida 73 – 96

Moraes Crizel T., Jablonski A., Oliveia Rios A., Rech R. in Hickmann Flôres S., (2013) Dietary fiber from orange byproducts as a potential fat replacer. LWT – Food science and technology: 1-6

Navarro-González I., García-Valverde V., García-Alonso J. in Periago J. M. (2011), Chemical profile, functional and antioxidant properties of tomato peel fiber. Food research international; 44: 1528 - 1535

Newkirk R., (2009), Canola meal : Feed inustry guide, Canadian internaional grains institute, Winnipeg, Manitoba

Nićiforović N. in Abramović H., (2014), Sinapic acid and its derivatives: natural sources and bioactivity. Comprehensive Reviewsin Food Science and Food Safety

Niu K., Guo H., Kakizaki M., Cui Y., Ohmori-Matsuda K., Guan L., Hozawa A., Kuriyama S., Tsuboya T., Ohrui T., Furukawa K., Arai H., Tsuji I., Nagatomi R. (2013), A tomato-rich diet is related to depressive symptoms among an elderly population aged 70 years and over: a population-based, cross-sectional analysis. J Affect Disord; 144: 165-170

Obied H., Prenzler P. In Robards K., (2010), Potent antioxidant biophenols from olive mill waste. Food chemistry: 171-178

Orange book, Tetra Pak (2020). Dostopno na: <https://orangebook.tetrapak.com/> (dostop 24.5.2020)

Pandey S. N. In Chanda A., (1993), A textbook of botany (plant anatomy and economic botany). Vikas publishing house PVT LTD, Jangpura, New Delhi

Panina Y., Fravel D. R., Baker C. J. in Shcherbakova L. A., (2007) Biocontrol and plant pathogenic *fusarium oxysporum* – induced changes in phenolic compounds in tomato leaves and Roots. Journal of phytopathology; 155: 475 - 481

Pao S. in Fellers P. J., (2003), Citrus fruits, oranges. Encyclopedia of food sciences and nutrition second edition, Caballero B. (ur.), Academic press, Baltimore, Maryland 1341-1346

Pereira A. P., Ferreira C. F. R. I., Marcelino F., Valentão P., Andrade B. P., Seabra R., Esteveho L., Bento A. In Pereira J. A., (2007), Phenolic Compounds and Antimicrobial Activity of Olive (*Olea europaea* L. Cv. Cobrançosa) Leaves. Molecules; 12: 1153-1162

Podgornik M., Bučar – Miklavčič M., Levart A., Salobir J., Rezar V., Polkar Ulrich N., Skrt M. In Butinar B., (2019), Poročilo ciljnорaziskovalnega projekta »CPR V4-1621« možnosti uporabe ostankov proizvodnje v oljkarstvu. Znanstveno – raziskovalno središče Kopeer, Založba ANNALES ZRS, Koper

Qu C., Zhao H., Fu F., Wang Z., Zhang K., Zhou Y., Wang X., Wang R., Xu X., Tang Z., Lu K., Li J. N. (2016), Genome – Wide survey of flavonoid biosynthesis genes and gene expression analysis between black– and yellow- seeded *Brassica napus*. Frontiers in plant science: 6.12.2016

Rezzadori K., Benedetti S. In Amante E. R. (2012), Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. Food and bioproducts processing; 90: 606 - 614

Romeo F. V., Muzzalupo I., (2015), Technological aspects: table olive and olive oil processing. agricultural and food biotechnology of *Olea europaea* and stone fruits. Muzzalupo I. In Mical S. (ur.), Bentham Science Publishers, Acierale, 109-160

Russ W., (2008), Waste and by-products in food processing V: Stranski proizvodi in odpadki v živilstvu – uporabnost in ekologija. 25. Bitenčevi živilski dnevi, Ljubljana, 17. In 18. April 2008. Gašperlin I., Žlender B. (ur.). Ljubljana, Biotehniškafakulteta, Oddelok za živilstvo: 11-18

Russ W. in Schnappinger M., (2007) Waste related to the food industry: a challenge in material loops. Utilization of by – products and treatent of waste in the food industry. Oreopoulou V. in Russ W. (ur.) 1 - 13

Santos – Sanchez F. N., Salas – Coronado R., Villanueva – Canongo C. in Hernandez – Carlos B., (2019), Antioxidant compounds and their antioxidant mechanism. Antioxidants. Shalaby E. (ur.)

Sawalha M. S. S., Arráez-Román D., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., (2009), Quantification of main phenolic compounds in sweet and bitter orange peel using CE–MS/MS. Food Chemistry; 567 – 574

Shao Y., Jiang J., Ran L., Lu C., Wei C., Wang Y., (2014), Analysis of flavonoids and hydroxycinnamic acid derivates in rapeseeds (*Brassica napus L. var. napus*) by HPCL-PDA-ESI(-)-MSn/HRMS. Journal of agricultural and food chemistry; 62: 2935-2945

Servili M., Baldioli M., Slvagginni R., Macchioni A., Montedoro G., (1999), Phenolic compounds of olive fruit: one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance characterization of Nüzenide and its distribution in the constitutive parts of fruit. Journal of agricultural and food chemistry; 47(1): 12-8

Servili M., Taticchi A., Esposto S., Sordini B., Urbani S., (2012), Technological Aspects of Olive Oil Production. Olive Germplasm - The Olive Cultivation, Table Olive and Olive Oil Industry in Italy. Mazzalupo I. (ur.)

Silva S., Gomes L., Leitão F., Coelho V. A., Vilas Boas L. (2006), Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of *Olea europaea* L. Fruits and Leaves. Journal of food science and technology; 12(5):385–396

Simitzis E. P. in Deligeorgis G. S., (2018), Agroindustrial by – products and animal products: a great alternative for improving food – quality characteristics and preserving human helth. Food quality: balancing health and disease. Handbook of food bioengineering, Holban A. M. In Grumezescu A. M. (ur.), Academic Press, 253 - 290

Skaltsounis A. L., Argyropoulou A., Aliannis N., Xynos N., (2015), Recovery of high added value compounds from olive tree products and olive processing byproducts. Olive and olive oil bioactive constituens, 333-356

Soler - Rivas C., Espin J. C., Wicher J. H., (2000), Oleuropein and related compounds.  
Journal of the science of food and agriculture; 80: 1013 - 1023

Stewart A.J., Bozonnet S., Mullen W., Jenkins G.I., Lean M.E., Crozier A., (2000),  
Occurrence of flavonols in tomatoes and tomato – based products. Journal of agricultural  
food chemistry; 7: 2663 – 2669

Swatsitang P., Tucker G., Robards K. In Jardine D., (2000), Isolation and identification of  
phenolic compounds in *Citrus sinensis*. Analytica chimica acta: 231 – 240

Tlais A. Z. A., Fiorino G. M., Polo A., Filannino P. in Di Cagno R., (2020), High – value  
compounds in fruit, vegetable and cereal byproducts: an overview of potential sustainable  
reuse and exploitation. Molecules: 25 2987

Toor K. R., Savage P. G., (2004), Antioxidant activity in different fractions of tomatoes.  
Food research international 2005; 38: 487-494

Toscano P., Iannotta N., Scalercio S., (2015) Botanical and agricultural aspects: agronomic  
techniques and orchard management. agricultural and Food biotechnology of olea europaea  
and stone fruits, Muzzalupo I. In Mical S. (ur.), Bentham Science Publishers, Acierale, 3-  
73

Uredba o odpadkih (Uradni list RS, št. 37/15 in 69/15)

Vuorela S., (2005), Analysis, isolation, and bioactivites of rapseed phenolics. Academic  
presentation, University of Helsinki, Department of applied chemistry and microbiology,  
food chemistry, Helsinki

Valenčič V., (2010), Vpliv tehnoloških postopkov na kakovost namiznih oljk Slovenske  
Istre. Doktorska disertacija, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta

Veberič R., Trobec M., Herbinger K., Hofer M., Grill D. in Stampar F., (2005), Phenolic  
compounds in some apple (*Malus domestica* Borkh) cultivars of organic and integrated  
production. Journal of science of food and agriculture; 85: 1687-1694

Vlyssides A.G., Loizidou M., Gimouhopoulos K., Zorpas A., (1998), Olive oil processing  
wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods.  
Fressinius environmental bulletin; 7: 308-313

Wang S., Yang C., Tu H., Zhou J., Liu X., Cheng Y., Luo J., Deng X., Zhang H. in Xu J., Characterization and Metabolic Diversity of Flavonoids in Citrus Species. *Scientific reports*; 7: 10549

Wang W., Wu X., Chantapakul T., Wang D., Zhang S., Ma X., Ding T., Ye X. in Liu D., (2017), Acoustic cavitation assisted extraction of pectin from waste grapefruit peels: A green two-stage approach and its general mechanism. *Food research international*: 101 - 110

Wolfe K., Wu X. in Liu H. R., (2003), Antioxidant activity of apple peels. *Journal of agricultural and food chemistry*; 51: 609 - 614

Xu Q., Chen L.-L. in Ruan Y., (2013), The draft genome of sweet orange (*Citrus sinensis*). *Nature genetics*; 45: 59 – 66