

STRESZCZENIE

W pracy badano możliwość zastosowania metod elektrochemicznych tj. cyklicznej woltamperometrii (CV) i różnicowej woltamperometrii pulsowej (DPV), do wyznaczania aktywności redukcyjnej związków fenolowych w układach modelowych *in vitro* oraz do oceny pojemności przeciwutleniającej/redukcyjnej żywności pochodzenia roślinnego o udokumentowanym bogactwie w związki bioaktywne. Metody elektrochemiczne, opierające się wyłącznie na utleniająco-redukcyjnych właściwościach przeciwutleniaczy, należą do metod bezpośrednich i w tym kontekście stanowią atrakcyjną alternatywę dla klasycznych metod wyznaczania aktywności/pojemności przeciwutleniającej.

Celem pracy było określenie zależności pomiędzy aktywnością przeciwutleniającą wybranych związków fenolowych a potencjałami ich utleniania wyznaczonymi z pomiarów elektrochemicznych oraz porównanie ich aktywności redukcyjnych wyznaczonych metodami elektrochemicznymi z aktywnościami otrzymanymi metodami spektrofotometrycznymi (DPPH i FRAP). W badaniach podjęto również próbę wskazania, które elementy struktury chemicznej badanych związków fenolowych są odpowiedzialne za ich właściwości elektrochemiczne i aktywność redukcyjną w warunkach *in vitro*.

Ze względu na bogactwo i różnorodność form, w jakich występują związki fenolowe w żywności, do badań wybrano takie, których obecność w naszej diecie jest niepodważalna. Materiał badawczy stanowiły związki fenolowe o udokumentowanym działaniu przeciwutleniającym i należące do różnych klas związków pod względem budowy i reaktywności grup funkcyjnych. Badaniami objęto również szereg małocząsteczkowych kwasów fenolowych będących metabolitami flawonoidów. Aplikacyjność metod elektrochemicznych konfrontowano z metodami klasycznymi wykorzystanymi do oceny pojemności przeciwutleniającej/redukcyjnej wyselekcjonowanych odmian jabłek.

Właściwości elektrochemiczne badanych związków fenolowych określano na podstawie woltamperogramów (CV oraz DPV) zarejestrowanych w buforowanych roztworach tych związków o pH 2,5; pH 6,0 oraz pH 7,5. Analizując zarejestrowane woltamperogramy stwierdzono, że położenie i kształt pojawiających się na nich pików związanych zarówno z procesem utleniania jak i redukcji badanych związków fenolowych był ściśle skorelowany ze strukturą danego związku. Obecność na krzywych CV odwracalnego piku utlenienia/redukcji obserwowano tylko w przypadku tych związków fenolowych, które posiadały w cząsteczce układ 3',4'-dihydroksylowy. Z kolei krzywe CV zarejestrowane dla związków fenolowych nie zawierających w swojej strukturze grupy

di- bądź trihydroksylowej, charakteryzowały się występowaniem jedynie anodowych pików utleniania, których obecność świadczyła o nieodwracalnym elektrochemicznym utlenianiu tego typu związków fenolowych. Ponadto stwierdzono istotny wpływ pH środowiska reakcji na wartości potencjałów utleniania związków fenolowych. Dla wszystkich badanych związków fenolowych wraz ze wzrostem pH elektrolitu obserwowano przesunięcie potencjałów pików utleniania w kierunku potencjałów o niższych wartościach.

Do wyznaczenia aktywności redukcyjnych badanych związków fenolowych metodą elektrochemiczną wykorzystano wartości potencjałów ich utleniania (wyznaczane z krzywych CV i DPV) oraz wielkości pola powierzchni pod krzywą prądu anodowego CV (AUC). Wykazano, że związki fenolowe o niskich wartościach potencjałów utleniania oraz dużych wartościach AUC charakteryzowały się wysoką aktywnością redukcyjną. Do celów porównawczych, aktywność redukcyjną tych związków określano również za pomocą powszechnie stosowanych metod spektrofotometrycznych (DPPH i FRAP) opartych, podobnie jak metody elektrochemiczne, na reakcjach zachodzących według mechanizmu przeniesienia elektronu (SET).

Przeprowadzona analiza korelacyjna pomiędzy aktywnością redukcyjną badanych związków fenolowych wyznaczoną metodą CV i aktywnościami redukcyjnymi uzyskanymi metodami FRAP i DPPH wskazała na dodatnią wysoką korelację danych. Równie wysokie wartości współczynników uzyskano na podstawie korelacji pomiędzy wartościami potencjałów utleniania związków fenolowych a wynikami uzyskanymi metodami FRAP i DPPH.

Uzyskane w pracy wyniki wykazały ponadto, że aktywność redukcyjna badanych związków fenolowych jest w dużym stopniu zdeterminowana ich strukturą chemiczną, przede wszystkim ilością wolnych grup hydroksylowych i ich wzajemnym położeniem oraz obecnością ugrupowania katecholowego bądź galolowego w strukturze cząsteczek. Stwierdzono również, że na zdolności chelatowania jonów Fe(II) przez badane związki fenolowe ma wpływ zarówno ich struktura chemiczna, jak i pH roztworu, przy czym najniższą aktywność chelatującą obserwowano w roztworach o pH 2,5. Znacznie wyższą i zbliżoną aktywność chelatującą związki te wykazywały w roztworach o pH 6,8 i pH 7,5.

Wysoka korelacja pomiędzy aktywnością redukcyjną/chelatującą jabłek wyznaczoną metodą elektrochemiczną a aktywnością określoną klasycznymi metodami spektrofotometrycznymi potwierdziła przydatność cyklicznej woltamperometrii (CV) oraz różnicowej woltamperometrii pulsowej (DPV) do badania właściwości przeciwutleniających żywności pochodzenia roślinnego.