Primjena adsorpcijskih procesa u istraživanju interakcija između polifenola i prehrambenih vlakana

Lukić, Josip

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:519479

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Josip Lukić

Primjena adsorpcijskih procesa u istraživanju interakcija između polifenola i prehrambenih vlakana

završni rad

Osijek, 2016.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

Primjena adsorpcijskih procesa u istraživanju interakcija između polifenola i prehrambenih vlakana

Nastavni predmet
Fizikalna kemija
Predmetni nastavnik: izv.prof.dr.sc. Lidija Jakobek

Student: Josip Lukić (MB: 3767/13)
Mentor: izv.prof.dr.sc. Lidija Jakobek
Predano (datum):
Pregledano (datum):

Ocjena: **Potpis mentora:**

Naslov: Primjena adsorpcijskih procesa u istraživanju interakcija između polifenola i prehrambenih vlakana

Sažetak: Polifenoli su sekundarni biljni metaboliti kojima su dokazana mnoga pozitivna svojstva, a pokazali su da mogu dolaziti u interakcije s makromolekulama kao što su lipidi, proteini i ugljikohidrati. Ove interakcije nisu u potpunosti istražene. Kroz interakcije polifenola i prehrambenih vlakana, polifenoli mogu biti zaštićeni kroz prolazak kroz probavni trakt i na taj način mogu pokazati pozitivna svojstva u donjem dijelu probavnog trakta. Interakcije prehrambenih vlakana sa polifenolima mogu se pratiti kroz proces adsorpcije određujući adsorpcijske izoterme. Kroz adsorpcijske izoterme mogu se dobiti informacije o samom procesu adsorpcije.

Ključne riječi: polifenoli, adsorpcija, adsorpcijske izoterme, interakcije polifenola sa prehrambenim vlaknima

Title: The use of adsorption processes in research of the interaction between polyphenols and dietary fiber

Summary: Polyphenols are secondary plant metabolites which have been shown many positive properties, and also shown that they can interact with macromolecules such as lipids, proteins and carbohydrates. These interactions are not fully investigated. Through polyphenols interaction with dietary fiber, polyphenols can be protected through the digestive tract and polyphenols can demonstrate the positive properties in the lower digestive tract. The interaction of dietary fiber with polyphenols can be monitored through the adsorption process by determining adsorption isotherms. Information about the adsorption process can be obtained through adsorption isotherms parameters.

Keywords: polyphenols, adsorption, adsorption isotherms, polyphenols interactions with dietary fibers

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Adsorpcija 2
2.2. Adsorpcijske izoterme 4
2.2.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma 4
2.2.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma 6
2.2.3. Adsorpcijska izoterma Dubinjina i Radushkevicheva 6
2.2.4. Adsorpcijska izoterma Brunauera, Emmeta i Tellera 7
2.3. Polifenoli 8
2.3.1. Interakcije polifenola s lipidima 9
2.3.2. Interakcije polifenola s proteinima 9
2.3.3. Interakcije polifenola sa ugljikohidratima 10
2.3.4. Interakcije polifenola i prehrambenih vlakana 10
2.4. Primjena adsorpcijskih procesa u istraživanju interakcija između polifenola i prehrambenih vlakana 11
3. ZAKLJUČAK 16
4. LITERATURA 17

1. UVOD

Polifenoli su sekundarni biljni metaboliti koji su pokazali mnoge potencijalne pozitivne aktivnosti. Oni su pokazali i da mogu stupati u interakcije sa makromolekulama kao što su lipidi, proteini, ugljikohidrati i prehrambena vlakna.

Ove interakcije se uzimaju u obzir jer se pokazalo da te interakcije mogu imati potencijalnu ulogu u mehanizmu djelovanja polifenola jer mogu utjecati na bioraspoloživost polifenola. Polifenoli mogu sa vlaknima biti nošeni do debelog crijeva gdje oni u svojoj neizmjenjenoj formi mogu pokazati potencijalno pozitive aktivnosti.

Ove interakcije se mogu pratiti kroz proces adsorpcije pri čemu se određuju adsorpcijske izoterme. Najčešće određivane adsorpcijske izoterme su Freundlichova, Langmuirova, Dubinin-Radushkevicheva izoterma, te izoterma Brunauera, Emmeta i Tellera.

Proučavanjem adsorpcije može se doći do informacija da li je adsorpcija između proučavanih spojeva fizikalna ili kemijska, te da li je adsorpcija monoslojna ili višeslojna.

Cilj ovog rada bio je definirati proces adsorpcije i adsorpcijske izoterme, te objasniti interakcije polifenola sa sastojcima hrane kao što su lipidi, proteini, ugljikohidrati i prehrambena vlakna.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Adsorpcija

Kod istraživanja heterogenih sustava, prema Gibbsovu zakonu svaka komponenta promatra se kao homogena faza koja u svim dijelovima ima isti sastav. U realnim uvjetima, na granici između dvije faze uvijek se javlja granično područje faza, čiji sastav nije jednak sa sastavom unutrašnjosti bilo koje od faza između kojih se on javlja. Do formiranja graničnog područja faza dolazi zbog djelovanja sila na graničnim površinama, a njegova debljina ne prelazi red veličina dimenzija molekule. Ukoliko se granično područje faza obogati s određenom tvari iznad koncentracije koju ta tvar ima unutar faze, tada dolazi do skupljanja tvari na graničnoj površini obiju faza i taj postupak nazivamo adsorpcijom.

Razlikuje se adsorpcija na površini tekućine i na čvrstoj površini. Adsorpcija se najčešće javlja kad otopina ili plin dođe u kontakt s adsorbensom tj. krutom fazom, a ona će biti veća što je veća površina krute faze. Količina tvari koja će biti adsorbirana ovisi o prirodi same tvari, ali i prirodi adsorbensa, te o tome da li je tvar koja se adsorbira plin ili otopljena tvar, prilikom čega značajnu ulogu igraju tlak odnosno koncentracija.Također, kada adsorbens koji ima veliku relativnu površinu dođe u kontakt s nekom otopinom ili plinom, sama adsorpcija očitovati će se kao sniženje tlaka plina tj. koncentracije otopljene tvari. Zbog toga su različiti tipovi aktivnog ugljena kao što Al_2O_3, ZnO i Al_2CO_3 izuzetno djelotvorni adsorbensi.

Adsorbirana količina plina na površini krute faze određuje se volumetrijski ili gravimetrijski. Određivanje adsorpcije iz otopine provodi se tako da se prvo odredi analitička koncentracija tvari prije, a zatim i nakon kontakta s adsorbensom. Količina tvari koja se adsorbira najčešće se određuje na 1 gram adsorbensa, iako je moguće adsorbiranu količinu odrediti i kao jedinicu površine ukoliko je poznata površina adsorbensa. Sam postupak adsorpcije egzoterman je proces (molarna entalpija adsorpcije $\Delta H < 0$).

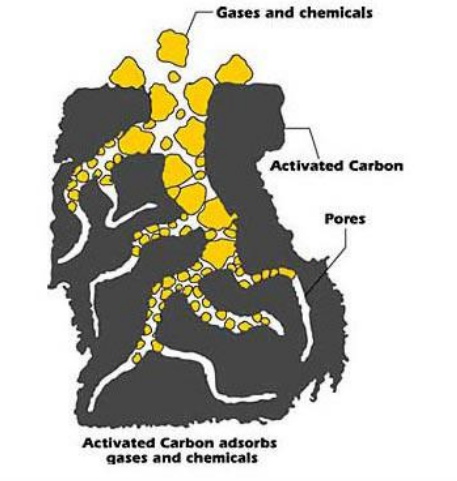
S obzirom na privlačne sile koje se stvaraju između adsorbirane čestice te površine adsorbensa razlikuju se tri vrste adsorpcije:

- FIZIKALNA ADSORPCIJA (Van der Waalsova adsorpcija),
- KEMIJSKA ADSORPCIJA (kemisorpcija) i
- IONSKA ADSORPCIJA.

Kod fizikalne adsorpcije do vezanja između adsorbirane tvari i adsorbensa dolazi zbog Van der Waalsovih privlačnih sila pri čemu nastaju slabe veze jer je adsorpcijska energija vezanja mala (10 kcal/mol). Kod kemijske adsorpcije (kemisorpcije) do adsorpcije dolazi zbog kemijskih veza koje su jače veze od fizikalnih jer imaju veću adsorpcijske energiju (do 150 kcal/mol). Fizikalna i kemijska adsorpcija odvijaju se i kod plinova i tekućina, dok se ionska adsorpcija javlja samo kod otopina (Brdička, 1969).

Najčešći adsorbensi koji se danas primjenjuju su aktivni ugljen, mineralni adsorbensi, smole, razni industrijski i poljoprivredni ostaci te biosorbensi.

Aktivni ugljen je najčešće primjenjivani adsorbens koji je izgrađen od malih hidrofobnih grafitnih slojeva sa nepravilnim, heterogenim površinama, a sadrži i hidrofilne funkcionalne grupe, a prikazan je na **Slici 1**.



Slika 1 Adsorpcija kemikalija i plinova na aktivni ugljen

(http://www.carbonanswers.com/carbonadsorptionabsorption.html)

Mineralni adsorbensi, pod kojima se podrazumijevaju silikatni materijali, glina te prirodni zeoliti imaju ionoizmjenjivačku mogućnost, a jedna od njihovih značajki je i to da se kemijskom modifikacijom može povećati afinitet minerala prema adsorpciji, primjerice fenolnih spojeva.

Smole su sintetički polimerni adsorbensi, a uključuju materijale poput polistiren divinilbenzena, vinil piridina i dr. Iako je djelotvorna površina manja nego kod aktivnog ugljena, polimerni adsorbensi su trajni, kemijski inertni, stabilni, lako se regeneriraju te imaju nisku cijenu.

U industijske i poljoprivredne ostatke ubrajamo lebdeći pepeo, lignin i lignocelulozni materijal te polisaharidni adsorbensi. Pepeo, kao produkt izgaranja ugljena ima hidrofilnu površinu i poroznu strukturu, dok lignin pokazuje selektivnost za adsorpciju polifenolnih spojeva. Od polisaharidnih adsorbenasa najznačajniji su hitin, hitosan, ciklodekstrin.

Bisorbensi svoje djelovanje temelje na tome da materijali mikrobiološkog podrijetla imaju mogućnost adsorbcije otopljenih tvari. U biosorbense spadaju aktivni mulj ili otpad pri fermentaciji, te živuća biomasa ali uz poseban oprez zbog njezine toksičnosti (Soto i sur., 2011).

2.2. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme govore o ovisnosti količine adsobirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o koncentraciji otopljene tvari, a pri konstantnoj temperaturi. Neke od najznačajnih adsorpcijskih izoterma su Freundlichova, Langmuirova, Dubinjina Radushkevicheva, te adsorpcijska izoterma Brunauera, Emmeta i Tellera (Đorđević i Dražić,1987).

2.2.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlich je istraživao adsorpciju plinova i otopljenih tvari iz otopina na različite adsorbense, te je kod adporpcije plinova došao do **formule (1)**:

$$\frac{x}{m} = kp^{1/n} \qquad \textbf{(1)}$$

gdje je: *m* - masa adsorbensa,

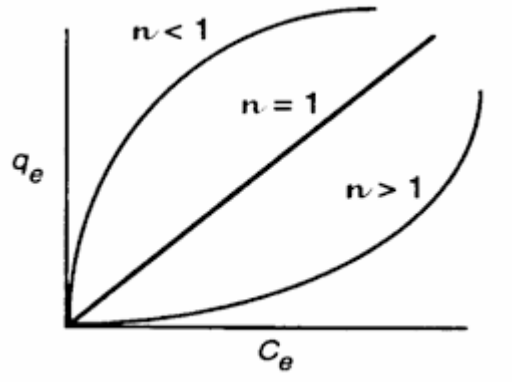
x - masa adsorbiranog plina,

p - ravnotežni tlak i

k i *n* - konstante (ovise o adsorbensu, adsorbiranoj tvari i temperaturi).

Kako tlak raste, raste i ukupni volumen adsorbiranog plina i približava se određenoj graničnoj vrijednosti, a to se može objasniti činjenicom da je na kraju postupka adsorpcije površina adsorbensa prekrivena slojem adsorbiranih molekula plina (Đorđević i Dražić,1987).

Ukoliko je n<1 onda je $\frac{1}{n}$>1 , a što je vrijednost 1/n veća to je i povoljnija adsorpcija, kao što je i vidljivo na **Slici 2**.



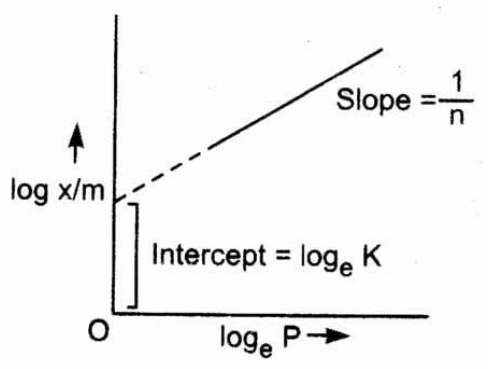
Slika 2 Freundlichova adsorpcijska izoterma pri različitim vrijednostima konstante n

(http://mimoza.marmara.edu.tr/~zehra.can/ENVE401/3.%20Adsorption%20Equilibria.pdf)

Logaritmiranjem **formule (1)** dolazi se do **formule (2)** (http://www.sciencehq.com/chemistry/freundlich-adsorption-isotherm.html):

$$log\frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n}\log p \qquad \textbf{(2)}$$

Taj izraz predstavlja linearizirani oblik **formule (1),** a prikazan je na **Slici 3** gdje je nagib pravca određen vrijednošću 1/n, a *log K* predstavlja odsječak na osi y.



Slika 3 Linearizirani oblik Freundlichove jednadžbe

(http://www.sciencehq.com/chemistry/freundlich-adsorption-isotherm.html)

Kod adsorpcije otopljenih tvari na čvrsti adsorbens, Freundlich je došao do **formule (3)** (Soto i sur., 2011):

$$q_e = K_F (C_{eq})^{1/n} \qquad \textbf{(3)}$$

gdje je: q_e- adsorpcijski kapacitet (mg/g),

C_{eq} - ravnotežna koncentracija topljive tvari u volumenu otopine (mg/L),

K_F – Freundlichova konstanta (mg/g) $(mg/L)^n$ i

1/n - koeficijent koji ukazuje na intenzitet adsorpcije.

Freundlich je **jednadžbu (3)** linearizirao došavši do **formule (4)** koja je danas vrlo često u upotrebi (Foo i sur., 2010).

$$log\ q_e = \log K_F + \frac{1}{n} log C_e \qquad \textbf{(4)}$$

Freundlichova adsorpcijska izoterma opisuje neidealnu i reverznu adsorpciju koja nije ograničena na formiranje monosloja. Temelji se na pretpostavci da adsorbens ima heterogenu površinu, te da dolazi do nelinearne distrubucije energije na adsorpcijska mjesta (Foo i sur., 2010).

2.2.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Po Langmuiru plin koji se adsorbira na površini čvrste tvari može stvoriti samo monomolekularni sloj. Pretpostavio je da postoje dva procesa koji se odvijaju istovremeno, i to je kondenzacija molekula plina na čvrstu površinu te isparavanje molekula pilna iz čvrste faze u plinovitu fazu. U početku, kada je površina čvrste faze slobodna, adsorpcija se odvija na cijeloj površini jer svaka molekula plina koja se sudari sa površinom adsorbira se. S vremenom, smanjuje se slobodna površina adsorbensa pa će se prilikom sudara vezati samo molekule plina koje dolaze u kontakt sa slobodnom površinom adsorbensa. Molekule koje su adsorbirane na površini podložne su toplinskom kretanju te u određenom trenutku molekula dobije toliku kinetičku energiju da napusti površinu adsorbensa i vrati se u plinovitu fazu, a taj postupak naziva se desorpcija. Desorpcija je veća što je veća površina prekrivena molekulama plina. S obzirom na to da adsorbcija opada, a desorpcija raste u određenom trenutku između te dvije pojave nastupit će ravnoteža (Đorđević i Dražić,1987).

Langmuir je dao **jednadžbu (5)** (Soto i sur., 2011)**:**

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad \textbf{(5)}$$

gdje je : q_e - adsorpcijski kapacitet (mg/g),

C_e - ravnotežna koncentracija topljive tvari u volumenu otopine (mg/L),

q_m - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g) i

K_L - Langmuirova konstanta ekvivalentna slobodnoj energiji adsorpcije (L/mg).

Linearizirajem **jednadžbe (5)** dolazi se do **jednadžbe (6)** (Foo i sur., 2010):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad \textbf{(6)}$$

Langmuirova adsorpcijska izoterma pretpostavlja da se adsorpcija odvija na specifičnom homogenom mjestu na površini adsorbensa, te opisuje monoslojnu adsorpciju (Foo i sur., 2010).

2.2.3. Adsorpcijska izoterma Dubinjina i Radushkevicheva

Ova izoterma bazirana je na temelju pretpostavke da postoje privlačne sile koje djeluju na površini adsorbensa i vežu molekule plina na površinu, a jednadžba proizlazi iz tzv. potencijalne teorije adsorpcije. U blizini površine stvara se potencijalno adsorpcijsko polje koje je moguće karakterizirati određenom vrijednošću adsorpcijskog potencijala ε (Polanyi potencijal) definiranog **jednadžbom (7)** (Brdička,1969; Foo i sur., 2010):

$$\varepsilon = RTln\left(1+\frac{1}{C_e}\right) \qquad \textbf{(7)}$$

gdje je: ε – Polanyi potencijal,

C_e - -ravnotežna koncentracija (mg/L),

R – opća plinska konstanta (J/mol K) i

T – temperatura (K).

Nelinearni oblik Dubinin-Radushkevich jednadžbe daje **jednadžba (8)**:

$$q_e = q_m \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad \textbf{(8)}$$

Linearizirajem **jednadžbe (8)** dobije se **jednadžba (9)** (Foo i sur., 2010):

$$lnq_e = lnq_m - \beta\varepsilon^2 \quad \textbf{(9)}$$

gdje je : q_e- adsorpcijski kapacitet (mg/g),

q_m- maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g),

β – konstanta povezana s adsorpcijskim kapacitetom (mol^2/J^2) i

ε – Polanyi potencijal.

2.2.4. Adsorpcijska izoterma Brunauera, Emmeta i Tellera

Prilikom svojih istraživanja, Brunauer, Emmet i Teller (BET) primijenili su pretpostavku da površina nije prekrivena samo jednim slojem, već da ima veći broj adsorbiranih slojeva, pri čemu su izveli početnu **formulu (10):**

$$a_1 p\, s_o = b_1 s_1 e^{-E_L/RT} \quad \textbf{(10)}$$

gdje je : E_L - energija aktivacije,

a_1 i b_1 - konstante proporcionalnosti,

s_o – slobodni dio površine na kojem se stvara adsorbirani sloj i

s_1 – broj molekula koje desorbiraju.

Brzina adsorpcije molekula u prvom sloju proporcionalna je tlaku i slobodnom dijelu površine s_0, dok je brzina kojom se molekule desorbiraju iz tog sloja proporcionalna zaposjednutom dijelu površine s_1 i faktoru $e^{-E_L/RT}$. Za daljnje slojeve vrijedi jednak uvjet, samo što konstante proporcionalnosti a i b, te energija aktivacije imaju drugačije vrijednosti, ali se te vrijednosti od drugog sloja više ne mijenjaju (Brdička, 1969).

Nelinearni oblik BET adsorpcijske izoterme za otopine dan je **jednadžbom (11)** (Foo i sur., 2010):

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s]} \quad \textbf{(11)}$$

Linearizacijom **jednadžbe (11)** dobije se **jednadžba (12)** (Foo i sur., 2010.):

$$\frac{C_e}{q_e(C_s-C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET}-1)}{q_s C_{BET}} \frac{C_e}{C_s} \quad \textbf{(12)}$$

gdje je : q_e- adsorpcijski kapacitet (mg/g),

C_e - -ravnotežna koncentracija (mg/L),

C_s – koncentracija adsorbata u monosloju (mg/L) i

C_{BET} – adsorpcijska konstanta povezana s energijom interakcija sa površinom (L/mg).

Adsorpcijska izoterma Brunauera, Emmeta i Tellera opisuje višeslojnu adsorpciju (Đorđević i Dražić,1987).

2.3. Polifenoli

Polifenoli su biljni metaboliti koji se mogu naći u voću, povrću i njihovim prerađevinama. U različitim biljnim vrstama do sada je identificirano više od 8 000 polifenolnih spojeva. Polifenoli se mogu razlikovati s obzirom na broj fenolnih prstenova, ali i prema tome koji strukturni elementi povezuju fenolne prstenove. Osnovna podjela je na fenolne kiseline, flavonoide, stilbene i lignane. U fenolne kiseline ubrajamo derivate benzojeve kiseline te derivate cimetne kiseline. Flavonoidi su najviše proučavana grupa polifenola, a imaju osnovnu strukturu koja se sastoji od 2 aromatska prstena i jednog heterocikličkog prstena. Flavonoidi se mogu podijeliti na flavonole, flavone, flavanole, antocijane i izoflavone (Manach i sur., 2004; Bravo, 1998).

Netopljivi polifenoli nalaze se u staničnim zidovima, dok su oni topljivi smješteni u vakuolama. Najveći dio polifenola u obliku je estera glikozida ili polimera koji se ne mogu adsorbirati u prirodnom obliku. Prije adsorpcije ti spojevi moraju se hidrolizirati pomoću enzima. Prilikom same probave, polifenoli koji se u hrani nalaze u izvornom obliku modificiraju se.

Za shvaćanje interakcija polifenola sa drugim tvarima, važno je razumjeti i način probavljanja tih spojeva. Do oslobađanja polifenola iz hrane dolazi već u samim ustima, prilikom žvakanja za prirodne spojeve, dok se oslobađanje polifenola kod obrađenih proizvoda događa već prilikom same obrade. U oba slučaja, polifenoli postaju dostupni za apsorpciju zajedno sa drugim spojevima. Polifenolni spojevi koji u tada izlaze iz stanica mogu se međusobno udruživati, što može imati utjecaj na bioraznolikost, biodostupnost i bioaktivnost polifenolnih spojeva (Quirós-Sauceda i sur., 2014).

2.3.1. Interakcije polifenola s lipidima

Interakcije polifenola sa lipidima imaju utjecaje na ljudski organizam kao što su apsorpcija masti, inhibicija oksidacije lipida, te na distribuciju polifenola u donje dijelove gastrointestinalnog trakta. Pojedine studije pokazale su da interakcije polifenoli-lipidi mogu imati pozitivan utjecaj na zdravlje. Masti prolaze kroz različite procese razgradnje kroz probavni trakt, a postupak razgradnje započinje u ustima, gdje se masti prevode u stanje emulzije. Nakon toga mast odlazi dalje u donji dio probavnog trakta gdje podliježe postupku lipolize (razgradnja lipida pomoću lipaza na jednostavnije komponente koje se mogu adsorbirati). Polifenoli imaju značajan utjecaj u pretvorbi masti u emulziju. Interakcije polifenola i lipida pokazuju određenu bioaktivnost u gastrointestinalnom traktu gdje osim što stvaraju pozitivnu antioksidacijsku okolinu, mogu i reagirati sa štetnim produktima peroksidacije lipida, a to je naročito važno za razne spojeve iz mesa koji su izuzetno podložni tom postupku (kolesterol, polinezasićene masne kiseline). U slučaju da dođe do peroksidacije lipida nastaje mnogo štetnih produkata.

Također, interakcije između polifenola i lipida su važne jer imaju pozitivan učinak na ljudsko zdravlje zbog smanjenja adsorpcije masti u gastrointestinalnom traktu, a ove interakcije mogu osigurati prolazak polifenola do donjih dijelova gastrointestinalnog trakta (Jakobek, 2015).

2.3.2. Interakcije polifenola s proteinima

Interakcije polifenola i proteina odvijaju se s nekovalentnim hidrofobnim interakcijama, a spojevi koji nastaju kasnije se mogu stabilizirati vodikovim vezama. Nekovalentno vezanje je za razliku od kovalentnog uvijek reverzibilno te je slabije, a kod vezanja polifenola i proteina moguće je i kovalentno vezanje. Kovalenzno vezanje rezultat je ireverzibilnih interakcija, gdje se polifenoli transformiraju do kinona, a oni pak mogu reagirati sa nukleofilnim skupinama na proteinskim molekulama.

Vrlo važni čimbenici kod vezanja polifenola i proteina jesu struktura i molarna masa polifenola. Visokomolekularni polifenoli poput tanina mogu se čvršće i selektivnije vezati na proteine. Osim strukture i molarne mase, važan je i broj hidroksilnih skupina jer je čvršće vezanje na proteine kod onih polifenola sa većim brojem hidroksilnih skupina. S druge strane, ove interakcije mogu imati i utjecaj na strukturu proteina i njihovu funkcionalnost.

Ukoliko se polifenoli vežu na hidrofobnu stranu proteina, može doći do promjene u strukturi proteina uslijed čega protein gubi svoju funkcionalnost. Polifenoli se mogu vezati i za enzime kao što je ά-amilaza i mijenjati njihovu aktivnost, a to se može povezati sa prevencijom karijesa. Polifenoli mogu dospjeti u donje dijelove gastrointestinalnog trakta zahvaljujući

interakcijama polifenoli-proteini jer proteini mogu zaštititi polifenole od oksidativne degradacije (Jakobek, 2015).

2.3.3. Interakcije polifenola sa ugljikohidratima

Ove interakcije imaju veoma važnu ulogu u ljudskom tijelu. Polifenoli mogu reagirati sa ugljikohidratima poput celuloze, pektina ili s prehrambenim vlaknima. Stvaranje veza između polifenola i ugljikohidrata može biti usmjereno i na biodostupnost samih polifenolnih spojeva jer može doći do formiranja takvog spoja u kojem su polifenoli zarobljeni unutar strukture ugljikohidrata. Biodostupnost polifenola u tom slučaju ovisit će o mogućnosti napuštanja takvog spoja, tj. o strukturi polifenola, ali i o strukturi spoja polifenol-ugljikohidrat. Polifenoli koji su „zarobljeni“ unutar strukture ugljikohidrata također imaju određeni pozitivni učinak u ljudskom organizmu, jer se polifenoli mogu transportirati do debelog crijeva gdje onda pod utjecajem enzima i mikroorganizama koji su prirodno prisutnih u debelom crijevu mogu napustiti kompleks. Pozitivni učinak kod transporta polifenola u debelo crijevo manifestira se u primjerice razvoju crijevne mikroflore gdje polifenoli i ostali metaboliti mogu stvoriti pozitivnu antioksidacijsku okolinu. U debelo crijevo dospijevaju oni polifenoli koji nisu adsorbirani u gornjim dijelovima probavnog trakta kao i oni koji su vezani na prehrambena vlakna (Jakobek, 2015).

2.3.4. Interakcije polifenola i prehrambenih vlakana

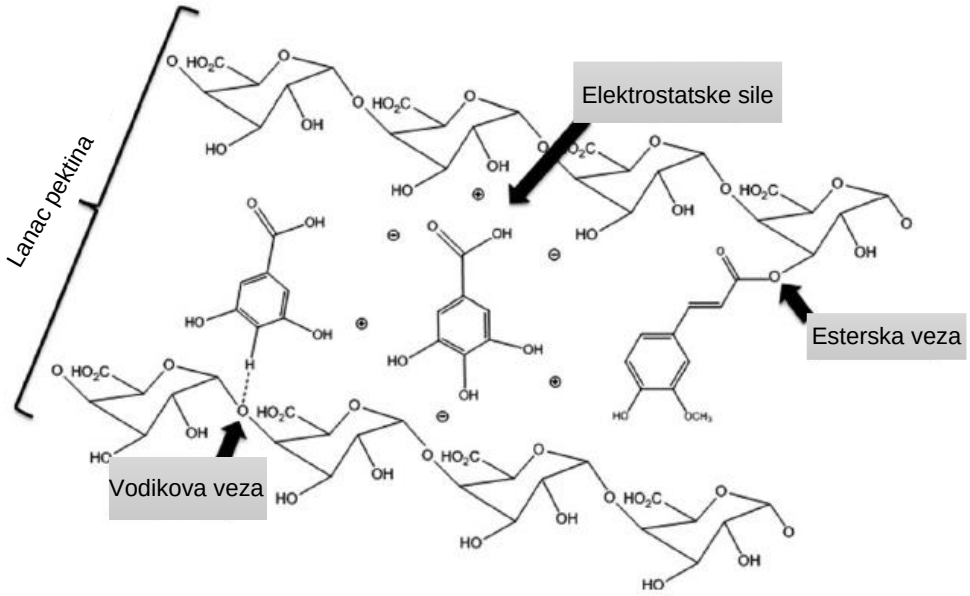
Prehrambena vlakna definiraju se kao ugljikohidrati koji su otporni na probavu i apsorpciju u tankom crijevu, sa djelomičnom ili potpunom fermentacijom u debelom crijevu (Quiros-Sauceda i sur., 2014).

Najznačajniji izvor prehrambenih vlakana su voće, povrće, orašasto voće i žitarice (http://www.adiva.hr/korisna-prehrambena-vlakna.aspx). S obzirom na topljivost u vodi, dijelimo ih na topljiva i netopljiva. Netopljiva obuhvaćaju celulozu, hemicelulozu i hitin, a topljiva pektine, β-glukane i oligosaharide (Quiros-Sauceda i sur., 2014).

Prirodno vlakno iz žitarica koje se danas sve više istražuje je β-glukan. On je pokazao je potencijalno pozitivne aktivnosti kao što su povećanje imuniteta, smanjenje razine kolesterola u krvi, smanjenje šećera u krvi, a ima utjecaj i u sprječavanju nastanka raka (Chen i sur., 2008; Kofuji i sur., 2012; Queenan i sur., 2007).

Prehrambena vlakna koriste se kako bi obogatili hranu te na taj način poboljšali zdravlje probavnog trakta. Prehrambena vlakna brzo bubre pa na taj način izazivaju brz osjećaj sitosti u želucu, te ubrzavaju peristaltiku crijeva (http://www.adiva.hr/korisna-prehrambena-vlakna.aspx).

Polifenoli i prehrambena vlakna stupaju u interakcije putem vodikovih veza na način da se hidroksilne grupe polifenola vežu na kisikov atom polisaharida, zatim putem hidrofobnih interakcija ili kovalentnih veza (**Slika 4**).



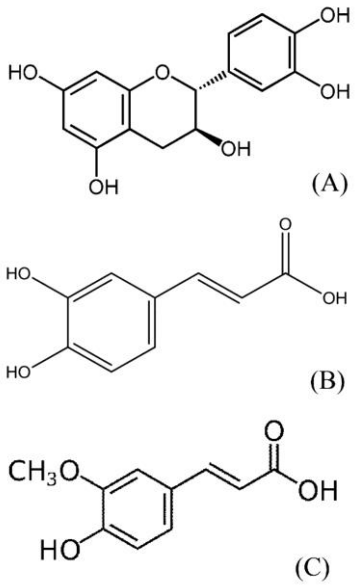
Slika 4 Moguće interakcije između polifenola i prehrambenih vlakana (Quiros-Sauceda i sur., 2014)

2.4. Primjena adsorpcijskih procesa u istraživanju interakcija između polifenola i prehrambenih vlakana

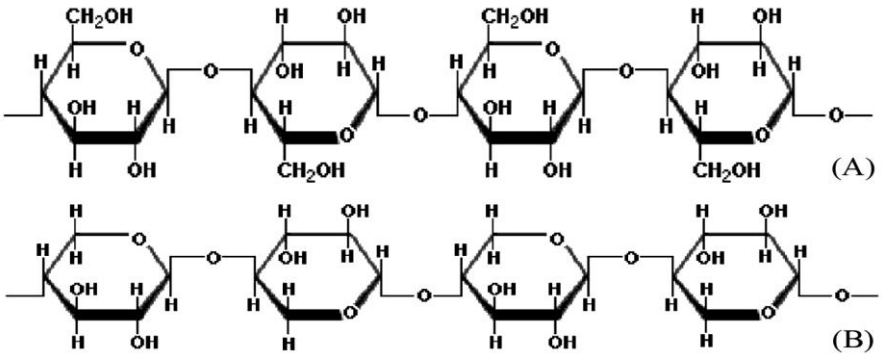
Kod adsorpcijskih procesa bitna su svojstva adsorbensa kao što su njegova površina, funkcionalnost i poroznost. Ionska jakost i pH glavni su parametri koji utječu na adsorpciju polifenolnih spojeva. Pri kiselom pH adsorpcija polifenola je povećana, budući da se ne mogu u takvim uvjetima razložiti, dok su pri lužnatom pH manje podložni adsorpciji jer nastupa disocijacija karboksilnih i hidroksilnih grupa. Temperatura također utječe na adsorpciju ubrzavajući transport na vanjskoj površini adsorbensa, ali i unutar pora zbog smanjenja viskoznosti otopine. Jednako tako, promjenom temperature mijenja se i kapacitet određenog adsorbensa. Osim navedenog, temperatura može dovesti do stvaranja ireverzibilnih interakcija koje su nepoželjne.

Pokazalo se da se polifenolni spojevi adsorbiraju na β-glukan u sljedećem rasponu: flavonoli>flavoni> flavanoni>izoflavoni (Wang i sur., 2013).

Costa i sur. (2015) ispitivali su interakcije između polifenolnih spojeva: katehina, kafeinske kiseline i ferulične kiseline i prehrambenih vlakana: celuloze i ksilana preko adsorpcijskih modela. Kemijska struktura polifenola prikazana je na **Slici 5**, a prehrambenih vlakana: celuloze i ksilana na **Slici 6**.



Slika 5 Kemijske struture polifenola. (A) katehin; (B) kafeinska kiselina; (C) ferulična kiselina (Costa i sur., 2015)



Slika 6 Kemijske strukture celuloze (A) i ksilana (B) (Costa i sur., 2015)

Kod adsorpcije na celulozu, za sve analizirane polifenole, najveća adsorpcija nastupila je pri pH 2. Porast pH vrijednosti uzrokovao je pad adsorpcijskog kapaciteta celuloze za feruličnu kiselinu. Za katehin, kod pH 4,5 adsorpcija je bila minimalna dok se na pH 7 povećala, dok se za kafeinsku kiselinu adsorpcija također smanjila na pH 4,5 ali je na pH 7 došlo do blagog porasta. Usporedbom maksimalnih adsorpcijskih kapaciteta, utvrđeno je da se od svih navedenih kafeinska kiselina najbolje adsorbira na celulozu.

Kod adsorpcije na ksilan, najveća adsorpcija također je bila pri pH 2, a i ovdje se najbolje adsorbirala kafeinska kiselina. Adsorpcija kafeinske kiseline bila je veća od ferulične kiseline za približno 70% što se može pripisati njihovoj strukturi. Kafeinska kiselina ima veću

polarnost te će vodikove veze između kafeinske kiseline s jedne i celuloze ili ksilana s druge strane biti znatno čvršće, a vezanje za površinu će biti bolje (Costa i sur., 2015).

3. ZAKLJUČAK

Na osnovu navedenih teorijskih osnova u završnom radu, došlo se do sljedećih zaključaka:

- polifenolni spojevi pokazali su mnoge potencijalno pozitivne aktivnosti, a pokazali su da mogu stupiti u interakcije i sa sastojcima hrane kao što su lipidi, proteini, ugljikohidrati i prehrambena vlakna,
- interakcije polifenola i prehrambenih vlakana se danas sve više istražuju jer ove interakcije bi mogle utjecati na bioraspoloživost polifenola,
- na taj način polifenoli bi mogli biti nošeni do debelog crijeva gdje bi oni u svojoj neizmjenjenoj formi mogli pokazati potencijalno pozitivne bioaktivnosti kao što je antioksidacijska aktivnost u debelom crijevu,
- interakcije polifenola sa sastojcima hrane mogu se pratiti kroz proces adsorpcije uz određivanje adsorpcijskih izotermi,
- najčešće određivane adsorpcijske izoterme su Freundlichova, Langmuirova i Dubinin-Radushkevicheva izoterma i izoterma Brunauera, Emmeta i Tellera,
- iz parametara adsorpcijskih izotermi mogu se dobiti podaci o samom procesu adsorpcije kao što su monoslojna ili višeslojna adsorpcija, fizikalna ili kemijska adsorpcija i drugo.

4. LITERATURA

Bravo L: Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutritional Reviews* 56: 317-333, 1998.

Brdička R: *Osnove fizikalne kemije*. Školska knjiga, Zagreb, 1969.

Chen J, Raymond K: Beta-glucans in the treatment of diabetes and associated cardiovascular risks. *Vascular Health and Risk Management* 4: 1265-1272, 2008.

Costa TS, Rogez H, Pena RS: Adsorption capacity of phenolic compounds onto cellulose and xylan. *Food Science and Technology* 35: 314-320, 2015.

Đorđević ĐS, Dražić JV: *Fizička hemija*. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1987.

Foo KY, Hameed, BH: Insight into the modeling of adsorption isotherm system. *Chemical Engineering Journal* 156: 2-10, 2010.

Jakobek L: Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. *Food Chemistry* 175: 556-567, 2015.

Kofuji K, Aoki A, Tsubaki K, Konishi M, Isobe T, Murata Y: Antioxidant activity of β-glucan. *ISRN Pharmaceutics* 2012: 1-5, 2012.

Manach C, Scalbert A, Morand C, Remesy C, Jimenez, L: Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition* 79: 727-747, 2004.

Queenan K, Stewart ML, Smith KN, Thomas W, Fulcher RG, Slavin, JL: Concentrated oat β-glucan, a fermentable fiber, lowers serum cholesterol in hypercholesterolemic adults in a rendomized controlled trial. *Nutritional Journal* 6: 1-8, 2007.

Quirós-Sauceda AE, Palafox-Carlos H, Sáyago-Ayerdi SG, Ayala-Zavala JF, Bello-Perez LA, Alvarez-Parrilla E, de la Rosa LA, González-Córdova AF,González-Aguilar GA: Dietary fiber and phenolic compounds as functional ingredients: interaction and possible effect after ingestion. *Food&Function* 5: 1063-1072, 2014.

Soto LM, Moure A, Dominiguez H, Parajo CJ: Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption. *Journal of Food Engineering* 105: 1-27, 2011.

Wang Y, Liu J, Chen F, Zhao G: Effects of molecular structure of polyphenols on their noncovalent interactions with oat *β*-glucan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61: 4533-4538, 2013.

Šola FK: Korisna prehrambena vlakna: http://www.adiva.hr/korisna-prehrambena-vlakna.aspx (12.7.2016.)

http://www.carbonanswers.com/carbonadsorptionabsorption.html (20.8.2016.)

http://mimoza.marmara.edu.tr/~zehra.can/ENVE401/3.%20Adsorption%20Equilibria.pdf (22.8.2016.)

http://www.sciencehq.com/chemistry/freundlich-adsorption-isotherm.html (27.8.2016.)