



## 1 Einleitung

In der Europäischen Union fielen 2009 bei einem Produktionsvolumen von 9 Millionen Tonnen Zwiebeln über 600.000 Tonnen Reststoffe in Form von Schäl- und Verleserückständen an [72]. Diese Reststoffe werden größtenteils deponiert, was u. a. durch ihre geringe mikrobiologische Stabilität sowie ihre ungeeignete Zusammensetzung im Hinblick auf eine Nutzung als Tierfutter oder Düngemittel bedingt ist [87, 132, 152]. Im Sinne einer wertschöpfenden Nutzung von Reststoffen gemäß dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz besteht allerdings die Notwendigkeit, alternative Verwendungsstrategien zu etablieren [142]. In diesem Kontext hat die Konversion pflanzlicher Reststoffe in sekundäre Rohstoffe in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Durch diese Art der Wiederverwertung, dem sogenannten *Upgrading*, können gleichzeitig Entsorgungsprobleme reduziert werden [152].

Die Nutzung von Reststoffen der industriellen Zwiebelverarbeitung zur Gewinnung von Polyphenolen ist ein vielversprechender Ansatz des *Upgradings*. Polyphenole akkumulieren vorwiegend in den Randschichten und Samen von Pflanzen, sodass in den entsprechenden Reststoffen hohe Mengen vorliegen [16, 91, 231]. Reststoffe der Zwiebelverarbeitung enthalten dabei hauptsächlich Quercetin- und Isorhamnetinglukoside sowie Quercetin [90, 246, 275].

Polyphenole sind mit zahlreichen positiven gesundheitlichen Wirkungen assoziiert. Neben diesen biofunktionellen besitzen sie auch technofunktionelle Eigenschaften. Daher besteht eine mögliche Verwendung von Polyphenolpräparaten aus Zwiebelreststoffen in deren Einsatz als funktionelle Lebensmittelzutat.

Insbesondere Quercetin besitzt eine hohe antioxidative Aktivität [159, 212], welche in engem Zusammenhang mit den anticancerogenen, antiinflammatorischen und cardioprotektiven Effekten von Polyphenolen steht [103, 173, 258]. Die biofunktionelle Wirksamkeit von Zwiebeln und quercetinhaltigen Supplementen wurde bereits *in vivo* aufgezeigt [23, 105, 186, 267]. Die protektive Wirkung der Polyphenole auf die Gesundheit des Menschen ist dabei dosisabhängig [99]. Die Empfehlung der Deutschen Gesellschaft für Ernährung hinsichtlich des täglichen Verzehrs von Obst und Gemüse und somit auch an Polyphenolen wird von einem großen Teil der Bevölkerung unterschritten [18]. Die Anreicherung von Lebensmitteln mit Polyphenolpräparaten aus Zwiebelreststoffen könnte daher einen wichtigen Beitrag zur Versorgung der Bevölkerung mit ernährungsphysiologisch relevanten Mengen an Polyphenolen leisten [226, 228].

Im Hinblick auf eine Verwendung solcher Polyphenolpräparate als technofunktionelle Lebensmittelzutat ergibt sich ein Anwendungsbereich ebenfalls aus der antioxidativen Wirkung von Polyphenolen. Dadurch können sie zur Stabilisierung oxidationsempfindlicher Lebensmittel eingesetzt werden. Das hohe technofunktionelle Potential von in Zwiebeln enthaltenen Polyphenolen wurde bereits vielfach aufgezeigt [106, 121, 240, 270]. Die antioxidative Wirksamkeit von Quercetin überstieg dabei teilweise die der synthetischen Anti-



oxidantien Butylhydroxyanisol und Butylhydroxytoluol, welche aufgrund gesundheitlicher Risiken vermehrt abgelehnt werden.

Der Einsatz von Polyphenolen aus Reststoffen der Zwiebelverarbeitung als bio- und technofunktionelle Lebensmittelzutat erfordert adäquate Verfahren der Extraktion und Aufbereitung der Polyphenole. Diese sollten zudem ökonomisch effizient sein und eine einfache industrielle Implementierung ermöglichen. Des Weiteren muss beachtet werden, dass Polyphenole bitter bzw. adstringierend sind und Polyphenolpräparate zudem ein rohstoffspezifisches Aroma aufweisen [62, 155, 175]. Dies muss bei der funktionellen Lebensmittelanreicherung Berücksichtigung finden, um eine hohe Verbraucherakzeptanz gegenüber dem Produkt zu gewährleisten.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Pflanzliche Reststoffe der Lebensmittelindustrie

Die industrielle Verarbeitung pflanzlicher Rohstoffe zu hochwertigen Produkten führt zur Akkumulation großer Mengen organischer Reststoffe in Form von Schäl- und Verleserückständen, Trestern und Kernen [152, 169, 184]. So wurden beispielsweise in der Europäischen Union 2009 bei einem Produktionsvolumen von 9 Millionen Tonnen Zwiebeln über 600.000 Tonnen Reststoffe erzeugt [72]. Aufgrund der steigenden Nachfrage nach verarbeiteten Convenience-Produkten ist in den kommenden Jahren mit einem weiteren Anstieg der Reststoffmengen zu rechnen [169, 268].

Die Deponierung pflanzlicher Reststoffe ist ökologisch problematisch, zudem sind sie bedingt durch einen hohen Wassergehalt häufig sehr anfällig für mikrobiellen Verderb [184, 228]. Des Weiteren bestehen hinsichtlich der Handhabung von Reststoffen zahlreiche gesetzliche Regelungen, die eine Etablierung alternativer Verwendungsstrategien erforderlich machen [78, 152, 169, 268]. Auf europäischer Ebene sind für pflanzliche Reststoffe der Lebensmittelindustrie vor allem die EU-Direktiven 96/61/EC, 1999/31/EC sowie 2000/76/EC von Relevanz, die in Deutschland u. a. durch das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW/AbfG) Anwendung finden [142, 169, 268]. Demnach ist in erster Linie die Vermeidung von Abfällen anzustreben. Dies ist im Lebensmittelsektor allerdings nur begrenzt möglich, da meist nicht der gesamte pflanzliche Rohstoff das Produkt darstellt [169]. Kann die produzierte Abfallmenge nicht verringert werden, so sollen die Abfälle energetisch oder stofflich verwertet werden, um dadurch die Umweltbelastung zu senken.

Konventionelle Wege der stofflichen Verwertung liegen in der Nutzung pflanzlicher Reststoffe als Futter- und Düngemittel, die allerdings starken gesetzlichen Restriktionen unterliegen [169, 228]. Für die Verwendung als Futtermittel finden das Verfütterungsverbotsgesetz (VerfVerbG), die Verfütterungsverbotsverordnung (VerfBerbV), das Futtermittelgesetz (FutG) und die Futtermittelverordnung (FutV) Anwendung. Die Nutzung als Düngemittel ist im Düngemittelgesetz (DüMG) und der Düngemittelverordnung (DüMV) geregelt [169]. Die Verwendung von Reststoffen als Futter- oder Düngemittel ist mit verhältnismäßig hohen Kosten verbunden, da sie zur Minimierung ihres mikrobiellen Risikos getrocknet werden müssen [152, 169]. Darüber hinaus sind viele Reststoffe bedingt durch ihre Zusammensetzung ungeeignet, so können beispielsweise Reststoffe der Zwiebelverarbeitung nicht als Futter- oder Düngemittel eingesetzt werden [87, 132, 152].

Die energetische Verwertung pflanzlicher Reststoffe ist eine weitere Möglichkeit ihrer wertschöpfenden Nutzung. Einer Energiegewinnung durch beispielsweise Verbrennung steht allerdings ihr niedriger Brennwert entgegen. Zudem ist auch hier eine vorherige Trocknung Voraussetzung, was den Prozess ökonomisch unvorteilhaft gestaltet [87, 152].

Eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Alternative zu den bisherigen Verwertungsstrategien stellt die Gewinnung bioaktiver Substanzen aus pflanzlichen Reststoffen der

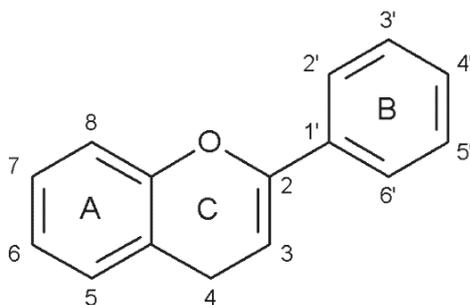


Lebensmittelindustrie dar, die zur funktionellen Anreicherung von Lebensmitteln eingesetzt werden können [78, 81, 223, 228, 261]. In diesem Kontext haben sich zahlreiche Forschungsgruppen mit der Identifizierung und Gewinnung phenolischer Verbindungen aus verschiedenen Reststoffmatrizes, wie u. a. Apfel- und Traubentrestern sowie Schäl- und Verleserückständen der Zwiebelverarbeitung, beschäftigt und ihr Potential zur Verwendung als funktionelle Lebensmittelzutat herausgestellt [9, 16, 111, 163, 175, 218, 276].

## 2.2 Polyphenole

Polyphenole stellen aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens in Pflanzen einen integralen Bestandteil der menschlichen Ernährung dar [226]. Als sekundäre Pflanzenstoffe werden sie im Sekundärmetabolismus der Pflanzen gebildet und erfüllen vielfältige Aufgaben. Beispielsweise tragen sie zur Farbgebung von Pflanzen bei. Dadurch bedingt wirken sie zum einen als Attraktanzien. Zum anderen stellt die Färbung der Pflanzen einen wirksamen Schutz vor UV-Licht dar und der bittere oder adstringierende Geschmack vieler Polyphenole schützt die Pflanze vor Tierfraß und Parasiten. Darüber hinaus besitzen Polyphenole antimikrobielle und antioxidative Eigenschaften, sodass sie einen protektiven Effekt gegenüber Pathogenen sowie oxidativen Zellschädigungen bieten [25, 50, 164, 188, 262].

Aufgrund dieser Vielzahl unterschiedlicher Funktionen weisen Polyphenole eine hohe strukturelle Vielfalt auf. Bislang wurden über 8.000 verschiedene phenolische Verbindungen identifiziert, bei denen es sich sowohl um einfache, niedermolekulare Verbindungen, wie beispielsweise Phenolsäuren, handelt, als auch um komplexe, hochmolekulare Strukturen, wie beispielsweise Tannine [25, 42, 50]. Alle phenolischen Substanzen basieren auf der Grundstruktur des Phenols, das heißt, sie bestehen aus mindestens einem aromatischen Ring mit einer oder mehreren substituierten Hydroxygruppen [50, 188]. Entsprechend ihrer chemischen Struktur können Polyphenole in verschiedene Klassen unterteilt werden. Eine der wichtigsten Gruppen sind hierbei die Flavonoide, da sie in vielen verschiedenen Pflanzen vorkommen und dadurch die Hauptvertreter in der menschlichen Ernährung darstellen [25, 50, 100, 220]. Bislang wurden über 4.000 verschiedene Flavonoide identifiziert [9, 25, 45]. Ihre Grundstruktur ist in Bild 2.1 dargestellt und besteht aus zwei aromatischen Ringen (A, B), die über drei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind und so einen O-heterozyklischen Ring (C) bilden.



**Bild 2.1:** Grundstruktur der Flavonoide (nach [5])



Über die Oxidationsstufe des C-Rings ist eine weitere Differenzierung der Flavonoide in sechs Untergruppen möglich [4]. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über diese Untergruppen sowie ihr Vorkommen in verschiedenen Lebensmitteln.

**Tabelle 2.1:** Untergruppen der Flavonoide und Vorkommen in Lebensmitteln [272]

Flavonoid	Beispiel	Vorkommen
Anthocyane	Malvidin	blaue Trauben
	Cyanidin	Kirschen
Flavone	Apigenin	Sellerie
	Chrysin	Fruchtschalen
Flavonole	Quercetin	Zwiebeln
	Kämpferol	Endivie
Flavanone	Naringin	Grapefruit
	Hesperidin	Orangen
Flavanole	Epicatechingallat	Rotwein
	Epigallocatechin	schwarzer/ grüner Tee
Isoflavone	Genistein	Sojabohne
	Daidzein	Sojabohne

Flavonoide können verschiedenste Wechselwirkungen miteinander und mit zahlreichen anderen Pflanzenbestandteilen eingehen und weisen zudem unterschiedlichste Substitutionsmuster auf. Meist liegen sie nicht als Aglykone vor, sondern in ihrer *O*-glykosidischen Form. Hierbei bestehen Bindungen zwischen einer oder mehreren Hydroxygruppen mit Mono-, Di- und Oligosacchariden. Seltener liegen auch *C*-glykosidische Bindungen vor. Weitere mögliche Substituenten an den unterschiedlichen Bindungsstellen des Grundgerüsts sind beispielsweise Sulfate, Methylgruppen und organische Säuren. Die Art und Zahl der Substituenten beeinflusst die Polarität der Flavonoidkonjugate. So führt eine Methylierung beispielsweise zu einer Verringerung der Polarität, während polare Gruppen, wie u. a. Zuckerreste, eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit hervorrufen [4, 25, 104, 168, 227].

Unter den Flavonoiden machen die Flavonole den größten Anteil in der menschlichen Ernährung aus. Die höchsten Verzehrmenen werden hierbei für Quercetin und seine Derivate erreicht, die u. a. in Zwiebeln in hohen Konzentrationen enthalten sind [25, 64, 164]. Der Polyphenolgehalt des Lebensmittels hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab. So haben beispielsweise Umwelteinflüsse wie Lichtbedingungen oder Stressoren einen Einfluss auf die Bildung der phenolischen Verbindungen sowie die spezifische Pflanzensorte und deren Reifegrad zum Erntezeitpunkt. Da die Bildung von Polyphenolen durch Licht induziert wird, ist ihre Verteilung innerhalb der Pflanze nicht homogen, sondern nimmt von außen nach innen ab. Des Weiteren beeinflussen auch der Verarbeitungsprozess sowie die Lagerbedingungen den Polyphenolgehalt des Lebensmittels [4, 25, 164, 220].

Polyphenole, insbesondere Flavonoide, stehen seit längerem im Fokus wissenschaftlichen Interesses, da sie mit verschiedenen gesundheitlich positiven Effekten in Zusammenhang gebracht werden [45, 164, 285]. In epidemiologischen Studien wurde die inverse Korrela-



tion zwischen der Aufnahme von Obst und Gemüse und dem Risiko für Herz-Kreislauf- und verschiedene Krebserkrankungen nachgewiesen. Dies wurde u. a. auf die enthaltenen Polyphenole zurückgeführt [9, 88, 98, 103, 226]. Des Weiteren konnten im Rahmen von *in vitro*-Studien die antiinflammatorischen, antimikrobiellen, antiallergenen, anticancerogenen und cardioprotektiven Wirkungen von Polyphenolen aufgezeigt werden [9, 45, 48, 103, 173, 258]. Aufgrund der innerhalb von *in vivo*-Studien gewonnenen widersprüchlichen Ergebnisse werden die genauen Wirkmechanismen allerdings weiterhin kontrovers diskutiert [25, 64, 93, 226].

Die biofunktionellen Effekte der Polyphenole werden mehrheitlich auf ihre antioxidative Aktivität zurückgeführt. Viele Erkrankungen, wie beispielsweise Herz-Kreislauf-Erkrankungen, unterschiedliche Krebsarten, Rheumatismus oder die Photoalterung der Haut, werden durch Oxidationsvorgänge initiiert [19, 175, 188]. Polyphenole können aufgrund ihrer chemischen Struktur oxidative Schädigungen verhindern und somit zur Prävention solcher Erkrankungen beitragen [9, 19, 25, 45, 188, 212]. Sie sind in der Lage, die durch reaktive Sauerstoffspezies und freie Radikale initiierte Oxidation zu unterbinden [5, 25, 45, 175, 188, 212]. Wenn ein freies Radikal bzw. molekularer Sauerstoff mit einer anderen Verbindung reagiert, so kommt es durch die Abgabe eines einzelnen Elektrons zur Bildung eines weiteren Radikals, das wiederum eine Verbindung oxidieren kann. Dadurch wird eine Kettenreaktion ausgelöst [5, 25]. Ein Beispiel hierfür ist die Oxidation mehrfach ungesättigter Fettsäuren, die einen essentiellen Bestandteil von Zellmembranen darstellen [5, 45]. Hierdurch kommt es zur Zerstörung der Membranrezeptoren und zu Veränderungen der selektiven Membranpermeabilität [22, 272]. Die Oxidation mehrfach ungesättigter Fettsäuren in Low-Density-Lipoproteinen wird zudem mit der Entstehung von Arteriosklerose und Krebserkrankungen in Zusammenhang gebracht [45, 258]. Neben Lipiden können freie Radikale und reaktive Sauerstoffspezies auch die Struktur von Proteinen, Kohlenhydraten und Nukleinsäuren schädigen und dadurch verschiedenste Krankheiten auslösen [19, 22, 25, 175, 272]. Die antioxidative Wirkung der Polyphenole liegt darin begründet, dass sie die Radikalkettenreaktion unterbinden, indem sie freie Radikale bzw. molekularen Sauerstoff reduzieren. Dabei werden sie selbst zu Phenoxyradikalen oxidiert, die mesomeriestabilisiert sind. Die Phenoxyradikale können mit freien Radikalen zu reaktionsträgen Produkten reagieren und dadurch die Kettenreaktion beenden [5, 25, 45, 212, 272]. Des Weiteren können einige Polyphenole, wie beispielsweise die Flavonoide Quercetin und Rutin, Chelatkomplexe mit Metallionen bilden [5, 19, 25, 45, 175, 212]. Dadurch wirken sie inhibierend auf Enzyme, wie Lipoxygenasen und Cyclooxygenasen [19, 188, 258]. Weiterhin werden über die Chelatbildung auch verschiedene andere metallkatalysierte Reaktionen unterbunden, die zur Bildung freier Radikale führen [5, 19, 25, 45, 188].

Eine wichtige Rolle hinsichtlich des antioxidativen Potentials von Polyphenolen spielt ihre chemische Struktur, insbesondere die Anzahl und Stellung der phenolischen Hydroxygruppen. Beispielsweise steigt die antioxidative Wirkung mit dem Hydroxylierungsgrad. Darüber hinaus scheinen bei Flavonoiden Hydroxygruppen an Position 3' und 4' zu einer



erhöhten antioxidativen Aktivität zu führen. Auch eine Doppelbindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoff-Atom des C-Rings ist vermutlich von Bedeutung. Des Weiteren gibt es Hinweise, dass eine Hydroxygruppe in Position 3 die Wirkung als Radikalfänger erhöht, während eine Carbonylgruppe in Position 4 sowie eine Hydroxygruppe in Position 3 oder 5 Voraussetzung für die komplexierende Eigenschaft von Flavonoiden zu sein scheint. *In vitro*-Studien wiesen zudem für Aglykone eine höhere Wirksamkeit nach als für Glykoside, was u. a. auf sterische Effekte und die Belegung von Hydroxygruppen zurückgeführt wird [9, 19, 45, 212, 258]. Hier stellt sich allerdings die Frage nach der Relevanz *in vivo*, da Glykoside im Intestinaltrakt vermutlich in ihre korrespondierenden Aglykone und Zucker gespalten werden [227, 269].

Zur Entfaltung der potentiell protektiven Eigenschaften der phenolischen Substanzen auf die Gesundheit des Menschen ist eine ausreichende Zufuhr unerlässlich [99]. Trotz eines immer stärker werdenden Bewusstseins der Verbraucher hinsichtlich der Bedeutung einer gesunden Ernährung wird die Empfehlung der Deutschen Gesellschaft für Ernährung hinsichtlich der täglichen Aufnahme an Obst und Gemüse, und somit auch an Polyphenolen, von einem großen Teil der Bevölkerung unterschritten [18, 228]. Eine Möglichkeit zur Versorgung der Bevölkerung mit ernährungsphysiologisch relevanten Mengen an Polyphenolen beizutragen, bietet die gezielte Anreicherung von Lebensmitteln mit Polyphenolpräparaten [226, 228].

Polyphenole eignen sich nicht nur aufgrund der mit ihnen assoziierten gesundheitlichen Effekte zur Lebensmittelapplikation, eine weitere Möglichkeit der Anwendung ergibt sich aus ihren technofunktionellen Eigenschaften. Insbesondere fett- oder ölhaltige Lebensmittel sind sehr anfällig gegenüber oxidativem Verderb. Dieser geht mit negativen organoleptischen Veränderungen sowie der Bildung toxischer Substanzen einher [175]. Aus diesem Grund werden Lebensmitteln Antioxidantien zugegeben. Häufig verwendet werden beispielsweise die synthetischen Antioxidantien Butylhydroxyanisol (BHA, E320) und Butylhydroxytoluol (BHT, E321), welche allerdings von Verbrauchern aufgrund potentieller gesundheitlicher Risiken zunehmend abgelehnt werden. Einige phenolische Verbindungen weisen eine mit den synthetischen Substanzen vergleichbare antioxidative Wirkung auf und stellen daher eine mögliche Alternative dar [9, 175, 238]. Ein weiterer Anwendungsbereich ergibt sich aus der antimikrobiellen Aktivität verschiedener Polyphenole, die u. a. auf ihren Einfluss auf die Zellwandpermeabilität und Membranfunktionen von Mikroorganismen zurückgeführt wird. Dadurch können sie dem mikrobiellen Verderb von Lebensmitteln und der damit verbundenen Toxinbildung entgegenwirken [48, 178, 180, 259]. Des Weiteren inhibieren einige phenolische Verbindungen die durch die Polyphenoloxidase initialisierte enzymatische Bräunung, vermutlich durch Bildung eines Chelatkomplexes mit dem Kupfer-Cofaktor [38, 144].



## 2.3 Polyphenole aus Reststoffen der Zwiebelverarbeitung

Bei den phenolischen Verbindungen der Zwiebel handelt es sich hauptsächlich um Flavonoide. In weißen und gelben Zwiebeln wurden über 25 verschiedene Flavonole nachgewiesen, die die gelb-braune Färbung hervorrufen. Rote bzw. violette Zwiebeln enthalten zudem Anthocyanidine, mehrheitlich Cyanidin-Derivate [90, 246, 275].

Quercetin und Quercetin-Glykoside stellen in Zwiebeln die dominierenden Flavonole dar, auch Kämpferol- und Isorhamnetin-Derivate wurden nachgewiesen [90, 246, 275]. Typische Substitutionsmuster sind beispielhaft in Bild 2.2 veranschaulicht.

Substanz	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
Quercetin	OH	OH	OH	OH
Q-4'-G	OH	O-Glu	OH	OH
Q-3,4'-DG	OH	O-Glu	O-Glu	OH
Q-7,4'-DG	OH	O-Glu	OH	O-Glu
I-4'-G	OCH <sub>3</sub>	O-Glu	OH	OH
I-3,4'-DG	OCH <sub>3</sub>	O-Glu	O-Glu	OH
K-3-G	H	OH	O-Glu	OH
K-4'-G	H	O-Glu	OH	OH

**Bild 2.2:** Substitutionsmuster von in Zwiebeln vorkommenden Flavonolen; Glu: Glukose (nach [246])

Der Zuckerrest ist bis auf wenige Ausnahmen Glukose, der bevorzugt an Position 3, 7 und 4' des Flavonol-Grundgerüsts substituiert ist [246]. Quercetin-4'-Glukosid (Q-4'-G) und Q-3,4'-Diglukosid (Q-3,4'-DG) stellen mit einem Anteil von über 90 % am Gesamtflavonolgehalt die Hauptflavonole in Zwiebeln dar, doch auch Quercetin-3-Glukosid, Quercetin-7-Glukosid, Quercetin-7,4'-Diglukosid (Q-7,4'-DG), Quercetin-3,7-Diglukosid und Quercetin-3,7,4'-Triglukosid wurden bereits in Zwiebeln identifiziert. Die enthaltenen Kämpferol- und Isorhamnetin-Derivate weisen ähnliche Substitutionsmuster auf, so wurden u. a. Isorhamnetin-4'-Glukosid (I-4'-G) und Isorhamnetin-3,4'-Diglukosid (I-3,4'-DG) sowie Kämpferol-3-Glukosid (K-3-G) und Kämpferol-4'-Glukosid (K-4'-G) nachgewiesen [15, 16, 21, 90, 153, 203, 246, 249, 275].

Der Gesamtflavonolgehalt von Zwiebeln variiert in Abhängigkeit von der betrachteten Zwiebelsorte, dem Reifezustand und der Lagerdauer. Im Allgemeinen weisen weiße Zwiebelsorten relativ geringe Flavonolgehalte von bis zu 90 mg pro kg Frischgewicht auf, während in roten und gelben Sorten wesentlich höhere Konzentrationen von bis zu 2000 mg pro kg Frischgewicht erreicht werden [20, 21, 74, 165, 195, 202, 203].

Die Verteilung der Flavonole ist innerhalb der Zwiebel nicht homogen, in den äußeren Schichten sind die Gehalte höher als im Inneren der Zwiebel [15, 16, 91, 189, 195, 200]. LEE UND MITCHELL untersuchten beispielsweise vier verschiedene Zwiebelsorten flüssigchromatographisch hinsichtlich ihrer Flavonolgehalte. Bezogen auf 100 g Trockenmasse enthielt der innere Teil der Zwiebeln zwischen 179 und 316 mg Flavonoide, während die



Konzentration in den ersten beiden äußeren Schichten im Bereich von 2182 bis 5941 mg lag. In den äußeren braunen Schalen der Zwiebeln betrug der Gehalt 1106 bis 2505 mg [153]. BENÍTEZ *et al.* ermittelten Trockenmassengehalte von 619 mg Flavonolen·100 g<sup>-1</sup> in den inneren Schichten von Zwiebeln, 1927 mg·100 g<sup>-1</sup> in den äußeren fleischigen Schichten sowie 789 mg·100 g<sup>-1</sup> in den trockenen äußeren Schalen [16]. Auch die spezifische Zusammensetzung der einzelnen Flavonole variiert innerhalb der Zwiebel. Im inneren Bereich liegen annähernd 100 % der Verbindungen glykosidisch gebunden vor, wobei Quercetin-3,4'-Diglukosid die dominierende Substanz darstellt. In den äußeren fleischigen Schichten ist das Verhältnis von Quercetin-3,4'-Diglukosid und Quercetin-4'-Glukosid annähernd äquivalent und es können geringe Konzentrationen an Quercetin detektiert werden. Die trockenen Zwiebelschalen weisen hauptsächlich Quercetin-4'-Glukosid auf und der Gehalt an Quercetin übersteigt den des Quercetin-3,4'-Diglukosids [15, 16, 153]. Dies ist wahrscheinlich auf die enzymatische oder durch Umwelteinflüsse bedingte Degradation der Glukoside zurückzuführen, die in den äußeren und damit auch älteren Schichten am weitesten fortgeschritten ist [15, 189].

Aufgrund der Akkumulation der Flavonole in den äußeren trockenen und fleischigen Schichten stellen Reststoffe der industriellen Zwiebelverarbeitung eine geeignete Quelle zu ihrer Extraktion dar [91]. Eine mögliche Nutzung der gewonnenen phenolischen Verbindungen ergibt sich aus ihren ernährungsphysiologischen und technologischen Effekten. So weisen sie bedingt durch ihre Struktur eine hohe antioxidative Aktivität auf. Für Quercetin, das insgesamt fünf Hydroxygruppen besitzt, von denen eine in Position 3 substituiert ist, ist die antioxidative Kapazität in Relation zum Vitamin E-Derivat Trolox um das 4,7-fache erhöht<sup>1</sup> [212]. Die antioxidative Wirkung von aus Zwiebeln oder Zwiebelreststoffen gewonnenen Extrakten und den enthaltenen Polyphenolen war Gegenstand zahlreicher *in vitro*-Studien. NUUTILA *et al.* untersuchten die antioxidative Aktivität der Schalen und des essbaren Anteils einer gelben Zwiebelspezies. Hierfür wurden die methanolischen Extrakte zum einen hinsichtlich ihrer Fähigkeit getestet, die Lipidperoxidation in isolierten Hepatocyten von Ratten zu inhibieren, zum anderen wurde die radikalfangende Wirkung mittels des DPPH<sup>•</sup>-Tests<sup>2</sup> analysiert. Der aus den Schalen gewonnene Extrakt inhibierte die Lipidperoxidation um bis zu 80 %, während für den Extrakt aus dem essbaren Anteil eine maximal 40 %-ige Inhibierung ermittelt werden konnte. Die Ergebnisse des DPPH<sup>•</sup>-Test bestätigten die stärkere antioxidative Wirkung des aus Schalen gewonnenen Extraktes und korrelierten mit den Polyphenolgehalten, die ebenfalls in der Schale höher waren [181]. LY *et al.* isolierten die phenolischen Verbindungen der trockenen Zwiebelschalen und analysierten ihre inhibierende Wirkung auf die Oxidation von Methylinoleat und die Peroxidation von liposomalem Phosphatidylcholin. In Übereinstimmung mit anderen Studien konnten sie für die Verbindungen eine hohe antioxidative Wirkung nachweisen. Die stärkste inhibierende Wirkung zeigten Quercetin und ein Quercetin-Dimer, welche mit der des  $\alpha$ -Tocopherols vergleichbar war [159]. Die antioxidative Aktivität von Extrakten aus Zwiebeln,

<sup>1</sup> Gemessen über den TEAC-Test: *Trolox-Equivalent-Antioxidant-Capacity*.

<sup>2</sup> DPPH<sup>•</sup>: 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl-Radikal.



insbesondere Zwiebelschalen, sowie deren Korrelation mit dem Polyphenolgehalt wird durch verschiedene weitere *in vitro*-Studien bestätigt [49, 163, 200, 225, 239, 241, 281, 283]. Weiterhin zeigten Zwiebelextrakte, bzw. die enthaltenen Polyphenole, eine inhibierende Wirkung gegenüber gram-positiven Verderbnis- und Krankheitserregern, während mehrheitlich kein oder nur ein geringer Effekt gegenüber gram-negativen Bakterien, Pilzen und Hefen festgestellt wurde [206, 208, 224, 279]. Zudem wurde die antivirale Aktivität von Quercetin aufgezeigt [40, 123, 161, 287]. In verschiedenen Forschungsarbeiten wurde des Weiteren festgestellt, dass Quercetin und Isorhamnetin die enzymatische Bräunung inhibieren [38, 41, 157]. Allerdings wurden bräunungsinhibierende Wirkungen von Zwiebelextrakten bislang mehrheitlich den enthaltenen Schwefelverbindungen zugeschrieben, welche zudem auch antioxidative und antimikrobielle Eigenschaften aufweisen [148, 218, 275]. Hinsichtlich der dargestellten Effekte zeigten Quercetin-Glykoside oftmals eine geringere Wirkung als Quercetin, was auf sterische Effekte sowie eine Belegung der Hydroxygruppen zurückzuführen ist [157, 159, 208].

Auch im Rahmen von *in vivo*-Studien konnte nachgewiesen werden, dass der Verzehr von Zwiebeln bzw. quercetinhaltigen Supplementen mit zahlreichen positiven Effekten verbunden ist, die mit einem verminderten Risiko verschiedener Erkrankungen in Zusammenhang stehen. So führte die Gabe von Zwiebeln zu einem Schutz der DNA vor oxidativen Schädigungen [23, 219], einer erhöhten Aktivität der Gluthation-Reduktase und -Peroxidase [219], einer Inhibierung der Thrombozytenaggregation [105] sowie einer Reduktion der LDL-Fraktion des Cholesterols und der Lipidperoxide im Blut [186, 267].

Die funktionelle Anreicherung von Lebensmitteln mit Zwiebeln, Zwiebelextrakten und isolierten Verbindungen wurde bereits vielfach untersucht. So war die Stabilisierung von Fetten und Ölen gegenüber Oxidation Gegenstand von Forschungsarbeiten [51, 52, 106, 270, 280]. WANASUNDARA UND SHAHIDI stellten fest, dass die Zugabe von Quercetin zu Rapsöl dessen oxidative Stabilität deutlich erhöht und die Wirksamkeit der synthetischen Antioxidantien BHA und BHT übersteigt [270]. Des Weiteren zeigten verschiedene Autoren, dass die Zugabe von Zwiebelextrakt zu Fleisch und Fisch die Lipidoxidation während der Lagerung verzögern und die sensorische Qualität positiv beeinflussen kann. Die Verbesserung der sensorischen Eigenschaften des Produktes wurde dabei auf eine Verminderung der Fettoxidationsprodukte sowie auf eine Maskierung des Geschmacks durch das spezifische Zwiebelaroma zurückgeführt [92, 109, 121, 136, 237, 240, 256]. LARROSA *et al.* reicherten Tomatensaft mit einem aus Zwiebelreststoffen gewonnenen polyphenolhaltigen Extrakt an und konnten einen Anstieg der antioxidativen Kapazität sowie eine Verzögerung der Lipidoxidation ermitteln. Zudem wiesen sie auf die positiven gesundheitlichen Effekte der funktionellen Lebensmittelanreicherung hin. So könne einer Verzehrsmenge von 250 mL Tomatensaft Zwiebelextrakt äquivalent zu 30 mg Polyphenolen zugegeben werden, ohne die Verbraucherakzeptanz zu beeinträchtigen [150]. Des Weiteren konnten Zwiebelextrakte erfolgreich zur Verzögerung des mikrobiellen Verderbs von Fleisch und Fisch eingesetzt werden [108, 237].