

Utjecaj otapala i različitih koncentracija naringina i zimosana A na njihove interakcije u procesu adsorpcije

Pőc, Paulina

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:109:466827>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-15**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Paulina Póć

**UTJECAJ OTAPALA I RAZLIČITIH KONCENTRACIJA NARINGINA I
ZIMOSANA A NA NJIHOVE INTERAKCIJE U PROCESU ADSORPCIJE**

Diplomski rad

Osijek, rujan 2023.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju
Katedra za primijenjenu kemiju, biokemiju i instrumentalne metode
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Procesno inženjerstvo**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija**Nastavni predmet:** Fizikalna kemija**Tema rada** je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2022./2023. održanoj 17.7.2023. godine.**Mentor:** dr.sc. *Petra Matić***Komentor** doc. dr. sc. *Valentina Bušić***UTJECAJ OTAPALA I RAZLIČITIH KONCENTRACIJA NARINGINA I ZIMOSANA A NA NJIHOVE INTERAKCIJE U PROCESU ADSORPCIJE**

Paulina Pčić, 0113143665

Sažetak:

Polifenolni spojevi pokazali su mnoge potencijalno pozitivne bioaktivnosti u što se ubrajaju i interakcije s prehrambenim vlaknima. Prehrambena vlakna otporna su na probavu, pa mogu ulaziti u interakcije s polifenolima i prenositi ih u njihovoj neizmijenjenoj formi do donjih dijelova probavnog trakta. Ovdje polifenoli mogu pokazati svoja potencijalno pozitivna svojstva. Interakcije polifenola i prehrambenih vlakana mogu se interpretirati kroz proces adsorpcije gdje su polifenoli adsorbati, a prehrambena vlakna adsorbensi. Zadatak ovog rada je provesti adsorpciju i desorpciju između polifenola (naringin) i prehrambenog vlakna (zimosan A) u vodi, na pH 3,0, pH 7,0 te u otopinama elektrolita za simuliranu probavu u želudcu i tankom crijevu. Istražiti će se i utjecaj vrste otapala i početne koncentracije naringina i zimosana A na proces adsorpcije. Na sam proces adsorpcije utjecao je pH otopine i koncentracija naringina i zimosana A. Adsorpcijski kapacitet naringina na zimosan A u vodi iznosio je od 142 do 718 mg g⁻¹, na pH 3,0 od 16 do 518 mg g⁻¹, na pH 7,0 od 14 do 780 mg g⁻¹, u otopini elektrolita za simuliranu probavu u želudcu od 140 do 929 mg g⁻¹, te u otopini elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu od 38 do 647 mg g⁻¹. Postotak desorpcije za sve ispitivane otopine iznosio je od 0 do 95%, a oporavak od 0 do 77%. Pri tome najmanji postotak desorpcije bio je kod otopine za simuliranu probavu u želudcu, a najveći kod otopine za simuliranu probavu u tankom crijevu. Ove interakcije mogu naći primjenu u farmaceutskoj industriji, te za povećanje biodostupnosti naringina. Daljnja istraživanja su potrebna kako bi se dobilo više informacija o samim interakcijama.

Ključne riječi: *naringin, zimosan A, adsorpcija, desorpcija, gastrointestinalni trakt***Rad sadrži:** 38 stranice
23 slike
1 tablica
0 priloga
38 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- | | | |
|----|--|---------------|
| 1. | prof. dr. sc. <i>Lidija Jakobek Barron</i> | predsjednik |
| 2. | dr. sc. <i>Petra Matić</i> | član-mentor |
| 3. | doc. dr. sc. <i>Valentina Bušić</i> | član-komentor |
| 4. | prof. dr. sc. <i>Ivica Strelec</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 21. rujna 2023.**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Applied Chemistry, Biochemistry and Instrumental Methods
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia
Graduate program Process engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Physical chemistry

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X. held on July 17. 2023.

Mentor: *Petra Matić*, PhD, postdoctoral student

Co-mentor: *Valentina Bušić*, PhD, assistant professor

THE INFLUENCE OF SOLVENTS AND DIFFERENT CONCENTRATIONS OF NARINGIN AND ZYMOBAN A ON THEIR INTERACTIONS IN THE ADSORPTION PROCESS

Paulina Põc, 0113143665

Summary:

Polyphenolic compounds have shown many potentially positive bioactivities like interactions with dietary fiber. Dietary fibers are resistant to digestion, and they can interact with polyphenols and carry them in their unchanged form to the lower parts of the digestive tract. There polyphenols can show their potentially positive activities. Interactions between polyphenols and dietary fibers can be interpreted through the adsorption process where polyphenols are adsorbates and dietary fibers are adsorbents. The aim of this work is to perform adsorption and desorption between polyphenol (naringin) and dietary fiber (zymosan A) in water, at pH 3.0, pH 7.0 and in electrolyte solutions for a simulated test in the stomach and small intestine. The influence of the type of solvent and the initial concentration of naringin and zymosan A on the adsorption process will also be investigated. The adsorption process was affected by the pH of the solution and the concentration of naringin and zymosan A. The adsorption capacity of naringin on zymosan A in water was from 142 to 718 mg g⁻¹, at pH 3.0, from 16 to 518 mg g⁻¹, at pH 7,0 from 14 to 780 mg g⁻¹, in the electrolyte solution for the simulated test in the stomach from 140 to 929 mg g⁻¹, and in the electrolyte solution for the simulated test in the small intestine from 38 to 647 mg g⁻¹. The percentage of desorption for all tested solutions was from 0 to 95%, and recovery from 0 to 77%. The lowest percentage of desorption was in the solution for the simulated test in the stomach, and the highest in the solution for the simulated test in the small intestine. These interactions can be found in applications in the pharmaceutical industry, and to increase the bioavailability of naringin. Further research is needed to obtain more information about the same interactions.

Key words: *naringin, zymosan A, adsorption, desorption, gastrointestinal tract*

Thesis contains: 38 pages
23 figures
1 table
0 supplements
38 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|---|---------------|
| 1. <i>Lidija Jakobek Barron</i> , PhD, full professor | chair person |
| 2. <i>Petra Matić</i> , PhD, postdoctoral student | supervisor |
| 3. <i>Valentina Bušić</i> , PhD, assistant professor | co-supervisor |
| 4. <i>Ivica Strelec</i> , PhD, full professor | stand-in |

Defense date: 21 September, 2023.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Petri Matić na pristupačnosti, te na pomoći i prenesenom znanju tijekom pripreme i izrade diplomskog rada.

Također se zahvaljujem svojoj obitelji, dečku i prijateljima na velikoj podršci i razumijevanju tijekom studiranja, te što su uvijek bili uz mene.

Sadržaj

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI DIO	4
2.1.	POLIFENOLNI SPOJEVI.....	5
2.1.1	Fenolne kiseline	6
2.1.2	Flavonoidi	7
2.1.3	Flavanoni	7
2.2	BIOAKTIVNOSTI POLIFENOLA.....	8
2.2.1	Interakcije polifenola s prehrambenim vlaknima	9
2.2.2	Zimosan A.....	10
2.3	ADSORPCIJA	11
3	EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1	ZADATAK RADA	14
3.2	MATERIJALI I METODE	14
3.2.1	Kemikalije	14
3.2.2	Plan istraživanja	14
3.2.3	Priprema standarda i uzoraka	16
3.2.4	Spektroskopska metoda za određivanje ukupnih polifenola.....	16
3.2.5	Adsorpcija između naringina i zimosana A	17
3.2.6	Desorpcija naringina sa zimosana A.....	17
3.2.7	Statistička obrada podataka.....	18
4	REZULTATI.....	20
4.1	ADSORPCIJA NARINGINA NA ZIMOSAN A	21
4.1.1	Adsorpcijski kapaciteti naringina na zimosanu A.....	21
4.1.2	Ovisnost početnog omjera naringina i zimosana A i adsorpcijskog kapaciteta	24
4.2	DESORPCIJA NARINGENINA SA ZIMOSANA A.....	26
4.2.1	Desorpcijski kapaciteti naringenina sa zimosana A	26
5	RASPRAVA	29
6	ZAKLJUČCI	33
7	LITERATURA	35

Popis oznaka, kratica i simbola

q_e	Količina naringina adsorbirana na zimosan A (adsorpcijski kapacitet)
γ_o	Početna koncentracija naringina u procesu adsorpcije (mg L^{-1})
γ_e	Neadsorbirana koncentracija naringina nakon procesa adsorpcije (mg L^{-1})
V_m	Ukupan volumen otopine (L)
m_a	Masa zimosana A u otopini (g)
D	Postotak desorpcije (%)
R	Oporavak (%)
γ_d	Desorbirani naringin u desorpcijskoj otopini (mg L^{-1})
q_d	Desorpcijski kapacitet (mg g^{-1})
R^2	Koeficijent determinacije

1 UVOD

Polifenoli su velika skupina sekundarnih biljnih metabolita. Prema razlikama u kemijskoj strukturi mogu se podijeliti na fenolne kiseline, flavonoide, stilbene i lignane. Flavonoidi se dalje mogu podijeliti na flavonole, flavone, izoflavone, flavanone, antocijanidine i flavanole (Truzzi i sur., 2021). Polifenoli su pokazali mnoge potencijalno pozitivne bioaktivnosti, no budući da njihova uloga nije u potpunosti istražena, još uvijek se provode studije o njihovoj bioaktivnosti (Jakobek i Matić, 2019). Jedna od bioaktivnosti polifenola je i njihova interakcija s različitim sastojcima hrane kao što su prehrambena vlakna (Jakobek, 2015).

Prehrambena vlakna su neškrobni polisaharidi koji su otporni na probavu i adsorpciju u tankom crijevu, uz potpunu ili djelomičnu fermentaciju u debelom crijevu. Mogu se podijeliti na topljive i netopljive (Quirós-Sauceda i sur., 2014). Jedno od netopljivih prehrambenih vlakana iz kvasca *Saccharomyces cerevisiae* je zimosan A ili β -(1,3)-(1,6)-glukan (Venkatachalam i sur., 2020). Zimosan je pokazao mnogo različitih bioloških aktivnosti povezanih s upalnim i imunološkim odgovorima, zatim zaštitom lijekova kroz probavni trakt ili u adsorpciji toksina (Miura i sur., 2009; Salgado i sur., 2017; Yiannikouris i sur., 2004; Yiannikouris i sur., 2006). Zbog bioloških aktivnosti zimosan se može koristiti kao funkcionalna hrana ili pojačivač imuniteta (Venkatachalam i sur., 2020).

Zbog potencijalno pozitivnih učinaka interakcija između polifenola i prehrambenih vlakana (Jakobek i Matić, 2019.), oni se sve više istražuju. Najčešća i najjednostavnija metoda za proučavanje interakcija između polifenola i prehrambenih vlakana je tehnika adsorpcije (Matić i sur., 2021). Naringin je flavanon koji se može pronaći u citrusima, pa na taj način može ulaziti u interakcije sa zimosanom A. Do sada nisu pronađeni radovi koji istražuju interakcije naringina i zimosana A. Na adsorpciju i interakciju između naringina i zimosana A može utjecati pH vrijednost u gastrointestinalnom sustavu. Različite pH vrijednosti mogu utjecati na kemijsku strukturu naringina (Chen i sur., 2021). Kako bi se vidjele razlike u interakcijama, koriste se otopine elektrolita za simuliranu probavu u želudcu i tankom crijevu (Jakobek i sur., 2022).

Zadatak ovog rada je provesti adsorpciju između polifenola (naringin) i prehrambenog vlakna (zimosan A). Istražit će se utjecaj vrste otapala i početne koncentracije naringina i zimosana A na proces adsorpcije. Adsorpcija će se provesti u vodi, zatim pri pH 3, pH 7, te u otopinama elektrolita za simuliranu probavu u želudcu i tankom crijevu s različitim početnim koncentracijama naringina i zimosana A. Odredit će se adsorpcijski kapaciteti. Pratit će se

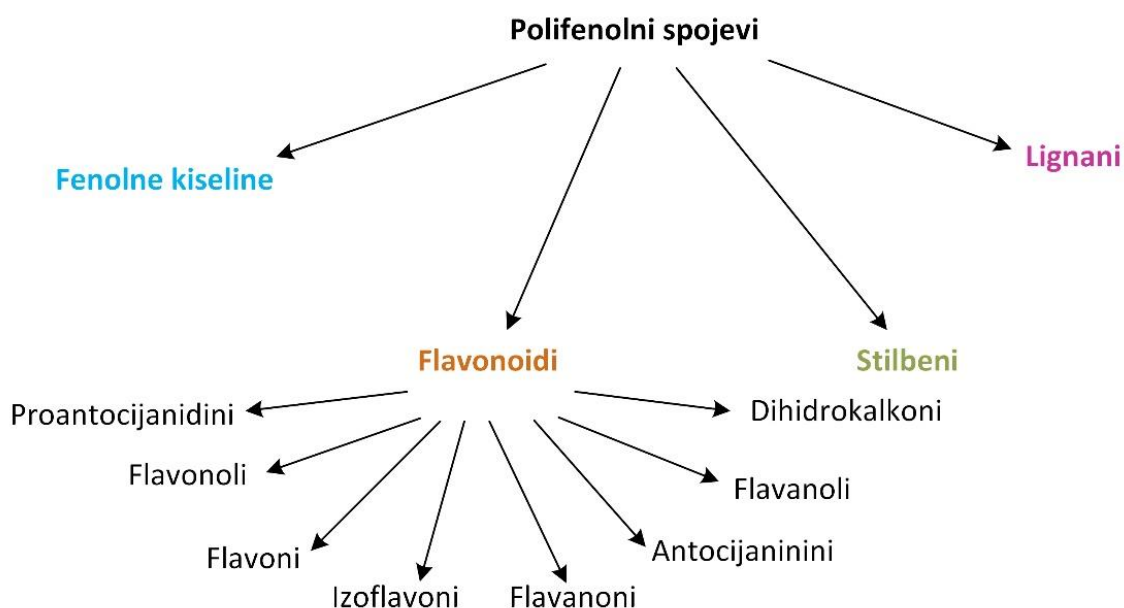
proces desorpcije naringina sa zimosana A. Pri tome će se odrediti desorpcijski kapacitet i postotak desorpcije. Proces adsorpcije i desorpcije može dati više znanja o samim interakcijama naringina i zimosana A kako bi se mogla objasniti njihova bioraspoloživost.

2 TEORIJSKI DIO

2.1. POLIFENOLNI SPOJEVI

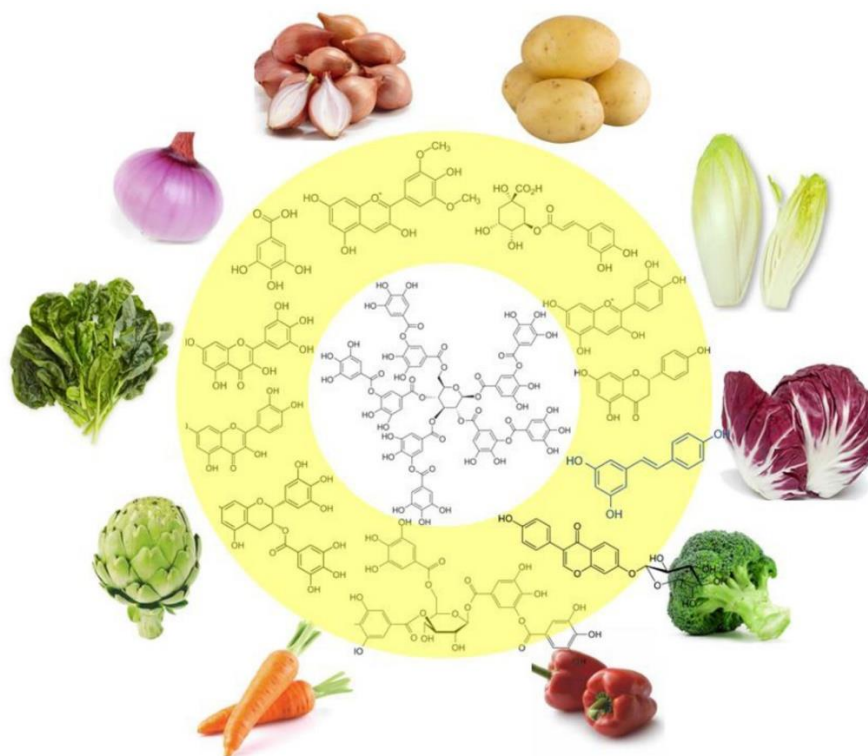
Polifenolni spojevi su najbrojnija i najraširenija skupina u biljkama, a poznato je više od 8000 različitih struktura polifenola (Bravo, 1998). Oni su produkti sekundarnog metabolizma biljaka, te imaju bitnu ulogu kod zaštite biljaka od UV zračenja i raznih patogena (Manach i sur., 2004).

Polifenolni spojevi se međusobno razlikuju prema kemijskoj strukturi, te se mogu podijeliti u 4 glavne skupine: fenolne kiseline, flavonoidi, stilbeni i lignani (**Slika 1**) (Manach i sur., 2004).



Slika 1 Podjela polifenolnih spojeva

Polifenoli se mogu pronaći u različitim biljkama (povrće, žitarice, mahunarke, voće, orašasti plodovi, i drugo), te u pićima (vino, jabukovača, pivo, čaj, kakao) (**Slika 2**). Polifenoli utječu na nutritivnu i senzorsku kvalitetu hrane, a ovisno o njihovom sadržaju, daju trpkost i gorčinu hrani i piću (Bravo, 1998).



Slika 2 Izvor polifenola u raznim namirnicama (Web 1)

2.1.1 Fenolne kiseline

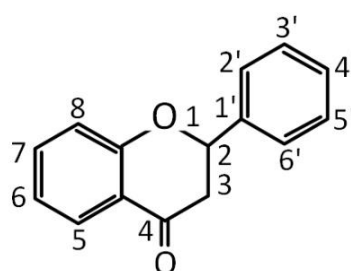
Oko jedne trećine polifenolnih spojeva u ljudskoj prehrani čine fenolne kiseline. To su spojevi koji sadrže benzenski prsten, karboksilnu skupinu, te jednu ili više hidroksilnih i metoksilnih skupina u molekuli. Fenolne kiseline se mogu podijeliti u dvije grupe: hidroksibenzojeve kiseline koje imaju sedam ugljikovih atoma i na hidroksicimetne kiseline (i njene derivate) koje imaju devet ugljikovih atoma, ali se oni rijetko nalaze u biljkama u slobodnom obliku. Količina hidroksibenzojevih kiselina u biljkama je mala, ali u pojedinom crvenom voću, crnoj rotkvi i luku se nalazi u većoj količini. Za razliku od hidroksibenzojevih kiselina, hidroksicimetne kiseline kao što su *p*-kumarinska, kafeinska kiselina, ferulična kiselina i sinapinska kiselina se količinski više nalaze u biljkama (Pandey i Rizvi, 2009).

2.1.2 Flavonoidi

Flavonoidi su velika skupina polifenolnih spojeva. Struktura im se sastoji od difenilpropana (C6-C3-C6). Mogu se podijeliti u šest podgrupa, a to su flavonoli, flavoni, izoflavoni, flavanoni, antocijanidini i flavanoli (Manach i sur., 2004). Pronađeno je više od 4000 vrsta flavonoida, a većina daje boju cvjetovima, plodovima i lišću (Pandey i Rizvi, 2009).

2.1.3 Flavanoni

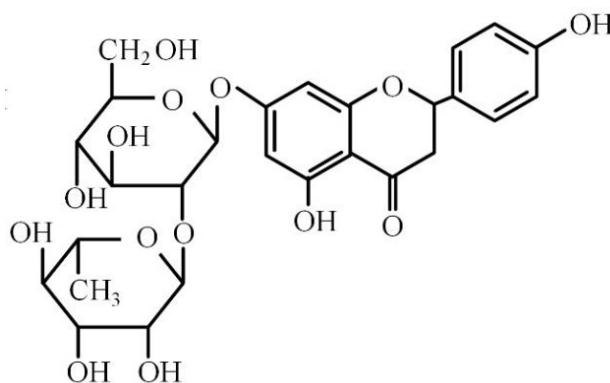
Flavanoni (**Slika 3**) pripadaju u skupinu flavonoida i u velikoj količini su prisutni u ljudskoj prehrani u agrumima gdje čine oko 95% ukupnih flavonoida (Chanet i sur., 2012).



Slika 3 Osnovna struktura flavanona

Flavanoni su najviše zastupljeni u agrumima kao što su naranče, grejp, limun i limeta zbog čega se nazivaju još i citroflavonoidima ili bioflavonoidima, a u manjim količinama se mogu pronaći u aromatičnim biljkama kao što su origano, paprena metvica, metvica i ružmarin (Najamová i sur., 2019). Zbog učestale konzumacije agruma i sokova gdje se flavanoni nalaze u velikim količinama, ovi spojevi značajno doprinose ukupnom dnevnom unosu flavonoida. Količina flavanona u agrumima ovisi o pojedinim dijelovima voća. Pronađeno je da kora citrusa sadrži najviše flavanona, a manja količina je u soku i pulpi (Chanet i sur., 2012). Flavanoni su pokazali mnoga potencijalno pozitivna svojstva na zdravlje ljudi. Pokazalo se da su flavanoni biološki aktivni spojevi koji imaju ulogu u prevenciji kardiovaskularnih bolesti (Chanet i sur., 2012).

Naringin (**Slika 4**) pripada skupini flavanona, a najviše je prisutan u citrusima. Naringin je flavanon glikozid koji se sastoji se od šećera koji je vezan na položaj C-7 (Ishii i sur., 1997).



Slika 4 Kemijska struktura naringina (4',5,7-trihidroksiflavanon-7-ramnoglukozid)

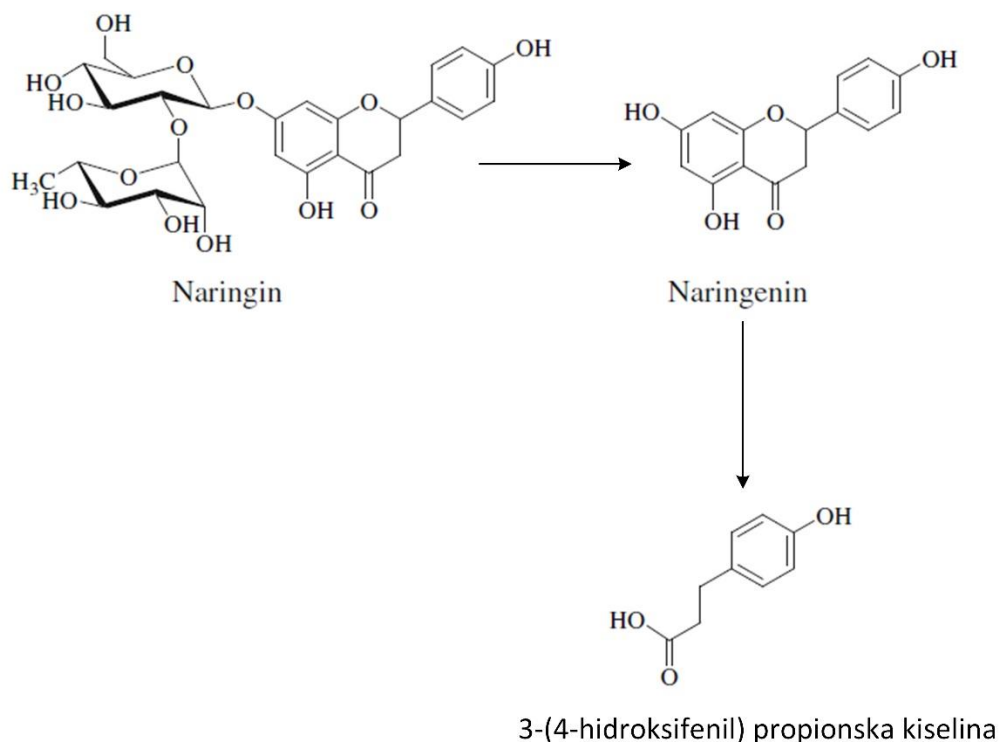
Može se pronaći u grejpu, naranči, limunu, limeti (Peterson i sur., 2006.; Silva i sur., 2014). Naringin se nalazi u grejpu u količini od 17 mg naringina/100 g soka i grejpa (Peterson i sur., 2006), u narančama 0,01-0,30 mg/100 g soka (Silva i sur., 2014), te u limunu 0,18 mg/100 g soka i limuna (Peterson i sur., 2006). Pokazao je mnoga potencijalno pozitivna svojstva na ljudsko zdravlje (Chanet i sur., 2012). Zbog potencijalno pozitivnih učinaka flavanona, sve se više istražuje njihova bioraspoloživost (Najmanová i sur., 2020.; Zou i sur., 2015).

2.2 BIOAKTIVNOSTI POLIFENOLA

Pronađene su mnoge potencijalno pozitivne bioaktivnosti polifenolnih spojeva kao što su smanjenje rizika od nastanka raka, dijabetesa, raznih infekcija i drugo (Camouse i sur., 2005; Pandey i Rizvi, 2009). Bioaktivnosti polifenolnih spojeva nisu u potpunosti istražene, a za bioaktivnost polifenola u organizmu, bitna je njihova bioraspoloživost koja se definira kao količina probavljenih tvari koje postaju raspoložive za apsorpciju u tankom crijevu i biodostupnost koja se definira kao brzina i opseg u kojem se tvari apsorbiraju i postaju dostupne na mjestu djelovanja u ljudskom organizmu (Parada i Aquilera, 2007). Polifenolni spojevi mogu ulaziti u interakcije s prehrambenim vlaknima, a ova bioaktivnost polifenola nije u potpunosti istražena (Jakobek, 2015).

Pokazalo se da struktura flavanona može utjecati na njihovu bioraspoloživost poput glikozilacije flavanona koja povećava njihovu hidrofilitnost i smanjuje bioraspoloživost (Najmanová i sur., 2020.). Također flavanoni se mogu razgraditi u različitim dijelovima probavnog trakta zbog različite pH vrijednosti te se mogu pronaći različiti metaboliti (**Slika 5**)

(Guo i sur., 2020.; Zou i sur., 2015). Stoga je važno znati čimbenike kao što je pH vrijednost koji utječu na bioraspoloživost flavanona.

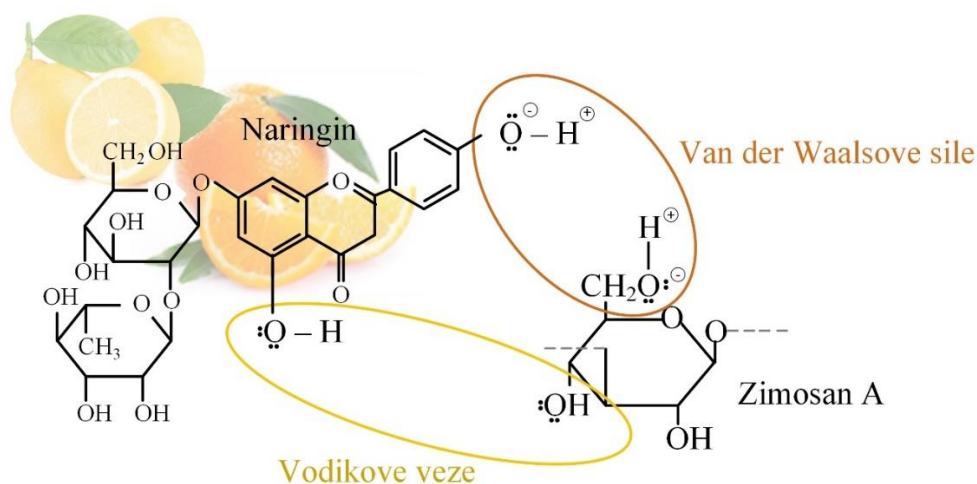


Slika 5 Metaboliti naringina pronađeni u tankom crijevu (Guo i sur., 2020; Zou i sur., 2015)

2.2.1 Interakcije polifenola s prehrambenim vlaknima

Polifenoli su pokazali da mogu ulaziti u interakcije s prehrambenim vlaknima (Jakobek, 2015). Budući da se naringin nalazi u citrusnom voću i sokovima, naringin može stupiti u interakciju s prehrambenim vlaknima kao što je zimosan A tijekom probave. S obzirom na to da su prehrambena vlakna otporna na probavu i apsorpciju u tankom crijevu čovjeka te djelomično ili potpuno fermentiraju u debelom crijevu, prehrambena vlakna mogu prenositi polifenole u njihovom neizmijenjenom obliku do donjih dijelova probavnog trakta. Tamo se polifenoli mogu osloboditi i pokazati svoje potencijalno pozitivne učinke. Interakcije polifenola i prehrambenih vlakana mogu imati mnoge prednosti za gastrointestinalni sustav (Tang i sur, 2020). Na taj način može se spriječiti moguća razgradnja naringina i može se povećati bioraspoloživost naringina. Potrebna su daljnja istraživanja o interakcijama polifenola i prehrambenih vlakana.

Interakcija polifenola s prehrambenim vlaknima mogu biti nekovalentne hidrofobne interakcije koje se ostvaruju preko benzenskog prstena, te vodikove veze ili van der Waalsove interakcije između OH-skupina polifenola i prehrambenog vlakna (**Slika 6**) (Jakobek, 2015).



Slika 6 Moguće interakcije naringina i zimosana A vodikovim i van der Waalsovim interakcijama

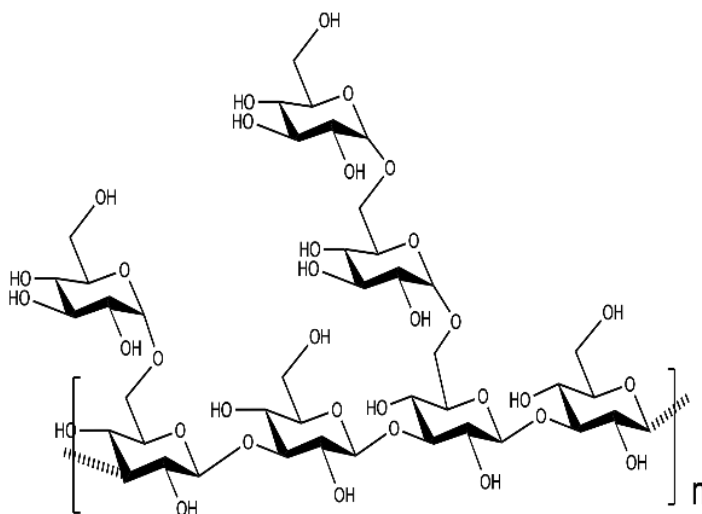
Prehrambena vlakna mogu se podijeliti na topljiva i netopljiva vlakna kojima pripada i zimosan A.

2.2.2 Zimosan A

Prehrambena vlakna se mogu podijeliti na netopljiva prehrambena vlakna kao što su celuloza, hemiceluloza, lignin, škrob, neškrobni polisaharid i arabinoksilan i na topljiva prehrambena vlakna kao što su inulin, pektin, β -glukan, galaktomanan, glukomanan, polidekstroza, i drugi (Quirós-Sauceda i sur., 2014). Prehrambena vlakna se mogu pronaći u žitaricama (pšenica, riža, ječam, zob, raž, pseudožitarice), leguminozama (grozdasti grah, grah, slanutak, soja, leća, lupine, klice, suhi grah, zeleni grah, grašak), u voću (naranča, kivi, jabuka, citrusno voće i suhe šljive), te povrću (rajčica, kupus, krumpir, mrkva) (Mudgil i Barak, 2019).

Zimosan A je netopljivo prehrambeno vlakno koje se nalazi u stijenkama kvasca *Saccharomyces cerevisiae*, a struktura je prikazana na **Slici 7**. Budući da je pokazao mnoga potencijalno pozitivna svojstva, upotrebljava se kao funkcionalna hrana, te pojačivač imuniteta.

Zimosan A je pokazao da ima mogućnost zaštititi i prenositi lijekove, pomoćne tvari, jednonlančanu DNA, te da može adsorbirati toksine (Miura i sur., 1999; Venkatachalam i sur., 2020).



Slika 7 Kemijska struktura zimosana A iz kvasca

Interakcije između zimosana A i naringina mogu se pratiti kroz proces adsorpcije.

2.3 ADSORPCIJA

Prema prirodi sila, postoje tri vrste adsorpcije :

1. fizikalna adsorpcija ili Van der Waalsova,
2. kemijska adsorpcija ili kemisorpcija i
3. električna adsorpcija.

Fizikalna adsorpcija je reverzibilna, pri čemu je zbog vezanja Van der Waalsovima silama adsorpcijska veza slaba jer je adsorpcijska energija mala i ona ne prelazi 10 kcal/mol. Kemijska adsorpcija je ireverzibilna, a adsorpcijska veza je čvršća, što znači da joj je adsorpcijska energija velika i doseže vrijednosti do 150 kcal/mol. Fizikalna i kemijska adsorpcija provode se kod plinova i otopina. Električna adsorpcija se javlja na elektrodama ili pozitivno ili negativno nabijenim koloidima, a provode se samo kod otopina (Brdička, 1969).

U procesu adsorpcije sudjeluju adsorbens i adsorbat. Adsorbens je supstanca za čiju je površinu vezan adsorbat, a adsorbat ili adsorbirana faza je supstanca koja je vezana za površinu adsorbensa.

Proces adsorpcije odvija se kroz sljedeće korake:

1. adsorbat se transportira kroz otopinu,
2. adsorbat prelazi preko tekućeg filma koji okružuje čestice adsorbensa,
3. adsorbat prelazi preko pora čestice adsorbata i do unutarnjih stijenki pora (unutarstanična difuzija) i
4. adsorpcija i desorpcija adsorbata (Plazinski i sur., 2009).

Na adsorpciju mogu utjecati različiti faktori kao što su svojstva adsorbensa (poroznost, površina, veličina čestica), svojstva adsorbata (struktura, topljivost u vodi, naboj molekule, funkcionalne grupe, pK_a vrijednost, masa i veličina molekula), svojstva otopine (vrsta otapala, pH, temperatura, ionska jakost, koncentracija otopljene tvari), interakcije između čvrste i tekuće faze, te vrsta eksperimenta (Soto i sur., 2011).

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 ZADATAK RADA

U ovom radu zadatak je bio provesti proces adsorpcije između flavanona (naringin) i prehrambenog vlakna (zimosana A). Kako bi se istražio utjecaj otapala na sam proces adsorpcije, adsorpcija je provedena u različitim otapalima kao što su:

- miliporna voda (pH=5,50),
- na pH 3,0,
- na pH 7,0,
- u otopini elektrolita za simuliranu probavu u želudcu i
- u otopini elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu.

Adsorpcija je provedena i s različitim početnim koncentracijama naringina i zimosana A kako bi se istražio utjecaj različitih koncentracija na proces adsorpcije.

Istražen je i proces desorpcije između naringina i zimosana A.

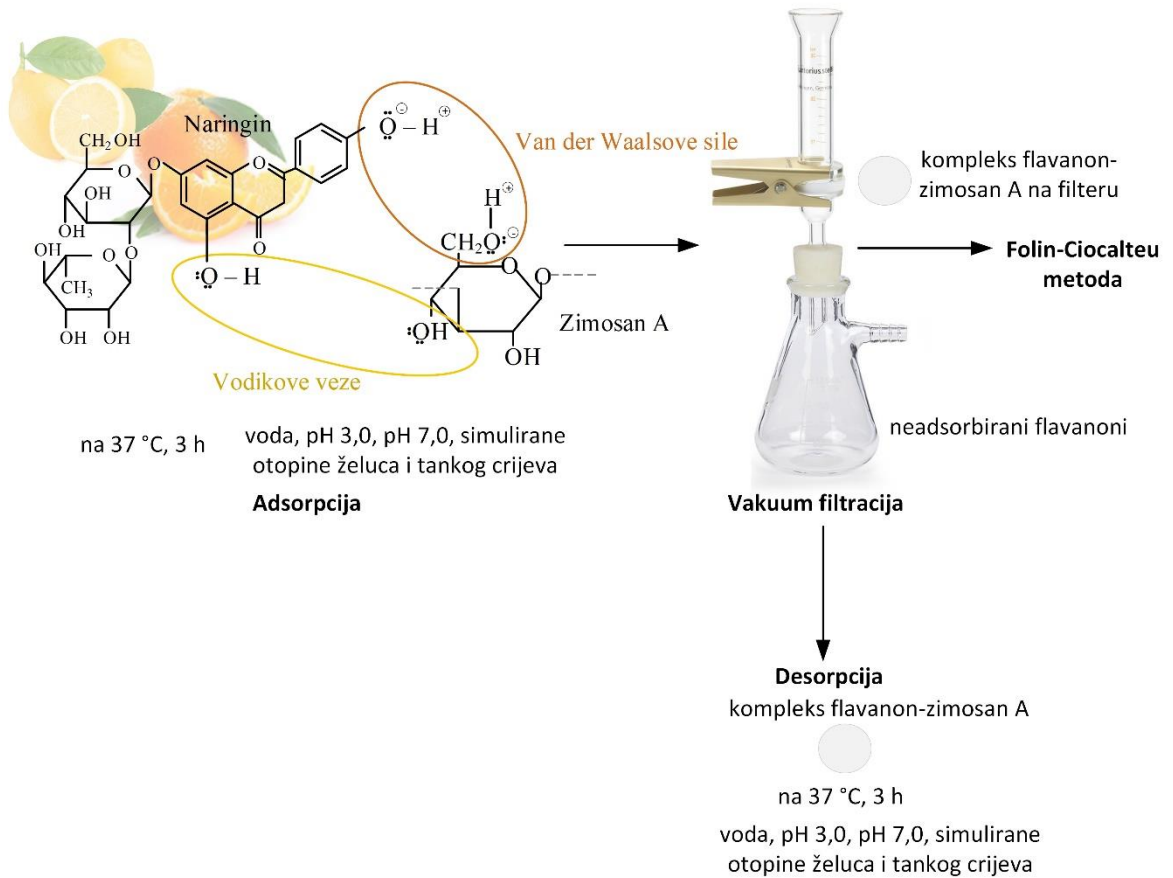
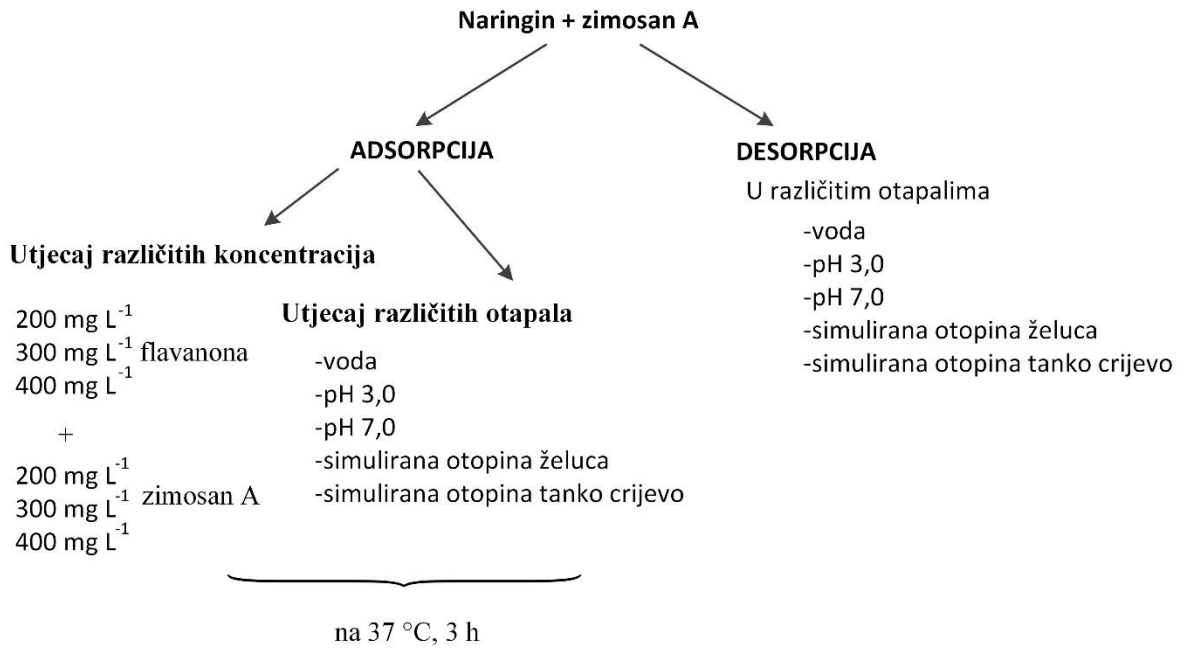
3.2 MATERIJALI I METODE

3.2.1 Kemikalije

U ovom radu su korišteni standard flavanona (naringin) i prehrambeno vlakno (zimosana A) proizvođača Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA) (zimosan A iz *Saccharomyces cerevisiae*), te Acros Organics (naringin hidrat, $\geq 97\%$). Ostale kemikalije proizvedene su u Merck (Darmstadt, Njemačka) (Folin-Ciocalteu reagens), Kemika (Zagreb, Hrvatska) (natrijev hidrogenfosfat dodekahidrat, natrijev dihidrogenfosfat dihidrat, amonijev karbonat, limunska kiselina monohidrat, natrijev citrat), Gram-mol (Zagreb, Croatia) (natrijev karbonat, kalijev klorid, kalijev dihidrogen fosfat, natrijev hidrogen fosfat, magnezijev klorid), Avantor (Arnhem, Nizozemska) (klorovodična kiselina (37%)), Carlo Erba Reagents (Francuska) (natrijev klorid).

3.2.2 Plan istraživanja

Plan istraživanja prikazan je na **Slici 8**.



Slika 8 Plan istraživanja

3.2.3 Priprema standarda i uzoraka

Pripremljene su stock otopine standarda flavanona (naringin) u koncentraciji 1000 mg L^{-1} u metanolu. Za kalibracijsku krivulju korištene su koncentracije od 1, 10, 50, 100, 200, 500 mg L^{-1} pripremljene iz stock otopine standarda naringina. Razrijeđene otopine mjerene su spektroskopskom Folin Ciocalteu metodom. Pufer pH 3 bio je citratni pufer ($0,1 \text{ M}$), a pufer pH 7 bio je fosfatni pufer ($0,1 \text{ M}$).

Priprema simuliranih otopina želuca i tankog crijeva

Pripremljene su stock otopine elektrolita: 500 mmol L^{-1} KCl, 500 mmol L^{-1} KH_2PO_4 , 1000 mmol L^{-1} NaHCO_3 , 150 mmol L^{-1} MgCl_2 , 500 mmol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2000 mmol L^{-1} NaCl. Simulirana tekućina želuca i simulirana tekućina tankog crijeva pripremljene su miješanjem otopina elektrolita, te je dodana voda millipore čistoće na ukupan volumen od 100 mL, a pH vrijednost je prilagođena s HCl. Otopina elektrolita za simuliranu probavu u želudcu pripremljena je s konačnim koncentracijama elektrolita KCl ($8,625 \text{ mmol L}^{-1}$), KH_2PO_4 ($1,125 \text{ mmol L}^{-1}$), NaHCO_3 ($31,25 \text{ mmol L}^{-1}$), MgCl_2 ($0,15 \text{ mmol L}^{-1}$), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($0,625 \text{ mmol L}^{-1}$), NaCl (59 mmol L^{-1}). pH otopine elektrolita za simuliranu probavu u želudcu je podešen na 3 s HCl (1 mol L^{-1}). Konačne koncentracije elektrolita kod otopina elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu bile su $8,5 \text{ mmol L}^{-1}$ KCl, 1 mmol L^{-1} KH_2PO_4 , $106,25 \text{ mmol L}^{-1}$ NaHCO_3 , $0,4125 \text{ mmol L}^{-1}$ MgCl_2 , 48 mmol L^{-1} NaCl. pH simulirane otopine tankog crijeva je podešen na 7 s HCl (1 mol L^{-1}).

3.2.4 Spektroskopska metoda za određivanje ukupnih polifenola

Spektroskopska Folin-Ciocalteu metoda za ukupne polifenole korištena je za praćenje standarda flavanona (naringin) tijekom procesa adsorpcije. U staklenu kivetu otpipetirano je $30 \mu\text{L}$ standarda flavanona, $2370 \mu\text{L}$ destilirane vode, $150 \mu\text{L}$ Folin-Ciocalteu reagensa te $450 \mu\text{L}$ otopine natrijevog karbonata (200 g L^{-1}). Otopina je promiješana i stavljena u inkubator (Memert, IN 30, Schwabach, Njemačka) na 40°C kroz 30 minuta. Nakon toga apsorbancija je mjerena na spektrofotometru (Shimadzu, UV-1280, Zagreb, Hrvatska) na 765 nm prema slijepoj probi. Slijepa proba je umjesto standarda sadržavala destiliranu vodu. Standardi naringina mjereni su tri puta ($n=3$).

3.2.5 Adsorpcija između naringina i zimosana A

Proces adsorpcije proučavan je između standarda flavanona (naringin) i prehrambenog vlakna (zimosan A). Otopina za adsorpciju sastojala se od standarda naringina, zimosana A i različitih otopina (voda, citratni pufer pH 3, fosfatni pufer pH 7, otopina elektrolita za simuliranu probavu u želudcu, otopina elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu). Standardi naringina i zimosana A su direktno vagani u otopinu. Koncentracija naringina i zimosan A u otopini bila je 200 mg L^{-1} . Ukupan volumen otopine bio je 10 mL. Adsorpcija je provedena na $37 \text{ }^\circ\text{C}$ u inkubatoru (Memert, IN 30, Schwabach, Njemačka) 3 sata, a nakon toga otopine su filtrirane kroz vakuum filtracijsku jedinicu kroz filtere (LLG membrane filteri MCE, $0.22 \text{ }\mu\text{m}$). Neadsorbirani naringin određen je Folin Ciocalteu metodom. Kako bi se ispitaio utjecaj koncentracija naringina i zimosana A na proces adsorpcije, adsorpcija je provedena i sa 300 i 400 mg L^{-1} naringina i zimosana A.

Određivanje adsorpcijskog kapaciteta

Adsorpcijski kapacitet (q_e) (mg naringina adsorbirani po g zimosana A) određeni su prema **formuli (1)**:

$$q_e = \frac{(\gamma_o - \gamma_e) \cdot V_m}{m_a} \quad (1)$$

gdje je:

γ_o – početna koncentracija naringina u procesu adsorpcije (mg L^{-1}),

γ_e – neadsorbirana koncentracija naringina nakon procesa adsorpcije (mg L^{-1}),

V_m – ukupan volumen otopine (L),

m_a – masa zimosana A u otopini (g).

3.2.6 Desorpcija naringina sa zimosana A

Nakon procesa adsorpcije, otopina je profiltrirana kroz vakuum filtracijsku jedinicu kroz filtere (LLG membrane filteri MCE, $0.22 \text{ }\mu\text{m}$). Na filteru zaostao je kompleks naringin-zimosan A, a kroz filter prošao je neadsorbirani naringin. Za proces desorpcije, kompleks naringin-zimosan

A prenesen je u 10 mL različite otopine (voda, citratni pufer pH 3, fosfatni pufer pH 7, otopinama elektrolita za simuliranu probavu u želudcu, otopinama elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu). Otopine su ostavljene na desorpciji 3 h na 37 °C. Nakon toga, otopine su profiltrirane kroz vakuum filtracijsku jedinicu kroz filtere (LLG membrane filteri MCE, 0.22 μm). Desorbirani naringin određen je Folin Ciocalteu metodom. Određeni su postotak desorpcije prema **formuli (2)** i oporavak prema **formuli (3)** i desorpcijski kapacitet prema **formuli (4)**:

$$D = \frac{(\gamma_d \cdot V_m)}{(\gamma_o \cdot V_m) - (\gamma_e \cdot V_m)} \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

$$R = \frac{(\gamma_d \cdot V_m)}{(\gamma_o \cdot V_m)} \cdot 100 (\%) \quad (3)$$

$$q_d = \frac{\gamma_d \cdot V_m}{m_a} \quad (4)$$

gdje je:

D – postotak desorpcije (%),

R – oporavak (%),

γ_d – desorbirana koncentracija naringina u desorpcijskoj otopini (mg L^{-1}),

V_m – ukupan volumen otopine (L),

γ_o – početna koncentracija naringina u procesu adsorpcije (mg L^{-1}) i

γ_e – neadsorbirana koncentracija naringina nakon procesa adsorpcije (mg L^{-1}),

m_a – masa zimosana A u otopini (g),

q_d – desorpcijski kapacitet (mg g^{-1}).

3.2.7 Statistička obrada podataka

U obradi dobivenih podataka nakon procesa adsorpcije korišten je kompjutorski program MS Excel (Microsoft Corporation, SAD). Za dobivanje jednadžbe pravaca i pripadajućih

koeficijenta determinacije R^2 korištena je regresijska analiza. Proces adsorpcije proveden je u dvije paralele, svaka paralela mjerena je tri puta s Folin Ciocalteu metodom ($n_{UKUPNO}=6$).

4 REZULTATI

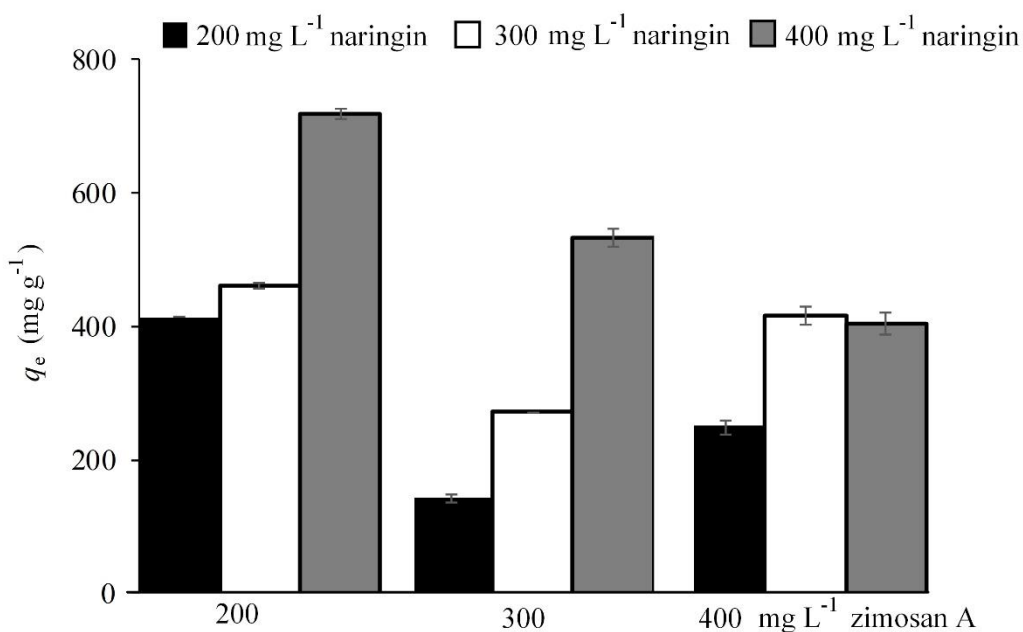
4.1 ADSORPCIJA NARINGINA NA ZIMOSAN A

4.1.1 Adsorpcijski kapaciteti naringina na zimosanu A

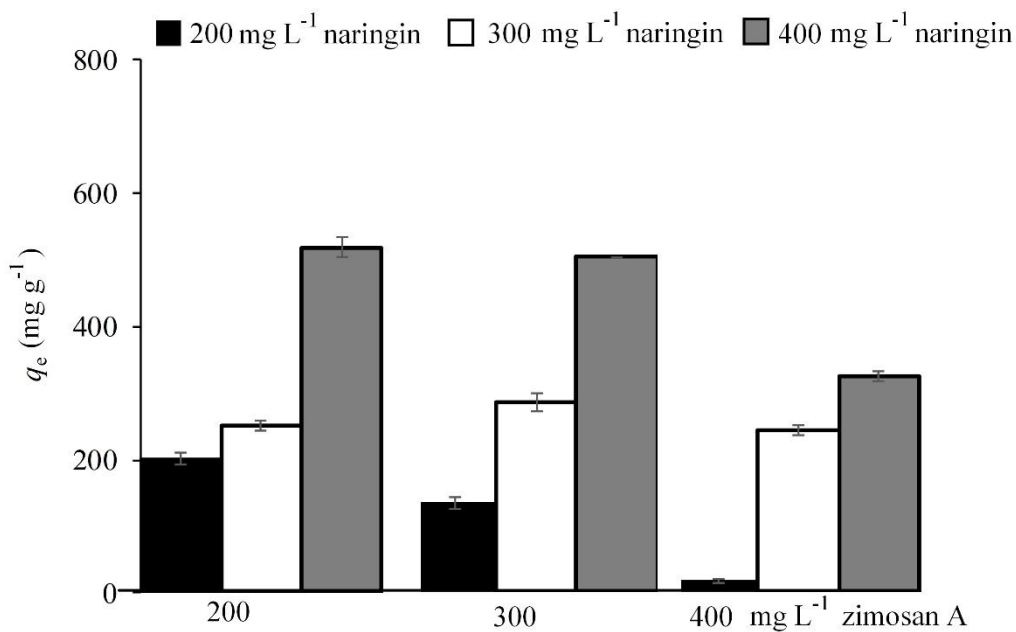
Tablica 1 Količina naringina adsorbirana po g zimosana A (q_e , mg g^{-1}) u različitim otapalima

Otapalo	q_e (mg g^{-1})
voda	413±0
pH 3,0	197±8
pH 7,0	302±0
otopina elektrolita za simuliranu probavu u želudcu	285±8
otopina elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu	196±23

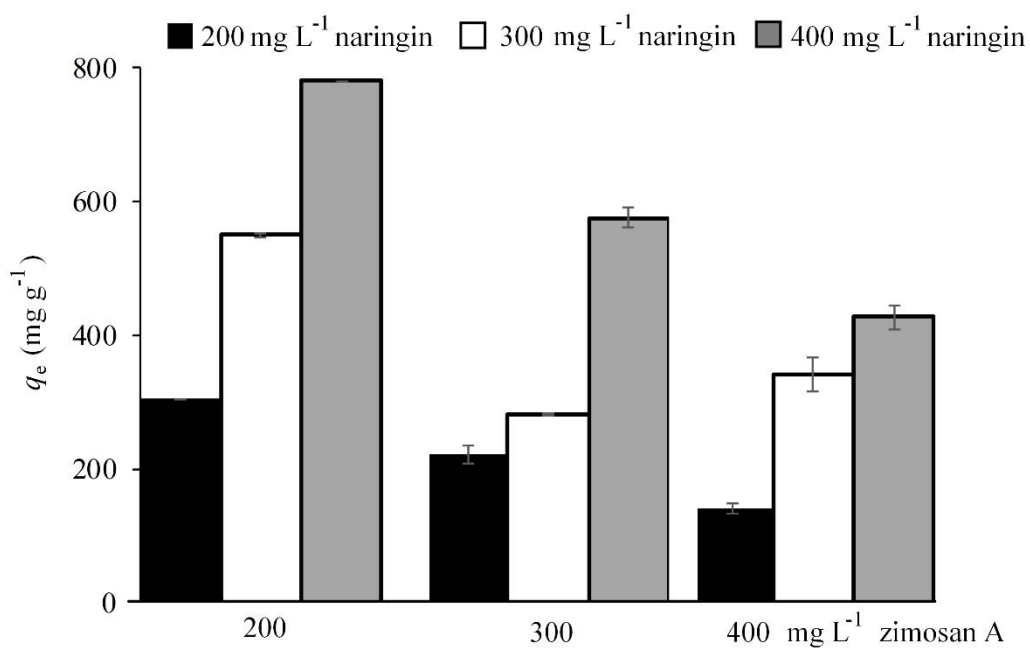
q_e vrijednosti dobivene su u procesu adsorpcije s početnom koncentracijom naringina 200 mg L^{-1} i zimosana A 200 mg L^{-1}



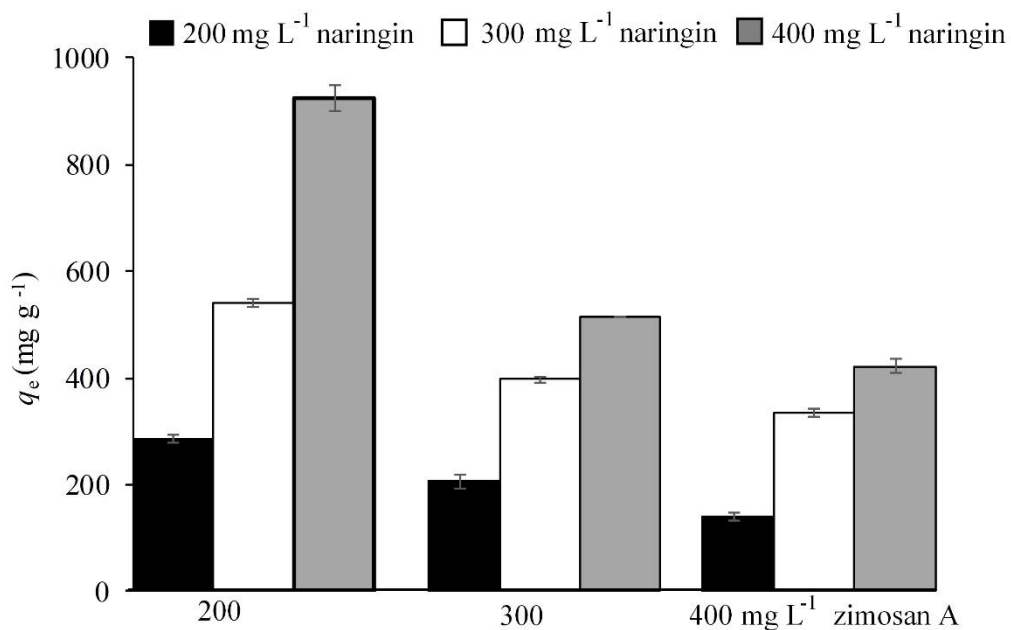
Slika 9 Adsorpcijski kapaciteti naringina na zimosan A u vodi pri različitim početnim koncentracijama naringina i zimosana A



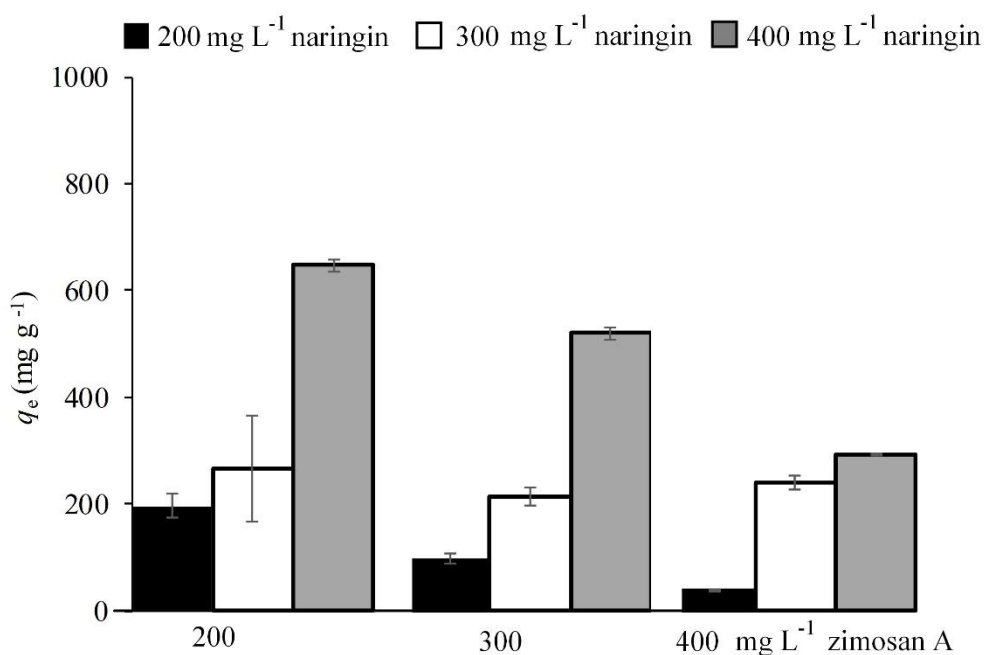
Slika 10 Adsorpcijski kapaciteti naringina na zimosan A na pH 3,0 pri različitim početnim koncentracijama naringina i zimosana A



Slika 11 Adsorpcijski kapaciteti naringina na zimosan A pri pH 7,0 pri različitim početnim koncentracijama naringina i zimosana A

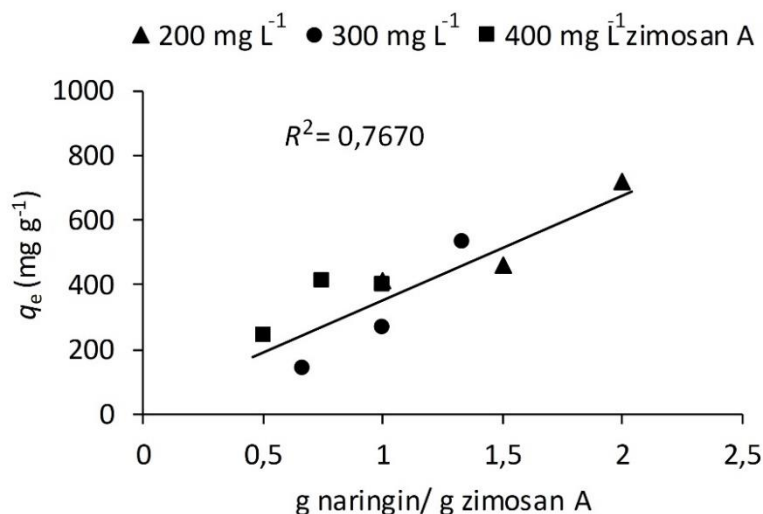


Slika 12 Adsorpcijski kapaciteti naringina na zimosan A u otopini elektrolita za simuliranu probavu u želudcu pri različitim početnim koncentracijama naringina i zimosana A

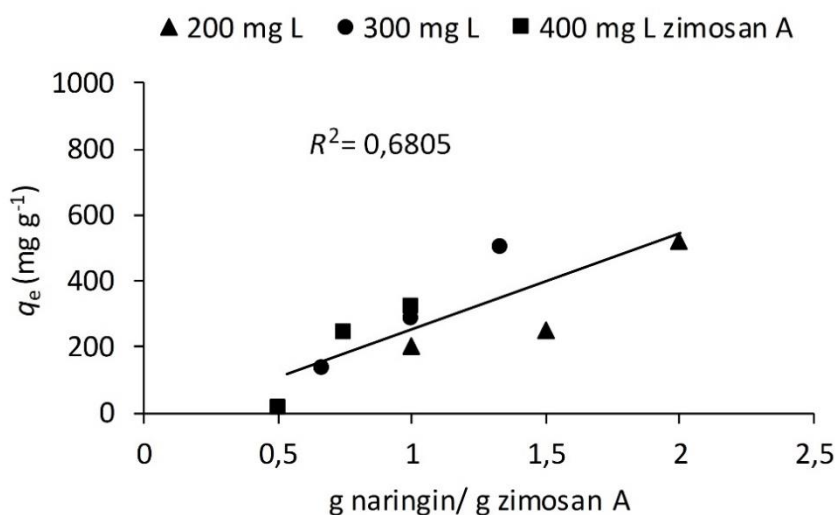


Slika 13 Adsorpcijski kapaciteti naringina na zimosan A u otopini elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu pri različitim početnim koncentracijama naringina i zimosana A

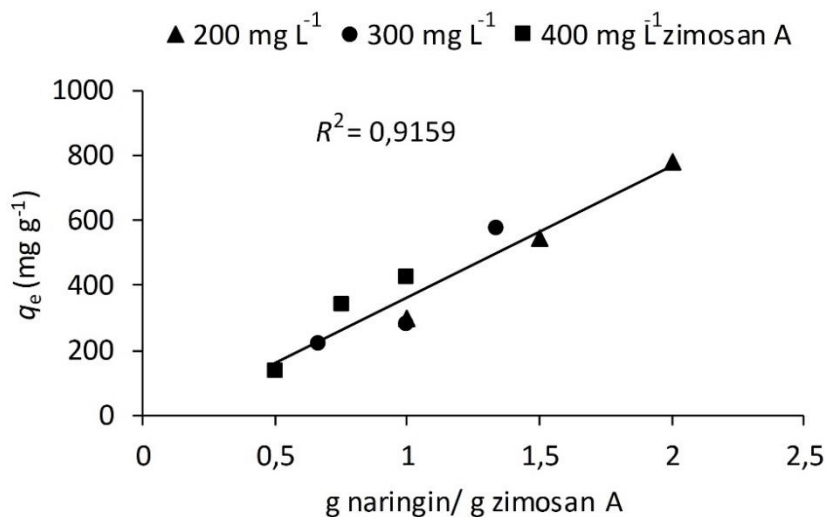
4.1.2 Ovisnost početnog omjera naringina i zimosana A i adsorpcijskog kapaciteta



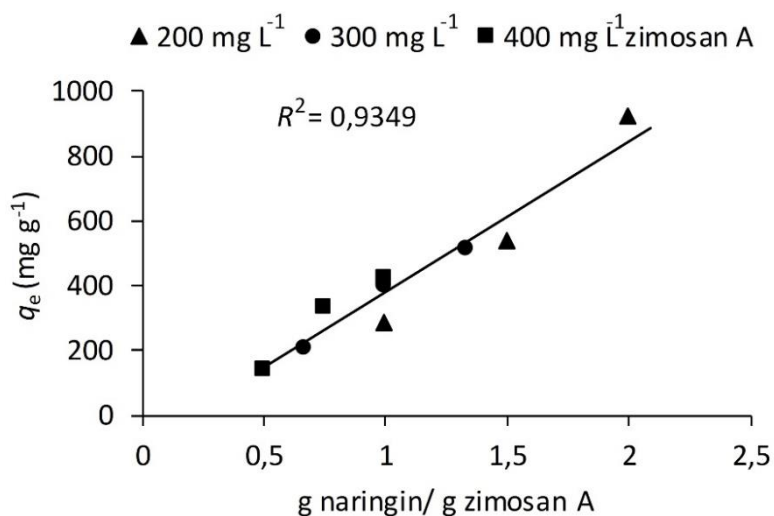
Slika 14 Ovisnost između početnog omjera mase naringina i mase zimosana A (g naringina/g zimosan A) u reakcijskoj otopini u vodi i adsorpcijskog kapaciteta (q_e (mg g⁻¹))



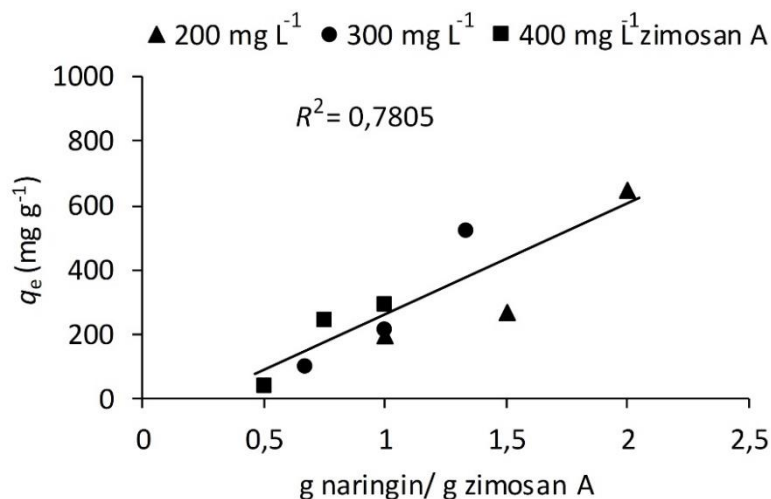
Slika 15 Ovisnost između početnog omjera mase naringina i mase zimosana A (g naringina/g zimosan A) u reakcijskoj otopini pri pH 3,0 i adsorpcijskog kapaciteta (q_e (mg g⁻¹))



Slika 16 Ovisnost između početnog omjera mase naringina i mase zimosana A (g naringina/g zimosan A) u reakcijskoj otopini pri pH 7,0 i adsorpcijskog kapaciteta (q_e (mg g⁻¹))



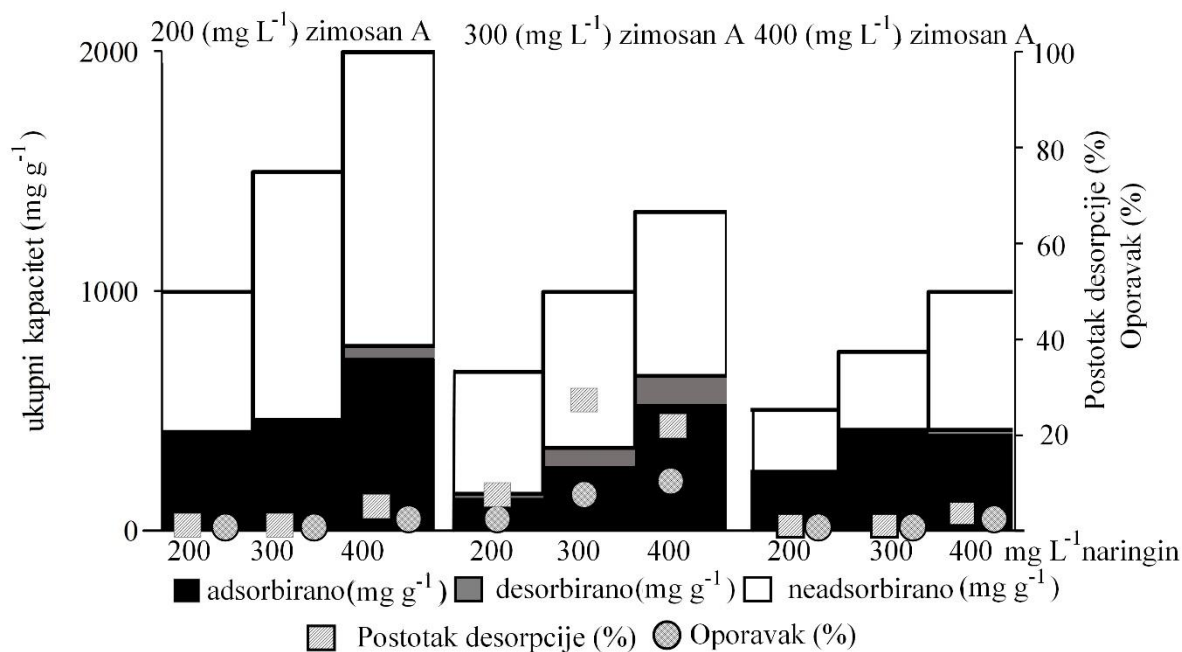
Slika 17 Ovisnost između početnog omjera mase naringina i mase zimosana A (g naringina/g zimosan A) u reakcijskoj otopini elektrolita za simuliranu probavu u želudcu i adsorpcijskog kapaciteta (q_e (mg g⁻¹))



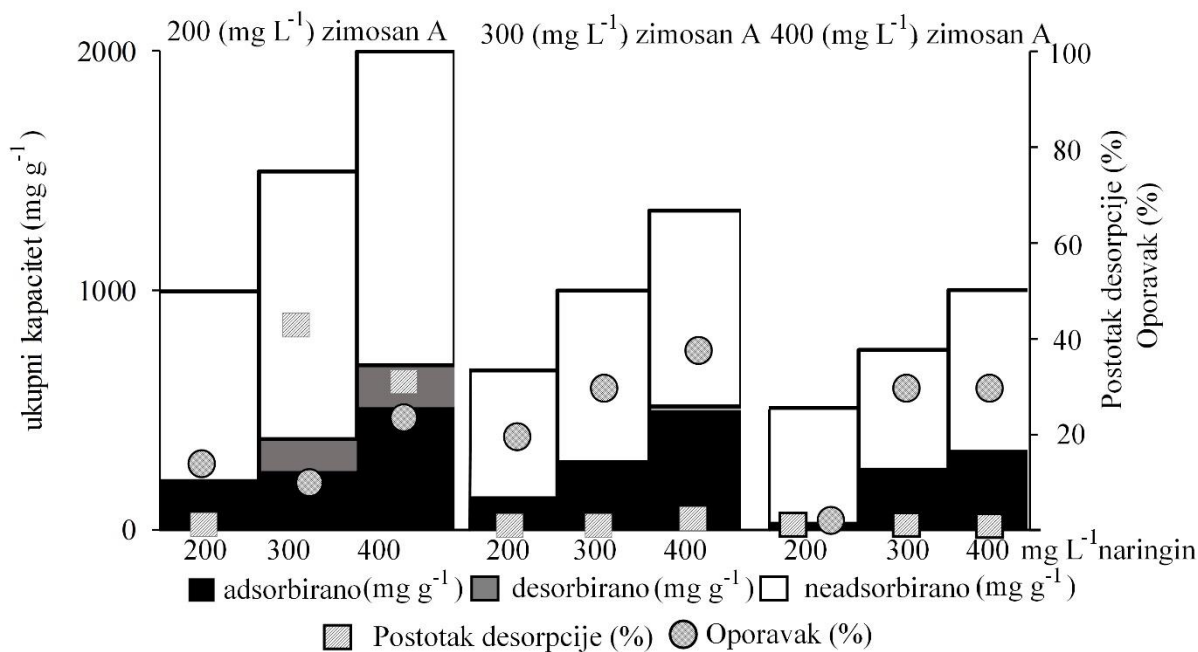
Slika 18 Ovisnost između početnog omjera mase naringina i mase zimosana A (g naringina/g zimosan A) u reakcijskoj otopini elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu i adsorpcijskog kapaciteta (q_e (mg g⁻¹))

4.2 DESORPCIJA NARINGENINA SA ZIMOSANA A

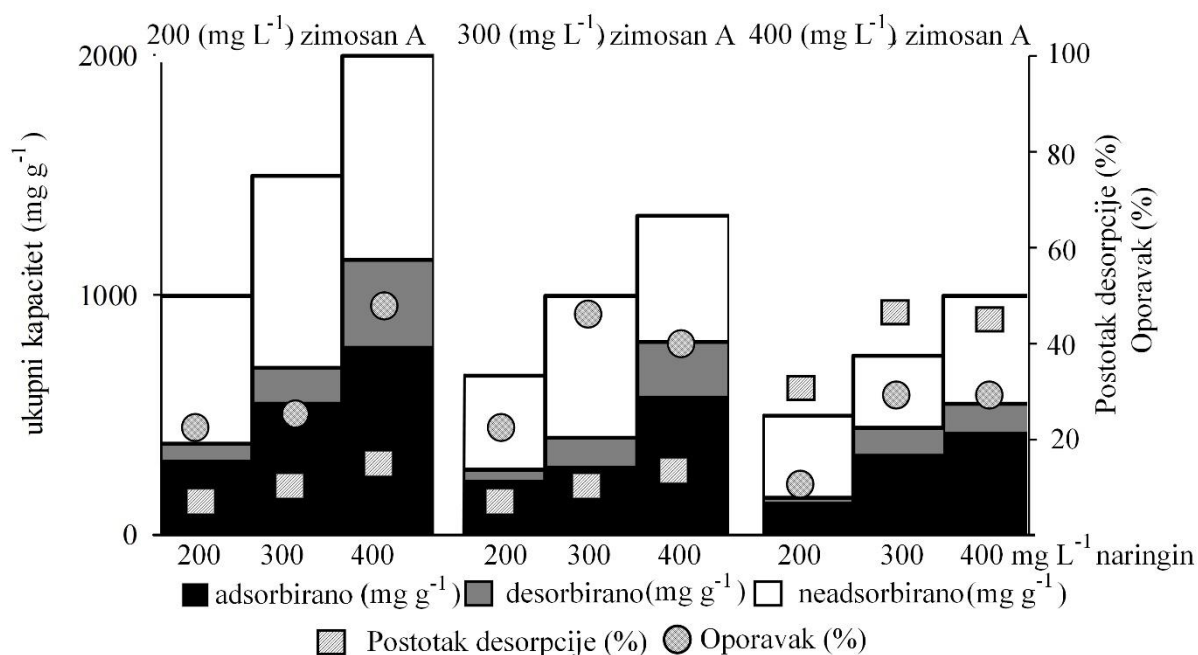
4.2.1 Desorpcijski kapaciteti naringenina sa zimosana A



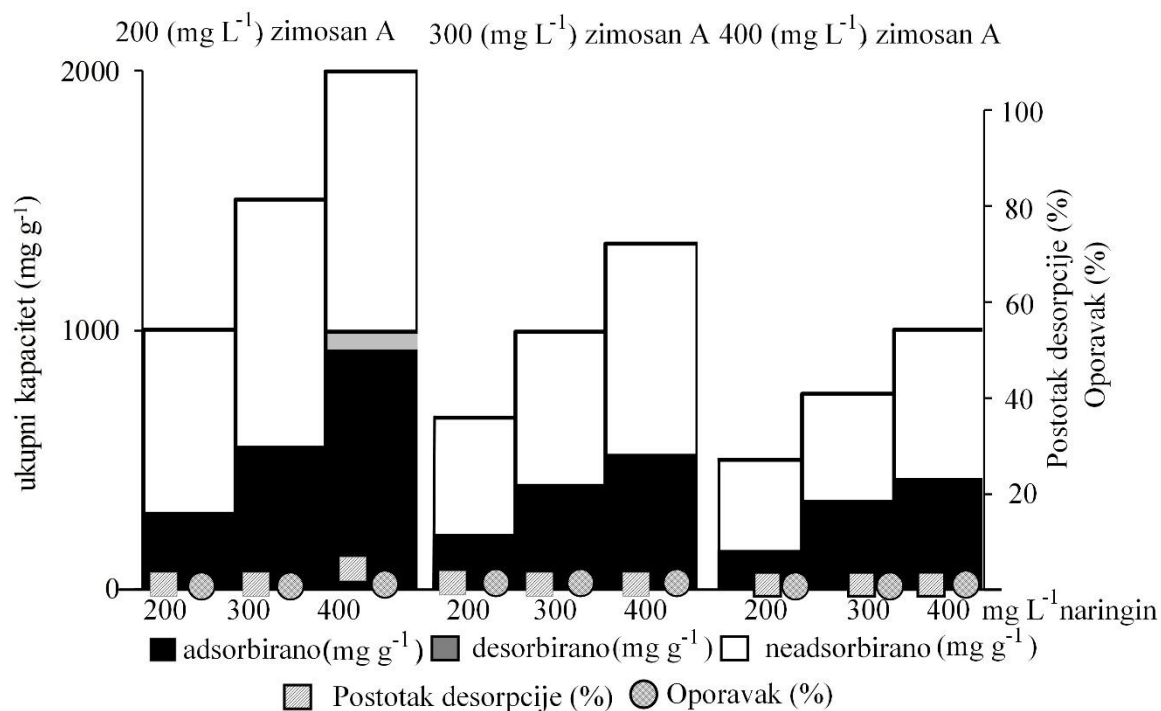
Slika 19 Postotak desorpcije i oporavka za različite početne koncentracije naringina i zimosana A pri procesu adsorpcije u vodi



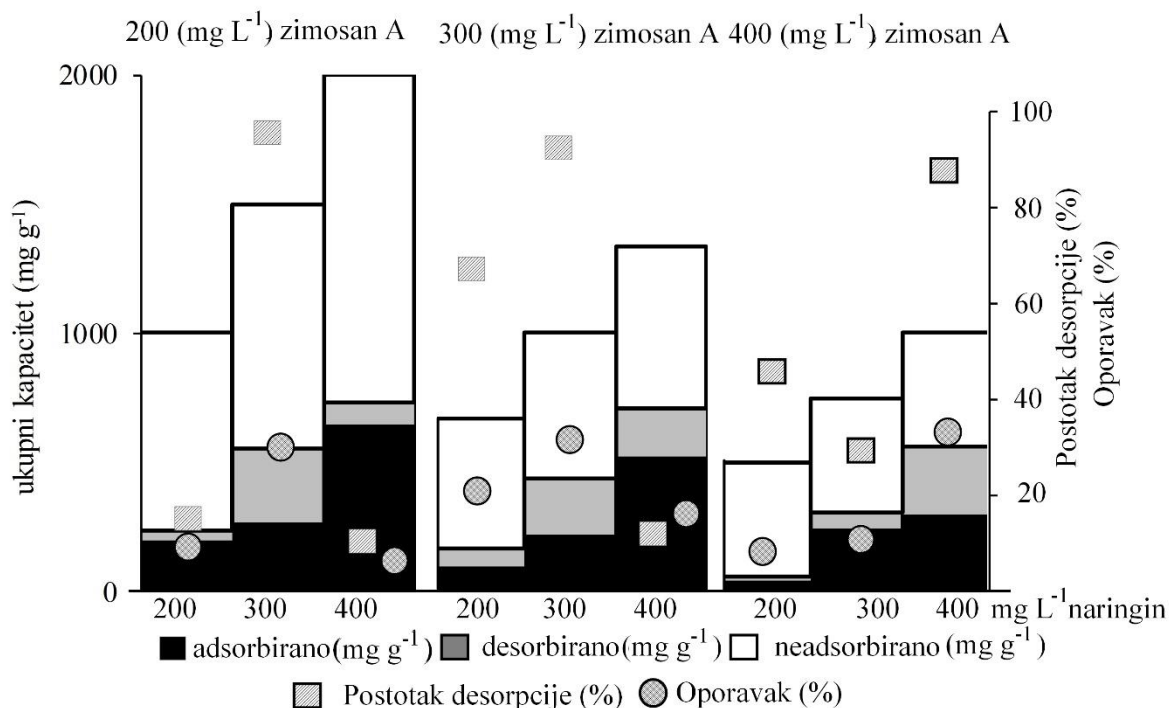
Slika 20 Postotak desorpcije i oporavka za različite početne koncentracije naringina i zimosana A pri procesu adsorpcije na pH 3,0



Slika 21 Postotak desorpcije i oporavka za različite početne koncentracije naringina i zimosana A pri procesu adsorpcije na pH 7,0



Slika 22 Postotak desorpcije i oporavka za različite početne koncentracije naringina i zimosana A pri procesu adsorpcije u otopini elektrolita za simuliranu probavu u želudcu



Slika 23 Postotak desorpcije i oporavka za različite početne koncentracije naringina i zimosana A pri procesu adsorpcije u otopini elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu

5 RASPRAVA

Naringin se može naći u različitim citrusima kao što je grejp (17 mg naringina/100 g soka i grejpa) (Peterson i sur., 2006), naranča (0,01–0,30 mg/100 g soka) (Silva i sur., 2014), limun (0,18 mg/100 g soka i limuna) (Peterson i sur., 2006) i drugo. Naringin je pokazao mnoga potencijalno pozitivna svojstva na zdravlje ljudi (Guo i sur., 2020). Budući da se nalazi u voću i sokovima, tijekom probave naringin može doći u interakcije s prehrambenim vlaknima kao što je zimosan A. Interakcije između naringina i zimosana A mogu se pratiti preko procesa adsorpcije. Pokazalo se da na sam proces utječu različiti parametri kao što je pH (Soto i sur., 2011.).

Adsorpcija naringina na zimosanu A provedena je u različitim otapalima (voda, pH 3,0, pH 7,0, otopina elektrolita za simuliranu probavu u želudcu i tankom crijevu) s početnim koncentracijama naringina i zimosana A od 200 mg L⁻¹ kako bi se istražio utjecaj pH na adsorpcijski kapacitet (**Tablica 1**). Budući da pH vrijednost probavnog trakta varira (niži i kiseli pH u želucu, viši i neutralni pH u tankom crijevu), pH treba uzeti u obzir kada se objašnjavaju interakcije između naringina i zimosana A. Otopine pH 3,0 i 7,0 odabrane su jer su to pH vrijednosti približne za gastrointestinalni trakt. Naringin je pokazao najveći adsorpcijski kapacitet u vodi, zatim na pH 7,0 te najmanji na pH 3,0. Uspoređujući adsorpcijske kapacitete naringina u otopinama elektrolita za simuliranu probavu u želudcu i tankom crijevu, naringin je pokazao veći kapacitet u otopini elektrolita za simuliranu probavu u želudcu (**Tablica 1**). Na razlike u adsorpcijskim kapacitetima utjecala je pH vrijednost otopine. Pri različitim pH vrijednostima funkcionalne skupine mogu biti u protoniranom/deprotoniranom obliku.

Kako bi se objasnile razlike u adsorpcijskim kapacitetima, pK_a vrijednost može pomoći u identificiranju kemijskog oblika naringina. Vrijednost pK_a je negativni logaritam baze-10 konstante disocijacije kiseline. Pri različitim pH vrijednostima funkcionalne skupine naringina mogu biti u deprotoniranom/protoniranom obliku. Pri nižim pH, funkcionalne skupine su u protoniranim (neionskim) oblicima. Kako se pH povećava, omjer deprotoniranih/protoniranih funkcionalnih skupina raste. U našem istraživanju, proces adsorpcije je proveden na pH 3,0 i 7,0 gdje je naringin vjerojatno u protoniranom obliku (pK_a 9,04). Protonirane OH skupine važne su za stvaranje vodikovih veza (Fang i sur., 2021). Moguće je da se naringin vezao za zimosan A vodikovim vezama. Prijašnja istraživanja su pokazala da se polifenoli mogu vezati za prehrambena vlakna nekovalentnim vezama kao što su vodikove veze i hidrofobne interakcije (Gao i sur., 2012). Vodikove veze se mogu stvoriti između OH skupina naringina i zimosana A

(**Slika 6**), dok bi aromatski prsten na molekuli naringina mogao biti odgovoran za hidrofobne interakcije. Stvaranje nekovalentnih interakcija, poput H-veza i hidrofobnih interakcija, u skladu je i s drugim istraživanjima (Jakobek i Matić, 2019; Liu i sur., 2020).

Kako bi se ispitao utjecaj početne koncentracije naringina i zimosana A na proces adsorpcije, adsorpcija je provedena s više koncentracija naringina i zimosana A (300 i 400 mg L⁻¹), a adsorpcijski kapaciteti prikazani su na **Slikama 9 do 13**. Adsorpcijski kapacitet naringina na zimosan A u vodi iznosio je od 142 do 718 mg g⁻¹ (**Slika 9**), na pH 3,0 od 16 do 518 mg g⁻¹ (**Slika 10**), na pH 7,0 od 14 do 780 mg g⁻¹ (**Slika 11**), u otopini elektrolita za simuliranu probavu u želudcu od 140 do 929 mg g⁻¹ (**Slika 12**), te u otopini elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu od 38 do 647 mg g⁻¹ (**Slika 13**). Budući da adsorpcijski kapacitet ovisi o različitim faktorima (Soto i sur., 2011), teško je rezultate uspoređivati s literaturom. Pronađeno je da se naringin adsorbirao na smolu u iznosu od 32 mg g⁻¹ (Xinyu i sur., 2006). U ovom radu adsorpcijski kapacitet raste s povećanjem koncentracije naringina, a opada s povećanjem koncentracije zimosana A, pa se može zaključiti da je proces adsorpcije ovisan o koncentraciji. S povećanjem početne mase naringina i zimosana A u reakcijskoj otopini raste i adsorpcijski kapacitet, pri čemu su dobiveni koeficijenti determinacije R^2 od 0,6805 do 0,9349 (**Slike 14 do 18**). Omjer početne mase naringina i zimosana A u reakcijskoj otopini proporcionalan je adsorpcijskom kapacitetu (**Slike 14 do 18**).

U ovom radu istražen je i proces desorpcije naringina sa zimosana A, a pri tome je određen postotak desorpcije (**formula 2**) i oporavak (**formula 3**), a rezultati su prikazani na **Slikama 19 do 23**. Postotak desorpcije u vodi iznosio je od 0 do 27% (**Slika 19**), a oporavak od 0 do 7%. Kod pH 3 postotak desorpcije iznosio je od 0 do 50%, a oporavak od 3 do 37% (**Slika 20**). Kod pH 7 postotak desorpcije iznosio je od 12 do 47%, a oporavak od 38 do 77% (**Slika 21**). Kod otopine elektrolita za simuliranu probavu u želudcu postotak desorpcije bio je najmanji od svih ispitivanih otopina (od 0 do 7%), kao i oporavak (0%) (**Slika 22**). Kod otopine elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu postotak desorpcije bio je najveći od svih ispitivanih otopina (od 18 do 95%), dok je oporavak iznosio od 7 do 36% (**Slika 23**). Najveći postotak desorpcije kod otopine elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu može se povezati sa stabilnosti polifenola. Naime pokazalo se da različiti faktori kao što je pH, temperatura, koncentracija mogu utjecati na stabilnost polifenola pri čemu je moguće da dolazi do njihove degradacije (Ananingsih i sur., 2013; Xu i sur., 2015) i posmeđivanja (Shi i sur., 2016). Budući

da je najveći postotak desorpcije bio kod otopine elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu, moguće je da je adsorpcija naringina na zimosan A najnestabilnija u ovom otapalu.

Pokazalo se da se naringin i njegovi metaboliti najviše apsorbiraju u tankom crijevu (Guo i sur., 2020). U ovom radu adsorpcijski kapacitet naringina bio je veći na pH 7,0 a manji na pH 3,0, dok je u otopinama za simuliranu probavu bio veći u želudcu a manji u tankom crijevu. Također najveći desorpcijski kapacitet bio je u otopini za simuliranu probavu u tankom crijevu. Tijekom probave naringin se deglikozilira u naringenin pomoću hidrolitičkih enzima epitela usne šupljine i tankog crijeva. Nakon toga crijevne bakterije su ključne za metabolizam naringenina koji se biotransformira u 3-(4-hidroksifenil) propionsku kiselinu (Zou i sur., 2015). Pokazalo se da je 3-(4-hidroksifenil) propionska kiselina glavni metabolit u mikrobnom enzimskom metabolizmu (**Slika 5**) (Zou i sur., 2015). Prehrambeno vlakno kao što je zimosan A može prenositi naringin u svojem neizmijenjenom obliku do debelog crijeva gdje se naringin oslobađa, te u svojoj neizmijenjenoj formi može pokazati potencijalno pozitivne učinke.

Prijašnja istraživanja pokazala su potencijalno pozitivne učinke polifenola u debelom crijevu. No pokazalo se da se polifenoli razgrađuju u gornjim dijelovima probavnog trakta pa manja količina polifenola dopijeva do debelog crijeva. Kako bi se povećala količina polifenola koja dopijeva do debelog crijeva, jedna od načina je interakcija polifenola s prehrambenim vlaknima koja mogu zaštititi polifenole i prenijeti ih u neizmijenjenom obliku do debelog crijeva. Prednosti interakcija su sljedeće: polifenoli mogu u većoj količini doći do debelog crijeva; polifenoli mogu u debelom crijevu doći u neizmijenjenom obliku; može se povećati biodostupnost polifenola; mogu se regulirati količine polifenola koje dopijevaju u debelo crijevo (Tang i sur., 2020).

Budući da postoji mogućnost da zimosan A može stupiti u interakciju s naringinom i prenositi ga kroz probavni trakt (Chen i sur., 2016), ove interakcije mogu naći primjenu u farmaceutskoj industriji kao funkcionalni dodaci prehrani, te za povećanje biodostupnosti naringina.

Daljnja istraživanja su potrebna kako bi se dobilo više informacija o samim interakcijama.

6 ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. U ovom radu pokazalo se da se naringin adsorbirao na prehrambeno vlakno - zimosan A u procesu adsorpcije. Na sam proces adsorpcije utjecao je pH otopine i koncentracija naringina i zimosana A.
2. Nakon procesa adsorpcije, adsorpcijski kapacitet naringina bio je najveći u vodi, zatim na pH 7,0 te najmanji na pH 3,0. Uspoređujući adsorpcijske kapacitete naringina u otopinama elektrolita za simuliranu probavu u želudcu i tankom crijevu, naringin je pokazao veći kapacitet u otopini elektrolita za simuliranu probavu u želudcu.
3. Na pH 3,0 i 7,0 naringin se vjerojatno nalazi u protoniranom obliku (pK_a 9,04), a protonirane OH skupine važne su za stvaranje vodikovih veza. Vodikove veze se mogu stvoriti između OH skupina naringina i zimosana A, dok bi aromatski prsten na molekuli naringina mogao biti odgovoran za hidrofobne interakcije.
4. S povećanjem koncentracije naringina adsorpcijski kapacitet naringina je bio veći, dok je s povećanjem koncentracije zimosana adsorpcijski kapacitet opadao. Adsorpcijski kapacitet naringina na zimosan A u vodi iznosio je od 142 do 718 $mg\ g^{-1}$, na pH 3,0 od 16 do 518 $mg\ g^{-1}$, na pH 7,0 od 14 do 780 $mg\ g^{-1}$, u otopini elektrolita za simuliranu probavu u želudcu od 140 do 929 $mg\ g^{-1}$, te u otopini elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu od 38 do 647 $mg\ g^{-1}$.
5. Proces adsorpcije naringina na zimosan A ovisio je o pH i o koncentraciji naringina i zimosana A.
6. Postotak desorpcije u vodi iznosio je od 0 do 27%, a oporavak od 0 do 7%. Kod pH 3 postotak desorpcije iznosio je od 0 do 50%, a oporavak od 3 do 37%. Kod pH 7 postotak desorpcije iznosio je od 12 do 47%, a oporavak od 38 do 77%. Kod otopine elektrolita za simuliranu probavu u želudcu postotak desorpcije bio je najmanji od svih ispitivanih otopina (od 0 do 7%), kao i oporavak (0%). Kod otopine elektrolita za simuliranu probavu u tankom crijevu postotak desorpcije bio je najveći od svih ispitivanih otopina (od 18 do 95%), dok je oporavak iznosio od 7 do 36%.
7. Interakcije naringina i zimosana A mogu naći primjenu u farmaceutskoj industriji kao funkcionalni dodaci prehrani, te za povećanje biodostupnosti naringina. Daljnja istraživanja su potrebna kako bi se dobilo više informacija o samim interakcijama.

7 LITERATURA

- Ananingsih VK, Sharma A, Zhou W: Green tea catechin during food processing and storage: a review on stability and detection. *Food Research International* 50: 469-479, 2013.
- 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.
- Camouse MM, Hanneman KK, Conrad EP, Baron ED: Protective effects of tea polyphenols and caffeine. *Expert Review of Anticancer Therapy* 5: 1061-1068, 2005.
- Chanet A, Milenkovic D, Manach C, Mazur A, Morand C: Citrus flavanones: What is their role in cardiovascular protection?. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 60: 8809-8822, 2012.
- Chen M, Li R, Gao Y, Zheng Y, Liao L, Cao Y, Li J, Zhou W: Encapsulation of hydrophobic and low-soluble polyphenols into nanoliposomes by pH-driven method: naringenin nad naringin as model compounds. *Foods* 10: 963, 2021.
- Chen R, Qi QL, Wang MT, Li QY: Therapeutic potential of naringin: an overview. *Pharmaceutical Biology* 54: 3203-3210, 2016.
- Fang XH, Zou MY, Chen FQ, Ni H, Nie SP, Yin JY: An overview on interactions between natural product-derived β -glucan and small-molecule compounds. *Carbohydrate Polymers* 261: 117850, 2021.
- Gao R, Liu H, Peng Z, Wu Z, Wang Y, Zhao G: Adsorption of (-)-epigallocatechin-3-gallate (EGCG) onto oat β -glucan. *Food Chemistry* 132: 1936-1943, 2012.
- Guo X, Li K, Guo A, Li E: Intestinal absorption and distribution of naringin, hesperidin, and their metabolites in mice. *Journal of Functional Foods* 74: 104158, 2020.
- Ishii K, Furuta T, Kasuya Y: Determination of naringin and naringenin in human urine by high-performance liquid chromatography utilizing solid-phase extraction. *Journal of Chromatography B* 704: 299-305, 1997.
- Jakobek L: Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. *Food Chemistry* 175: 556-567, 2015.
- Jakobek L, Matić P: Non-covalent dietary fiber - polyphenol interactions and their influence on polyphenol bioaccessibility. *Trends in Food Science & Technology* 83: 235-247, 2019.
- Jakobek L, Strelec I, Kenjeric D, Šoher L, Tomac I, Matić P: Simulated gastric and intestinal fluid electrolyte solutions as an environment for the adsorption of apple polyphenols onto β -glucan. *Molecules* 27: 6683, 2022.
- Liu X, Le Bourvellec C, Renard CMGC: Interactions between cell wall polysaccharides and polyphenols: effect of molecular internal structure. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 19: 3574-3617, 2020.

- Manach C, Scalbert A, Morand C, Rémésy C, Jiménez, L: Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition* 79: 727-747, 2004.
- Matić P, Ukić Š, Jakobek L, Interactions of phenolic acids and β -glucan: studies of adsorption isotherms and thermodynamics. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 35: 177-187, 2021.
- Miura T, Ohno N, Miura NN, Adachi Y, Shimada S, Yadomae T: Antigen- specific response of murine immune system toward a yeast beta- glucan preparation, zymosan. *FEMS Immunology and Medical Microbiology* 24: 131-9, 1999.
- Mudgil D, Barak S: Classification, technological properties, and sustainable sources. U Dietary fiber: properties, recovery, and applications, str. 27-58. Academic Press, India, 2019.
- Najamová I, Vopršalová M, Saso L, Mladěnka P: The pharmacokinetics of flavanones. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 60: 3155-3171, 2019.
- Pandey KB, Rizvi SI: Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* 2: 270-278, 2009.
- Parada J, Aguilera JM: Food microstructure affects the bioavailability of several nutrients. *Journal of Food Science* 72: R21–R32, 2007.
- Peterson JJ, Dwyer JT, Beecher GR, Bhagwat SA, Gebhardt SE, Haytowitz DB, Holden JM: Flavanones in oranges, tangerines (mandarins), tangors, and tangelos: a compilation and review of the data from the analytical literature. *Journal of Food Composition and Analysis* 19: S66-S73, 2006.
- Plazinski W, Rudzinski W, Plazinski A: Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 152: 2-13, 2009.
- Quirós-Sauceda AE, Palafox-Carlos H, Sáyago-Ayerdi SG, Ayala-Zavala JF, Bello-Perez LA, Álvarez-Parrilla E, de la Rosa LA, González-Córdova FA, González-Aguilar GA: Dietary fiber and phenolic compounds as functional ingredients: interaction and possible effect after ingestion. *Food & Function* 5: 1063-1072, 2014.
- Salgado M, Rodríguez-Rojo S, Reis RL, José Cocero M, Duarte ARC: Preparation of barley and yeast β -glucan scaffolds by hydrogel foaming: Evaluation of dexamethasone release. *The Journal of Supercritical Fluids* 127: 158-165, 2017.
- Shi M, Nie Y, Zheng XQ, Lu JL, Liang YR, Ye JH: Ultraviolet B (UVB) photosensitivities of tea catechins and relevant chemical conversion. *Molecules* 21:1345, 2016.
- Silva LCRC, David JM, Borges RSQ, Ferreira SLC, David JP, dos Reis PS, Bruns RE: Determination of flavanones in orange juices obtained from different sources by HPLC/DAD. *Journal of Analytical Methods in Chemistry* 2014: 1-5, 2014.

- Soto ML, Moure A, Domínguez H, Parajó JC: Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption – a review. *Journal of Food Engineering* 105: 1–27, 2011.
- Tang HY, Fang Z, Ng K: Dietary fiber-based colon-targeted delivery system for polyphenols, *Trends in Food Science & Technology* 100: 333-348, 2020.
- Truzzi F, Tibaldi C, Zhang Y, Dinelli G, D’Amen E: An Overview on dietary polyphenols and their biopharmaceutical classification system (BCS). *International Journal of Molecular Sciences* 2: 5514, 2021.
- Venkatachalam G, Senthilkumar A, Doble M: Synthesis, characterization, and biological activity of aminated zymosan. *ACS Omega* 5: 15973-15982, 2020.
- Web 1: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/fft2.65> [11.7.2023].
- Xinyu J, Jinhua Z, Chunshan Z: Study on adsorption and separation of naringin with macroporous resin. *Frontiers of Chemistry in China* 1: 77–81, 2006.
- Xu Z, Wei L, Ge Z, Zhu W: Comparison of the degradation kinetics of A-type and B-type proanthocyanidins dimers as a function of pH and temperature. *European Food Research and Technology* 240: 707–717, 2015.
- Yiannikouris A, Francois J, Poughon L, Dussap CG, Bertin G, Jeminet G, Jouany J: Alkali extraction of, β -D-glucans from *Saccharomyces cerevisiae* cell wall and study of their adsorptive properties toward zearalenone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 3666-3673, 2004.
- Yiannikouris A, Andre G, Poughon A, Francois J, Dussap CG, Jeminet G, Bertin G, Jouany JP: Chemical and conformational study of the interactions involved in mycotoxin complexation with β -D-glucans. *Biomacromolecules* 7: 1147-1155, 2006.
- Zou W, Luo Y, Liu M, Chen S, Wang S, Nie Y, Cheng G, Su W, Zhang K: Human intestinal microbial metabolism of naringin. *European Journal of Drug Metabolism and Pharmacokinetics* 40: 363–367, 2015.