

Streszczenie

Związki biologicznie czynne pozyskiwane z roślin są od wielu wieków wykorzystywane przez człowieka. Jedną z grup tych związków stosowanych szeroko w przemyśle oraz medycynie są polifenole. Polifenole to związki powszechnie występujące w roślinach, odpowiadające głównie za reakcje obronne rośliny w odpowiedzi na czynniki biologiczne takie jak fitofagi czy fitopatogeny oraz czynniki fizyczne takie jak np. nadmierne promieniowanie UV. Do rodziny polifenoli należą związki o różnej budowie chemicznej od najprostszych kwasów fenolowych, do bardziej złożonych strukturalnie flawonoidów, w tym antocyjanów. Związki te najczęściej wykazują właściwości antyoksydacyjne, a nasilenie tych właściwości głównie zależy od ich struktury chemicznej (czy to glikozyd/aglikon, jaką mają ilość grup hydroksylowych). Charakteryzują się również właściwościami przeciwbakteryjnymi i przeciwgrzybiczymi. Oprócz wymienionych wyżej właściwości charakterystycznych dla większości polifenoli, flawonoidy są dodatkowo często wykorzystywane jako cząsteczki sygnałowe w symbiozie z bakteriami glebowymi oraz odpowiadają za kolor kwiatów, będąc atraktantami dla zapylaczy.

Mimo tych uniwersalnych funkcji, polifenole poza komórką roślinną są bardzo wrażliwe na utlenianie i degradację pod wpływem światła czy temperatury. W związku z tym substancje te często potrzebują nośnika, który stabilizowałby je w środowisku pozakomórkowym, żeby w pełni wykorzystać ich potencjał.

Celuloza jest najbardziej powszechnie występującym i pozyskiwanym z roślin biopolimerem, o unikalnych właściwościach - niskiej gęstości, dużej wytrzymałości mechanicznej, biokompatybilności i biodegradowalności. Metody wytwarzania oraz modyfikacji materiałów celulozowych są znane i dobrze opracowane. Takimi modyfikacjami mogą być np. karbokymetylacja czy etylacja. Modyfikacje chemiczne celulozy mają poprawiać niekorzystne właściwości takie jak hydrofilowość, chłonność dla tłuszczu czy dużo mniejszą elastyczność w porównaniu do plastiku. Te właściwości materiału są szczególnie niekorzystne w przypadku m.in. wykorzystania celulozy jako składnika kompozytów do przechowywania żywności. Niestety, mogą także one wpływać negatywnie na biodegradowalność takiego materiału.

Przegląd literaturowy pozwolił wyciągnąć wniosek, że możliwe jest połączenie filmów na bazie celulozy z różnymi typami polifenoli, co umożliwiłoby odkrycie interakcji

molekularnych zachodzących między nimi. Te najkorzystniejsze interakcje pozwalają zachować właściwości bioaktywne polifenoli oraz pozytywnie wpływać na właściwości filmu.

W tym celu wybrano dwa rodzaje celulozy: celulozę mikro- i nanofibrylną, na których powierzchni za pomocą adsorpcji naniesiono różne rodzaje polifenoli: kwasy fenolowe (kwas chlorogenowy, kawowy i galusowy), flawonoidy (kwercetyna, rutyna, naringenina i naringina) oraz antocyjany zawarte w ekstraktach z wycisków z owoców (czarna porzeczka, czarny winogron oraz aronia).

Niniejsza rozprawa wykazała, że wzbogacenie filmów na bazie mikro- i nanofibrylnej celulozy pozyskanej z wycisków jabłkowych polifenolami z grupy kwasów fenolowych oraz flawonoidów zmienia ich właściwości funkcjonalne w kontekście opakowań do żywności.

Badania spektroskopii FT-IR i FT-Ramana wskazały charakterystyczne pasma dla różnych grup flawonoidów ułatwiając identyfikację poszczególnych związków i ich wiązań, ułatwiając tym samym wnioskowanie dotyczące oddziaływań celuloza-polifenol.

Badania dotyczące filmów z celulozy mikro- i nanofibrylnej z wybranymi kwasami fenolowymi (kwasem galusowym, kawowym, chlorogenowym) w dwóch stężeniach (450 i 900 PPM) wykazały, że najefektywniej z tej grupy właściwości barierowe i mechaniczne poprawiał dodatek kwasu kawowego, hamując kontaktowo rozwój *E. coli*, *S. capitis* i *Botrytis cinerea*. Dodatek kwasów w wyższym stężeniu zwiększał intensywność pasma w widmie FT-Ramana przy długości fali 1410cm^{-1} , potwierdzając oddziaływania międzycząsteczkowe.

Dokonano także wytworzenia oraz porównania kompozytów na bazie celulozy mikro- i nanofibrylnej z lecytyną oraz zaadsorbowanych na ich powierzchnię liposomalnych form dwóch par flawonoidów (glikozyd/aglikon) z dwóch różnych grup flawonoidów: kwercetyna-rutyna oraz naringina-naringenina. Porównano wszystkie kompozyty pod względem właściwości zwilżalności powierzchni, za pomocą spektroskopii zbadano mechanizmy ich oddziaływania międzycząsteczkowego, oceniono ich właściwości barierowe dla pary wodnej oraz określono przepuszczalność dla światła, stabilność antyoksydacyjną i zdolność do hamowania rozwoju patogenów. Najbardziej obiecującymi kompozytami z tej grupy okazały się kompozyty z kwercetyną, które nie tylko blokowały przechodzenie światła UV praktycznie do zera, ale także miały dużą zdolność antyoksydacyjną oraz jako jedyne z badanych związków wykazywały wyraźne molekularne wiązania z celulozą. Mimo zwiększonej hydrofilowości powierzchni, testy przepuszczalności dla pary wodnej nie wykazały znaczącego pogorszenia

tego parametru dla tych kompozytów. Badania mikrobiologiczne wskazały zdolności hamujące rozwój *S. aureus*.

Badania uzupełniające oparte na celulozie nanofibrylarniej z lecytyną oraz z zaadsorbowanymi wyciągami z trzech wybranych wycieków owocowych - aronii, czarnej porzeczki oraz czarnego winogrona, wykazały dużą wrażliwość na zmiany pH, zarówno w przypadku zamaczania kawałka filmu w roztworze o konkretnym pH, jak i w przypadku reakcji na związki azotowe uwalniane do powietrza (symulacja psucia się żywności). Wszystkie filmy wykazały się dość dużą hydrofobowością, a najlepsze właściwości zarówno w skali wrażliwości na zmiany pH, jak i barierowości dla przepuszczalności dla pary wodnej, wykazały się filmy z wyciągiem z wycieku z czarnej porzeczki.

Niniejsza praca stanowi próbę wyjaśnienia molekularnych zależności polifenol-celuloza oraz wykorzystanie ich w celu funkcjonalizacji filmów celulozowych na tzw. inteligentne opakowania do żywności.

Słowa kluczowe: Odpady roślinne, wycieki jabłkowe, kompozyty polisacharydowe, flawonoidy, kwasy fenolowe, celuloza mikrofibrylarna, celuloza nanofibrylarna, właściwości antyoksydacyjne, właściwości barierowe, struktura molekularna, właściwości powierzchniowe