



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Emulsijų iš eterinių aliejų ir modifikuoto krakmolo paruošimas bei taikymas

Baigiamasis magistro projektas

Gerda Stonkutė

Projekto autorė

Doc. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė

Vadovė

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Emulsijų iš eterinių aliejų ir modifikuoto krakmolo paruošimas bei taikymas

Baigiamasis magistro projektas
Chemijos inžinerija (6211EX020)

Gerda Stonkutė

Projekto autorė

Doc. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė

Vadovė

Prof. dr. Ramunė Rutkaitė

Recenzentė

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Gerda Stonkutė

Emulsijų iš eterinių aliejų ir modifikuoto krakmolo paruošimas bei taikymas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Gerda Stonkutė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanė

doc. dr. V. Kitrytė-Syrpa

Dekano potvarkis Nr. V25-02-23

2024 m. gegužės mėn. 15 d.

Suderinta:

Polimerų chemijos ir technologijos katedros

vedėjas doc. dr. A. Bučinskas

2024 m. vasario mėn. 1 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Emulsijų iš eterinių aliejų ir modifikuoto krakmolo paruošimas bei taikymas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – parinkti optimalias sąlygas emulsijų gavimui, imobilizuojant eterinius aliejus krakmolo natrio oktenilsukcinate ir ištirti gautų kompozicijų savybes bei įvertinti jų panaudojimą aktyvaus popieriaus gamybai.

Darbo uždaviniai:

1. ištirti įvairių eterinių aliejų antioksidacinį aktyvumą bei jo priklausomybę nuo eterinio aliejaus koncentracijos;
2. paruošti skirtingas emulsijų kompozicijas iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų bei nustatyti jų bendrąsias savybes;
3. įvertinti emulsijų kompozicijų iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų stabilumą;
4. nustatyti emulsijų kompozicijų iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų antioksidacinį aktyvumą;
5. paruošti aktyvų popierių panaudojant emulsijų kompozicijas iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų bei ištirti jo savybes.
6. pateikti aktyvaus popieriaus gamybos technologines rekomendacijas.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanos 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

doc. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė

2024-02-01

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Gerda Stonkutė

(studento vardas, pavardė)

2024-02-01

(parašas, data)

Stonkutė, Gerda. Emulsijų iš eterinių aliejų ir modifikuoto krakmolo paruošimas bei taikymas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Chemijos inžinerija, Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: emulsija, krakmolo natrio oktenilsukcinatas, arbatmedžio eterinis aliejus, citrinžolių eterinis aliejus, aktyvus popierius.

Kaunas, 2024. 61 p.

Santrauka

Šiame baigiamajame magistro projekte buvo sudarytos skirtingos emulsijų kompozicijos, besiskiriančios emulsiklio bei veikliojo komponento kiekiu. Priklausomai nuo ruošiamo bendro emulsijos kiekio, arbatmedžio arba citrinžolių eterinių aliejų pasirinkta naudoti 2,5 %, 5,0 % bei 10 %, o modifikuoto krakmolo koncentracija buvo 20 %, 25 % bei 30 %. Visoms kompozicijoms buvo nustatytos bendrosios charakteristikos: lašelių dydis, polidispersiškumo indeksas, dzeta potencialas, klampa bei pH. Taip pat buvo įvertintas emulsijų stabilumas vizualiai bei pagal emulsijų lašelių dydžio pokyčius, bandinius sendinant skirtingose temperatūrose bei nustatytas sedimentacijos, kremėjimo bei vandeningumo indeksai. Atsižvelgus į tyrimų rezultatus nustatyta, jog didesniu stabilumu, vertinant pagal lašelių dydžio pokyčius, pasižymėjo emulsijų kompozicijos su arbatmedžio eteriniu aliejumi, o pagal vizualinį vertinimą – bandiniai su citrinžolių eteriniu aliejumi. Atlikti tolimesni tyrimai atskleidė, jog emulsijos su eteriniais aliejais pasižymi antioksidaciniu poveikiu. Emulsijos buvo pritaikytos aktyvaus popieriaus gamybai, panaudojant skirtingus paruošimo metodus – liejimo ir įmirkymo. Paruošus aktyvų popierių buvo atlikta FT-IR spindulių spektroskopijos analizė, antioksidacinių savybių tyrimai bei nustatytos mechaninės savybės. Atsižvelgus į gautus tyrimų rezultatus šiame baigiamajame magistro darbe kaip rekomendacija buvo pasiūlyta aktyvaus popieriaus gamyba pramoniniu lygmeniu.

Stonkute, Gerda. Preparation and Application of Emulsions from Essential Oils and Modified Starch/ supervisor doc. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemical Engineering, Engineering Sciences.

Keywords: emulsion, starch sodium octenyl succinate, tea tree essential oil, lemongrass essential oil, active paper.

Kaunas, 2024. Number of pages 61.

Summary

In this Master's thesis project, different emulsion formulations were developed, differing in the amount of emulsifier and active component. Depending on the total amount of emulsion to be prepared, tea tree or lemongrass essential oils were chosen at 2,5 %, 5,0 % and 10 % and modified starch concentration was 20 %, 25 % and 30 %. The general characteristics of all formulations were determined: droplet size, polydispersity index, zeta potential, viscosity and pH. The stability of the emulsions was also evaluated visually as well in terms of the changes in droplet size of the emulsions when the samples were aged at different temperature, in addition sedimentation, creaming, and hydration indexes were determined. The results showed that the emulsion compositions with tea tree essential oil were more stable than the samples with lemongrass essential oil in terms of droplet size changes, while the samples with lemongrass essential oil were more stable in terms of visual assessment. Further investigations showed that emulsions with essential oils have an antioxidant effect. Emulsions were applied to the production of active paper using different preparation methods, such as moulding and impregnation. After the preparation of the active paper, FT-IR spectroscopy analysis, antioxidant properties and mechanical properties were determined. In the light of the results obtained, the production of active paper at industrial level has been proposed as a recommendation in this final master thesis.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Eteriniai aliejai.....	13
1.1.1. Citrinžolių (lot. <i>Cymbopogon citratus</i>) eterinis aliejus – panaudojimo galimybės, fitocheminė sudėtis ir biologinės savybės	13
1.1.2. Arbatmedžio (lot. <i>Melaleuca alternifolia</i>) eterinis aliejus – panaudojimo galimybės, fitocheminė sudėtis ir biologinės savybės	14
1.2. Emulsijų charakteristika, tipai bei gavimo būdai	16
1.2.1. Emulsijų tipai.....	16
1.2.2. Emulsijų gavimo būdai.....	17
1.3. Emulsijos stabilumą charakterizuojantys tyrimo metodai.....	18
1.3.1. Vizualinis stebėjimas.....	18
1.3.2. Emulsijos lašelių dydžio ir jų pasiskirstymo nustatymas	19
1.3.3. Dzeta potencialas.....	20
1.3.4. Reologija.....	20
1.3.5. Lašelių paviršiaus krūvis	21
1.4. Eterinių aliejų pritaikymas	21
1.4.1. Eterinių aliejų pritaikymas kosmetikos bei medicinos pramonėje	21
1.4.2. Eterinių aliejų pritaikymas aktyvių maisto pakuočių gamyboje	23
1.5. Projekto temos ir uždavinių pagrindimas	24
2. Tiriamoji dalis.....	25
2.1. Medžiagos ir metodai	25
2.1.1. Darbe naudotos medžiagos.....	25
2.2. Tyrimų metodai	25
2.2.1. Eterinių aliejų antioksidacinio aktyvumo nustatymas.....	25
2.2.2. Krakmolo natrio oktenilsukcinato drėgmės nustatymas.....	26
2.2.3. Krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų emulsijų paruošimas.....	26
2.2.4. Emulsijų lašelių dydžio, polidispersiškumo indekso ir dzeta potencialo tyrimas	26
2.2.5. Emulsijų klampos nustatymas	27
2.2.6. Emulsijų pH tyrimas.....	27
2.2.7. Vizualinis emulsijų stabilumo įvertinimas	27
2.2.8. Emulsijų stabilumo tyrimai pagal lašelių dydžio pokyčius.....	28
2.2.9. Emulsijų antioksidacinių savybių nustatymas.....	28
2.2.10. Aktyvaus popieriaus paruošimas	28
2.2.11. FT-IR spindulių spektroskopija.....	29
2.2.12. Aktyvaus popieriaus antioksidacinių savybių nustatymas	29
2.2.13. Aktyvaus popieriaus mechaninių savybių tyrimas	29
2.2.14. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas	29
2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	30
2.3.1. Eterinių aliejų antioksidacinių savybių nustatymas	30

2.3.2. Krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų skirtingų kompozicijų paruošimas ir jų bendrosios charakteristikos	31
2.3.2.1. Krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų emulsijų bendrosios charakteristikos .	31
2.3.2.2. Krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų emulsijų stabilumo įvertinimas	34
2.3.2.2.1. Vizualinis stabilumo įvertinimas	34
2.3.2.2.2. Skirtingų emulsijų kompozicijų stabilumo įvertinimas, remiantis lašelių dydžio pokyčiais skirtingose temperatūrose.....	38
2.3.3. Emulsijų su citrinžolių ir arbatmedžio eteriniais aliejais antioksidacinių savybių įvertinimas.....	41
2.3.4. Aktyvaus popieriaus paruošimas ir jo savybių tyrimai	42
2.3.4.1. FT-IR spindulių spektroskopija.....	42
2.3.4.2. Aktyvaus popieriaus antioksidacinių savybių tyrimas	44
2.3.4.3. Liejimo ir įmirkymo metodais paruošto popieriaus mechaninių savybių tyrimas ir palyginimas.....	46
3. Inžinerinė dalis.....	50
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	52
Išvados	57
Literatūros sąrašas	58

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Citrinžolių eterinio aliejaus priklausomybė nuo išgavimo būdo bei panaudotos augalo dalies [4]	14
2 lentelė. Emulsijų gavimo metodai ir jų mechanizmai [1, 20]	17
3 lentelė. Emulsijų nestabilumo mechanizmai [21, 22]	18
4 lentelė. Emulsijos stabilumo priklausomybė nuo dzeta potencialo [27].....	20
5 lentelė. Darbo metu naudotos medžiagos bei reagentai	25
6 lentelė. Emulsijų su citrinžolių arba arbatmedžio eteriniais aliejais kompozicijos	26
7 lentelė. Bendrosios emulsijų su citrinžolių eterinių aliejumi charakteristikos.....	32
8 lentelė. Bendrosios emulsijų su arbatmedžio eteriniu aliejumi charakteristikos	32
9 lentelė. OSA-CIT kompozicijų, laikytų 7 paras skirtingose temperatūrose sedimentacijos, kremėjimo, ir vandeningumo indeksai	34
10 lentelė. OSA-ARB kompozicijų, laikytų 7 paras skirtingose temperatūrose sedimentacijos, kremėjimo ir vandeningumo indeksai	36
11 lentelė. Liejimo metodu gauto aktyvaus popieriaus storis, užneštos emulsijos kiekis ir antioksidacinis aktyvumas	44
12 lentelė. Įmirkymo metodu gauto popieriaus storis, užneštos emulsijos kiekis ir antioksidacinis aktyvumas	45
13 lentelė. Liejimo ir įmirkymo metodais paruošto popieriaus bandinių pradiniai duomenys.....	46
14 lentelė. Darbo aplinkoje pasireiškiantys rizikos veiksniai, jų kategorija, charakteristika ir apsaugos priemonės	52
15 lentelė. Tiriamajame darbe naudotos nepavojingos medžiagos	53
16 lentelė. Tiriamajame darbe naudotos pavojingos cheminės medžiagos.....	53

Paveikslų sąrašas

1 pav. Neralio bei geranio cheminė struktūra	13
2 pav. Kalio (K ⁺), vandenilio (H ⁺) jonų bei DNR nutekėjimas iš bakterinės ląstelės	15
3 pav. Supaprastintas biopolimerinių plėvelių ir dangų gamybos principas.....	23
4 pav. Vizualiai įvertinti emulsijų nestabilumo bruožai	27
5 pav. Antioksidacinio aktyvumo nustatymas (DPPH metodu) skirtingose eterinių aliejų rūšyse...	30
6 pav. Antioksidacinio aktyvumo priklausomybė nuo eterinio aliejaus koncentracijos	30
7 pav. OSA-CIT ir OSA-ARB kompozicijų gavimo schema	31
8 pav. OSA-CIT emulsijų bendro stabilumo priklausomybė nuo sendinimo temperatūros ir eterinio aliejaus kiekio (2,5 %, 5,0%, 10 %), kai bandinių sudėtyje yra: A – 20 % OSA krakmolo, B – 25 % OSA krakmolo, C – 30% OSA krakmolo.....	35
9 pav. OSA-ARB emulsijų bendro stabilumo priklausomybė nuo sendinimo temperatūros ir eterinio aliejaus kiekio (2,5 %, 5,0%, 10 %), kai bandinių sudėtyje yra: A – 20 % OSA krakmolo, B – 25 % OSA krakmolo, C – 30% OSA krakmolo.....	37
10 pav. OSA-CIT emulsijų lašelių dydžio priklausomybė nuo emulsijų laikymo temperatūros ir eterinio aliejaus kiekio (2,5 %, 5,0%, 10 %), kai bandinių sudėtyje yra: A – 20 % OSA krakmolo, B – 25 % OSA krakmolo, C – 30% OSA krakmolo	38
11 pav. OSA-ARB-EA emulsijų lašelių dydžio priklausomybė nuo emulsijų laikymo temperatūros ir eterinio aliejaus kiekio (2,5 %, 5,0%, 10 %), kai bandinių sudėtyje yra: A – 20 % OSA krakmolo, B – 25 % OSA krakmolo, C – 30% OSA krakmolo	40
12 pav. OSA(25%)-CIT ir OSA(25%)-ARB emulsijų antioksidacinio aktyvumo priklausomybė nuo eterinio aliejaus kiekio.....	41
13 pav. Nedengto popieriaus, dengto aktyvaus popieriaus su emulsija (OSA(25%)-CIT) ir citrinžolių eterinio aliejaus spektrai	43
14 pav. Popieriaus, dengto aktyvaus popieriaus su emulsija (OSA(25%)-ARB) ir arbatmedžio eterinio aliejaus spektrai	43
15 pav. Liejimo metodu (LM) paruošto popieriaus mechaninių savybių priklausomybė nuo eterinio aliejaus kiekio ir jo rūšies, kai tiriama: A – maksimali tempimo jėga, B – Jungo modulis, C – santykinė ištįsa, D – trūkimo stipris.....	47
16 pav. Įmirkymo metodu (IM) paruošto popieriaus mechaninių savybių priklausomybė nuo eterinio aliejaus kiekio ir jo rūšies, kai tiriama: A – maksimali tempimo jėga, B – Jungo modulis, C – santykinė ištįsa, D – Trūkimo stipris	48
19 pav. Aktyvaus popieriaus gamybos principinė technologinė schema:.....	51

Santrumpų sąrašas

FT-IR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

CIT – citrinžolių eterinis aliejus;

ARB – arbatmedžio eterinis aliejus;

OSA – natrio oktenilsukcinatas;

OSA krakmolas – natrio oktenilo sukcinatu modifikuotas krakmolas;

OSA-CIT – OSA krakmolo ir citrinžolių eterinio aliejaus kompozicija;

OSA-ARB – OSA krakmolo ir arbatmedžio eterinio aliejaus kompozicija;

OSA-EA – OSA krakmolo ir eterinio aliejaus kompozicija;

LM – liejimo metodas;

ĮM – įmirkymo metodas;

LM-CIT – liejimo metodu paruoštas popierius, padengtas emulsija su citrinžolių eteriniu aliejumi;

LM-ARB – liejimo metodu paruoštas popierius, padengtas emulsija su arbatmedžio eteriniu aliejumi;

ĮM-CIT – įmirkymo metodu paruoštas popierius, įmirkytas emulsijoje su citrinžolių eteriniu aliejumi;

LM-CIT – įmirkymo metodu paruoštas popierius, įmirkytas emulsijoje su arbatmedžio eteriniu aliejumi.

Įvadas

Šiame greitai besikeičiame ir besivystančiame pasaulyje vis dažniau yra atkreipiamas dėmesys į natūraliai gamtoje randamas medžiagas, kurios yra draugiškos aplinkai bei teikia naudą žmogaus sveikatai. Vienos tokių medžiagų yra eteriniai aliejai, kurie yra randami aromatiniuose ir vaistiniuose augaluose bei savo sudėtyje turi bioaktyvių komponentų, pasižyminčių įvairiu biologiniu poveikiu. Eteriniai aliejai ar jų sudedamosios dalys yra naudojamos maisto, kosmetikos, parfumerijos, medicinos, farmacijos bei žemės ūkio pramonės srityse. Platų šių medžiagų panaudojimą lemia antioksidacinis, priešuždegiminis, antibakterinis, priešgrybelinis bei insekticidinės poveikis. Neretai eterinių aliejų pritaikymą apsunkina didelis jų hidrofobiškumas, mažas tirpumas vandenyje bei didelis lakumas. Šie trūkumai gali būti išspręsti eterinius aliejus įmobilizuojant biopolimeruose, sudarant koloidines sistemas – emulsijas [1].

Krakkolas yra vienas iš gausiausiai gamtoje paplitusių biopolimerų, kuris gali būti išgaunamas iš įvairių augalų – kukurūzų, bulvių, kviečių ar ryžių. Taip pat šis polisacharidas yra pigi, lengvai prieinama bei žmogaus sveikatai pavojaus nekelianti medžiaga. Deja, gamtinio krakmolo pritaikymas yra ribotas dėl tam tikrų jo savybių, pavyzdžiui, nedidelio terminio stabilumo ir mažo tirpumo vandenyje. Tam, jog biopolimeras pasižymėtų geresnėmis funkcinėmis savybėmis yra atliekamas jo modifikavimas, kuris gali būti fizikinis, cheminis arba fermentinis. Vienas dažniausiai taikomų modifikacijos būdų yra krakmolo esterifikacija, kurios metu polisacharidas yra veikiamas natrio oktenilo sukcinatu. Po modifikacijos yra gaunamas amfifilinėmis savybėmis pasižymintis polisacharidas, kuris savo sudėtyje turi ir hidrofilinių, ir hidrofobinių funkcinių grupių. Toks krakkolas gali būti panaudotas plėvelių ar dangų gamybai, gelio sudarymui ar eterinių aliejų įmobilizavimui [2].

Darbo tikslas – parinkti optimalias sąlygas emulsijų gavimui, įmobilizuojant eterinius aliejus krakmolo natrio oktenilsukcinate ir ištirti gautų kompozicijų savybes bei įvertinti jų panaudojimą aktyvaus popieriaus gamybai.

Siekiant įgyvendinti išsikeltus tikslus suformuluojami šie uždaviniai:

1. ištirti įvairių eterinių aliejų antioksidacinį aktyvumą bei jo priklausomybę nuo eterinio aliejus koncentracijos;
2. paruošti skirtingas emulsijų kompozicijas iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų bei nustatyti jų bendrąsias savybes;
3. įvertinti emulsijų kompozicijų iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų stabilumą;
4. nustatyti emulsijų kompozicijų iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų antioksidacinį aktyvumą;
5. paruošti aktyvų popierių panaudojant emulsijų kompozicijas iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų bei ištirti jo savybes;
6. pateikti aktyvaus popieriaus gamybos technologines rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Eteriniai aliejai

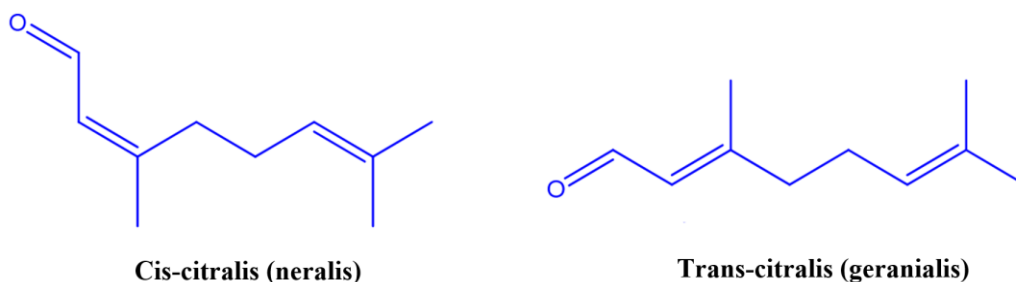
Eteriniai aliejai – tai kvapnios, lakios bei gamtinės kilmės medžiagos, pasižyminčios hidrofobinėmis savybėmis [1]. Jie yra randami įvairiose augalų dalyse, pavyzdžiui, lapuose, žieduose, sėklose, šaknyse, žievėje bei šakniastiebiuose [3]. Analizuojamas medžiagas galima išgauti distiliuojant garais, sauso distiliavimo, hidrodistiliavimo būdu bei mechaninio ekstrahavimo metu.

Eteriniai aliejai yra kompleksiški mišiniai, kuriuose galima rasti daugiau kaip 300 skirtingų organinių, mažos molekulinės masės cheminių junginių. Įprastai augalinių aliejų sudėtyje yra du ar trys pagrindiniai komponentai, kurių koncentracija gali kisti nuo 20 % iki 70 %, o kitų junginių randami kiekiai yra labai nedideli [3]. Eteriniai aliejai ar jų sudedamosios dalys yra plačiai naudojamos maisto, kosmetikos, parfumerijos bei farmacijos pramonės šakose. Platų augalinių aliejų pritaikymą lemia jų sudėtyje nustatomi bioaktyvūs komponentai: monoterpenai, fenilpropenai, seskviterpenai, aldehydai, ketonai bei esteriai [1]. Pastarieji junginiai eteriniams aliejams suteikia biologinį aktyvumą, kuris pasireiškia antioksidaciniu, antimikrobiniu, priešuždegiminiu, antivirusiniu bei priešgrybeliniu poveikiu [3].

1.1.1. Citrinžolių (lot. *Cymbopogon citratus*) eterinis aliejus – panaudojimo galimybės, fitocheminė sudėtis ir biologinės savybės

Citrinžolė yra aromatinga, kupstuota ir daugiametė žolė, užauganti iki 1,5 metro bei priklausanti *Poaceae* augalų šeimai. Manoma, jog citrinžolė yra kilusi iš Malaizijos, o dabar plačiai paplitusi po visą pasaulį ir auginama Pietų Amerikoje, dalyje Afrikos, Pietryčių Azijos ir Indijos vandenyno šalyse. Komerciniais tikslais, citrinžolė dažniausiai yra auginama, dėl jos lapuose esančio eterinio aliejaus [4]. Aliejus yra plačiai naudojamas maisto, vaistų, gėrimų, kosmetikos pramonės srityse. Taip pat citrinžolių eterinis aliejus gali būti pritaikomas muilo bei ploviklių gamyboje [4, 5]. Vadovaujantis „Maisto ir vaistų administracija“ (angl. *Food and Drug Administration*) analizuojamas augalinis aliejus yra pripažintas saugiu vartoti ir gali būti naudojamas kaip maisto priedas, vietoje sintetinių [4].

Vienas pagrindinių cheminių komponentų, esančių citrinžolių eterinio aliejaus sudėtyje, yra citralis. Šis junginys yra dviejų izomerinių aciklinių monoterpenų aldehydų mišinys (žr. 1 pav.), sudarytas iš neralio ir geranialio. Pastarųjų junginių bendras kiekis gali kisti nuo 23,6 iki 91,8 % [6]. Remiantis mokslinės literatūros duomenimis, citrinžolių eterinis aliejus yra laikomas kokybišku tada, kai jo sudėtyje yra ne mažiau kaip 75 % citralio [4]. Be to, svarbu paminėti tai, jog geranialis analizuojamam eteriniam aliejui suteikia stiprų citrinos kvapą, o neralis formuoja saldesnį gėlių bei žolelių aromatą primenantį kvapą.



1 pav. Neralio bei geranialio cheminė struktūra [7]

Taip pat analizuojamame augaliniame aliejuje yra randamas mircenas (iki 16,2 %), geraniolis (iki 41,2 %) bei geranilo acetatas (iki 4,1 %) [6]. Kiti cheminiai junginiai, nustatyti citrinžolių eteriniame aliejuje bei priklausantys terpenų grupei, yra limonenas (iki 7,9) ir citronelalis (iki 12,8 %). Šiek tiek mažesnėmis frakcijomis yra randama α -pineno (iki 2,1 %), β -pineno (iki 6 %), β -kariofileno (iki 2,5 %) bei α -kopeno (iki 1,3 %) [4]. Citrinžolių eterinio aliejaus sudėtį lemia daugybę faktorių: augalo rūšis, jo brandos etapas, auginimo sąlygos, klimatas, ekstrahavimo būdas bei augalo dalis iš kurios buvo išgautas aliejus [4, 6].

Citrinžolių eteriniame aliejuje yra randamos fitocheminės medžiagos, kurioms yra būdingas biologinis aktyvumas. Mokslinės literatūros duomenimis, analizuojamas augalinis aliejus pasižymi antioksidaciniu aktyvumu, kurį lemia jo sudėtyje esantis citralis, priklausantis terpenų junginių klasei [4]. Taip pat teigiama, jog citrinžolių eterinio aliejaus antioksidacinis aktyvumas priklauso nuo distiliavimo metodo bei augalo dalies, iš kurios buvo išgautas aliejus (žr. 1 lentelę). Be to antioksidacinis aktyvumas priklauso ir nuo augalo augimo vietos. Pritaikius laisvųjų radikalų surišimo (DPPH) metodą nustatyta, jog didesnę antioksidacinę aktyvumą turi iš Egipte užaugintos citrinžolės išgautas eterinis aliejus nei iš užaugintos Saudo Arabijoje [4].

1 lentelė. Citrinžolių eterinio aliejaus priklausomybė nuo išgavimo būdo bei panaudotos augalo dalies [4]

Eterinio aliejaus gavimui, panaudota augalo dalis	Ekstrahavimo metodas	Antioksidacinis aktyvumas, %
Stiebas	Distiliavimas garais	73
Visos augalo dalys (stiebas, lapai, šaknis)	Distiliavimas vandeniu	70
Lapai	Distiliavimas garais	61
Lapai	Distiliavimas vandeniu	58

Citrinžolių eterinio aliejaus komponentai – citralis, geranialis bei 1,8-cineolas, veikia sinergetiškai ir stabdo bei lėtina bakterijų, mielių bei grybų augimą bei tolimesnę mikroorganizmų vystymąsi [4, 8]. Moksliniai tyrimai parodė, jog citralis yra vienas iš pagrindinių komponentų, gebančių pažeisti mikroskopinių grybų ląstelių sienelę, tokiu būdu slopindamas jos sintezę, o dėl pažeistos organelės, grybo ląstelė galiausiai žūsta [4]. Nustatyta, jog citrinžolių eterinis aliejus stabdo *Aspergillus niger*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium digitatum* bei *Penicillium italicum* mikroskopinių grybų augimą [8]. Valkova ir kiti (2022), atliko tyrimą kuriuo buvo išsiaiškinta, jog analizuojamas aliejus pasižymi stipriomis antibakterinėmis savybėmis. Ištyrus citrinžolių eterinio aliejaus poveikį prieš gramteigiamas (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* ir *Bacillus subtilis*) bei gramneigiamas bakterijas (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* ir *Pseudomonas aeruginosa*) prieita prie išvados, jog jis efektyviau inhibuoja gramteigiamų bakterijų poveikį [8]. Tai yra aiškinama tuo, jog pastarosios bakterijos neturi išorinės membranos, o gramneigiamas bakterijų sienelės, sudarytas peptidoglikano, gaubia išorinė membrana, kuri riboja medžiagų patekimą į ląstelės vidų [8, 9]. Taigi dėl mažo išorinės membranos pralaidumo, gramneigiamos bakterijos yra atsparesnės citrinžolių eterinio aliejaus antibakteriniam poveikiui nei gramteigiamos [8].

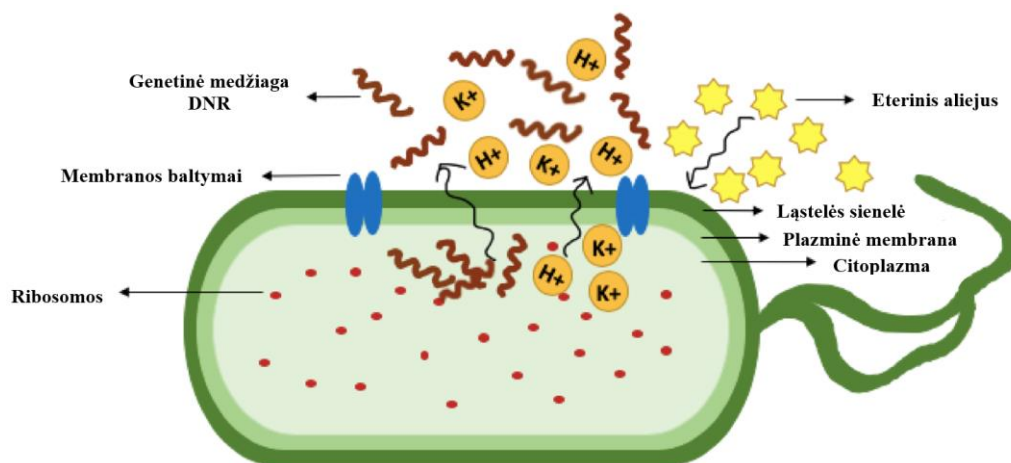
1.1.2. Arbatmedžio (lot. *Melaleuca alternifolia*) eterinis aliejus – panaudojimo galimybės, fitocheminė sudėtis ir biologinės savybės

Arbatmedis (lot. *Melaleuca alternifolia*), kuris taip pat yra atpažįstamas ir pražangialiapės mirtenės pavadinimu, priklauso *Myrtaceae* augalų šeimai, kilusiai iš Australijos [10]. Arbatmedis – nedidelis medis, kuriam yra būdinga krūminga laja bei balkšva žievė. Šis augalas gali užaugti iki septynių

metrų aukščio ir dažniausiai yra randamas upių pakrantėse bei pelkėtose vietovėse [11]. Arbatmedis ir kitos rūšys – *M. quinquenervia*, *M. bracteata* bei *M. cajuputi* yra gerai žinomos dėl jų sudėtyje esančio ir visame pasaulyje vertinamo eterinio aliejaus. Istoriniai šaltiniai liudija, jog arbatmedžio eterinis aliejus buvo naudojamas Antrojo Pasaulinio karo metu, kaip vabzdžius atbaidanti priemonė bei antimikrobinis agentas. Šiomis dienomis aptariamas aliejus yra naudojamas kaip konservantas maisto pramonėje, kosmetikos gamyboje bei aromaterapijoje [12]. Taip pat dėl stiprių priešuždegiminių savybių, arbatmedžio eterinis aliejus yra naudojamas medicinoje gydant odos problemas, pavyzdžiui, aknę. Teigiama, jog šis aliejus greitina žaizdų gijimą bei yra veiksmingas gydant grybelines infekcijas [13, 12].

Arbatmedžio eteriam aliejui yra būdinga skaidri arba šiek tiek gelsva spalva. Taip pat jam yra būdingas vėsinantis poveikis bei stiprus kamparo bei mentolio kvapas. Analizuojamas aliejus lengvai tirpsta alkoholiniuose tirpikliuose bei acetone, tačiau yra mažai tirpus vandenyje. Arbatmedžio eterinių aliejų sudaro apie šimtas skirtingų cheminių junginių [12]. Vieni pagrindinių minėtojo eterinio aliejaus komponentai, priklausantys terpenų angliavandeniliams, yra terpineno-4-olis (40,44 %), α -terpinenas (7,69 %), γ -terpinenas (19,54 %), α -terpineolis (6,91 %), 1,8-cineolis (5,20 %) bei terpinolenas (1,76 %) [10, 12]. Taip pat arbatmedžio eteriniame aliejuje yra randamas α -pinenas (5,86 %), sabinenas (0,20 %), limonenas (1,36 %) ir p-cymenas (1,20 %) [13]. Aplinkos veiksniai: šviesa, drėgmė, oras bei šiluma gali pakeisti augalinio aliejaus sudėtį. Pavyzdžiui, veikiant minėtiesiems veiksniams po kurio laiko α -terpinenas ir γ -terpinenas gali suirti. Todėl siekiant išvengti arbatmedžio eterinio aliejaus cheminės sudėties pokyčių, jį reikia laikyti vėsioje, sausoje ir tamsioje vietoje [12].

Arbatmedžio eterinis aliejus pasižymi stipriomis antibakterinėmis savybėmis. Šis biologinis aktyvumas pasireiškia, dėl analizuojamo aliejaus sudėtyje esančio terpinen-4-olio. Tačiau kitas komponentas – 1,8-cineolis, taip pat veiksmingai veikia prieš *Streptococcus pyogenes* mikroorganizmą [10]. Borotova ir kiti (2022) teigia, jog analizuojamas aliejus slopina nepageidaujamų mikroorganizmų metabolizmą bei padidina membranos pralaidumą, kuri sukelia eterinio aliejaus hidrofobiškumas [10, 14]. Šią savybę arbatmedžio eteriniam aliejui suteikia jo sudėtyje esantys terpenai, kurie stipriai sąveikauja su mikroorganizmų membranos lipidais, užtikrinančiais pastarosios organelės mažą pralaidumą [15]. Kai ląstelės membrana tampa labiau pralaidi, ji netenka tam tikrų elementų: genetinę medžiagą DNR, kalio bei vandenilio jonus (žr. 2 pav.). Netekusi gyvybiškai svarbių elementų, bakterijos ląstelė suyra [14].



2 pav. Kalio (K⁺), vandenilio (H⁺) jonų bei DNR nutekėjimas iš bakterinės ląstelės [14]

Tyrėjas Puvača ir kiti (2019) atliko tyrimą, norėdami išsiaiškinti, kokį poveikį turi arbatmedžio eterinis aliejus *Escherichia Coli* bakterijai. Nustatyta, jog patogeninis mikroorganizmas neteko kalio jonų, buvo prislopintas ląstelinis kvėpavimas bei pasireiškė organelių koaguliacija [11]. Taip pat svarbu paminėti, jog kai kurios patogeninės bakterijos geba suformuoti bioplėvelę, kuri suteikia mikroorganizmams didesnę atsparumą neigiamiems išorės veiksniams. Nustatyta, kad arbatmedžio eterinis aliejus veiksmingai veikia prieš *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* bei *Candida albicans* bioplėveles formuojančias bakterijas [10].

Remiantis moksline literatūra, arbatmedžio eteriniam aliejui yra būdingas antioksidacinis poveikis, kurį lemia jo sudėtyje esantys bioaktyvūs komponentai: α -terpinenas, terpinolenas, terpineno-4-olis bei γ -terpinenas [10, 12]. Kim'as ir kiti (2004) nustatė, jog 10 μ l/ml metanolio ir minėtojo aliejaus tirpalui, taikant laisvųjų radikalų surišimo metodą, yra būdingas 80 % antioksidacinis aktyvumas. Kiti mokslininkai Jeyakani's ir Rajalakshmi's (2021) pateikė, jog arbatmedžio eterinio aliejaus analizuojamas biologinis poveikis gali kisti nuo 58,52 iki 70,41 %, Shah'as (2019) nustatė kiek kitokias reikšmes, kintančias intervale nuo 39,56 iki 60,44 % [10]. Antioksidacinis aktyvumas yra kintantis dydis ir susijęs su eterinio aliejaus chemine sudėtimi. Manoma, jog didžiausią įtaką arbatmedžio eterinio aliejaus antioksidaciniam aktyvui turi α -terpinenas bei terpinolenas. Todėl esant mažesniems minėtųjų junginių kiekiams, aliejaus biologinis poveikis gali sumažėti [10].

1.2. Emulsijų charakteristika, tipai bei gavimo būdai

Emulsija – tai dviejų tarpusavyje nesimaišančių skysčių, dažniausiai vandens ir aliejaus mišinys, susidarantis panaudojus tam tikrą energijos kiekį. Įprastai emulsijas sudaro daugybė emulsikliu padengtų skysčio lašelių, kurie yra disperguoti kito skysčio terpėje [16]. Lašelių dydis paprastai būna nuo 200 μ m iki 100 nm ir pagal jų dydį emulsijos yra skirstomos į makroemulsijas (nuo 0,5–100 μ m), mikroemulsijas (nuo 100 iki 1000 nm) bei nanoemulsijas (nuo 10 iki 100 nm) [1, 16]. Emulsijų mokslo ir technologijų principai labai dažnai yra pritaikomi maisto pramonėje gaminant įvairius maisto produktus, pavyzdžiui, padažus, desertus, majonezą bei margariną. Dėl savo prigimties emulsijos suteikia šiems maisto produktams išskirtinių funkcinių savybių, tokių kaip išvaizda, tekstūra bei skonis. Taip pat emulsijos yra plačiai naudojamos biologiškai aktyvių medžiagų, pavyzdžiui, eterinių aliejų ar vitaminų įmobilizavimui [16].

1.2.1. Emulsijų tipai

Vanduo aliejuje ir aliejus vandenyje emulsijos. Tai vienos geriausiai žinomų koloidinių sistemų. Vanduo aliejuje tai emulsijos tipas, kai dispersinė terpė yra hidrofobinė medžiaga, pavyzdžiui, aliejus, o dispersinė fazė – vanduo. Analizuojant aliejus vandenyje emulsijas, aliejus, būdamas dispersine faze, yra disperguojamas vandens dispersinėje terpėje. Be to pastaroji koloidinė sistema dar gali būti vadinama atvirkštine emulsija [17].

Kietosiomis dalelėmis stabilizuotos emulsijos (angl. *Pickering emulsions*). Tai emulsijos, kurios yra stabilizuojamos organinėmis ar neorganinėmis koloidinėmis dalelėmis. Minėtosios emulsijos paprastai yra daug atsparesnės Ostvaldo reiškiniai bei koalescencijai nei įprastinės emulsijos [18]. Didesnį stabilumą lemia itin stiprus koloidinių dalelių prisitvirtinimas prie emulsijos lašelių paviršiaus. Emulsijoms stabilizuoti naudojamos kietosios dalelės gali būti baltyminės ar polisacharidų prigimties medžiagos. Keletas baltyminių medžiagų pavyzdžių galėtų būti zeinas (angl. *zein*), gliadinas, sojų baltymai, želatina bei išrūgų baltymai. Kaip polisacharidines medžiagas, naudojamas kietosiomis dalelėmis stabilizuotų emulsijų gamybai, būtų galima išskirti krakmolą,

celiuliozę ar chitiną. Gamtinio krakmolo granulės negali tinkamai adsorbuoti vandens ir aliejaus molekulių, dėl itin didelio hidrofiliškumo. Dėl šios priežasties krakmolos dažnai yra modifikuojamas natrio oktenilsukcinato anhidridu, prijungiant hidrofobines grupes. Tokiu būdu yra gaunamas amfifilinis junginys, turintis tiek hidrofiliškas, tiek hidrofobines funkcines grupes. Taip pat emulsijų stabilizavimui galima naudoti baltymų ir polisacharidų kompleksus [16].

Dvigubos emulsijos. Tai koloidinės sistemos, susidedančios iš vidinės vandens fazės (V_1), kuri yra dispersiškai išskaidyta mažais lašeliais, didesniuose aliejaus lašeliuose (A). Pastarieji yra pasklidę išorinėje vandens fazėje (V_2). Šiuo atveju yra gaunama emulsija, kurioje vandens ir aliejaus emulsija yra pasiskirsčiusi vandenyje (V_1 -A- V_2) [19]. Taip pat gali būti ruošiama emulsija, kurioje aliejus vandenyje emulsija yra disperguojama aliejuje [17]. Tokio tipo emulsijos gali būti naudojamos maisto pramonėje, kaip riebalų pakaitalai, nes savo išvaizda, tekstūra ir skonio pojūčiu primena riebalus. Taip pat dvigubos emulsijos gali būti naudojamos biologiškai aktyviems hidrofiliškiems junginiams imobilizuoti bei atpalaiduoti [16].

Ruošiant dvigubą emulsiją V_1 -A- V_2 pirmasis etapas susideda iš vanduo aliejuje emulsijos paruošimo. Šio etapo metu vanduo yra disperguojamas aliejaus fazėje, kurioje yra aliejuje tirpus emulsiklis. Kito etapo metu gauta vanduo aliejuje emulsija yra homogenizuojama vandens fazėje, kurioje yra vandenyje tirpus emulsiklis. Dvigubos emulsijos gamybos metu labai svarbu palaikyti tinkamą homogenizavimo režimą. Siekiant išvengti fazių atsiskyrimo, antrasis homogenizavimo etapas turi būti vykdomas trumpesnį laiko tarpą bei parenkant mažesnę dispergatoriaus apsisukimų skaičių per minutę [16]. Taip pat šio tipo emulsijoms ruošti reikia ne mažiau kaip dviejų emulsiklių, iš kurių vienas turi būti hidrofobinis, o kitas – hidrofiliškas [17].

Emulgeliai ir mikrogeliai. Į emulsijos dispersinę terpę pridėjus gelį formuojančią medžiagą yra gaunamas emulgelis. Jis gali būti pritaikomas maisto pramonėje, kai norima išgauti pusiau kietos arba labai klampios tekstūros gaminį. Kitas emulsijų tipas yra užpildyti mikrogeliai, kurie yra sudaryti iš lipidų lašelių, patalpintų mažose biopolimerų sferose. Ši sistema gali būti taikoma biologiškai aktyvių medžiagų imobilizavime bei jų atpalaidavime [16].

1.2.2. Emulsijų gavimo būdai

Emulsijas galima paruošti įvairiais būdais, kurie yra skirstomi į dvi grupes – didelės energijos bei mažos energijos metodus [1]. Didelės energijos metodams yra priskiriama aukšto slėgio homogenizacija, ultragarsinis apdorojimas bei mikrofluidizacija, o antrajai grupei priklauso didelio greičio homogenizacija, savaiminės emulsifikacijos bei temperatūrinės fazių inversijos metodas [1, 20]. Minėtųjų emulsijų gavimo būdų mechanizmai, pateikiami 2 lentelėje.

2 lentelė. Emulsijų gavimo metodai ir jų mechanizmai [1, 20]

Metodas	Mechanizmas
Aukšto slėgio homogenizacija	Esant dideliame slėgiui, kuris gali kisti nuo 3 iki 500 MPa, emulsijos komponentai yra veikiami stipria turbulencija, šlyties jėgomis bei kavitacija. Tokiu būdu dideli lašeliai yra suskaldomi į mažesnius.
Ultragarsinis apdorojimas	Naudojant didelio intensyvumo ultragarso bangas, kurių dažnis yra daugiau nei 20 kHz yra sukuriamas akustinis laukas. Šis laukas sukelia kavitaciją, kurios metu greitai susidarę oro burbuliukai, akimirksniu suyra dispersinėje terpėje.

2 lentelės tęsinys

Metodas	Mechanizmas
Mikrofluidizacija	Emulsijų gavimui yra naudojami kombinuoti apdoravimo mechanizmai, pavyzdžiui, didelis slėgis, didelio greičio smūginės jėgos, didelio dažnio vibracija, hidrodinaminė kavitacija ar staigus slėgio pokytis. Dėl ekstremalių sąlygų, emulsijos gavimui skirti komponentai yra suskaidomi į mažus lašelius.
Didelio greičio homogenizacija	Emulsijų gavimui yra naudojami rotoriaus, statoriaus arba didelio greičio maišytuvai, kurių apsisukimų greitis yra apie 6000 – 24000 aps./min. Didelis maišytuvo greitis lemia dispersinės fazės pasiskirstymą dispersinėje terpėje.
Savaiminė emulsifikacija	Emulsija gaunama savaime aliejui ir vandeniui maišantis tam tikroje temperatūroje. Dėl difuzijos, vandeninės prigimties tirpiklis ar paviršiaus aktyvioji medžiaga juda į vandeninę dispersinę terpę. Šis judėjimas sukelia didelę turbulenciją aliejaus ir vandens fazių sąlyčio paviršiuje. Padidėjęs tarpfazinis plotas, skatina savaiminį aliejaus lašelių susidarymą vandenyje.
Temperatūrinė fazių inversija	Dispersinė fazė yra laipsniškai skiedžiama bei naudojamas specifinis emulsiklis, kuris gal keisti savo giminingumą dispersinei fazei, priklausomai nuo temperatūros. Palaikant atitinkamą temperatūrą pasikeičia emulsiklio giminingumas bei prasideda tolygi fazių inversija, t.y. aliejus vandenyje emulsija virsta į vandenio aliejuje kompoziciją ar atvirkščiai.

1.3. Emulsijos stabilumą charakterizuojantys tyrimo metodai

Terminas „emulsijos stabilumas“ įprastai nusako emulsijos gebėjimą išlaikyti nepakitusias fizikines ir chemines savybes bėgant laikui. Kaip fizikines charakteristikas būtų galima išskirti koloidinės sistemos lašelių formą, dydį ar reologines savybes. Taip pat sedimentacija, flokuliacija, koalescencija bei fazių atsiskyrimas yra emulsijoms būdingi nestabilumo procesai [18]. Keletas metodų, kuriais galime įvertinti analizuojamos sistemos stabilumą, apima vizualinį stebėjimą, reologinių savybių, lašelių dydžio pokytį, dzeta potencialo bei paviršiaus krūvio nustatymą [18, 21].

1.3.1. Vizualinis stebėjimas

Vizualinis tyrimo metodas yra vienas paprasčiausių, pigiausių ir greičiausių būdų, kuriuo galima įvertinti tam tikrus emulsijos nestabilumo požymius žiūrint „plika akimi“ [21]. Pavyzdžiui, analizuojant vizualiai galima pastebėti fazių atsiskyrimą, emulsijoje nusėdusias nuosėdas ar emulsijos paviršiuje susidariusį kreminį sluoksnį [21, 22]. Dažniausiai emulsijose pasitaikantys nestabilumo požymiai pateikiami 3 lentelėje. Tačiau vizualinis emulsijų stebėjimo metodas nėra tinkamas flokuliacijos, koalescencijos ar Ostvaldo reiškiniams (angl. *Ostwald ripening*) analizuoti [21]. Dėl šios priežasties yra pasitelkiami kiti tyrimo būdai, kuriais galima įvertinti emulsijų stabilumą.

3 lentelė. Emulsijų nestabilumo mechanizmai [21, 22]

Nestabilumo požymis	Apibrėžimas
Sedimentacija	Kietųjų dalelių nusėdimas, atsirandantis dėl vandens ir aliejaus tankio skirtumo.
Kremėjimas	Emulsijos paviršiuje susidaręs sluoksnis, kai dispersinės fazės lašelių tankis yra mažesnis nei dispersinės terpės.
Flokuliacija	Pavienių emulsijos lašelių agregavimasis.
Koalescencija	Dviejų ar daugiau lašelių susijungimas į didesnę lašelį.
Ostvaldo reiškinys	Pastovus didesnių lašelių didėjimas, išsiskiriant mažesniems lašeliams, kurie ilgainiui išnyksta.
Fazių atsiskyrimas	Visiškas aliejaus ir vandens atsiskyrimas į dvi atskiras fazes.

1.3.2. Emulsijos lašelių dydžio ir jų pasiskirstymo nustatymas

Emulsijos lašelių dydžio ir jų pasiskirstymo nustatymas yra vienas iš pagrindinių rodiklių, kuris charakterizuoja emulsijos stabilumą. Remiantis mokslinės literatūros duomenis, po tam tikro laiko stabilesnės išlieka tos emulsijos, kurių pradinis lašelių dydis yra mažesnis. Tai paaiškinama tuo, jog esant mažesniai lašelių dydžiui, lėčiau vyksta kremėjimo bei sedimentacijos procesai. Taip pat nustatyta, jog didelės molekulinės masės emulsikliai tokie kaip, polisacharidai bei baltymai lemia didesnę emulsijos lašelių dydį nei mažos molekulinės masės junginiai. Tai grindžiama tuo, jog pastarieji emulsikliai, homogenizuojant emulsiją, greičiau suformuoja paviršinį sluoksnį, kuris susidaro tarp dviejų nesimaišančių skysčių ir padidina mažų lašelių atsparumą susilieti į didesnius [23].

Lazerio šviesos difrakcijos metodas. Tai labai gerai žinomas tyrimo būdas, kuriuo galima įvertinti emulsijos lašelių dydį bei jų pasiskirstymą [24]. Šis metodas yra paremtas mokslininkų D. Fraunhoferio difrakcijos bei L. Mi sklaidos teorijomis, kuriomis remiantis skirtingais kampais išmatuotas lašelio sklaidos intensyvumas yra siejamas su lašelio dydžiu ir pasiskirstymu [25]. Prieš atliekant tyrimą emulsijos yra praskiedžiamos ir reikiamas bandinio kiekis supilamas į kiuvetę. Lazerio šviesai sklindant pro mėginį yra išmatuojamas jos sklaidos kampas bei intensyvumas [24, 25]. Nustatyta, jog didesni emulsijos lašeliai šviesos srautą išsklaido nedideliu kampu, o mažesni – atvirksčiai. Įvertinus per bandinį praėjusios spinduliuotės išsklaidymo kampą bei intensyvumą yra apskaičiuojamas lašelių dydis ir pasiskirstymas [24].

Optinė mikroskopija. Ši metodika yra skirta akimis nematomų objektų tyrimui bei yra taikoma emulsijų lašelių dydžio nustatymui [21]. Taip pat tai ganėtinai paprastas bei plačiai naudojamas tyrimo būdas, paremtas regimosios spinduliuotės nukreipimu į analizuojamą objektą ir lęšių pagalba išgaunant iki 1000 kartų padidintą vaizdą. Naudojantis programine įranga yra sugeneruojama histograma, iliustruojanti vidutinį emulsijos lašelių dydį bei jų pasiskirstymą [24]. Taip pat pasitelkiant optinę mikroskopiją, galima identifikuoti tam tikrus emulsijos nestabilumo požymius. Pavyzdžiui, jeigu mikroskopu užfiksuotame vaizde yra pastebimas lašelių susigrupavimas, galima daryti išvadą, jog įvyko flokuliacija. Kai emulsijoje yra pastebimi ir maži, ir dideli lašeliai, įvyksta koalescencija arba Ostvaldo reiškinys [21].

Matematinis apskaičiavimo metodas. Emulsijų lašelių dydį taip pat galima nustatyti, pasinaudojant matematinėmis formulėmis. Golemanov'o ir kt. (2014) nuomone, reikiamos formulės parinkimas priklauso nuo emulsiklio tirpumo dispersinėje terpėje arba fazėje. Jeigu emulsiklis geriau tirpsta dispersinėje terpėje, tai mažiausio lašelio dydžio nustatymui naudojama ši formulė [24]:

$$d_s = \frac{8r_p \varphi_a \rho_{pd}}{\varphi_p} \cdot \frac{\phi_d}{1 - \phi_d}; \quad (1)$$

Jeigu emulsiklis geriau tirpsta dispersinėje fazėje, tai yra naudojama žemiau pateikta formulė [24]:

$$d_s = \frac{8r_p \varphi_a \rho_{pd}}{\varphi_p}; \quad (2)$$

čia: d_s – lašelio dydis; r_p – lašelio spindulys; φ_a – paviršiaus ploto masės dalis, kuri yra padengta dalelėmis; φ_p – kietųjų dalelių masės dalis, tam tikro spindulio lašelyje; ρ_{pd} – lašelių tankio ir dispersinės fazės tankio santykis; ϕ_d – dispersinės fazės tūrio dalis emulsijoje [24].

1.3.3. Dzeta potencialas

Kitas labai svarbus rodiklis, nusakantis emulsijos stabilumą yra dzeta potencialas, kuris dar kitaip yra žinomas, kaip elektrokinetinis potencialas. Šis parametras apibūdina potencialų skirtumą, atsirandantį dispersinės fazės ir dispersinės terpės sąlyčio paviršiuje, dėl skirtingų fazių krūvių [26]. Pastebėta, jog emulsijos stabilumas yra mažiausias, kai dzeta potencialas yra lygus nuliui. Taip pat esant šiai reikšmei koloidinėje sistemoje pasireiškia flokuliacija bei koaguliacija. Detalesnė emulsijos stabilumo priklausomybė nuo dzeta potencialo pateikiama 4 lentelėje [27].

4 lentelė. Emulsijos stabilumo priklausomybė nuo dzeta potencialo [27]

Stabilumas	Dzeta potencialo reikšmė, mV
Emulsija nestabili, pasireiškia flokuliacija bei koaguliacija	0 iki ± 5
Nedidelis stabilumas	± 10 iki ± 30
Vidutinis stabilumas	± 30 iki ± 40
Geras stabilumas	± 40 iki ± 60
Labai aukštas stabilumas	Daugiau nei ± 60

Elektroakustikos metodas. Tai vienas iš keletu tyrimo būdų, kuriuo galima nustatyti dzeta potencialą. Taikant šį metodą yra naudojamas elektroakustinis analizatorius, kuris sukelia aukšto dažnio elektrinius laukus, kurie virpina emulsijos lašelius. Tada yra išmatuojama virpesių srovė, kurios reikšmė priklauso nuo koloidinės sistemos lašelių dydžio bei dzeta potencialo [28].

Elektroforezės metodas. Šio tyrimo metu emulsija yra praskiedžiama ir supilama į celę, kurioje yra elektrodai bei lazerio šviesos šaltinis, apšviečiantis bandinį. Koloidinė sistema yra veikiamą elektrinio lauko ir lašeliai turintys teigiamą arba neigiamą krūvį juda link priešingai įkrauto elektrodo [28]. Lašelių judėjimas elektriniame lauke sukelia lazerio šviesos išsklaidymą, pagal kurį galima nustatyti mėginio dzeta potencialą [28, 29].

1.3.4. Reologija

Emulsijų reologinių savybių nustatymas leidžia įvertinti sąveiką tarp dviejų tarpusavyje nesimaišančių skysčių ir prognozuoti, kada koloidinė sistema grįš į pradinę dviejų fazių būseną [30]. Kaip keletą veiksnių, turinčių įtaką emulsijos reologinėms savybėms būtų galima išskirti dispersinės terpės pH, koloidinės sistemos lašelių dydį bei jų pasiskirstymą, emulsiklio bei aliejaus klampumą [21, 30]. Pastarasis faktorius taip pat turi įtakos emulsijos stabilumui. Tyrėjas Watuzola ir kiti (2017) paruošė emulsijas su skirtingo klampumo aliejais ir vertino kompozicijų stabilumą devynių dienų laikotarpyje. Tyrimo metu buvo naudoti limoneno, kokosų bei sojų pupelių aliejai, kurių klampos atitinkamai buvo lygios 0,8 mP·s, 22,2 mP·s bei 48,8 mP·s. Analizės eigoje pastebėta, jog po dviejų dienų kremėjimas pasireiškė emulsijoje, kurioje buvo naudotas limoneno aliejus, o nestabilumo bruožai kompozicijoje su kokosų aliejumi pasireiškė po keturių dienų. Didžiausias stabilumas buvo būdingas kompozicijai, kurios sudėtyje buvo klampiausias aliejus – sojų pupelių. Taip pat pastaroji emulsija išliko stabili prieš Ostvaldo reiškinį ir palyginti su kitomis kompozicijomis pasižymėjo didesniu stabilumu [30].

Emulsijų reologinių savybių nustatymui yra atliekami įvairūs tyrimai ir stebimi tam tikri parametrai. Labai dažnai yra analizuojamas tamprumo modulis, kuriuo galima įvertinti emulsijos takumo įtempį

[21, 31]. Taip pat kitas labai svarbus parametras yra klampumo modulis. Remiantis mokslinės literatūros duomenimis, emulsijos išlieka stabilios, kai jų tamprumo modulis yra didesnis už klampumo modulį. Verta paminėti tai, jog emulsijos reologiniai parametrai yra tarpusavyje susiję su emulsijos nestabilumo procesais. Nustatyta, jog tamprumo modulis sumažėja, kai padidėja vidutinis emulsijos lašelių dydis bei pasireiškia flokuliacija [30].

1.3.5. Lašelių paviršiaus krūvis

Kitas labai svarbus veiksnys, turintis įtakos emulsijų stabilumui yra lašelių paviršiaus krūvis, kuris susidaro dėl deprotonizacijos ar disociacijos procesų [32]. Lašelio paviršiaus krūvis yra apibūdinamas kaip krūvio tankis lašelio paviršiuje [28]. Emulsijos stabilumas priklauso nuo lašelio paviršiuje esančio krūvio. Mažas paviršiaus krūvis lemia nedidelį lašelių tarpusavio elektrostatinį atstūmimą, todėl lašeliai yra linkę susitelkti į vientisą fazę. Priešingu atveju, kai paviršiaus krūvis yra per didelis, padidėja elektrostatinis atstūmimas tarp lašelių, todėl suformuoti vientisą koloidinę sistemą tarp aliejaus ir vandens tampa sudėtingiau. Dėl šios priežasties stabilesnės yra tos emulsijos, kurių lašeliams yra būdingas mažesnis paviršiaus krūvis. Taip pat yra žinoma, jog paviršiaus krūvis priklauso nuo sistemos pH, todėl lašelių paviršiaus krūvis gali būti sumažintas į emulsiją pridėjus druskų [32]. Svarbu paminėti tai, jog lašelio paviršiaus krūvį apibūdina dzeta potencialas [28], kurio nustatymo metodai pateikiami 1.2.3 skyrelyje (žr. 1.2.3 skyrelį „Dzeta potencialas“).

1.4. Eterinių aliejų pritaikymas

1.4.1. Eterinių aliejų pritaikymas kosmetikos bei medicinos pramonėje

Eteriniai aliejai yra nepaprastai svarbūs kosmetikos pramonėje, nes būtent jie yra veiklieji komponentai, kuriais yra praturtinami įvairūs produktai. Taip pat šios medžiagos suteikia malonų aromatą gaminiams ir atlieka konservantų funkciją. Kaip vienus vertingiausių eterinių aliejų kosmetikos pramonėje būtų galima išskirti citrusų, levandų, eukaliptų bei arbatmedžio [33]. Be to eterinius aliejus galima panaudoti, kaip gydomuosius preparatus gydant žaizdas ir siekiant apsaugoti nuo periodonto ligų. [34, 35, 36].

Eterinių aliejų pritaikymas plaukų priežiūros priemonėse. Rozmarinų bei ramunėlių eteriniai aliejai gali būti pritaikyti plaukų šampūnų bei kondicionierių gamyboje. Teigiama, jog minėtieji aliejai greitai prisiskverbia į galvos odą, stiprina plaukus bei drėkina jų šaknis. Taip pat rozmarinų bei pipirmėčių eteriniai aliejai yra veiksminga priemonė prieš plaukų slinkimą. Šių aliejų sudėtyje yra fenolinių junginių, kurie slopina oksidacinį stresą, kuris sukelia plaukų slinkimą. Be to rozmarinų ir pipirmėčių eteriniai aliejai aktyvina kraujo apytaką plaukų folikuluose, tokiu būdu skatindami plaukų augimą. Abelan'as ir kiti (2021) nustatė, jog į šampūno sudėtį įtraukus čiobrelių, levandų, šalavijų ar bergamotės eterinių aliejų, kosmetikos priemonė veiksmingai pašalina pleiskaną [37].

Eterinių aliejų pritaikymas odos priežiūros priemonėse. Kai kurie eteriniai aliejai pasižymi antibakteriniu poveikiu prieš propionibakterijas bei slopina jų dauginimąsi. Svarbu paminėti, jog minėtoji mikroorganizmų gentis sukelia uždegiminę odos ligą – aknę. Remiantis moksline literatūra, citrinžolių eterinis aliejus veiksmingai veikia prieš propionibakterijas, slopina aknės sukeltus uždegiminius procesus bei mažina riziką randų atsiradimui. Manoma, jog antibakterinį bei priešuždegiminį citrinžolių eterinio aliejaus poveikį lemia, jo sudėtyje esantis komponentas – geraniolis. Be to aknės pažeistą odą veiksmingai gydo pelargonijų eterinis aliejus. Jis taip pat sumažina odos sausumą, dirglumą, senėjimo procesus bei yra veiksmingas prieš dermatitą,

egzemą bei pigmentinių dėmių atsiradimą. Odos priežiūros priemonės, praturtintos pelargonijų eteriniu aliejumi, dėl jo sudėtyje esančio linalolio, citronelolio bei geraniolio, padidina odos elastingumą, skatina kraujotaką ir ląstelių atsinaujinimą. Taip pat kai kurie eteriniai aliejai slopina odos senėjimo procesus, kurie yra sukeliama dėl UV spinduliuotės poveikio. Tawata (2015) ištyrė, jog kriauklinio imbiero eterinis aliejus pasižymi stipriu antioksidaciniu poveikiu prieš UV spindulius sukeltą odos senėjimą. Pastarasis biologinis poveikis yra siejamas su aliejaus sudėtyje esančiais monoterpenais, kurie slopina fermentų (kolagenazę, elastazę, hialuronidazę ir tirozinazę), skatinančių odos senėjimo, veiklą [37].

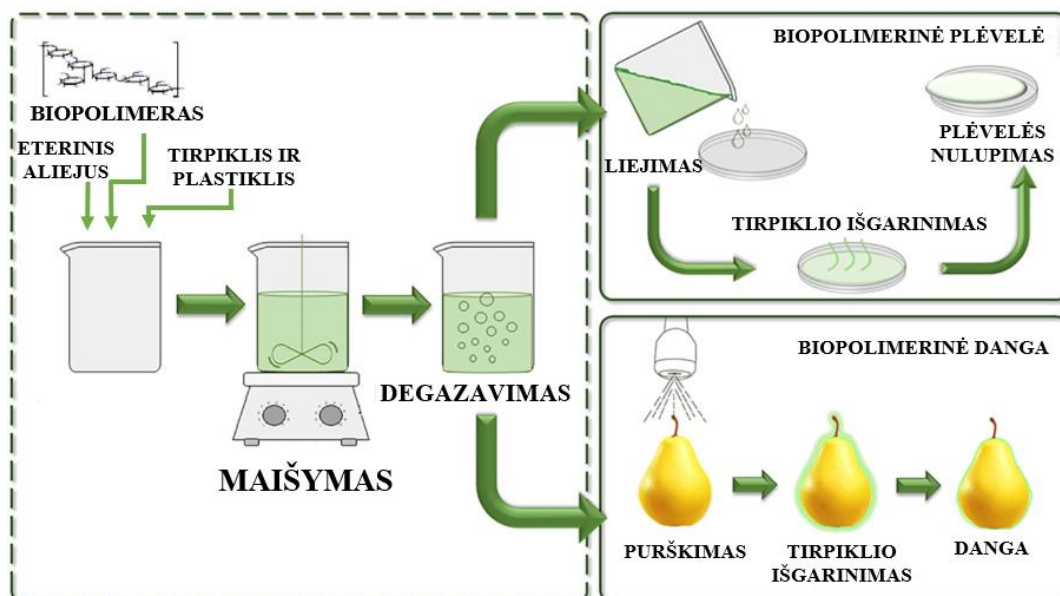
Eterinių aliejų pritaikymas žaizdų gijimą skatinančių preparatų gamyboje. Žaizdų gijimas yra sudėtingas biologinis procesas, kurio metu po susižalojimo yra atstatoma pradinė odos struktūra. Užsitęsęs žaizdų gijimas gali lemti bakterines infekcijas, kurios sukelia vidaus organų pažeidimus, osteomielitą ar sepsį. [38]. Vienas iš būdų, galinčių užkirsti kelią mikrobiniam žaizdų užkrėtimams yra hidrogeliai, praturtinti eteriniais aliejais, kurie ne tik pasižymi antimikrobiniu poveikiu, bet ir palengvina žaizdų gijimą. Tyrėjas Mahmood'as (2021) sukūrė galano dervos hidrogelius, praturtintus levandų eteriniu aliejumi bei antibiotiku ofloksacinu. Ši kompozicija pasižymėjo antioksidaciniu aktyvumu prieš laisvuosius radikalus, o tai lemia veiksmingesnį žaizdos gijimą. Be to minėtasis hidrogelis efektyviai veikia prieš *Escherichia Coli* ir *Staphylococcus aureus* bakterijas. Arbatmedžio eterinis aliejus gali būti pritaikytas žaizdų gijimo preparatams. Flores'as ir kiti (2014) ištyrė hidrogelio, praturtinto arbatmedžio eterinio aliejaus nanoemulsija savybes. Paašškėjo, jog minėtosios kompozicijos pH kinta nuo 5,6 iki 5,8 pH vertės, kuri yra artima natūraliam odos pH ir todėl šis hidrogelis negali sukelti nemalonaus odos dirginimo. Taip pat hidrogelis su arbatmedžio eteriniu aliejumi slopina gramteigiamų ir gramneigiamų bakterijų vystymąsi [39]. Taip pat buvo pagaminta plėvelė, sudaryta iš arbatmedžio eterinio aliejaus, įmobilizuoto chitozane. Pastaroji kompozicija pasižymėjo dideliu antibakteriniu ir priešgrybeliniu aktyvumu prieš *Listeria monocytogenes* bei *Penicillium italicum* mikroorganizmus [38]. Remiantis moksline literatūra hidrogeliai, praturtinti čiobrelių eteriniu aliejumi pasižymi itin greitu žaizdų gydymu, o tai užkerta kelią komplikacijoms. Natrio alginato, polivinilo acetato ir čiobrelių eterinio aliejaus hidrogeliui yra būdingas stiprus antibakterinis poveikis prieš *Pseudomonas aureginosa* bei *Staphylococcus epidermis* bakterijas bei *Candida albicans* mieles, o hidrogeliai be eterinio aliejaus nepasižymėjo antibakterinėmis savybėmis. Siekiant sumažinti žaizdų skausmą bei priešuždegimines reakcijas, gali būti naudojamas kolageno hidrogelis, praturtintas pluoštinių kanapių eteriniu aliejumi. Taip pat ši kompozicija slopina RNR, DNR, baltymų sintezę bakterinėje ląstelėje bei sutrikdo membranos pralaidumą [39].

Arbatmedžio eterinio aliejaus pritaikymas periodonto ligų gydyme. Paradantozė bei dantenu uždegimas yra vienos dažniausių dantenu ligų su kuriomis susiduria daugelis žmonių. Pastaruosius susirgimus sukelia mikrobai, atsirandantys palei žmogaus dantenas, dėl netinkamos burnos higienos priežiūros. *In vitro* tyrimai atskleidė, jog arbatmedžio eterinis aliejus pasižymi antiseptinėmis, antibakterinėmis, priešuždegiminėmis bei priešgrybelinėmis savybėmis prieš dantenu ligas. Remiantis moksline literatūra, arbatmedžio eterinis aliejus slopina *Fusobacterium nucleatum*, *Porphyromonas gingivalis*, *Streptococcus mutans* bei *Streptococcus sobrinus* mikroorganizmų, sukeliančių paradantozę, augimą bei bakterinės bioplėvelės formavimąsi palei dantenas. Burnos priežiūrai pritaikytas gelis su minėtuoju aliejumi taip pat stabdo bioplėvelės susidarymą, mažina dantenu uždegimą sukeliančių bakterijų skaičių burnoje bei seilėse [36].

1.4.2. Eterinių aliejų pritaikymas aktyvių maisto pakuočių gamyboje

Viena iš pagrindinių maisto pakuočių funkcijų yra apsaugoti maisto produktus nuo išorinių aplinkos veiksnių tokių kaip – temperatūra, drėgmė bei šviesos poveikis. Taip pat įpakuotas maistas yra apsaugomas nuo aplinkoje esančių pašalinių kvapų, mikroorganizmų, dulkių bei mechaninio poveikio. Šiomis dienomis itin daug dėmesio yra skiriama aktyvioms pakuotėms, kurios gali garantuoti maisto saugą ir kokybę, prailginti produkto tinkamumo vartoti terminą, išlaikant arba pagerinant jo savybes [40, 41]. Be to kuriant aktyvias pakuotes stengiamasi naudoti gamtoje suyrančias, nekenksmingas ir biologiniu aktyvumu pasižyminčias žaliavas. Vienas tokių pavyzdžių yra eteriniai aliejai, kurie slopina pelėsių, mielių ir bakterijų augimą bei užkerta kelią oksidaciniam maisto produktų gedimui [41].

Eterinius aliejus galima pritaikyti biopolimerinių plėvelių bei dangų gamybai. Šiuo atveju eteriniai aliejai yra panaudojami kaip medžiagos, pasižyminčios antimikrobiniu poveikiu [41, 42]. Gaminant plėveles kaip polimeras labai dažnai yra naudojamas krakmolas, kurį panaudojus plėveles galima suformuoti liejimo arba ekstruzijos būdu. Be to plėvelių gamybai yra reikalingas tirpiklis, kuris dažniausiai yra vanduo bei gali būti naudojami plastikliai tokie kaip – glicerolis ar sorbitolis. Taikant liejimo būdą paruošta krakmolo bei eterinio aliejaus emulsija yra supilama į nedideles lėkšteles ir laukiama, kol plėvelė nudžius. Taip pat paruoštą emulsiją galima purkšti tiesiogiai ant produktų paviršiaus, kurį padengtų bioaktyvi danga. Vienas pagrindinių liejimo technikos trūkumų yra tas, jog ją sunku pritaikyti didelio masto gamybose, dėl ilgo džiovinimo proceso [42]. Supaprastintas plėvelių bei dangos gamybos procesas yra pavaizduotas 3 paveiksle. Norint pritaikyti bioaktyvias plėveles didelės apimties gamybose, kaip alternatyva gali būti taikoma ekstruzija. Naudojant šį metodą, plėvelės yra formuojamos termomechaniniu būdu. Ekstruzijos proceso privalumas yra tai, jog šiuo metodu galima apdoroti didelio klampumo polimerus nenaudojant tirpiklių, tačiau pagrindinis šios technikos trūkumas yra tai, jog sunku kontroliuoti gaminamų plėvelių tekstūrą [42].



3 pav. Supaprastintas biopolimerinių plėvelių ir dangų gamybos principas [42]

Bioaktyvių plėvelių bei dangų pritaikymas vaisių ir daržovių pramonėje. Bioplėvelių biologinis poveikis priklauso nuo to, koks eterinis aliejus yra įmobilizuotas. Pavyzdžiui, iš kukurūzų krakmolo bei cinamono aldehido pagaminta plėvelė buvo pritaikyta braškių įpakavimui. Tyrimai atskleidė, jog

minėtoji pakuotė veiksmingai veikia prieš *Botrytis cinerea*, *Escherichia coli* bei *Rhizopus* genties pelėsinius grybus [41]. Wang'as ir kiti (2011) taip pat analizavimo braškų gedimo procesą, uogas laikant gofruoto kartono dėžėje, kuri buvo padengta raudonėlio eterinio aliejaus emulsija. Buvo nustatyta, jog tokioje pakuotėje laikomų braškių gedimo greitis sumažėjo apie 69 % ir uogų laikymo laikotarpis prailgėjo trimis dienomis [43]. Priešgrybelinis poveikis yra būdingas chitozano plėvelėms bei dangoms, kuriose yra įmobilizuoti cinamono lapų, raudonėlių arba citrinžolių eteriniai aliejai. Minėtosios kompozicijos buvo pritaikytos granatų įpakavimui ir nustatyta, jog stipriausiu biologiniu poveikiu pasižymėjo chitozano bei raudonėlio eterinio aliejaus danga, kuris stabdo pilkojo pelėsio bei *Penicillium* genties mikroskopinių grybų vystymąsi [41]. Iš metilceliuliozės, raudonėlių, kvapniųjų pipirų bei citrinžolių eterinių aliejų mišinio pagaminta plėvelė, apsaugo šviežius brokolius nuo patogeninės bakterijos *Listeria monocytogenes* bei pasižymi stipriu antimikrobiniu poveikiu dvylikos dienų laikotarpyje. O prolaminų baltymų dangos su cinamono bei garstyčių eteriniais aliejais apsaugo pomodoro paviršių nuo mikroorganizmų poveikio bei padeda išlaikyti nepakitusių daržovės svorį, tvirtumą bei spalvą [40].

Bioaktyvių plėvelių pritaikymas mėsos pramonėje. Mokslinėje literatūroje gausiu informacijos, jog eteriniai aliejai gali būti pritaikomi mėsos gaminių pakuočių gamybai. Iš celiuliozės acetato ir rozmarinų eterinio aliejaus pagaminta plėvelė buvo panaudota vištienos krūtinėlės įpakavimui ir nustatyta, jog minėtasis aliejus stabdo koliforminių bakterijų augimą. Plėvelės, pagamintos iš chitozano bei citrinų eterinio aliejaus biologinis poveikis buvo ištirtas panaudojant jautienos mėsą. Išsiaiškinta, jog ši plėvelės kompozicija trikdo nepageidaujamų mikroorganizmų kvėpavimą bei prailgina gaminio galiojimo laiką [43]. Tyrėjas Azarifar'as (2020) taip pat kaip tiriamąjį objektą pasirinkto žalią jautienos mėsą, kurios įpakavimui buvo panaudota plėvelė, sudaryta iš celiuliozės ir chitino biopolimerų mišinio bei kmynų eterinio aliejaus. Nustatyta, jog buvo prislopintas pieno rūgšties, mielių, pelėsio ir *Pseudomonas* genties bakterijų augimas ir mėsa ilgiau išlaikė nepakitusią cheminę sudėtį, spalvą bei juslines savybes [44].

1.5. Projekto temos ir uždavinių pagrindimas

Ne paslaptis, jog šių dienų vartotojai yra linkę rinktis produktus, pagamintus iš natūralių, gamtai draugiškų bei biologinių poveikiu pasižyminčių medžiagų. Dėl šios priežasties šiam darbui pasirinkta naudoti gamtinės kilmės priemones. Vienos pagrindinių naudotų medžiagų, išgaunamų iš įvairiausių augalų ir pasižyminčių biologinėmis savybėmis, yra citrinžolių bei arbatmedžio eteriniai aliejai, kuriems yra būdingas antibakterinis, antioksidacinis, priešgrybelinis bei priešuždegiminis poveikis. Tačiau naudojant eterinius aliejus, reikia nepamiršti, jog tai lakios ir nestabilios medžiagos, todėl jas būtina stabilizuoti. Vienas tokių būdų yra jų imobilizavimas biopolimeruose, pavyzdžiui, krakmolo natrio oktenilsukcinate.

Šiame tiriamajame darbe bus paruoštos emulsijos, sudarytos iš citrinžolių, arbatmedžio bei krakmolo natrio oktenilsukcinato. Bus tiriamos bendrosios kompozicijų charakteristikos tokios, kaip klampa, pH, dzeta potencialas, lašelių dydis bei emulsijų stabilumas ir jų antioksidacinis aktyvumas. Taip pat gautos emulsijos bus panaudotos liejimui ir įmirkymui ant popieriaus. Paruošus dviejų rūšių aktyvų popierių bus atliekama FT-IR spindulių spektroskopijos analizė, tiriamos jų antioksidacinės bei mechaninės savybės.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Darbe naudotos medžiagos

Tiriamąjį darbą buvo naudotos įvairios medžiagos bei cheminiai reagentai, kurių informacija pateikiama 5 lentelėje.

5 lentelė. Darbo metu naudotos medžiagos bei reagentai

Medžiagos pavadinimas	Gamintojas	Kilmės šalis	Platintojas
Krakmolo natrio oktenilsukcinatas – modifikuotas maistinis vaškinių kukurūzų krakmolos	„Ingredion GmbH“	Vokietija	-
Etanolis (CAS Nr. 64-17-5)	„AB Stumbras“	Lietuva	-
1,1-difenil-2-pikrilhidrazilas (CAS Nr. 1898-66-4)	„Sigma-Aldrich“	Vokietija	„Labochema LT“, Vilnius
Citrinžolių eterinis aliejus (CAS Nr. 8007-02-1)	„Frey + Lau GmbH“	Vokietija	„Izabelita“, Panevėžys
Arbatmedžio eterinis aliejus (CAS Nr. 68647-73-4)	„Frey + Lau GmbH“	Vokietija	„Izabelita“, Panevėžys
Eukaliptų eterinis aliejus (CAS Nr. 8000-48-4)	„Frey + Lau GmbH“	Vokietija	„Izabelita“, Panevėžys
Levandų eterinis aliejus (CAS Nr. 90063-37-9)	„Frey + Lau GmbH“	Vokietija	„Izabelita“, Panevėžys
Mėtų eterinis aliejus (CAS Nr. 8006-90-4)	„Frey + Lau GmbH“	Vokietija	„Izabelita“, Panevėžys
Čiobrelčių eterinis aliejus (CAS Nr. 8007-46-3)	„Sigma-Aldrich“	Vokietija	„Labochema LT“, Vilnius

2.2. Tyrimų metodai

2.2.1. Eterinių aliejų antioksidacinio aktyvumo nustatymas

Eterinių aliejų antioksidacinis aktyvumas ištirtas panaudojant DPPH metodą. Šis tyrimas yra paremtas radikalo 1,1-difenil-2-pikrilhidrazilo (DPPH) virsimu į stabilų junginį DPPH, prijungiant vandenilio atomą iš antioksidacinėmis savybėmis pasižyminčios medžiagos. Atliekant šį metodą pirmiausia paruošiamas 0,004 % DPPH tirpalas etanolyje. 1 ml gryno eterinio aliejaus (citrinžolių, eukaliptų, levandų, mėtų, arbatmedžio, čiobrelčių) arba 1 ml įvairios koncentracijos (100, 75, 50, 25, 12,5 mg/ml) eterinių aliejų (arbatmedžio, citrinžolių ir eukaliptų) sumaišoma su 9 ml 0,004 % DPPH tirpalu. Kontrolinis bandinys paruošiamas iš 1 ml etanolio bei 9 ml 0,004 % DPPH tirpalo. Sandariai uždaryti bandiniai maišomi 30 min. kambario temperatūroje, tamsoje išlaikant 300 aps./min maišyklės greitį. Po 30 minučių naudojantis „T60 Visible“ spektrofotometru išmatuojama kontrolinio mėginio bei tiriamųjų bandinių šviesos sugertis esant 517 nm bangos ilgiui. Antioksidacinis aktyvumas (AA) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$AA = \frac{A_K - A_B}{A_K} \cdot 100; \quad (3)$$

čia: AA – antioksidacinis aktyvumas, %; A_K – kontrolinio mėginio šviesos sugertis, sant. vnt; A_B – bandinio su eteriniu aliejumi šviesos sugertis, sant. vnt.

2.2.2. Krakmolo natrio oktenilsukcinato drėgmės nustatymas

Krakmolo natrio oktenilsukcinate (OSA krakmolos) esančios drėgmės nustatymui naudojamas *MRS 120-3* prietaisas. Naudojantis svarstyklėmis, ant aliuminio folijos padėkliuko, metaline mentele pasveriamas apie 0,5 g OSA krakmolo. Pasvertas reikiamas bandinio kiekis įdedamas į *MRS 120-3* prietaisą, kuriame OSA krakmolos kaitinamas 105 °C temperatūroje, kol visiškai išdžiūva. Bandiniui išdžiūvus jis pasveriamas svarstyklėmis ir pagal žemiau pateiktą formulę apskaičiuojamas drėgmės kiekis OSA krakmole.

$$D = \frac{M_1 - M_2}{M_1}; \quad (4)$$

čia: D – drėgmės kiekis, %; M₁ – pradinė bandinio masė, g; M₂ – bandinio masė po visiško išdžiovinimo, g.

2.2.3. Krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų emulsijų paruošimas

Tyrimo metu yra ruošiamos citrinžolių bei arbatmedžio eterinių aliejų emulsijos su OSA krakmolu. Gaminamos aliejus vandenyje emulsijos, kuriose OSA krakmolo kiekis yra 20 %, 25 % ir 30 %, o citrinžolių arba arbatmedžio eterinių aliejų kiekis – 2,5 %, 5 % bei 10 % (skaičiuojant nuo bendros emulsijos masės). Detalesnė informacija apie kompozicijų sudėtį, ruošiant 25 g emulsijos, pateikiama 6 lentelėje. Pirmiausiai yra paruošiamas 35 % OSA krakmolo vandeninis tirpalas, šildant 70 ± 2 °C temperatūroje. Po to reikiamas OSA krakmolo tirpalo kiekis sumaišomas su eteriniu aliejumi bei papildomu vandens kiekiu. Paruošus skirtingas OSA krakmolo su citrinžolių ir arbatmedžio eterinių aliejų kompozicijas yra vykdomas dispergavimo procesas, trunkantis 5 min, išlaikant 12 000 aps/min dispergatoriaus (*Ika Ultra Turrax T25*) maišiklio apsisukimo greitį.

6 lentelė. Emulsijų su citrinžolių arba arbatmedžio eteriniais aliejais kompozicijos

Kompozicija	35 % OSA krakmolo tirpalo kiekis, g	Papildomas vandens kiekis, g	Eterinio aliejaus kiekis, g
OSA(20%), CIT/ARB(2,5%)	14,290	10,085	0,625
OSA(20%), CIT/ARB(5,0%)	14,290	9,460	1,250
OSA(20%), CIT/ARB(10%)	14,290	8,210	2,500
OSA(25%), CIT/ARB(2,5%)	17,860	6,515	0,625
OSA(25%), CIT/ARB(5,0%)	17,860	5,890	1,250
OSA(25%), CIT/ARB(10%)	17,860	4,640	2,500
OSA(30%), CIT/ARB(2,5%)	21,430	2,945	0,625
OSA(30%), CIT/ARB(5,0%)	21,430	2,320	1,250
OSA(30%), CIT/ARB(10%)	21,430	1,070	2,500

2.2.4. Emulsijų lašelių dydžio, polidispersiškumo indekso ir dzeta potencialo tyrimas

Emulsijų su citrinžolių bei arbatmedžio eteriniais aliejais lašelių dydis, polidispersiškumo indeksas ir dzeta potencialas nustatomas pasitelkiant *DelsaNano C* prietaisą. Matavimams atlikti bandiniai praskiedžiami 100 kartų. Lašelių dydžio ir polidispersiškumo indekso tyrimas atliekamas pritaikant lazerio šviesos difrakcijos metodą, o dzeta potencialo nustatymas – elektroforezės būdu.

2.2.5. Emulsijų klampos nustatymas

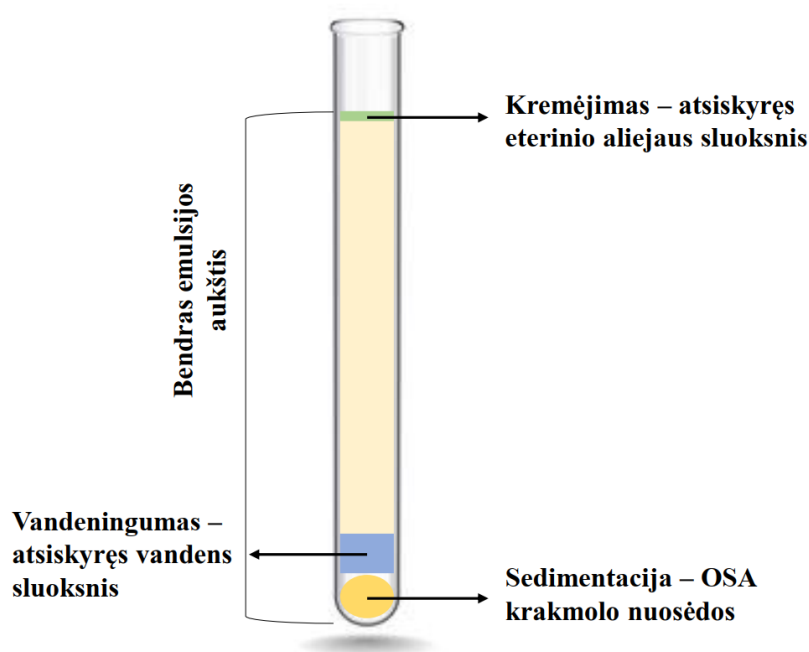
Arbatmedžio bei citrinžolių emulsijų, sudarytų iš skirtingo OSA krakmolo bei eterinių aliejų kiekio, klampos matavimui naudojamas rotacinis vizkozimetras (*Fungilab Smart series model L.*). Bandinių klampai nustatyti į stiklinę talpą įpilama 30 ml bandinio, matavimai atliekami su L1 verpste 21 ± 1 °C temperatūroje, išlaikant 60 rpm.

2.2.6. Emulsijų pH tyrimas

Emulsijų su citrinžolių bei arbatmedžio eteriniais aliejais vandenilio jonų rodiklio matavimas atliekamas naudojant pH matuoklį (*Hanna pH 211 instruments*).

2.2.7. Vizualinis emulsijų stabilumo įvertinimas

Gautos skirtingų kompozicijų emulsijos, kurių komponentų sudėtis pateikiama 6 lentelėje, perpilamos į 15 ml pailgus plastikinius mėgintuvėlius, sandariai juos užsukant. Mėgintuvėliai paliekami skirtingose temperatūrose (4 °C, 20 °C, 40 °C) 7 parų laikotarpiui. Po bandinių sendinimo stabilumas pirmiausia įvertinamas vizualiai. Stebima ar pasireiškė emulsijų nestabilumo mechanizmai – kremėjimas, sedimentacija bei vandens sluoksnio atsiskyrimas. Bandinių nestabilumo bruožus iliustruoja 4 paveikslas.



4 pav. Vizualiai įvertinti emulsijų nestabilumo bruožai

Kiekvienam emulsijos nestabilumo požymiui apskaičiuojamas kremėjimo, sedimentacijos ir vandeningumo indeksai. Taip pat nustatomas bendras kompozicijų stabilumas. Kremėjimo indeksas (nustatomas bandiniams, kuriose pasireiškė aliejaus sluoksnio atsiskyrimas) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$KI = \frac{K_A}{B_A} \cdot 100; \quad (5)$$

čia: KI – kremėjimo indeksas, %; K_A – kremėjimo sluoksnio aukštis, mm; B_A – bendras emulsijos aukštis, mm.

Sedimentacijos indeksas (nustatomas bandiniams, kuriuose susidarė OSA krakmolo nuosėdos) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$SI = \frac{S_A}{B_A} \cdot 100; \quad (6)$$

čia: SI – sedimentacijos indeksas, %; S_A – sedimentacijos sluoksnio aukštis, mm; B_A – bendras emulsijos aukštis, mm.

Vandeningumo indeksas (nustatomas bandiniams, kuriuose pasireiškė vandens sluoksnio atsiskyrimas) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$VI = \frac{V_A}{B_A} \cdot 100; \quad (7)$$

čia: VI – kremėjimo indeksas, %; V_A – vandens sluoksnio aukštis, mm; B_A – bendras emulsijos aukštis, mm.

Bendras emulsijų stabilumas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$BS = \frac{B_A - K_A - S_A - V_A}{B_A} \cdot 100 \% ; \quad (8)$$

čia: BS – bendras emulsijos stabilumas, %; B_A – bendras emulsijos aukštis, mm.

2.2.8. Emulsijų stabilumo tyrimai pagal lašelių dydžio pokyčius

Po 7 parų emulsijų sendinimo skirtingose temperatūrose (4 °C, 20 °C, 40 °C) nustatomas bandinių lašelių dydis (žr. 2.2.4 skyrelį). Pritaikius lazerio šviesos difrakcijos metodą, pagal lašelių dydžio pokytį įvertinamas bandinių stabilumas. Matavimams atlikti bandiniai praskiedžiami 100 kartų.

2.2.9. Emulsijų antioksidacinių savybių nustatymas

Paruoštų citrinžolių ir arbatmedžio eterinių aliejų emulsijų antioksidacinės savybės nustatomos DPPH metodu. 1 ml emulsijos įpilamas į 25 ml stiklinėlę ir bandinys užpilamas 9 ml DPPH tirpalu (0,004 %). Kontrolinis mėginys paruošiamas iš 1 ml distiliuoto vandens ir 9 ml DPPH tirpalo (0,004 %). Visi bandiniai maišomi tamsoje, magnetine maišykle 30 min, esant 300 aps./min greičiui. Praėjus numatytam laikui, yra atliekamas citrinžolių ir arbatmedžio eterinių aliejų emulsijų bandinių filtravimas, o antioksidacinis aktyvumas nustatomas analogišku principu, aprašytu 2.2.1 skyrelyje.

2.2.10. Aktyvaus popieriaus paruošimas

Biologiškai aktyvaus popieriaus gamybai ruošiamos 25 % OSA krakmolo citrinžolių ir arbatmedžio eterinių aliejų emulsijos, kurių sudėtyje eterinio aliejaus kiekis yra 2,5 %, 5,0 %, 10 %. Emulsijų ruošimui reikalingų komponentų kiekiai, pateikti 6 lentelėje, o gamybos procesas aprašomas 2.2.3 skyrelyje. Aktyvaus popierius paruošiamas liejimo ir įmirkymo metodais.

Liejimo metodas. Dangų liejimui naudojamas „The K Hand Coater“ rinkinys. Biologiškai aktyvių dangų gamybai naudojamas ruloninis popierius (storis – 0,2 mm, porų dydis – 2,5 μm; gamintojas „IDL GmbH“). Dangos liejimui imama 2 ml emulsijos, aktyviai dangai padengti naudojama profiliuota lazdelė su 0,64 mm vielos diametru. Gautos dangos džiovinamos kambario temperatūroje 1 val.

Įmirkymo metodas. Dangų gamybai naudojamas lakštinis popierius (storis – 1 mm, porų dydis – 22 μm, gamintojas „GE Healthcare Life Sciences“). Popierius sukarpomas 1x5 cm dydžio lapeliais, kurie naudojantis laboratoriniu pincetu įmerkami į emulsiją. Joje popierius išlaikomas 3 sekundes, ištraukta juostelė nusausinama ant tokio paties popieriaus ir bandinys paliekamas išdžiūti kambario temperatūroje 2 val.

2.2.11. FT-IR spindulių spektroskopija

Aktyvaus popieriaus, nedengto popieriaus, citrinžolių bei arbatmedžio eterinių aliejų funkcinės grupės nustatomos naudojant FT-IR spektrometrą („Perkin Elmer Frontier“). Nedidelis kiekis bandinio buvo prispaudžiamas prie deimanto kristalo plokštelės ir buvo užrašomas spektras intervale 4000 iki 560 cm⁻¹. Skenavimų skaičius 5, skiriamoji geba 4 cm⁻¹.

2.2.12. Aktyvaus popieriaus antioksidacinių savybių nustatymas

Aktyvaus popieriaus, paruošto tiek liejimo, tiek įmirkymo metodais, antioksidacinis aktyvumas nustatomas, taikant DPPH metodą. Tiriant liejimo būdu gauto popieriaus antioksidacines savybes, iš kiekvieno bandinio iškerpama po 20 vienetų lapelių, kurių dydis – 1x2 cm. Ruošiant įmirkymo metodu paruošto popieriaus mėginius, iškerpama 15 vienetų 1x2 cm dydžio lapelių. Po to liejimo ir įmirkymo metodais gautų popierių mėginių lapeliai pasveriami ir įdedami į 25 ml stiklinėles. Tada bandiniai yra užpilami 10 ml DPPH (0,004 %) tirpalu. Kontroliniam bandiniui naudojama 10 ml DPPH (0,004 %) tirpalo. Sandariai uždaryti bandiniai maišomi 30 min. kambario temperatūroje, tamsoje išlaikant 300 aps./min maišyklės greitį. Praėjus numatytam laikui, atliekamas filtravimas, o popierių antioksidacinis aktyvumas nustatomas analogišku principu, aprašytu 2.2.1 skyrelyje.

2.2.13. Aktyvaus popieriaus mechaninių savybių tyrimas

Biologiškai aktyvaus popieriaus mechaninės savybės nustatomos naudojantis tempimo *Zwick / Roell BDO – SBO.5TH* mašina. Liejimo ir įmirkymo metodais paruošti aktyvūs popieriai, sukarpomi 10x100 mm dydžio juostelėmis. Analogišku principu paruošiami kontroliniai bandiniai, kurių paviršius nėra padengtas emulsijomis. Gautos juostelės, įstatomos tarp tempimo mašinos gnybtų tarp kurių yra nustatomas 75 mm atstumas bei parenkamas 300 mm/min tempimo greitis. Biologiškai aktyvių dangų mechaninių savybių tyrimas, kiekvienai kompozicijai, kartojamas po 3 kartus.

2.2.14. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Gauti tyrimo rezultatai pateikiami, kaip aritmetiniai vidurkiai, kurie apskaičiuojami naudojantis žemiau pateikta formule:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}; \quad (9)$$

čia: \bar{X} – aritmetinis vidurkis; N – bandymų skaičius; X_i – vieno tyrimo rezultatas.

Taip pat yra apskaičiuojamas standartinis nuokrypis, kuris parodo, kiek reikšmės yra nukrypusios nuo vidurkio. Standartinis nuokrypis apskaičiuojamas, pagal formulę:

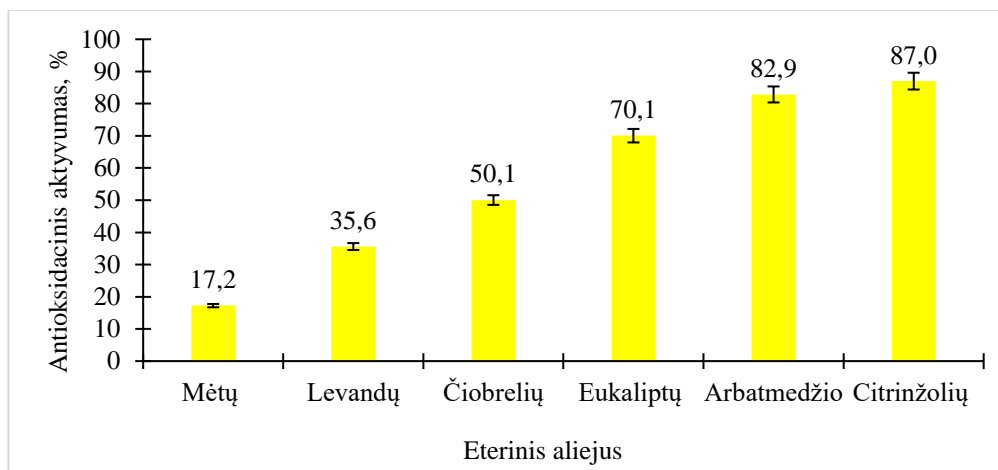
$$STDEV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2}{N - 1}}; \quad (10)$$

čia: *STDEV* – standartinis nuokrypis; $(\bar{X} - X_i)^2$ – nuokrypių nuo aritmetinio vidurkio kvadratų suma.

2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

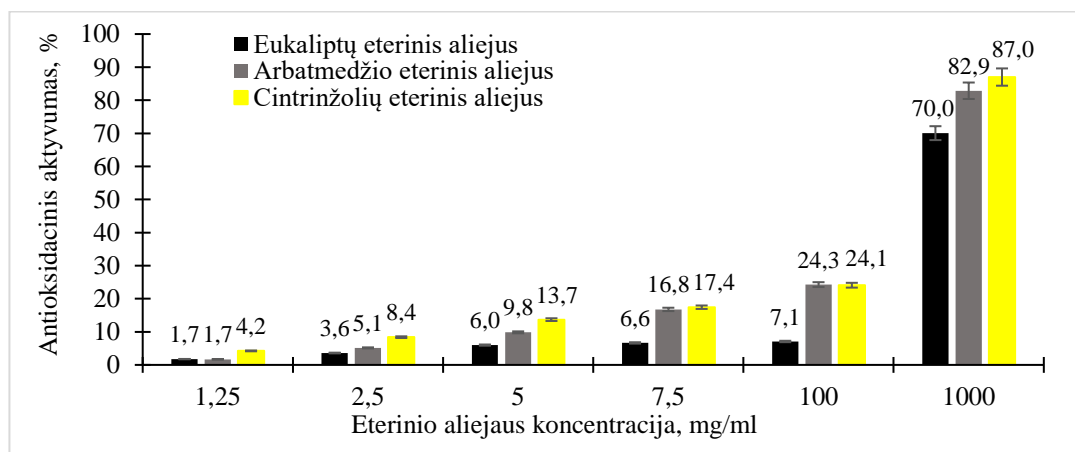
2.3.1. Eterinių aliejų antioksidacinių savybių nustatymas

Remiantis moksline literatūra, eteriniams aliejams yra būdingas antioksidacinis aktyvumas. Atliekant tiriamąjį darbą buvo pasirinkta ištirti mėtų, citrinžolių, eukaliptų, levandų, arbatmedžio bei čiobrelių eterinių aliejų antioksidacines savybes. Gauti tyrimo rezultatai pateikiami 5 paveiksle.



5 pav. Antioksidacinio aktyvumo nustatymas (DPPH metodu) skirtingose eterinių aliejų rūšyse

Vadovaujantis gautais rezultatais (žr. 5 pav.) pastebima, jog didžiausias antioksidacinis aktyvumas yra būdingas arbatmedžio ir citrinžolių eteriniams aliejams, kurių biologinis poveikis atitinkamai yra lygus $82,9 \pm 4,15$ % ir $87,0 \pm 4,4$ %. Mėtų eterinio aliejaus antioksidacinis aktyvumas, lyginant su citrinžolių bei arbatmedžio aliejais, yra apie 5 kartus mažesnis, o levandų – šiek tiek daugiau nei du kartus. Vidutinis antioksidacinis poveikis yra būdingas čiobrelių eteriniam aliejui, o eukaliptų apie $70 \pm 3,5$ %. Silpną mėtų ir levandų aliejų antioksidacinį poveikį galima sieti su jų chemine sudėtimi. Įprastai eterinių aliejų antioksidacinis aktyvumas priklauso nuo juose esančių fenolinių junginių kiekio. Mėtų ir levandų aliejuose pastarųjų junginių kiekis yra nedidelis, o vienas pagrindinių komponentų – linalolis, nėra stiprus antioksidantas [45]. Atliktas tyrimas leido nustatyti, jog didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu pasižymi eukaliptų, arbatmedžio ir citrinžolių eteriniai aliejai. Dėl šios priežasties sekančiame bandyme buvo tiriama minėtųjų aliejų antioksidacinio aktyvumo priklausomybė nuo jų koncentracijos. Tyrimo rezultatai pateikiami 6 paveiksle.



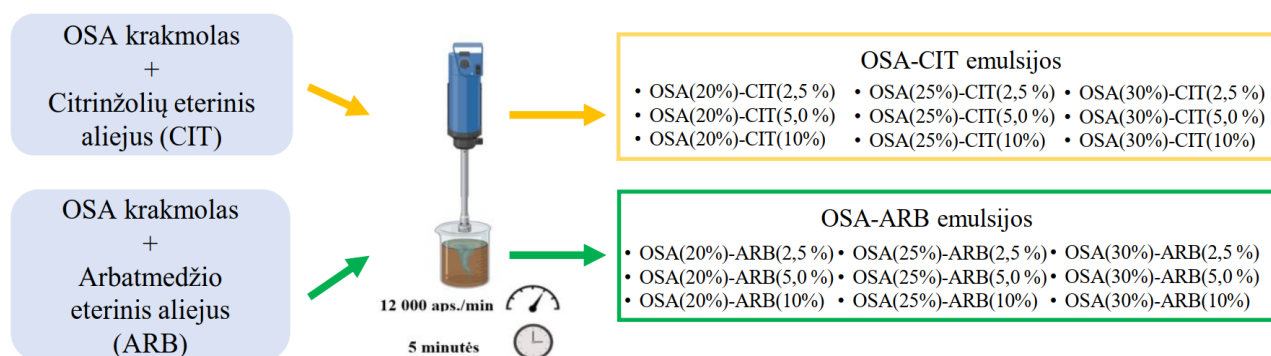
6 pav. Antioksidacinio aktyvumo priklausomybė nuo eterinio aliejaus koncentracijos

Nustatyta, jog didėjant eterinio aliejaus koncentracijai, antioksidacinis aktyvumas didėja. Galima atkreipti dėmesį į tai, jog didėjant koncentracijai nuo 5 mg/ml iki 100 mg/ml, pastebimas nežymus eukaliptų eterinio aliejaus biologinio poveikio padidėjimas. Minėtame koncentracijų intervale citrinžolių bei arbatmedžių eteriniams aliejams yra būdingas apie du kartus didesnis antioksidacinis aktyvumas nei eukaliptų aliejui.

2.3.2. Krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų skirtingų kompozicijų paruošimas ir jų bendrosios charakteristikos

Kadangi arbatmedžio ir citrinžolių eteriniai aliejai pasižymėjo didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu (žr. 5 ir 6 pav.), juos pasirinkta naudoti emulsijų ir biologiškai aktyvaus popieriaus gamybai. Yra žinoma, jog eteriniai aliejai yra nestabilios medžiagos, kurios bėgant laikui išgaruoja. Dėl šios priežasties, veikliųjų junginių imobilizavimui emulsijose, pasirinkta naudoti natrio oktenilo sukcinatu (OSA) modifikuotą krakmolą, kuris yra amfifilinė medžiaga bei pasižymi geromis emulgavimo savybėmis. Taip pat OSA krakmolas yra pigi, lengvai prieinama bei pavojaus žmogaus sveikatai nekelianti biopolimerinė medžiaga, naudojama kaip maisto priedas [30].

Siekiant nustatyti optimalios sudėties emulsijų kompozicijas, pasižyminčias didžiausiu stabilumu, nuspręsta paruošti devynis skirtingus bandinius, tarpusavyje besiskiriančius OSA krakmolo, eterinio aliejaus kiekiu ir jo rūšimi. Priklausomai nuo ruošiamo bendro emulsijos kiekio, OSA krakmolo koncentracija buvo 20 %, 25 % bei 30 %, o arbatmedžio arba citrinžolių eterinių aliejų 2,5 %, 5,0 % bei 10 %. Emulsijų, gautų pritaikant didelio greičio homogenizacijos gamybos metodą, paruošimo principinė schema pateikiama 7 paveiksle.



7 pav. OSA-CIT ir OSA-ARB kompozicijų gavimo schema

2.3.2.1. Krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų emulsijų bendrosios charakteristikos

Paruošus skirtingas OSA krakmolo su citrinžolių arba arbatmedžio eteriniu aliejumi kompozicijas, joms buvo nustatytos šios charakteristikos – lašelių dydis, polidispersiškumo indeksas (PI), dzeta potencialas ir klampa. Gautų tyrimų rezultatai pateikiami 7 ir 8 lentelėse.

7 lentelė. Bendrosios emulsijų su citrinžolių eterinių aliejumi charakteristikos

Bandinys	Lašelių dydis, nm	PI	Dzeta potencialas, mV	pH	Klampa, mPa·s, esant 60 aps./min
OSA(20%)-CIT(2,5%)	313,3 ± 5,4	0,183 ± 0,18	-19,2 ± 0,33	3,47 ± 0,05	17,2 ± 0,90
OSA(20%)-CIT(5,0%)	383,2 ± 7,1	0,184 ± 0,03	-18,1 ± 0,90	3,45 ± 0,05	25,5 ± 1,3
OSA(20%)-CIT(10%)	428,6 ± 13,8	0,194 ± 0,05	-19,3 ± 0,44	3,34 ± 0,05	53,3 ± 2,7
OSA(25%)-CIT(2,5%)	308,5 ± 10,2	0,184 ± 0,01	-17,3 ± 0,95	3,30 ± 0,05	32,3 ± 1,6
OSA(25%)-CIT(5,0%)	350,0 ± 1,5	0,178 ± 0,03	-15,5 ± 0,84	3,28 ± 0,05	34,4 ± 1,7
OSA(25%)-CIT(10%)	418,6 ± 15,5	0,228 ± 0,03	-21,2 ± 0,67	3,28 ± 0,05	40,0 ± 2,0
OSA(30%)-CIT(2,5%)	281,9 ± 5,7	0,181 ± 0,02	-17,1 ± 1,55	3,21 ± 0,05	67,1 ± 3,4
OSA(30%)-CIT(5,0%)	341,1 ± 3,6	0,239 ± 0,02	-17,0 ± 1,10	3,18 ± 0,05	76,9 ± 3,9
OSA(30%)-CIT(10%)	357,4 ± 7,3	0,181 ± 0,02	-11,3 ± 0,76	3,17 ± 0,05	93,4 ± 4,7

8 lentelė. Bendrosios emulsijų su arbatmedžio eteriniu aliejumi charakteristikos

Bandinys	Lašelių dydis, nm	PI	Dzeta potencialas, mV	pH	Klampa, mPa·s, esant 60 aps./min
OSA(20%)-ARB(2,5%)	490,0 ± 7,4	0,217 ± 0,04	-25,7 ± 1,18	3,73 ± 0,05	24,2 ± 1,2
OSA(20%)-ARB(5,0%)	549,9 ± 15,7	0,171 ± 0,08	-23,6 ± 1,43	3,58 ± 0,05	21,8 ± 1,1
OSA(20%)-ARB(10%)	555,9 ± 2,1	0,240 ± 0,02	-22,3 ± 0,71	3,41 ± 0,05	32,2 ± 1,6
OSA(25%)-ARB(2,5%)	446,5 ± 11,3	0,180 ± 0,06	-22,2 ± 1,20	3,62 ± 0,05	31,4 ± 1,6
OSA(25%)-ARB(5,0%)	482,1 ± 11,3	0,147 ± 0,05	-23,7 ± 1,00	3,55 ± 0,05	40,0 ± 2,0
OSA(25%)-ARB(10%)	522,6 ± 18,8	0,163 ± 0,07	-17,7 ± 0,57	3,32 ± 0,05	57,1 ± 2,9
OSA(30%)-ARB(2,5%)	389,1 ± 12,5	0,167 ± 0,04	-19,4 ± 1,44	3,57 ± 0,05	75,0 ± 3,8
OSA(30%)-ARB(5,0%)	436,5 ± 8,6	0,115 ± 0,02	-14,6 ± 1,12	3,47 ± 0,05	79,9 ± 4,0
OSA(30%)-ARB(10%)	459,8 ± 5,9	0,166 ± 0,09	-19,2 ± 1,12	3,35 ± 0,05	128 ± 6,4

Analizuojant lašelio dydžio rezultatus OSA-CIT ir OSA-ARB kompozicijose, galima pastebėti, jog analizuojamas parametras priklauso nuo emulsiklio bei veikliojo junginio kiekio. Taip pat lašelių dydžiui įtakos turi naudojamo eterinio aliejaus rūšis. Tyrimo metu nustatyta, jog didėjant OSA krakmolo kiekiui, lašelių dydis mažėja. Mažiausias lašelių dydis yra būdingas kompozicijoms sudarytomis iš 30 % OSA krakmolo ir 2,5 % eterinio aliejaus (OSA-CIT – 281,9 ± 5,7 nm, o OSA-ARB – 389,2 ± 12,5 nm). Didžiausiu lašelių dydžiu pasižymėjo emulsijos, sudarytos iš 20 % OSA krakmolo ir 10 % veikliojo junginio (OSA-CIT – 428,6 ± 13,8 nm, OSA-ARB – 549,9 ± 15,7 nm). Remiantis Akbari‘io ir Nour‘o (2018) išvalgomis, emulsijų lašelių dydį galima sumažinti didinant emulsiklio koncentraciją, o tai taip pat gali padidinti emulsijos stabilumą [17]. Taigi atlikto tyrimo rezultatai patvirtinto ankščiau minėtą tyrėjų išvalgą, jog didinant OSA krakmolo koncentraciją, lašelių dydis mažėja.

Analizuojant veikliojo junginio kiekio įtaką lašelių dydžio reikšmėms nustatyta, jog didinant eterinio aliejaus kiekį, emulsijų lašelių dydis didėja. Taip pat tai tarpusavyje koreliuoja ir su OSA krakmolo kiekiu. Remiantis keletu mokslinėje literatūroje aprašytų tyrimų duomenimis, mažėjant eterinio aliejaus ir emulsiklio tarpusavio santykiui, emulsijų lašelių dydis mažėja [46]. Kaip pavyzdį, būtų

galima paanalizuoti kompozicijas, kuriose OSA krakmolo kiekis 20 %, o veikliojo komponento kiekis yra 2,5 % ir 10 %. Kompozicijos OSA(20%)-CIT(10%) lašelių dydis apie 115 nm yra didesnis už OSA-CIT kompozicijos, kurioje emulsiklio kiekis yra toks pat, tačiau veikliojo komponento kiekis yra tik 2,5 %. Analogiška tendencija pastebima ir emulsijose su arbatmedžio eteriniu aliejumi. Pavyzdžiui, emulsijos OSA(20%)-ARB(10%) lašelių dydis apie 65 nm yra didesnis už OSA(20%)-ARB(2,5%) kompoziciją, kurioje emulsiklio kiekis yra toks pat, tačiau eterinio aliejaus kiekis yra tik 2,5 %. Taigi didėjant emulsiklio ir eterinio aliejaus tarpusavio santykiui, emulsijos lašelių dydis didėja, o santykiui mažėjant – mažėja.

Kaip jau buvo minėta ankščiau, emulsijų lašelių dydžiui, įtakos turi ir naudojamo eterinio aliejaus rūšis. Nustatyta, jog emulsijoms, kurių gamybai buvo naudotas citrinžolių eterinis aliejus, yra būdingas mažesnis lašelių dydis nei kompozicijoms su arbatmedžio eteriniu aliejumi. Tarpusavyje lyginant emulsijas, sudarytas yra 25 % emulsiklio ir 2,5 % skirtingo veikliojo komponento, pastebime, jog OSA-CIT ($308,5 \pm 10,2$ nm) kompozicijos lašelių dydis yra apie 170 nm mažesnis nei OSA-ARB ($482,1 \pm 11,3$ nm) emulsijos. Tai būtų galima paaiškinti skirtingu polinių junginių koncentracija citrinžolių ir arbatmedžio eterinių aliejų sudėtyje. Remiantis moksline literatūra, eteriniai aliejai, kurių sudėtyje yra didesnė polinių junginių koncentracija, sumažina paviršiaus įtempį tarp vandens bei aliejaus fazių ir tokiu būdu, aliejaus lašeliai yra lengviau suardomi [47]. Vadovaujantis šia informacija, galima daryti prielaidą, jog kompozicijoms su citrinžolių eteriniu aliejumi yra būdingas mažesnis lašelių dydis, dėl eteriniame aliejuje esančio didesnio polinių junginių kiekio.

Kitas tyrimo metu nustatytas parametras yra polidispersiškumo indeksas (PI), kuris dar kitaip yra žinomas, kaip heterogeniškumo indeksas. Šis parametras yra naudojamas emulsijų lašelių dydžio pasiskirstymo nevienodumui apibūdinti. PI skaitinė vertė kinta nuo 0 (kai analizuojamas mėginys yra visiškai monodispersinis t.y. visi lašeliai yra labai vienodo dydžio) iki 1 (kai analizuojamas mėginys yra labai polidispersinis ir lašeliai yra įvairaus dydžio) [48]. Atkreipus dėmesį į OSA-CIT kompozicijas (žr. 7 lentelę), didžiausia PI vertė, lygi $0,239 \pm 0,02$ yra būdinga emulsijai, kurią sudarė OSA(30%)-CIT(5,0%) ir 5,0 %. Analizuojant OSA-ARB kompozicijas (žr. 8 lentelę) maksimali nustatyta PI reikšmė yra lygi $0,240 \pm 0,02$, kai kompozicijos sudėtyje yra 20 % OSA krakmolo ir 10 % arbatmedžio eterinio aliejaus. Kadangi nei vienos iš kompozicijų PI indeksas nėra didesnis nei 0,3 reikšmė, galima teigti, jog paruoštoms emulsijoms yra būdingas ganėtinai tolygus lašelių pasiskirstymas.

Kitas labai svarbus rodiklis, apibūdinantis emulsijų stabilumą yra dzeta potencialas. Didėjant šio rodiklio reikšmei, emulsijų stabilumas taip pat didėja. Esant dzeta potencialo reikšmei mažesnei nei 30 mV emulsijose gali pasireikšti nestabilumo mechanizmai, tokie kaip flokuliacija ar koaguliacija [27]. Analizuojant gautus rezultatus, pateiktus 7 ir 8 lentelėse, pastebima, jog visoms OSA-CIT ir OSA-ARB kompozicijoms yra būdingas neigiamas dzeta potencialas. Emulsijų paruoštų naudojant arbatmedžio eterinį aliejų, minėtojo parametro reikšmės yra didesnės nei kompozicijų su citrinžolių aliejumi. Taip pat pastebima, jog beveik visose OSA-CIT ir OSA-ARB emulsijose pastebimas dėsningumas, jog didėjant OSA krakmolo koncentracijai, neigiama dzeta potencialo reikšmė mažėja (žr. 7 ir 8 lenteles). Taip pat daugeliu atveju emulsijos, kuriose veikliojo junginio kiekis yra mažiausias (2,5 %) yra būdinga didžiausia neigiama analizuojamo rodiklio reikšmė. Kaip stabiliausią OSA-CIT- kompoziciją, pagal dzetą potencialą, būtų galima išskirti emulsiją, sudarytą iš 25 % OSA ir 10 % eterinio aliejaus ($21,2 \pm 0,67$ mV) (žr. 7 lentelę), o OSA-ARB atveju kompoziciją, kurios sudėtyje yra 20 % OSA krakmolo ir 2,5 % veikliojo komponento ($25,7 \pm 1,18$ mV) (žr. 8 lentelę).

Taip pat tiriamojo darbo metu buvo išmatuota visų OSA-CIT ir OSA-ARB kompozicijų pH reikšmės ir nustatyta, jog emulsijoms yra būdingos rūgštinės pH vertės, kurios nėra didesnė nei 4. Be to visose kompozicijose pastebimas bendras dėsningumas, jog didėjant OSA krakmolo ir eterinio aliejaus koncentracijai, pH reikšmė mažėja (žr. 7 ir 8 lenteles).

Paskutinis rodiklis, charakterizuojantis emulsijas, yra klampa, kuri buvo nustatyta paruoštoms OSA-CIT ir OSA-ARB kompozicijoms. Klamos parametras nustatytas 21 ± 1 °C temperatūroje, esant 60 aps./min apsisukimų skaičiui. Iš gautų rezultatų (7 ir 8 lentelės) galime pastebėti, jog didėjant OSA krakmolo ir veikliojo komponento kiekiui, kompozicijų klampa didėja. Taip pat tyrimo metu išsiaiškinta, jog klampesnės yra OSA-ARB kompozicijos.

2.3.2.2. Krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų emulsijų stabilumo įvertinimas

Termodinaminiu požiūriu emulsija yra nestabili sistema, kurios stabilumui įtakos turi įvairūs veiksniai tokie, kaip – temperatūra, vandens ir aliejaus kiekis, vandens druskingumas, emulsijų gavimo būdas bei naudojamo emulsiklio tipas ir kiekis [49]. Norint gauti optimalios sudėties kompozicijas, pasižyminčias didžiausiu stabilumu, nuspręsta atlikti OSA-CIT ir OSA-ARB emulsijų, besiskiriančių OSA krakmolo ir veikliojo junginio kiekiu, stabilumo tyrimus. Bandinių stabilumas ištirtas vizualiniu metodu bei įvertinant emulsijų lašelių dydžio pokytį, bandinius sendinant skirtingose temperatūrose.

2.3.2.2.1. Vizualinis stabilumo įvertinimas

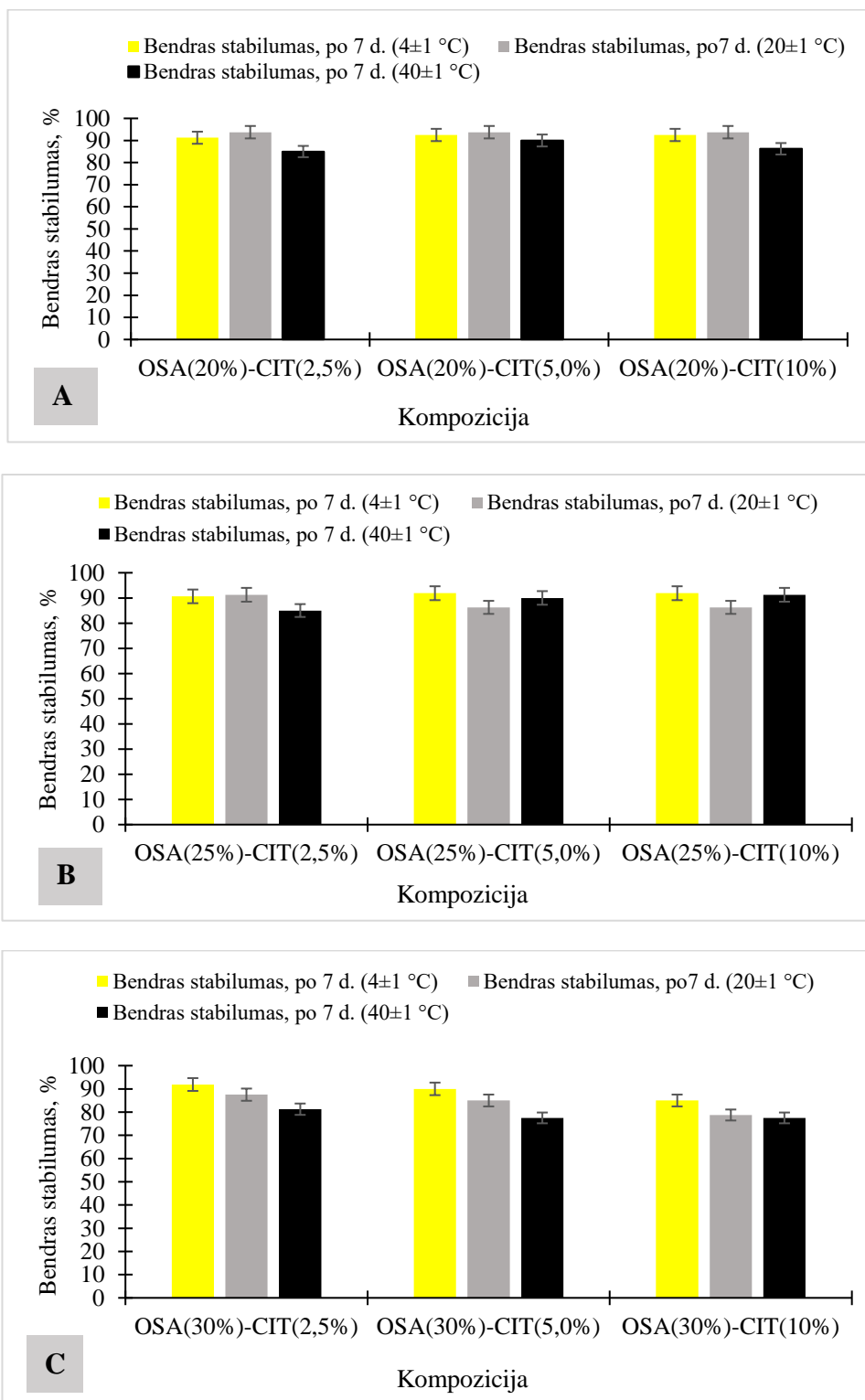
Paruoštų emulsijų su citrinžolių ir arbatmedžio eteriniais aliejais stabilumas buvo įvertintas vizualiai po bandinių sendinimo, trukusio 7 paras 4 °C, 20 °C, 40 °C temperatūrose. Atsižvelgus į pastebėtus emulsijų nestabilumo bruožus buvo apskaičiuoti sedimentacijos (SI), kremėjimo (KI), vandeningumo (VI) indeksai bei bendras OSA-CIT ir OSA-ARB emulsijų stabilumas. Gautos indeksų reikšmės pateikiamos 9 ir 10 lentelėse, o bendras stabilumas iliustruojamas 8 ir 9 paveiksluose.

9 lentelė. OSA-CIT kompozicijų, laikytų 7 paras skirtingose temperatūrose sedimentacijos, kremėjimo, ir vandeningumo indeksai

Kompozicija	4 ± 1 °C temperatūra			20 ± 1 °C temperatūra			40 ± 1 °C temperatūra		
	SI, %	KI, %	VI, %	SI, %	KI, %	VI, %	SI, %	KI, %	VI, %
OSA(20%)-CIT(2,5%)	8,8	N	N	6,3	N	N	6,3	N	8,8
OSA(20%)-CIT(5,0%)	7,5	N	N	6,3	N	N	3,8	1,3	5,0
OSA(20%)-CIT(10%)	6,3	N	N	6,3	N	N	7,5	1,3	5,0
OSA(25%)-CIT(2,5%)	8,8	0,6	N	8,8	N	N	6,3	2,5	6,3
OSA(25%)-CIT(5,0%)	7,5	0,6	N	7,5	N	N	5,0	2,5	2,5
OSA(25%)-CIT(10%)	7,5	0,6	N	7,5	N	N	3,8	1,3	3,8
OSA(30%)-CIT(2,5%)	7,5	0,6	N	6,3	2,5	3,8	2,5	5,0	11,3
OSA(30%)-CIT(5,0%)	7,5	N	N	8,8	2,5	N	6,3	5,0	11,3
OSA(30%)-CIT(10%)	7,5	N	N	8,8	3,5	N	8,8	2,5	11,3

Pastaba: N – neužfiksuotas nestabilumo požymis

Iš gautų rezultatų (žr. 9 lentelę) pastebime, jog visose OSA-CIT kompozicijose, laikytose skirtingose temperatūrose 7 paras, sedimentacijos indeksas nėra didesnis nei 10 %. Didžiausios sedimentacijos indekso reikšmės buvo būdingos bandiniams, laikytiems 4 °C temperatūroje. Kremėjimas ir atsiskyres vandens sluoksnis buvo būdingas ne visiems bandiniams. Visose emulsijose kremėjimo indekso reikšmės buvo iki 5 %, o vandeningumo – 12 %.



8 pav. OSA-CIT emulsijų bendro stabilumo priklausomybė nuo sendinimo temperatūros ir eterinio aliejaus kiekio (2,5 %, 5,0%, 10 %), kai bandinių sudėtyje yra: A – 20 % OSA krakmolo, B – 25 % OSA krakmolo, C – 30% OSA krakmolo

Emulsijų, sendintų 4 °C ir 20 °C temperatūrose stabilumas yra ganėtinai panašus (žr. 8 pav.). Didžiausias stabilumas – $94 \pm 2,8$ %, buvo būdingas visoms OSA(20%)-CIT kompozicijoms, kurios 7 paras buvo laikomos 20 °C temperatūroje (žr. 8 pav. A dalis). Mažiausiu stabilumu – $78 \pm 2,34$ %, pasižymėjo OSA(30%)-CIT(5,0%) ir OSA(30%)-CIT(10%) (8 pav. C dalį) bandiniai, kurie buvo laikomi 40 °C temperatūroje.

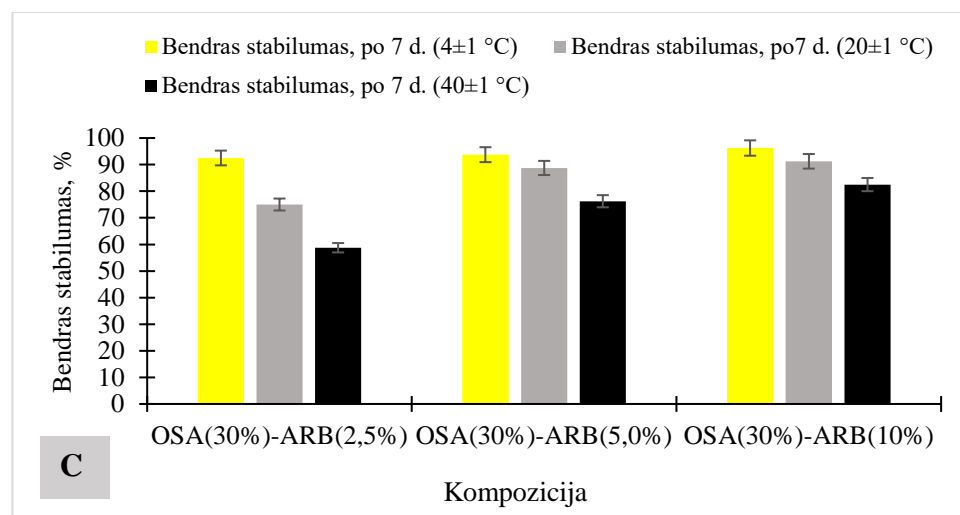
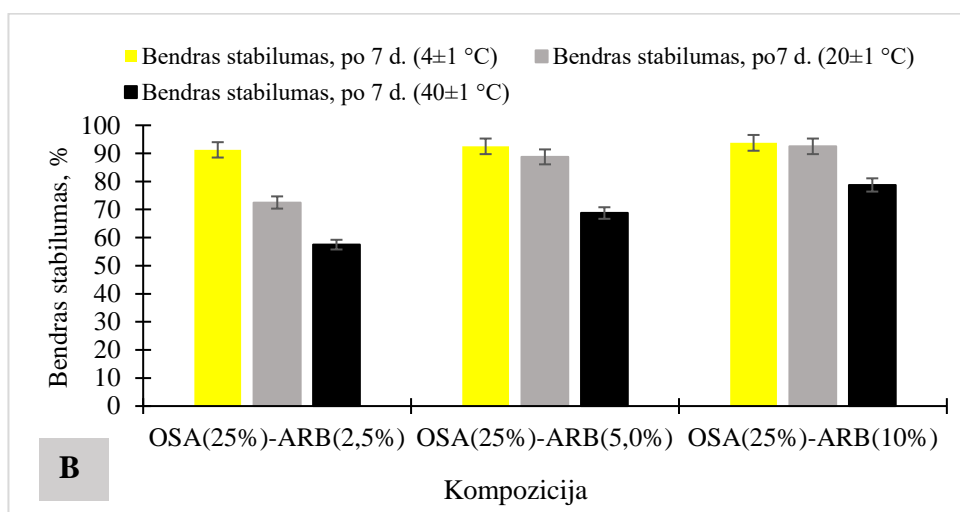
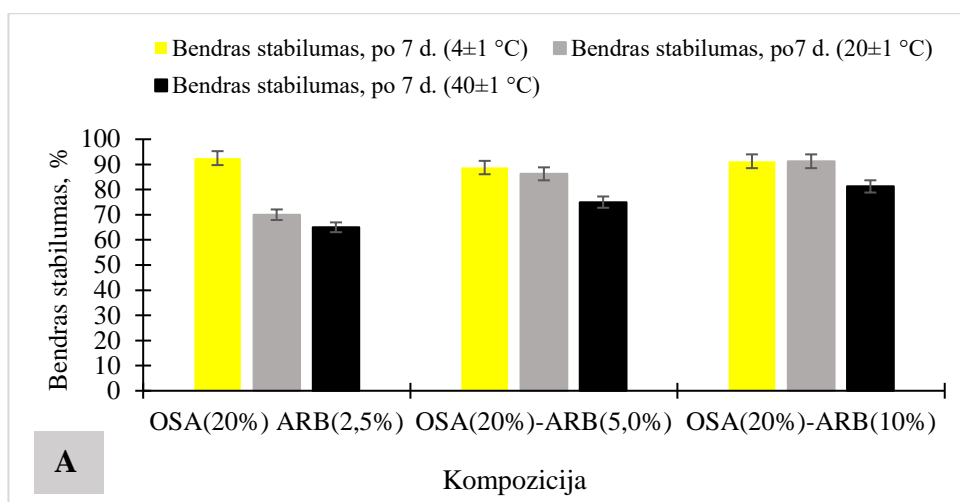
Toliau analizuojant gautus rezultatus (žr. 10 lentelę) nustatyta, jog visose OSA-ARB kompozicijose, sendintose skirtingose temperatūrose, daugeliu atveju sedimentacijos indeksas nėra didesnis nei 10 %. Kremėjimas buvo užfiksuotas beveik visuose bandiniuose, o indekso reikšmė nebuvo didesnė nei 5 %. Atsiskyres vandens sluoksnis buvo užfiksuotas visuose bandiniuose, sendintuose 40 °C temperatūroje, o 20 °C temperatūroje tik tuose mėginiuose, kuriuose eterinio aliejaus kiekis buvo 2,5%. 4 °C temperatūroje laikytose emulsijose vandens sluoksnis neatsiskyrė. Didžiausios vandeningumo indekso reikšmės (nuo 8,8 iki 27,5 %) nustatytos OSA-ARB kompozicijose, sendintose 40 °C temperatūroje.

10 lentelė. OSA-ARB kompozicijų, laikytų 7 paras skirtingose temperatūrose sedimentacijos, kremėjimo ir vandeningumo indeksai

Kompozicija	4 ± 1 °C temperatūra			20 ± 1 °C temperatūra			40 ± 1 °C temperatūra		
	SI, %	KI, %	VI, %	SI, %	KI, %	VI, %	SI, %	KI, %	VI, %
OSA(20%) ARB(2,5%)	5,0	2,5	N	7,5	3,8	18,8	8,8	3,8	22,5
OSA(20%)-ARB(5,0%)	8,8	2,5	N	10,0	3,8	N	6,3	3,8	15,0
OSA(20%)-ARB(10%)	6,3	2,5	N	6,3	2,5	N	5,0	1,3	12,5
OSA(25%)-ARB(2,5%)	6,3	2,5	N	13	2,5	12,5	10,0	5,0	27,5
OSA(25%)-ARB(5,0%)	6,3	1,3	N	8,8	2,5	N	7,5	5,0	18,8
OSA(25%)-ARB(10%)	6,3	N	N	5,0	2,5	N	7,5	5,0	8,8
OSA(30%)-ARB(2,5%)	7,5	N	N	8,8	5,0	11,3	10,0	5,0	26,3
OSA(30%)-ARB(5,0%)	6,3	N	N	8,8	2,5	N	6,3	5,0	12,5
OSA(30%)-ARB(10%)	3,8	N	N	6,3	2,5	N	7,5	3,8	6,3

Pastaba: N – neužfiksuotas nestabilumo požymis

Vertinant bendrą OSA-ARB emulsijų stabilumą (žr. 9 pav.) matome, jog 20 °C ir 40 °C temperatūrose sendintų kompozicijų bendras stabilumas didėja, didėjant OSA krakmolo ir eterinio aliejaus kiekiui. Šis nuoseklumas taip pat pasireiškė beveik visuose 4 °C temperatūroje laikytose OSA-ARB emulsijose. Vertinant aplinkos temperatūros įtaką bandinių stabilumui nustatyta, jog didėjant aplinkos temperatūrai, emulsijų stabilumas mažėja. Kaip stabiliausią kompoziciją ($96 \pm 2,9$ %), kuri buvo laikoma 4 °C temperatūroje, būtų galima išskirti OSA(30%)-ARB(10%) (žr. 9 pav. C dalis). Mažiausias stabilumas buvo būdingas OSA(25%)-ARB(2,5%) ir OSA(30%)-ARB(2,5%) emulsijoms, kurių stabilumas atitinkamai yra lygus $58 \pm 1,8$ % ir $59 \pm 1,8$ % (žr. 9 pav. B ir C dalis).

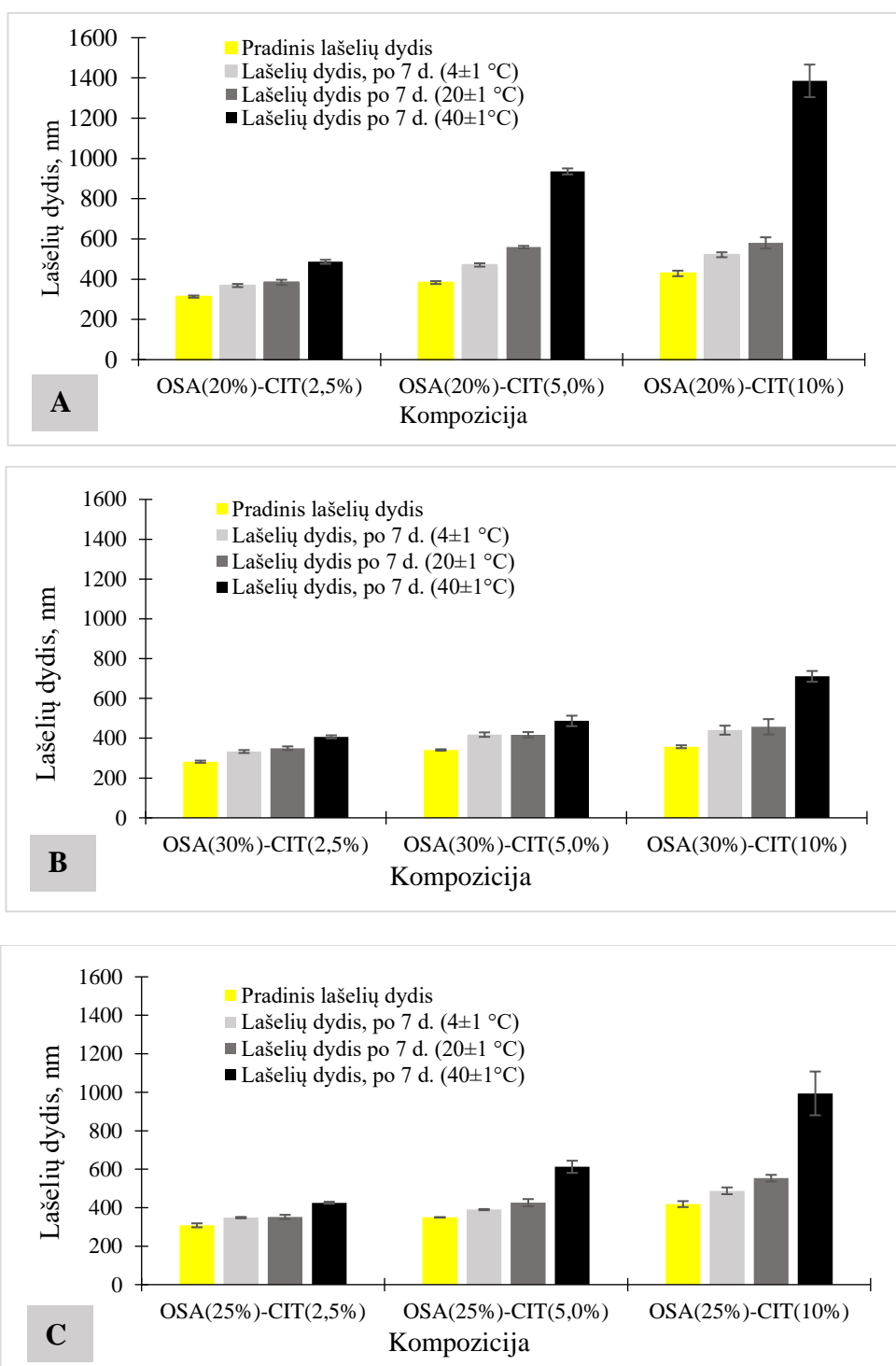


9 pav. OSA-ARB emulsijų bendro stabilumo priklausomybė nuo sendinimo temperatūros ir eterinio aliejaus kiekio (2,5 %, 5,0%, 10 %), kai bandinių sudėtyje yra: A – 20 % OSA krakmolo, B – 25 % OSA krakmolo, C – 30% OSA krakmolo

OSA-CIT ir OSA-ARB kompozicijų palyginimas. Atlikus vizualinį bandinių stabilumo įvertinimą ir išanalizavus skirtingos temperatūros įtaką kompozicijų stabilumui, galima daryti išvadą, jog OSA-CIT kompozicijos pasižymi didesniu stabilumu nei OSA-ARB- emulsijos.

2.3.2.2.2. Skirtingų emulsijų kompozicijų stabilumo įvertinimas, remiantis lašelių dydžio pokyčiais skirtingose temperatūrose

Tiriamąjį darbą metu OSA-CI ir OSA-ARB emulsijos buvo sendinamos 4 °C, 20 °C bei 40 °C temperatūrose ir po 7 parų ištirtas lašelių dydis. Gauti rezultatai pateikiami 10 ir 11 paveiksluose.



10 pav. OSA-CIT emulsijų lašelių dydžio priklausomybė nuo emulsijų laikymo temperatūros ir eterinio aliejaus kiekio (2,5 %, 5,0%, 10 %), kai bandinių sudėtyje yra: A – 20 % OSA krakmolo, B – 25 % OSA krakmolo, C – 30% OSA krakmolo

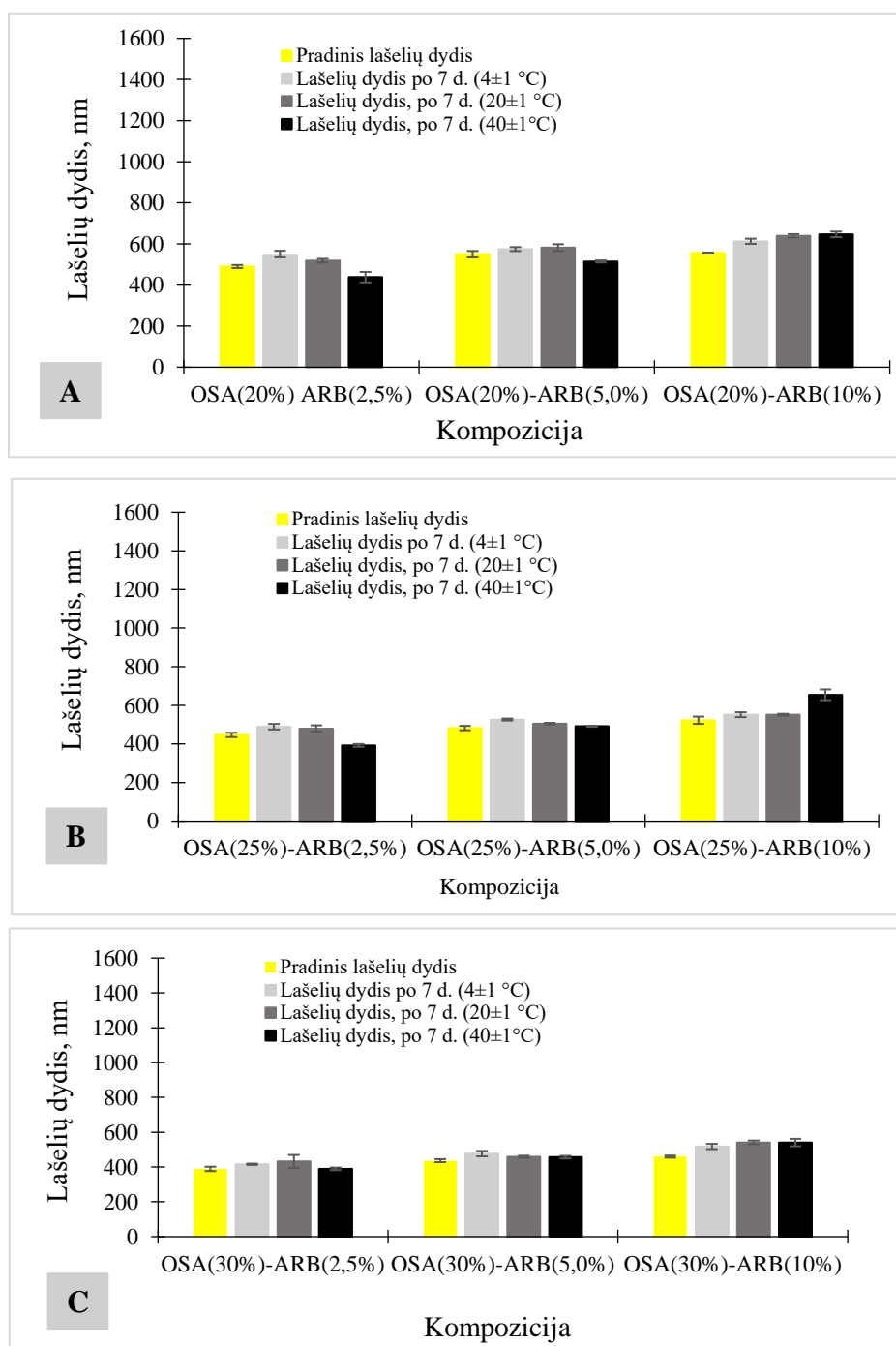
Atsižvelgus į gautus rezultatus (žr. 10 pav.) nustatyta, jog lašelių dydžio pokytis OSA-CIT kompozicijose priklauso nuo emulsiklio, eterinio aliejaus kiekio ir aplinkos temperatūros. Analizuojant OSA-CIT emulsijų stabilumą, remiantis lašelių dydžio pokyčiu, po 7 parų sendinimo 4 °C temperatūroje, pastebima, jog didžiausiu stabilumu pasižymėjo kompozicijos, kurių sudėtyje buvo 25 % OSA krakmolo (10 pav. B dalis), tačiau didėjant eterinio aliejaus kiekiui stabilumas mažėjo. Mažiausias stabilumas iš visų OSA-CIT bandinių buvo būdingas OSA(20 %)-CIT(10 %) ($521,4 \pm 12,2$ nm) (žr. 10 pav. A dalį).

Taip pat visos paruoštos emulsijų kompozicijos buvo sendinamos 20 °C temperatūroje 7 paras. Palyginus OSA-CIT kompozicijų stabilumą 4 °C ir 20 °C temperatūrose, nustatyta, jog aukštesnė temperatūra lėmė didesnę lašelių dydžio pokytį ir todėl emulsijos pasižymėjo mažesniu stabilumu. Be to remiantis mokslinės literatūros duomenimis, aukštesnėje temperatūroje ima mažėti eterinio aliejaus klampa, todėl padidėja tankio skirtumas tarp vandens ir aliejaus fazių. Esant didesniam tankio skirtumui, susilpnėja tarpfazinio sluoksnio mechaninis stiprumas ir dėl šios priežasties gali pasireikšti vandens ir aliejaus fazių atsiskyrimas ir lašelių dydžio pokytis [50]. Didžiausias stabilumas buvo nustatytas emulsijose, sudarytose iš 25 % ir 30 % OSA krakmolo (žr. 10 pav. B ir C dalis). Be to pastebima ta pati tendencija, kaip ir 4 °C temperatūroje sendintų OSA-CIT bandiniuose, jog didėjant veikliojo komponento kiekiui, kompozicijų stabilumas mažėjo. Didžiausias lašelių dydžio pokytis užfiksuotas OSA(20 %)-CIT(10 %) kompozicijoje, kai pradinis lašelių dydis $428,6 \pm 13,8$ nm padidėjo iki $580,2 \text{ nm} \pm 27,9$ nm (žr. 10 pav. A dalį).

Tiriamąjį darbo metu nustatyta, jog didžiausias OSA-CIT bandinių nestabilumas pasireiškė bandiniuose, laikytuose 40 °C temperatūroje. Mažiausias stabilumas buvo būdingas bandiniams, kuriuose OSA krakmolo koncentracijas buvo 20 %, o ypatingai didelis lašelių dydžio pokytis nustatytas OSA(20 %)-CIT(10 %) bandinyje. Kompozicijos pradinis lašelių dydis $428,6 \pm 13,76$ nm po 7 parų padidėjo iki $1385,60 \pm 80,88$ nm (žr. 10 pav. A dalį). Taip pat svarbu paminėti, jog 20 % OSA krakmolo bandinių pradinis lašelių dydis buvo didžiausias lyginant su 25 % ir 30 % OSA krakmolo turinčiais bandiniais. Tai būtų galima paaiškinti tuo, jog didesnis emulsiklio kiekis kompozicijoje lemia, mažesnę emulsijos lašelių dydį, o kuo pradinis lašelių dydis mažesnis, tuo emulsija yra stabilesnė [46].

OSA-ARB kompozicijų stabilumas buvo įvertintas analogiškais sąlygomis. Kompozicijose su arbatmedžio eteriniu aliejumi lašelių dydžio pokytis po 7 dienų, laikant 4 °C temperatūroje nebuvo didesnis nei 60 nm (žr. 11 pav.). Kaip stabiliausią OSA-ARB bandinį būtų galima išskirti OSA(20 %)-ARB (5,0 %) emulsiją, kurios pradinis lašelių dydis $549,9 \pm 10,70$ nm padidėjo iki $573,6 \pm 10,70$ nm. Mažiausias stabilumas nustatytas OSA(30 %)-ARB (10 %) kompozicijoje, kai lašelių dydis pakito nuo $459,8 \pm 5,9$ nm iki $517,9 \pm 15,1$ nm.

Nustačius lašelių pokytį sendinant OSA-ARB bandinius 20 °C temperatūroje pastebima, jog šioms kompozicijoms parinkta eksperimento temperatūra neturėjo didelės įtakos emulsijų stabilumui. Tik dviejose kompozicijose – OSA(20 %)-ARB (10 %) ir OSA(30 %)-ARB (10 %) buvo užfiksuotas šiek tiek didesnis nei 80 nm lašelių dydžio pokytis, lyginant su pradine reikšme (žr. 11 pav. A ir C dalis). Beveik visuose, likusiuose bandiniuose lašelių dydžio pokytis nebuvo didesnis nei 30 nm. Taip pat palyginus OSA-ARB bandinius su mėginiais, sendintais 4 °C temperatūroje, pastebimas panašus lašelių dydžio pokytis.



11 pav. OSA-ARB emulsijų lašelių dydžio priklausomybė nuo emulsijų laikymo temperatūros ir eterinio aliejaus kiekio (2,5 %, 5,0%, 10 %), kai bandinių sudėtyje yra: A – 20 % OSA krakmolo, B – 25 % OSA krakmolo, C – 30% OSA krakmolo

40 °C temperatūra taip pat neturėjo didelės įtakos lašelio dydžio pokyčiams OSA-ARB kompozicijose, tačiau keliuose bandiniuose buvo užfiksuotas apie 50 nm lašelių dydžio sumažėjimas. Lašelių dydis sumažėjo šiose kompozicijose: OSA(20%)-ARB(2,5%), OSA(20%)-ARB (5,0%) ir OSA(25%)-ARB (2,5%) (žr. 9 pav. A ir B dalis). Nustatytą pokytį būtų galima paaiškinti emulsijose pasitaikančiu nestabilumo mechanizmu – Ostvaldo reiškiniu. Šio reiškiniu metu lašelių dydis didėja, išsiskiriant ir mažesnio dydžio lašeliams [22, 51]. Didžiausiu nestabilumu, kai lašelių dydis nuo $522,6 \pm 18,8$ nm padidėjo iki $654 \pm 28,0$ nm, pasižymėjo OSA(25%)-ARB (10%) bandinys (žr. 9 pav. B dalis).

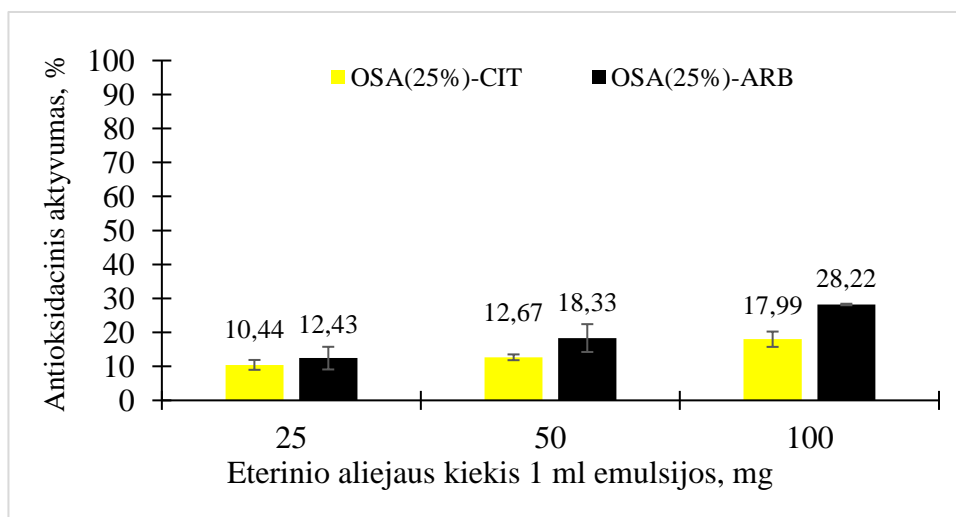
OSA-CIT ir OSA-ARB kompozicijų palyginimas. Atlikus emulsijų sendinimą, skirtingose temperatūrose (4 °C, 20 °C, 40 °C), pastebėta, jog didesnis stabilumas būdingas OSA-ARB kompozicijoms. Nors emulsijų su arbatmedžio eteriniu aliejumi pradinis lašelių dydis buvo didesnis nei OSA-CIT bandinių, tačiau parinktose skirtingose eksperimento sąlygose OSA-ARB kompozicijų lašelių dydžio pokytis išliko minimalus.

Įvertinus OSA-CIT ir OSA-ARB kompozicijų, sudarytų iš skirtingo OSA krakmolo ir veikliojo komponento kiekio, stabilumą vizualiai ir pagal lašelių dydžio pokytį, tolimesniuose tyrimuose nuspręsta naudoti OSA(25%)-CIT bei OSA(25%)-ARB emulsijas. Bus ruošiamos kompozicijos, turinčios 2,5 %, 5,0 % ir 10 % eterinio aliejaus. Šį pasirinkimą lėmė tai, jog emulsijos, kurių sudėtyje buvo 25 % OSA krakmolo, beveik visais atvejais (sendinant bandinius 7 paras 4 °C, 20 °C ir 40 °C temperatūrose) pasižymėjo didžiausiu stabilumu.

2.3.3. Emulsijų su citrinžolių ir arbatmedžio eteriniais aliejais antioksidacinių savybių įvertinimas

Iš augalų išgaunamos natūralios bei biologiniu aktyvumu pasižyminčios medžiagos tokios, kaip eteriniai aliejai, gali būti naudojamos funkcinių maisto pakuočių ar aktyvaus popieriaus gamybai [52]. Šiomis dienomis ypatingai daug dėmesio sulaukiantys augaliniai, eteriniai aliejai yra vertinami, dėl jiems būdingo antioksidacinio ir antibakterinio poveikio. Tačiau dėl didelio lakumo, mažo tirpumo vandenyje, jautrumo oksidacijai ir mažo terminio stabilumo jų panaudojimas maisto pramonėje yra labai ribotas [53]. Siekiant apsaugoti eterinius aliejus nuo išorinių veiksnių bei pagerinant jų funkcines savybes, juos galima įmobilizuoti į koloidines sistemas, pavyzdžiui, emulsijas [52, 53].

Šio tiriamojo darbo metu, pritaikant DPPH metodą, buvo ištirtas emulsijų su citrinžolių arba arbatmedžio eteriniais aliejais antioksidacinis aktyvumas. Kaip jau buvo minėta anksčiau, tolimesniems tyrimams pasirinkta naudoti 25 % OSA krakmolo tirpalą, o eterinių aliejų kiekiai išliko nepakitę – 2,5 %, 5,0 % ir 10 %. Paruoštų OSA(25 %)-CIT ir OSA(25 %)-ARB emulsijų antioksidacinio aktyvumo rezultatai pateikiami 12 paveiksle.



12 pav. OSA(25%)-CIT ir OSA(25%)-ARB emulsijų antioksidacinio aktyvumo priklausomybė nuo eterinio aliejaus kiekio

Ištyrus OSA(25%)-CIT ir OSA(25%)-ARB emulsijų antioksidacinį aktyvumą (žr. 12 pav.) matome, jog stipresnėmis antioksidacinėmis savybėmis pasižymi kompozicijos su arbatmedžio eteriniu

aliejumi. Be to pastebima, jog didėjant veikliojo komponento kiekiui, antioksidacinis emulsijų aktyvumas didėja. Antioksidacinio aktyvumo skirtumas tarp OSA(25%)-CIT(2,5%) ir OSA(25%)-ARB(2,5%) emulsijų yra apie 2 %, o tarp OSA(25%)-CIT(5,0%) bei OSA(25%)-ARB(5,0%) – apie 6 %. Didžiausias skirtumas (apie 10 %) buvo nustatytas tarp OSA(25%)-CIT(10%) ir OSA(25%)-ARB(10%) kompozicijų. Taip pat svarbu atkreipti dėmesį į tai, jog tiriant antioksidacinį aktyvumą skirtingose eterinių aliejų rūšyse (žr. 5 pav.) citrinžolių eterinis aliejus pasižymėjo didesniu analizuojamu biologiniu aktyvumu nei arbatmedžio. Remiantis mokslinės literatūros duomenimis, eterinių aliejų įmobilizavimas koloidinėse sistemose gali padėti išsaugoti aliejus ilgesnį laiką bei sumažinti jų oksidaciją. Nustatyta, jog įkapsuliuojant eterinius aliejus emulsijose yra sumažinamas aliejaus paviršiaus plotas. Dėl šios priežasties eteriniai aliejai tampa mažiau jautrūs oksidacijai nei lyginant su gryniais aliejais [54].

2.3.4. Aktyvaus popieriaus paruošimas ir jo savybių tyrimai

Atlikus OSA(25%)-CIT ir OSA(25%)-ARB kompozicijų antioksidacinių savybių nustatymo tyrimą buvo įsitikinta, jog emulsijoms yra būdingas minėtasis biologinis poveikis. Dėl šios priežasties jas nuspręsta pritaikyti biologiškai aktyvaus popieriaus gamybai. Popieriaus gamybai buvo paruoštos OSA(25%)-CIT ir OSA(25%)-ARB emulsijos, kuriose veikliojo komponento kiekis buvo 2,5 %, 5,0 % ir 10 %. Aktyvaus popieriaus gamybai buvo naudojamas skirtingo storio ir skirtingo porų dydžio popierius bei pritaikyti du skirtingi paruošimo metodai – liejimo ir įmirkymo.

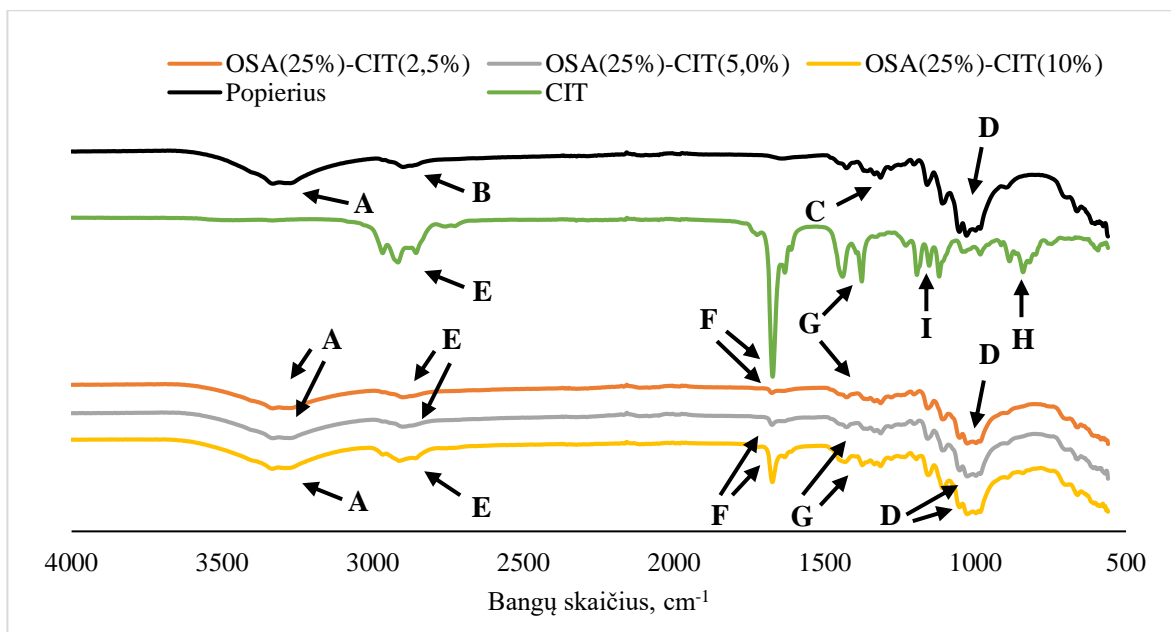
Taikant liejimo metodą, ruloninis popierius (storis – 0,2 mm, porų dydis – 2,5 μm) buvo padengiamas OSA(25%)-CIT ir OSA(25%)-ARB emulsijomis. Tolygiam dangos paskirstymui buvo naudojama profiliuota lazdelė. Taikant įmirkymo metodą lakštinis popierius (storis – 1 mm, porų dydis – 22 μm) buvo įmerkiamas į OSA(25%)-CIT ir OSA(25%)-ARB emulsijas.

2.3.4.1. FT-IR spindulių spektroskopija

Tiriamąjį darbo metu aktyvaus popieriaus, nedengto popieriaus bei citrinžolių ir arbatmedžio eterinių aliejų funkcinės grupės buvo nustatytos, pasitelkus Furjė transformacijos infraraudonųjų (FT-IR) spindulių spektroskopijos analizę. Spektrai buvo užrašomi intervale 4000 iki 560 cm^{-1} . Eterinių aliejų, nedengto ir aktyvaus popieriaus FT-IR spektrai pateikiami 13 ir 14 paveiksluose.

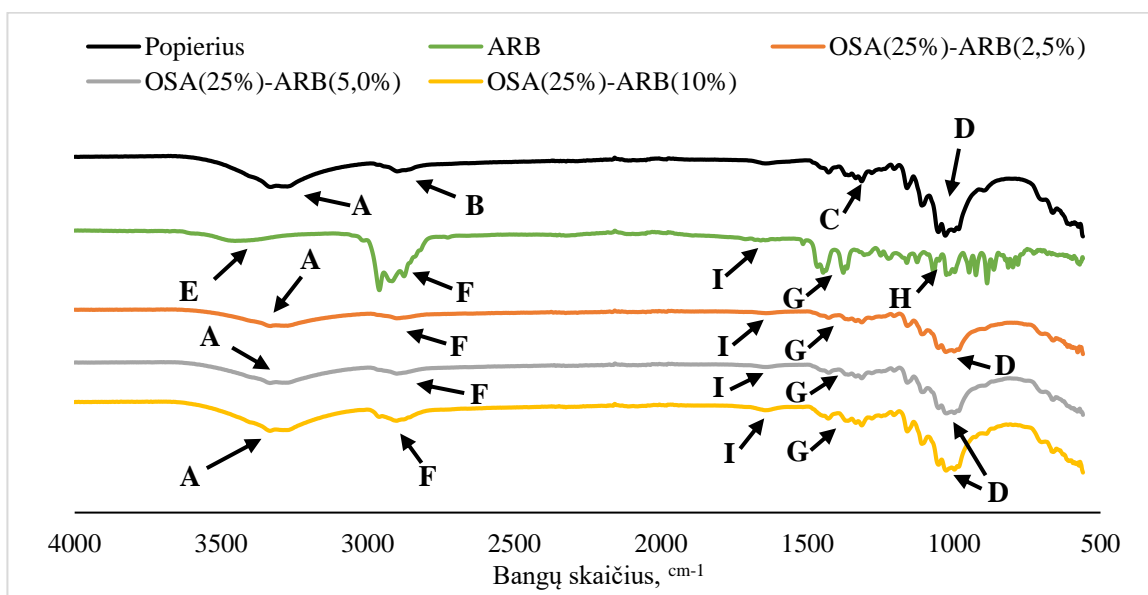
Pažvelgus į popieriaus FT-IR spektrą (žr. 13 ir 14 pav.) yra pastebimos absorbcijos smailės ties 3332 cm^{-1} (žr. 13 ir 14 pav., A taškas) ir 2899 cm^{-1} , (žr. 13 ir 14 pav., B taškas), kurias atitinkamai galime priskirti O–H ir C–H virpesiams. Spektre užfiksuotas signalas 1382 cm^{-1} (žr. 13 ir 14 pav., C taškas) yra būdingas C–H ir C–O virpesiams, esantiems celiuliozės struktūroje, o smailė ties 1053 cm^{-1} (žr. 13 ir 14 pav., D taškas) parodo C–O–C virpesius, būdingus piranozės žiedams, susijungusiems į linijinę grandinę celiuliozės makromolekulėje [55].

Analizuojant citrinžolių eterinio aliejaus FT-IR spektrą (žr. 13 pav.), viengubojo ryšio sritį nuo 4000 cm^{-1} iki 2500 cm^{-1} yra matomi trys signalai ties 2967 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} ir 2857 cm^{-1} (žr. 13 pav., E taškas), kurie yra būdingi CH_2 virpesiams [56]. Stebint dviguboje ryšio sritį (2000 – 1500 cm^{-1}) yra pastebima intensyvi smailė ties 1672 cm^{-1} (žr. 13 pav., F taškas). Šį signalą būtų galima priskirti dvigubiesiems C=C (cis ir trans) virpesiams, kurie patvirtinta, jog citrinžolių eteriniame aliejuje yra konjuguotų dvigubųjų ryšių (C=C–CHO), kurie yra būdingi pagrindiniam analizuojamo eterinio aliejaus komponentui – citraliui [57].



13 pav. Nedengto popieriaus, dengto aktyvaus popieriaus su emulsija (OSA(25%)-CIT) ir citrinžolių eterinio aliejaus (CIT) spektrai

Pirštų atspaudų srityje (1500 cm^{-1} ir 560 cm^{-1}) yra užfiksuoti vidutinio intensyvumo signalai (1440 cm^{-1} , 1377 cm^{-1}) (žr. 13 pav., G taškas), kurie yra būdingi CH_3 ir CH_2 grupių virpesiams [58]. Signalai 886 cm^{-1} ir 841 cm^{-1} (žr. 13 pav., H taškas), būdingi $=\text{CH}_2$ grupėms, kurių yra terpenų junginių klasei priklausančiuose junginiuose [59]. Terpenai, kuriuos galima rasti citrinžolių eteriniame aliejuje yra limonenas, citronelalis, α -pinenas bei β -pinenas [4]. Taip pat pirštų atspaudų srityje yra pastebimos neintensyvios 1194 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} ir 1120 cm^{-1} (žr. 13 pav., I taškas) smailės, kurios yra būdingos C–O ryšiai, būdingam alkoholiams, esteriams bei eteriams [60]. Šių signalų, būtų galima priskirti geranilo acetatui, kuris yra vienas iš dažniausiai citrinžolių eteriniame aliejuje randamų komponentų [6].



14 pav. Popieriaus, dengto aktyvaus popieriaus su emulsija (OSA(25%)-ARB) ir arbatmedžio eterinio aliejaus (ARB) spektrai

Atkreipus dėmesį į arbatmedžio eterinio aliejaus FT-IR spektrą (žr. 14 pav.) viengubojo ryšio srityje yra užfiksuotas platus signalas ties 3451 cm^{-1} (žr. 14 pav., E taškas). Smailės pobūdis ir signalo vieta spektre yra būdinga O–H grupės virpesiams, kuriuos galima priskirti terpineno-4-oliui, kuris yra pagrindinis arbatmedžio eterinio aliejaus komponentas [58]. Toliau analizuojant spektrą matomi trys signalai (2960 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} , 2879 cm^{-1}) (žr. 14 pav., F taškas), kurie yra būdingi CH_2 grupėms. Šių grupių virpesiai taip pat buvo užfiksuoti citrinžolės eterinio aliejaus FT-IR spektre, tačiau užfiksuoti signalai yra silpnesnis, todėl galima daryti prielaidą, jog arbatmedžio eteriniame aliejuje yra didesnis CH_2 grupių kiekis. Taip pat minėtame eteriniame aliejuje yra pastebimi CH_3 ir CH_2 bei aromatinės anglies virpesiai (1446 cm^{-1} ir 1365 cm^{-1}) (žr. 14 pav., G taškas), kurie yra būdingi ir citrinžolių eteriniam aliejui. Spektro juostos nuo 1026 cm^{-1} iki 1069 cm^{-1} (žr. 14 pav., H taškas) yra būdingos C–O ryšiui, kuris yra priskiriamas vienam iš arbatmedžio eterinio aliejaus komponentui – 1,8-cineoliui. Smailė ties 1658 cm^{-1} atitinka C=C jungties virpesius (žr. 14 pav. I taškas) [58].

Palyginus aktyvaus popieriaus, dengto su citrinžolių arba arbatmedžio eterinio aliejaus turinčia emulsija FT-IR spektrus pastebima bendra tendencija, jog didėjant veikliojo komponento kiekiui, būdingos absorbcijos smailės intensyvėja. Pavyzdžiui, tarpusavyje palyginus aktyvius popierius su citrinžolių eteriniu aliejumi, pastebima, jog bandinyje, kurio gamybai buvo panaudota emulsija su CIT(10%) C=C ryšiui būdinga smailė (1673 cm^{-1}) (žr. 13 pav., F taškas) yra intensyviausia nei bandiniuose su mažesniu veikliojo komponento kiekiu. Taip pat abiejų rūšių popieriuje buvo užfiksuoti CH_2 virpesiai, kurių signalas didėjo, didėjant arbatmedžio arba citrinžolių eterinio aliejaus kiekiui. Taigi atlikus FT-IR spektrų analizę ir nustatčius citrinžolių ir arbatmedžio eteriniams aliejams būdingas smailes, galima priėti prie išvados, jog pagaminto aktyviojo popieriaus sudėtyje yra veikliųjų komponentų.

2.3.4.2. Aktyvaus popieriaus antioksidacinių savybių tyrimas

Liejimo metodu paruošus OSA(25%)-CIT ir OSA(25%)-ARB aktyvų popierių buvo nustatytas jo antioksidacinis aktyvumas. Gauti tyrimo rezultatai bei užneštas dangos kiekis pateikiami 11 lentelėje.

11 lentelė. Liejimo metodu gauto aktyvaus popieriaus storis, užneštos emulsijos kiekis ir antioksidacinis aktyvumas

Aktyvaus popieriaus gamybai naudota kompozicija	Storis (popierius + danga), mm	Užneštas emulsijos kiekis, mg/cm ²	Antioksidacinis aktyvumas, %
OSA(25%)-CIT(2,5%)	$0,18 \pm 0,002$	$3,3 \pm 0,002$	$8,3 \pm 1,6$
OSA(25%)-CIT(5,0%)	$0,18 \pm 0,001$	$2,9 \pm 0,3$	$9,5 \pm 2,8$
OSA(25%)-CIT(10%)	$0,18 \pm 0,003$	$3,3 \pm 0,002$	$12,8 \pm 1,7$
OSA(25%)-ARB(2,5%)	$0,18 \pm 0,009$	$2,9 \pm 0,3$	$8,8 \pm 3,7$
OSA(25%)-ARB(5,0%)	$0,18 \pm 0,002$	$3,1 \pm 0,4$	$10,2 \pm 3,4$
OSA(25%)-ARB(10%)	$0,18 \pm 0,001$	$3,4 \pm 0,5$	$13,1 \pm 4,0$

Analizuojant tyrimo rezultatus nustatyta, jog užneštas dangos kiekis kito nuo $2,9 \pm 0,3$ iki $3,4 \pm 0,5\text{ mg/cm}^2$. Daugiausiai ant popieriaus buvo užnešta OSA(25%)-ARB(10%) emulsijos ($3,4 \pm 0,5\text{ mg/cm}^2$), o mažiausiai ($2,9 \pm 0,3\text{ mg/cm}^2$) – emulsijų, kurių sudėtyje buvo 2,5 % citrinžolių arba arbatmedžio eterinio aliejaus.

Nustačius liejimo metodu paruošto aktyvaus popieriaus antioksidacines savybes, matoma, jog didėjant veikliojo komponento kiekiui nuo 2,5 % iki 10 %, antioksidacinis aktyvumas didėja. Abiejų emulsijų OSA(25%)-CIT ir OSA(25%)-ARB- aktyvus popierius pasižymėjo labai panašiu antioksidaciniu aktyvumu, kuris kito nuo 8 iki 13 %. Popieriui su arbatmedžio eteriniu aliejumi buvo būdingas neženkliai didesnis antioksidacinis aktyvumas nei popieriui, padengtam citrinžolių eteriniu aliejumi. Taigi iš gautų rezultatų galime daryti išvadą, jog liejimo metodu, gautas aktyvus popierius pasižymi silpnomis antioksidacinėmis savybėmis.

Įmirkymo metodu paruošto aktyvaus popieriaus antioksidacinės savybės ir užneštas dangos kiekis pateikiami 12 lentelėje.

12 lentelė. Įmirkymo metodu gauto popieriaus storis, užneštos emulsijos kiekis ir antioksidacinis aktyvumas

Aktyvaus popieriaus gamybai naudota kompozicija	Storis (popierius + dangą), mm	Užneštas emulsijos kiekis, mg/cm ²	Antioksidacinis aktyvumas, %
OSA(25%)-CIT(2,5%)	1,17 ± 0,012	14,9 ± 0,2	9,4 ± 0,7
OSA(25%)-CIT(5,0%)	1,16 ± 0,007	16,5 ± 0,1	12,2 ± 2,2
OSA(25%)-CIT(10%)	1,17 ± 0,008	18,5 ± 0,04	21,5 ± 1,8
OSA(25%)-ARB(2,5%)	1,16 ± 0,005	14,9 ± 1,7	10,7 ± 3,1
OSA(25%)-ARB(5,0%)	1,16 ± 0,001	16,6 ± 1,1	16,9 ± 6,4
OSA(25%)-ARB(10%)	1,16 ± 0,010	22,9 ± 2,6	26,5 ± 2,8

Ant įmirkymo popieriaus užneštos dangos kiekis kito nuo 14,9 ± 0,2 iki 22,9 ± 2,6 mg/cm². Daugiausiai ant popieriaus buvo užnešta OSA(25%)-ARB(10%) emulsijos (22,9 ± 2,6 mg/cm²), o mažiausiai – emulsijų, kurių sudėtyje buvo 2,5 % citrinžolių arba arbatmedžio eterinio aliejaus, kai užneštos dangos kiekis buvo atitinkamai lygus 14,9 ± 0,2 ir 14,9 ± 1,7 mg/cm². Be to analizuojant gautus rezultatus (žr. 12 lentelę) galima pastebėti, jog didėjant eterinio aliejaus kiekiui, ant popieriaus užneštos emulsijos kiekis taip pat didėja. Ši tendencija taip pat buvo būdinga antioksidaciniam popieriaus aktyvumui.

Vertinant įmirkymo metodu paruošto popieriaus antioksidacines savybes, nustatyta, jog didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu, pasižymėjo OSA(25%)-CIT(10%) ir OSA(25%)-ARB(10%) emulsijose įmirkytas popierius. Antioksidacinis aktyvumas atitinkamai buvo lygus 21,5 ± 1,8 % ir 26,5 ± 2,8 %. Taip pat galima pastebėti, jog OSA(25%)-ARB(5,0%) emulsijoje įmirkyto popieriaus antioksidacinis aktyvumas yra apie 5 % didesnis nei OSA(25%)-CIT(5,0%), o OSA(25%)-CIT(2,5%) ir OSA(25%)-ARB(2,5%) popieriai pasižymi labai panašiomis antioksidacinėmis savybėmis.

Liejimo ir įmirkymo metodais paruoštos aktyvaus popieriaus palyginimas. Analizuojant užneštos emulsijos kiekį ant popieriaus paviršiaus nustatyta, jog daugiau dangos buvo užnešta pritaikius įmirkymo metodą, kai naudoto popieriaus storis buvo 1 mm, o porų dydis – 22 μm. Ant įmirkymo metodu paruošto popieriaus buvo užnešta apie 5 kartus daugiau emulsijos nei ant liejimo būdu gauto popieriaus. Tai būtų galima paaiškinti tuo, jog įmirkymo metodui taikyto popieriaus porų dydis yra apie 10 kartų didesnis nei liejimo metodui naudoto popieriaus (2,5 μm) ir tokiu būdu į paviršių susigėrė didesnis emulsijos kiekis.

Lyginant liejimo ir įmirkymo metodu paruošto popieriaus antioksidacines savybes, nustatyta, jog didesnis antioksidacinis aktyvumas būdingas įmirkymo būdu gautam popieriui. Didelio

antioksidacinių savybių skirtumo tarp skirtingais metodais paruošto popieriaus, kai buvo naudojama 2,5 % citrinžolių arba arbatmedžio eterinio aliejaus, nėra. Tačiau analizuojant popierių antioksidacines savybes, kai buvo naudojama 5,0 % veikliojo komponento nustatyta, jog įmirkymo būdu paruoštam popieriui yra būdingas apie 5 % didesnis antioksidacinis aktyvumas nei liejimo metodu paruoštam popieriui. Taip pat įmirkymo būdu gautas popierius, kai buvo naudojama 10 % citrinžolių arba arbatmedžio eterinio aliejaus, antioksidacinės savybės buvo dvigubai stipresnės nei popieriaus, paruošto liejimo metodu.

2.3.4.3. Liejimo ir įmirkymo metodais paruošto popieriaus mechaninių savybių tyrimas ir palyginimas

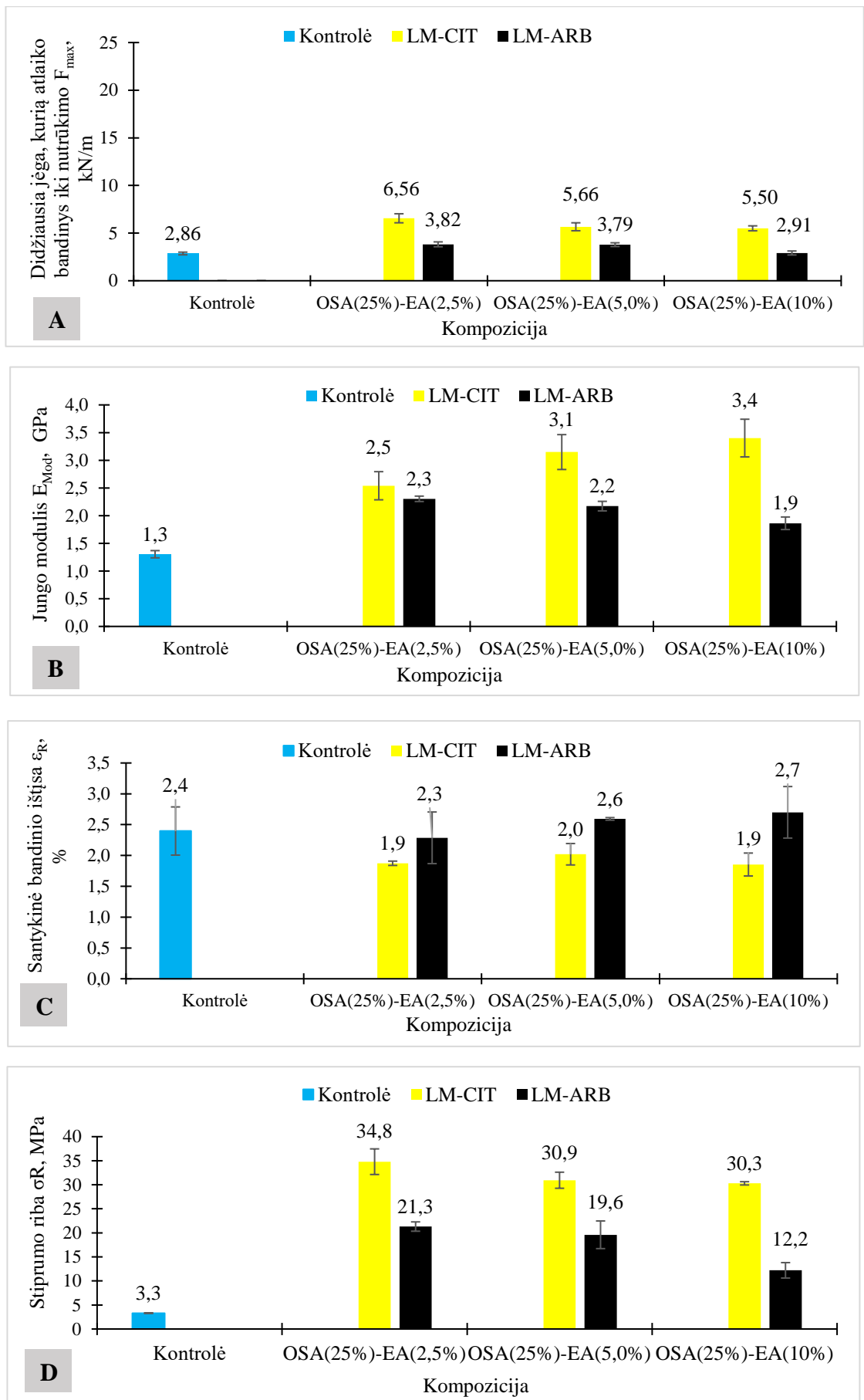
Liejimo ir įmirkymo metodais paruoštam popieriui buvo nustatytos mechaninės savybės. Bandiniai buvo sukarpyti į 10 x 100 mm dydžio lapelius. Mėginio storis buvo išmatuotas penkiose skirtingose vietose ir tyrimas buvo atliktas 3 kartus kiekvienam bandiniui. Gautos juostelės buvo įstatomos tarp tempimo mašinos gnybtų, tarp kurių buvo nustatytas 75 mm atstumas bei parenkamas 300 mm/min tempimo greitis. Liejimo ir įmirkymo metodais paruošto popieriaus bandinių pradiniai duomenys pateikiami 13 lentelėje.

13 lentelė. Liejimo ir įmirkymo metodais paruošto popieriaus bandinių pradiniai duomenys

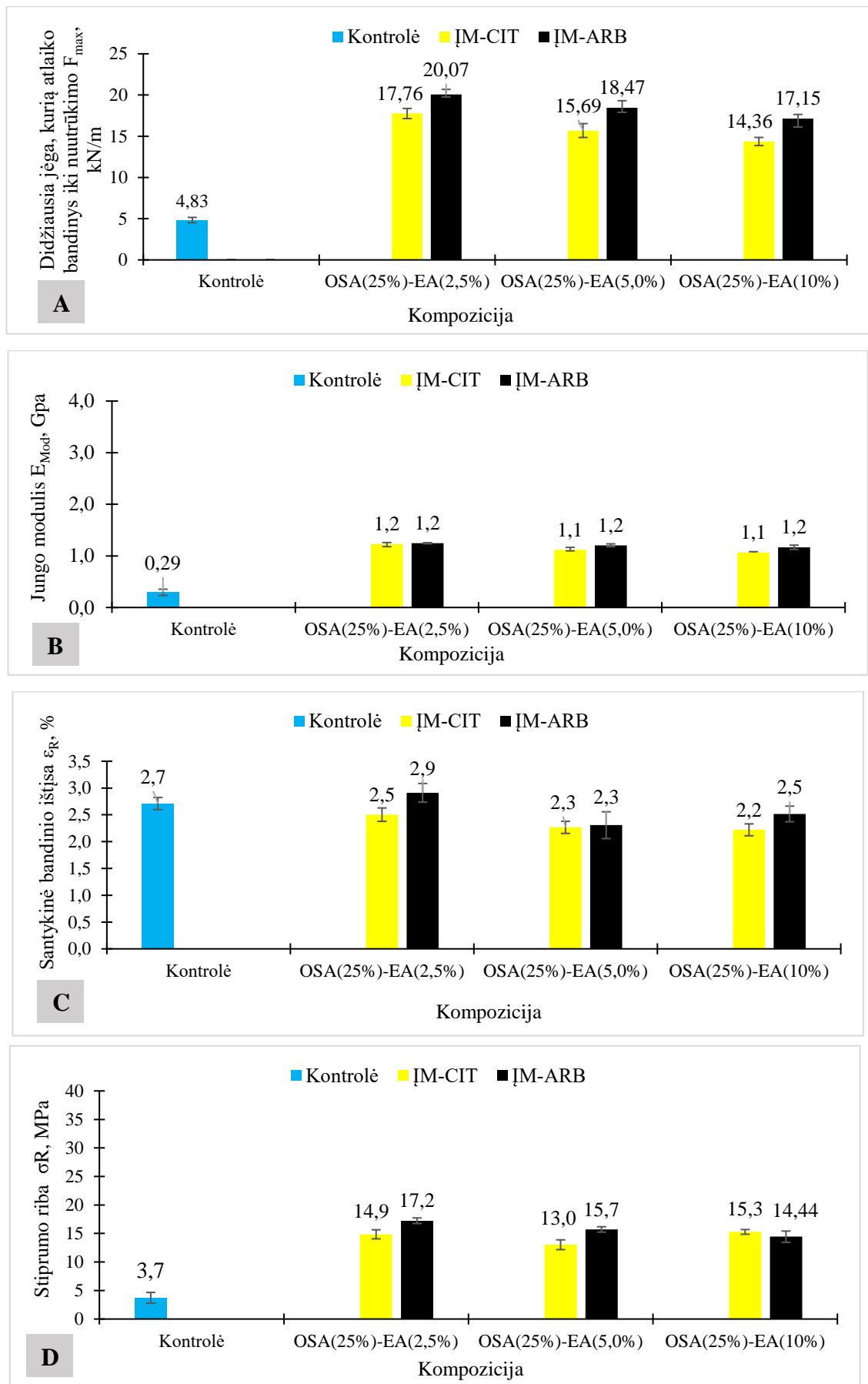
Bandinys	Liejimo metodu (LM) paruošto popieriaus pradiniai duomenys			Įmirkymo metodu (IM) paruošto popieriaus pradiniai duomenys		
	Storis, mm	Ilgis, mm	Plotas, mm ²	Storis, mm	Ilgis, mm	Plotas, mm ²
Kontrolė	0,17 ± 0,002	10 ± 0,02	1,72 ± 0,02	1,04 ± 0,005	10 ± 0,02	10,37 ± 0,06
OSA(25%)-CIT(2,5%)	0,18 ± 0,002	10 ± 0,02	1,83 ± 0,02	1,17 ± 0,012	10 ± 0,02	11,70 ± 0,10
OSA(25%)-CIT(5,0%)	0,18 ± 0,001	10 ± 0,02	1,79 ± 0,01	1,16 ± 0,007	10 ± 0,02	11,67 ± 0,06
OSA(25%)-CIT(10%)	0,18 ± 0,003	10 ± 0,02	1,76 ± 0,03	1,17 ± 0,008	10 ± 0,02	11,63 ± 0,06
OSA(25%)-ARB(2,5%)	0,18 ± 0,009	10 ± 0,02	1,75 ± 0,09	1,16 ± 0,005	10 ± 0,02	11,57 ± 0,06
OSA(25%)-ARB(5,0%)	0,18 ± 0,002	10 ± 0,02	1,81 ± 0,02	1,16 ± 0,001	10 ± 0,02	11,60 ± 0,00
OSA(25%)-ARB(10%)	0,18 ± 0,001	10 ± 0,02	1,75 ± 0,01	1,16 ± 0,010	10 ± 0,02	10,60 ± 0,10

Tyrimo metu kiekvienam bandiniui buvo nustatyti šie parametrai: didžiausia jėga, kurią atlaiko bandinys iki nutrūkimo (F_{max}), stiprumo riba (σ_R), santykinė bandinio ištįsa (ϵ_R) bei Jungo modulis (E_{Mod}). Parametras F_{max} nusako didžiausią jėgą, reikalingą tiriamojo popieriaus nutraukimui, o stiprumo riba nurodo tempimo metu bandinio viduje susidarancius maksimalius įtempius, mėginio trūkimo metu. Santykinė bandinio ištįsa parodo mėginio deformaciją, o Jungo modulis yra siejamas su medžiagos standumu.

Analizuojant liejimo metodu paruošto popieriaus F_{max} reikšmes, galima pastebėti, jog didėjant eterinio aliejaus kiekiui, F_{max} reikšmė mažėja, tačiau išlieka didesnės nei kontrolinio mėginio (žr. 15 pav. A dalis). Tyrimo metu išsiaiškinta, jog LM-CIT aktyvus popierius yra šiek tiek stipresnis nei LM-ARB, nes bandinių nutraukimui yra reikalinga didesnė jėga. Vertinant Jungo modulio reikšmes (žr. 15 pav. B dalis) pastebima, jog citrinžolių ir arbatmedžio eteriniai aliejai padidino popieriaus standumą. Didesnis standumas buvo būdingas LM-CIT bandiniams nei LM-ARB. Taip pat matoma, jog LM-CIT mėginuose, didėjant veikliojo komponento kiekiui, standumas didėja, o LM-ARB – mažėja, tačiau lyginant su kontrole, išliko didesnis.



15 pav. Liejimo metodu (LM) paruošto aktyvaus popieriaus mechaninių savybių priklausomybė nuo eterinio aliejaus kiekio ir jo rūšies, kai tiriama: A – didžiausia jėga, kurią atlaiko bandinys iki nutrūkimo, B – Jungo modulis, C – santykinė bandinio ištiesa, D – stiprumo riba.



16 pav. ĩmirkymo metodu (ĩM) paruošto aktyvaus popieriaus mechaninių savybių priklausomybė nuo eterinio aliejaus kiekio ir jo rūšies, kai tiriama: A – didžiausia jėga, kurią atlaiko bandinys iki nutrūkimo, B – Jungo modulis, C – santykinė bandinio ištįsa, D – stiprumo riba.

Toliau analizuojant liejimo metodu gauto aktyvaus popieriaus savybes pastebima, jog santykinė bandinio ištįsa priklauso nuo eterinio aliejaus rūšies ir kiekio (žr. 15 pav. C dalis). LM-ARB bandiniuose didėjant veikliojo komponento kiekiui, ištįsa neženkiai padidėjo, o LM-CIT popieriui ši tendencija nėra būdinga ir analizuojamo parametro reikšmės yra mažesnės nei kontrolinio bandinio. Vertinant eterinio aliejaus įtaką stiprumo ribos parametrui (žr. 15 pav. D dalis) galima matyti, jog LM-CIT ir LM-ARB popieriaus kompozicijose didėjant veikliojo komponento kiekiui, stiprumo riba mažėja. LM-CIT bandinių stiprumo riba, lyginant su kontroliniu bandiniu, yra apie 10 kartų didesnė, o LM-ARB – apie 5 kartus.

Analizuojant įmirkymo metodu paruošto popieriaus mechaninių savybių rezultatus (žr. 16 pav. A dalis) pastebima, jog F_{max} reikšmės, lyginant su kontroliniu bandiniu, padidėjo. Taip pat matoma, jog didėjant eterinio aliejaus kiekiui ĮM-CIT ir ĮM-ARB bandiniuose, jų maksimali tempimo jėga, kurią atlaiko bandinys iki nutrūkimo, neženkiai mažėja. ĮM-ARB aktyvaus popieriaus nutraukimui yra reikalinga didesnė jėga nei ĮM-CIT. Vertinant gautus Jungo modulio rezultatus (žr. 16 pav. B dalis) pastebima, jog ĮM-CIT ir ĮM-ARB mėginių standumas, lyginant su kontroliniu bandiniu, padidėjo apie 10 kartų, tačiau veikliojo komponento rūšis bei koncentracija didelės įtakos popieriaus standumui neturėjo. Atkreipus dėmesį į santykinę bandinio ištįsą (žr. 16 pav. C dalis) pastebima, jog beveik visų ĮM-CIT ir ĮM-ARB mėginių stiprumo ribos santykinės ištįsos reikšmės yra panašios bei mažesnės nei kontrolinio bandinio. Didesnė deformacija nei kontroliniame bandinyje buvo nustatyta popieriuje, įmirkytame OSA(25%)-ARB(2,5%) emulsijoje. Taip pat popierių įmirkius OSA-CIT arba OSA-ARB emulsijose, bandinių stiprumo riba padidėjo apie 4 kartus (žr. 16 pav. D dalis). Aktyvaus popieriaus ĮM-ARB mėginiams buvo būdinga didesnė stiprumo riba nei ĮM-CIT bei pastebima tendencija, jog didėjant eterinio aliejaus kiekiui, stiprumo riba mažėjo. ĮM-ARB kompozicijoms palyginus su ĮM-CIT bandiniais yra būdingos didesnės stiprumo ribos vertės, išskyrus aktyvų popierių, kuris buvo įmirkytas OSA(25%)-ARB(2,5%) emulsijoje.

LM ir ĮM paruošto popieriaus palyginimas. Palyginus LM ir ĮM aktyvaus popieriaus mechanines savybes nustatyta, jog LM bandinių nutraukimui yra reikalinga didesnė jėga. ĮM-CIT bandinių nutrūkimui reikia apie 3 kartus didesnės jėgos nei LM-CIT, o ĮM-ARB popieriui – kiek daugiau nei 5 kartus didesnės jėgos lyginant su LM-ARB mėginiais (žr. 15 ir 16 pav. A dalis). Lyginant aktyvaus popieriaus Jungo modulio reikšmes, galima matyti, jog didesniu standumu pasižymėjo aktyvus popierius, paruoštas liejimo metodu (žr. 15 ir 16 pav. B dalis). Remiantis mokslinės literatūros duomenimis, didėjant popieriaus poringumui Jungo modulis mažėja [61]. Todėl mažesnę ĮM bandinių standumą galima susieti su didesniu popieriaus poringumu (storis – 1 mm, porų dydis – 22 μ m), kai standesniems LM mėginiams buvo naudojamas mažesnio poringumo popierius (storis – 0,02 mm, porų dydis – 2,5 μ m). Toliau lyginant LM ir ĮM aktyvų popierių matoma, jog mėginiuose pasireiškusios stiprumo ribos santykinės ištįsos reikšmės yra panašios (žr. 15 ir 16 pav. C dalis). Vertinant stiprumo ribos rezultatus (žr. 15 pav. ir 16 pav. D dalis) nustatyta, jog LM bandiniuose, trūkimo metu, susidaro didesni įtempiai nei ĮM mėginiuose. Tai būtų galima paaiškinti tuo, jog esant didesniai popieriaus poringumui yra apsunkinamas medžiagą, veikiančių įtempių pasiskirstymas tarp popierių, sudarančių plaušelių. Dėl šios priežasties didesnio poringumo popierius veikiant įtempiams greičiau nutrūksta [61]. Taip pat trūkimo stiprio vertėms įtakos turi ir tiriamo popieriaus storis. Pavyzdžiui, mokslinėje literatūroje pateikiami duomenys, jog iš celiuliozės pluošto pagamintam popieriui, kurio storis yra 0,06 mm buvo būdingas 147 MPa trūkimo stipris, o storesniam popieriui (storis – 0,46 mm) – 139,9 MPa [61]. Taigi dėl mažesnio poringumo ir storio, LM popieriui buvo būdingos didesnės stiprumo ribos vertės.

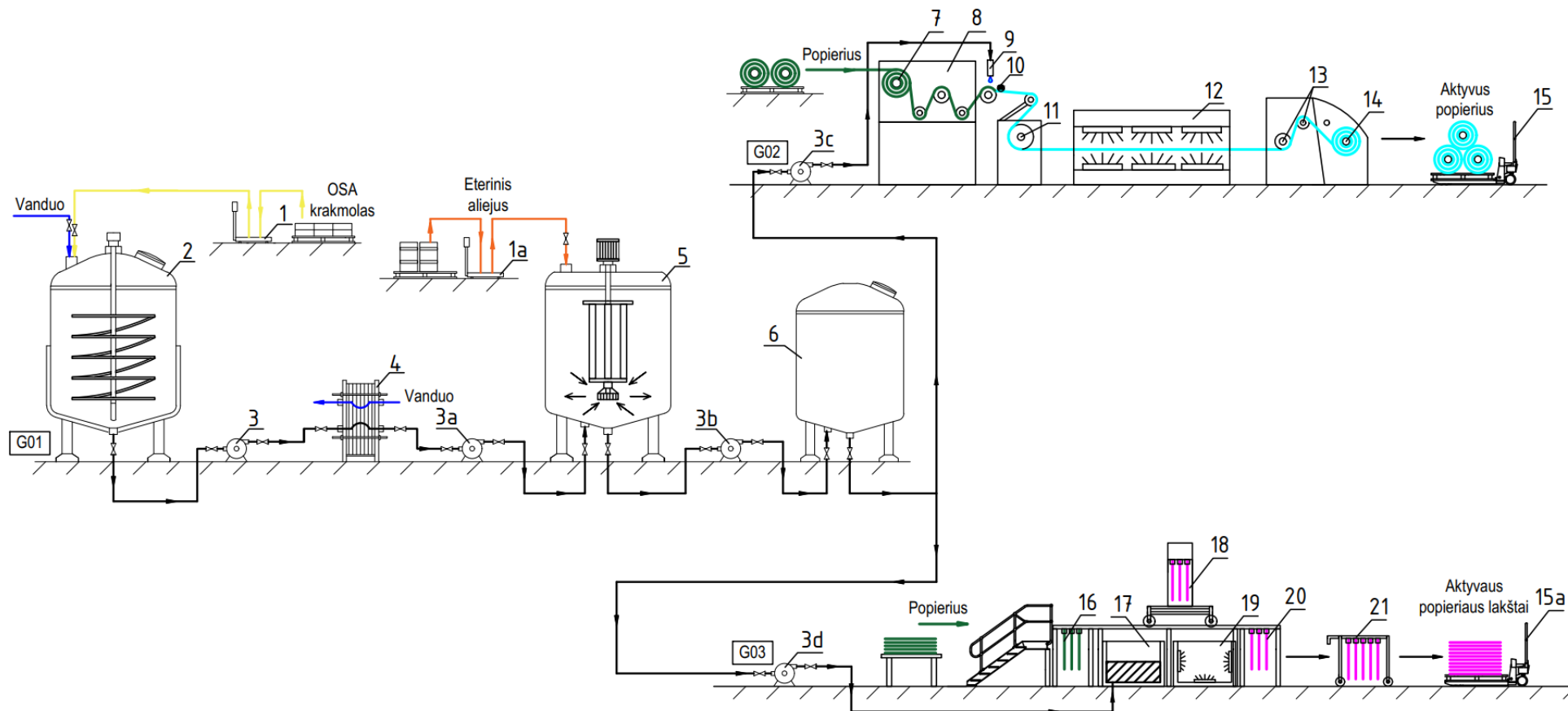
3. Inžinerinė dalis

Atlikus tyrimą bei apibendrinus gautus rezultatus galima matyti, jog emulsijos su citrinžolių ir arbatmedžio eteriniais aliejais gali būti pritaikomos aktyvaus popieriaus gamybai. Kaip rekomendaciją būtų galima pasiūlyti aktyvaus popieriaus gamybą taikant skirtingus metodus – liejimo ir įmirkymo. Principinė technologinio proceso schema, pateikiama 19 paveiksle. Gamybą numatoma vykdyti 3 pamainomis, trunkančiomis po 8 valandas. Per pamainą pagamina 250 kg OSA(25%)-EA(10%) emulsijos, o eterinio aliejaus kiekis skaičiuojamas nuo bendros emulsijos masės. Vienos pamainos metu krakmolo tirpalui sunaudojama 65 kg OSA krakmolo, 185 kg vandens bei 25 kg eterinio aliejaus. G02 linijos našumas (žr. 19 pav.) yra 32 vnt. aktyvaus popieriaus ritiniai per 8 valandas, o G03 – 230 vnt. lakštų. Vieno ritino (0,21x80m) padengimui sunaudojama 2,56 kg emulsijos, o vienas lakštas (920x1140 mm, porų dydis – 22 μm) sugeria – 0,73 kg emulsijos.

Aktyvaus popieriaus gamyba yra vykdoma dviem būdais – liejimo (G02) ir įmirkymo (G03). Gamyba pradedama nuo 25 % OSA krakmolo tirpalo paruošimo linijoje G01. Reikiamas OSA krakmolo kiekis pasveriamas svarstyklėmis (1) ir suberiamas į maišymo talpyklą (talpa – 350 l) (2) į kurią paduodamas vanduo. Maišymo talpykla yra šildoma kaitinimu elementus, kurio šildantysis agentas yra karštas vanduo. Tirpalo ruošimas yra vykdomas 72 °C temperatūroje 35 minutes. Gauta klampi masė išcentrinu siurbliu (3) yra transportuojama į plokštelinį šilumokaitį (4), kuriame OSA krakmolo tirpalas atvėsina iki 20 °C temperatūros. Toliau tirpalas išcentrinu siurbliu (3a) pumpuojamas į didelio greičio dispergatorių (talpa – 400 l) (5). Prieš homogenizavimo procesą, trunkančio 5 minutes esant 12 000 aps./min greičiui, svarstyklėmis (1a) pasveriamas reikiamas eterinio aliejaus kiekis ir rankiniu būdu supilamas į įrengimą. Po homogenizavimo emulsija išcentrinu siurbliu (3b) perpumpuojama į laikymo talpyklą (talpa – 400 l) (6) ir vykdomas dispergatoriaus (5) valymas, paruošiant įrengimą kitai gamybai. Iš laikymo talpyklos (6) 35 % (87,5 kg) emulsijos išcentrinu siurbliu (3c) transportuojama į G02 liniją, o 65 % (162,5 kg) siurbliu (3d) pumpuojama į liniją G03.

Liejimo metodu (G02 linija) gaminamo aktyvaus popieriaus gamybai yra naudojami popieriaus rulonai, kurie rankiniu būdu uždedami ant ritinio laikiklio (7), esančio liejimo įrenginyje (8). Emulsija siurbliu (3c) tiekiamą į dozatorių (9) iš kurio koloidinis tirpalas dozuojamas ant popieriaus paviršiaus. Volu (11) transportuojant popierių į džiovinimo sekciją (12), emulsija ant popieriaus paviršiaus tolygiai paskirstoma liejimo įrenginyje (8) įmontuota profiliuota lazdele (10). Džiovinimo įrenginyje (12) esant 55 °C temperatūrai popierius iš viršaus ir apačios yra šildomas infraraudonųjų spindulių šildytuvais. Išdžiovintas aktyvus popierius volais (13) tiekiamas į vyniotuvą (14), kuriame popierius susukamas į ritinius. Realizavimui paruošta aktyvaus popieriaus produkcija, krautuvu (15) transportuojama į sandėlį.

Taikant įmirkymo metodą (G03 linija) kaip pradinė žaliava yra naudojami popieriaus lakštai, kurie rankiniu būdu pritvirtinami prie metalinių laikiklių, esančių paruošimo sekcijoje (16). Robotas (18) prisitvirtinęs laikiklį su popieriumi transportuoja jį į įmirkymo rezervuarą (17), pripildytą emulsija, ir įmerkia į rezervuarą, kuriame popierius išlaikomas 3 sekundes. Toliau robotu (18) šlapias popierius transportuojamas į džiovyklą (19), kurioje popierius džiovinamas 55 °C temperatūroje infraraudonųjų spindulių šildytuvais. Išdžiūvusius, aktyvius popieriaus lakštus robotas (18) gabena į iškrovimo sekciją (20), iš kurio popierius rankiniu būdu pritvirtinamas prie metalinių laikiklių su ratukais (21). Toliau lakštai kraunami ant paletės, supakuojami, paruošiami realizavimui ir krautuvu (15a) gabenami į sandėlį.



17 pav. Aktyvaus popieriaus gamybos principinė technologinė schema:

- 1 – svarstyklės, 2 – maišymo talpykla; 3 – išcentrinis siurblys; 4 – plokštelinis šilumokaitis; 5 - didelio greičio dispergatorius; 6 – emulsijos laikymo talpykla; 7 – ritinio laikiklis; 8 – liejimo įrenginys; 9 – dozatorius; 10 – profiliuota lazdelė; 11 – volas; 12 – infraraudonųjų spindulių džiovyklė; 13 – volai; 14 – vyniotuvas; 15 – krautuvas; 16 – paruošimo sekcija; 17 – įmirkymo rezervuaras; 18 – robotas; 19 – infraraudonųjų spindulių džiovavimo sekcija; 20 – iškrovimo sekcija; 21 – metaliniai laikikliai su ratukais.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Kiekvienoje darbo aplinkoje turi būti sudarytos komfortiškos sąlygos atlikti darbą bei asmuo turi būti apsaugotas nuo kenksmingų profesinės rizikos veiksnių. Šio mokslinio-tiriamąjo projekto darbo aplinka buvo laboratorija. Remiantis Lietuvos higienos norma HN 69:2003 „Šiluminis komfortas ir pakankama šiluminė aplinka darbo patalpose. Parametrų norminės vertės ir matavimo reikalavimai“ darbą laboratorijoje būtų galima priskirti vidutinio sunkumo fiziniam IIA kategorijos darbui, kai yra vaikštoma, stovima bei dirbama kompiuteriu atsėdus. Vienas iš pagrindinių veiksnių, užtikrinančių komfortišką darbo aplinką yra temperatūra. Taip pat ne mažiau svarbus yra oro santykinis drėgnumas bei oro judėjimo greitis. Vadovaujantis HN 69:2003 norma šaltuoju metų laikotarpiu, atliekant IIA kategorijos darbą, oro temperatūrą turi būti 17-23 °C, santykinis drėgnumas ne daugiau kaip 75 %, o oro judėjimo greitis – 0,3 m/s. Šiltuoju metų laikotarpiu oro temperatūra darbo aplinkoje turi būti 18–27 °C, oro santykinis drėgnumas ne daugiau kaip 65 % (esant 26 °C aplinkos temperatūrai), o oro judėjimo greitis – 0,2-0,4 m/s.

Vykdamas darbą laboratorijoje yra atliekami įvairūs cheminių medžiagų paėmimai pipetėmis bei svėrimai, kurie reikalauja didelio tikslumo. Dėl šios priežasties labai svarbu, jog darbo aplinka būtų tinkamai apšviesta, tam kad nebūtų pakenkta dirbančiojo regėjimui. Pagal Lietuvos higienos HN 98:2000 „Natūralus ir dirbtinis darbo vietų apšvietimas. Apšvietos ribinės vertės ir bendrieji reikalavimai“, darbas laboratorijoje atitinka III regos darbų kategoriją. Tokioje patalpoje apšvietos viduje mažiausia ribinė vertė yra 500 lx, o natūralios apšvietos koeficientas (NAK) – 4,0 %.

Vienos pagrindinių medžiagų, kurios buvo naudojamos tyrimo metu, yra eteriniai aliejai. Jiems yra būdingas įvairus bei stiprus kvapas. Dirbant su keliomis eterinių aliejų rūšimis, susimaišę jų aromatai gali sukelti galvos skausmą dirbančiajam. Dėl šios priežasties darbas su minėtomis medžiagomis turėtų būti vykdomas traukos spintoje bei gerai vėdinamoje patalpoje, siekiant apsaugoti dirbantįjį.

Visų rizikos veiksnių, galinčių pasireikšti laboratorijos darbo aplinkoje, apibendrinimas ir apsaugos priemonės, pateikiamos 14 lentelėje.

14 lentelė. Darbo aplinkoje pasireiškiantys rizikos veiksniai, jų kategorija, charakteristika ir apsaugos priemonės

Rizikos veiksnys, galintis kelti pavojų sveikatai	Rizikos veiksnio kategorija	Veiksnių pasireiškimo charakteristikos	Apsaugos priemonės
Patalpų mikroklimatas	Fizikinis	Per žema/aukšta aplinkos temperatūra kelia šiluminį diskomfortą dirbančiajam.	Kas 2 mėnesius atliekama metrologinė prietaisų, charakterizuojančių šiluminę aplinką, patikra
Darbo aplinkos apšvietimas	Fizikinis	Netinkamas apšvietimas gali apsunkinti tikslų medžiagų pasvėrimą ir varginti dirbančiojo akis, sukeldamas diskomfortą.	Tarpusavyje derinamas natūralus ir dirbtinis apšvietimas, šviestuvai išdėstomi taip, jog nesudarytų atspindžių.
Darbo įtampa (stebimo objekto dydis)	Ergonominis		
Intensyvus ir susimaišęs eterinių aliejų kvapas	Cheminis	Intensyvus ir susimaišęs eterinių aliejų kvapas gali sukelti galvos skausmą ir svaigimą dirbančiajam.	Dirbama traukos spintose bei atliekamas periodinis laboratorijos patalpų vėdinimas.
Chemines medžiagos	Cheminis	Chemines medžiagas gali patekti ant odos, kūno ar į akis.	Darbo vietoje yra vilkimas chalatas, apsauginės pirštinės bei akiniai.




Remiantis Europos Parlamento ir tarybos reglamentu (EB) Nr. 1272/2008 OSA krakmolos, kuris buvo naudojamas moksliniame-tiriamajame projekte, nėra priskiriamas prie pavojingų cheminių medžiagų. Šios medžiagos pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės bei asmeninės apsaugos priemonės, pateikiamos 15 lentelėje.

15 lentelė. Tiriamajame darbe naudotos nepavojingos medžiagos







Medžiaga	Piktograma ir signalinis žodis	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Krakmolo natrio oktenilsukcinatas	Piktograma ir signalinis žodis nėra reikalaujami	Įkvėpus – nukentėjusį išvesti į gryną orą. Patekus į akis – plauti akių plovimo tirpalu arba švariu vandeniu, nesumerkiant akių. Patekus ant odos – plauti muilu ir vandeniu. Gesinimo priemonės – sausa cheminė medžiaga, anglies dioksidas, putos.	Dėvimos apsauginės pirštinės bei drabužiai.

Pavojingų cheminių medžiagų, kurios buvo naudojamos tiriamojo darbo metu, atsargumo, pavojingumo frazės, įspėjamieji ženklai, pirmosios ir priešgaisrinės priemonės, pateikiamos 16 lentelėje.






16 lentelė. Tiriamajame darbe naudotos pavojingos cheminės medžiagos

Piktograma	Pavojaus frazės	Atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės
1,1-difenil-2-pikrilhidrazilas (CAS Nr. 67659-36-3)			
<p>Deği medžiaga</p>  <p>Kvėpavimo takų dirginimas</p>  <p>Sukelia smarkų akių dirginimą</p> 	<p>H242: kaitinant gali sukelti gaisrą H302 + H312 + H332: kenksminga prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus H315: dirgina odą. H317: gali sukelti alerginę odos reakciją. H319: sukelia smarkų akių dirginimą. H334: įkvėpus gali sukelti alerginę reakciją, astmos simptomus arba apsunkinti kvėpavimą.</p>	<p>P210: laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti. P235: laikyti vėsioje vietoje. P280: mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P302 + P352 + P312: patekus ant odos: plauti dideliu vandens kiekiu. Pasijutus blogai, skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą.</p>	<p>Patekus ant odos – plauti muilu ir dideliu vandens kiekiu. Patekus į akis – bent 15 minučių plauti gausiu vandens kiekiu. Įkvėpus – nukentėjusį išvesti į gryną orą, jei nukentėjęs asmuo nekvėpuoja, atlikti dirbtinį kvėpavimą. Prarijus – praskalauti burną vandeniu, o sąmonės neturinčiam žmogui neduoti nieko ir kreiptis į gydytoją. Gesinimo priemonės – vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, anglies dvideginis arba sausa cheminė medžiaga.</p>



16 lentelės tęsinys

Etanolis (CAS Nr. 64-17-5)			
<p>Degus skystis</p>  <p>Sukelia smarkų akių dirginimą</p> 	<p>H225: labai degus skystis ir garai H319: sukelia smarkų akių dirginimą</p>	<p>P210: laikyti atokiau nuo žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti P233: laikyti sandariai uždarytą. P240: talpyklą laikyti sandariai uždaryti. P241: naudoti sprogimui atsparią elektros/ventiliacijos/ apšvietimo įrangą. P242: naudoti kibirkščių nekeliančius įrankius. P305 + P351 + P338: patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra. Toliau plauti akis.</p>	<p>Patekus ant odos – plauti muilu ir dideliu vandens kiekiu. Patekus į akis – bent 15 minučių plauti gausiu vandens kiekiu. Įkvėpus – nukentėjusįjį išvesti į gryną orą, jei nukentėjęs asmuo nekvėpuoja, atlikti dirbtinį kvėpavimą. Prarijus – praskalauti burną vandeniu, o sąmonės neturinčiam žmogui neduoti nieko ir kreiptis į gydytoją. Gesinimo priemonės – vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, anglies dvideginis arba sausa cheminė medžiaga.</p>
Citrinžolių eterinis aliejus (CAS Nr. 8007-02-1)			
<p>Odos ir akių dirginimas</p>  <p>Ėsdina odą</p>  <p>Kelia pavojų vandens aplinkai</p> 	<p>H315: dirgina odą H317: gali sukelti alerginę odos reakciją H318: smarkiai pažeidžia akis H411: toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>P273: saugoti, kad nepatektų į aplinką P280: mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones. P302+P352: patekus ant odos: nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens</p>	<p>Įkvėpus – į patalpą įleisti šviežio oro arba nukentėjusįjį išvesti į gryną orą. Patekus ant odos – nedelsiant plauti dideliu vandens kiekiu. Pasireiškus alerginei odos reakcijai kreiptis į gydytoją. Patekus į akis – nedelsiant 10-15 minučių skalauti atmerktas akis tekančiu vandeniu. Kreiptis į akių gydytoją. Prarijus – skalauti vandeniu. Gesinimo priemonės – vandens purslai, BC–milteliai (gesinimo priemonės pagrindas – natrio bikarbonatas), anglies dioksidas.</p>
Arbatmedžio eterinis aliejus (CAS Nr. 68647-73-4)			
<p>Atsargiai</p> 	<p>H302: kenksminga prarijus</p>	<p>P264: po naudojimo kruopščiai nuplauti odą. P270: naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti. P301 + P312: prarijus pasijutus blogai, skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą/ kreiptis į gydytoją. P501: turinį talpyklą šalinti įteisintoje atliekų šalinimo įmonėje.</p>	<p>Įkvėpus – nukentėjusįjį išvesti į gryną orą. Patekus ant odos – nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Patekus į akis – po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus – iškart duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Kreiptis į gydytoją. Gesinimo priemonės – putos, anglies dioksidas (CO₂), sausi milteliai.</p>

16 lentelės tęsinys

Eukaliptų eterinis aliejus (CAS Nr. 8000-48-4)			
<p>Degus skystis</p> 	<p>H226: degus skystis ir garai.</p>	<p>P210: laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti</p> <p>P233: talpyklą laikyti sandariai uždarytą.</p> <p>P240: įžeminti ir įtvirtinti talpyklą ir priėmimo įrangą.</p> <p>P241: naudoti sprogimui atsparią elektros/ventiliacijos/apšvietimo įrangą.</p> <p>P242: naudoti kibirkščių nekeliančius įrankius.</p> <p>P243: imtis veiksmų statinei iškrovai išvengti.</p>	<p>Įkvėpus – nukentėjusį išvesti į gryną orą.</p> <p>Patekus ant odos – nedelsiant nuvilkti visus užterštus rūbus. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle.</p> <p>Patekus į akis – nuskalauti dideliu vandens kiekiu. Išimti kontaktinius lęšius.</p> <p>Prarijus – duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Jei jaučiatės blogai, kreipkitės į gydytoją.</p> <p>Gesinimo priemonės – putos, anglies dioksidas (CO₂), sausi milteliai.</p>
Levandų eterinis aliejus (CAS Nr. 90063-37-9)			
<p>Akių, odos dirginimas</p>  <p>Kvėpavimo takų dirginimas</p> 	<p>H304: prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį.</p> <p>H317: gali sukelti alerginę odos reakciją.</p> <p>H319: sukelia smarkų akių dirginimą.</p>	<p>P261: stengtis neįkvėpti rūko ar garų.</p> <p>P280: mėvėti apsaugines pirštines/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.</p> <p>P301 + P310: prarijus: nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą/ kreiptis į gydytoją.</p> <p>P302 + P352: patekus ant odos plauti dideliu vandens kiekiu.</p> <p>P305 + P351 + P338: patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra. Toliau plauti akis.</p>	<p>Įkvėpus – nukentėjusį išvesti į gryną orą.</p> <p>Patekus ant odos – plauti dideliu vandens kiekiu naudojant muilą. Pasireiškus odos dirginimui, kreiptis pas gydytoją.</p> <p>Patekus į akis – atsargiai skalauti vandeniu.</p> <p>Prarijus – nedelsiant kreiptis pas gydytoją.</p> <p>Gesinimo priemonės – putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.</p>
Mėtų eterinis aliejus (CAS Nr. 8006-90-4)			
<p>Akių, odos dirginimas</p>  <p>Kelia pavojų vandens aplinkai</p> 	<p>H315: dirgina odą.</p> <p>H317: gali sukelti alerginę odos reakciją.</p> <p>H411: toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus</p>	<p>P261: stengtis neįkvėpti rūko ar garų.</p> <p>P264: po naudojimo kruopščiai nuplauti odą.</p> <p>P272: užterštų darbo drabužių negalima išnešti iš darbo vietos.</p> <p>P273: saugoti, kad nepatektų į aplinką.</p> <p>P280: mėvėti apsaugines pirštines.</p> <p>P302 + P352: patekus ant odos – plauti dideliu vandens kiekiu.</p>	<p>Įkvėpus – nukentėjusį išvesti į gryną orą.</p> <p>Patekus ant odos – nedelsiant nuvilkti užterštus drabužius. Odą plauti vandeniu.</p> <p>Patekus į akis – skalauti dideliu vandens kiekiu.</p> <p>Prarijus – išgerti daugiausiai dvi stiklines vandens. Kreiptis pas gydytoją.</p> <p>Gesinimo priemonės – putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.</p>

16 lentelės tęsinys

Čiobrelių eterinis aliejus (CAS Nr. 8007-46-3)			
<p>Degus skystis</p>  <p>Ėsdina odą</p> 	<p>H226 Degūs skystis ir garai.</p> <p>H314 Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.</p>	<p>P210: laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti.</p> <p>P233: talpyklą laikyti sandariai uždarytą.</p> <p>P240: įžeminti ir įtvirtinti talpyklą ir priėmimo įrangą.</p> <p>P280: mėvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.</p> <p>P303 + P361 + P353: patekus ant odos (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu.</p> <p>P305 + P351 + P338: patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra. Toliau plauti akis</p>	<p>Įkvėpus – nukentėjusį išvesti į gryną orą.</p> <p>Patekus ant odos – nedelsiant nuvilkti užterštus drabužius. Odą plauti vandeniu ir nedelsiant kreiptis pas gydytoją.</p> <p>Patekus į akis – skalauti dideliu vandens kiekiu. Nedelsiant kreiptis pas akių gydytoją.</p> <p>Prarijus – išgerti daugiausiai dvi stiklines vandens. Nesukelti vėmimo ir nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p> <p>Gesinimo priemonės – putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.</p>

Išvados

1. Nustatyta, jog didžiausias antioksidacinis aktyvumas yra būdingas eukaliptų (70,1 %), arbatmedžio (82,9 %) ir citrinžolių (87,0 %) eteriams aliejams, o didėjant veikliojo komponento koncentracijai, antioksidacinės savybės stiprėja.
2. Paruošus emulsijas bei nustacius bendrąsias charakteristikas nustatyta, jog jos priklauso nuo krakmolo natrio oktenilsukcinato bei eterinio aliejaus kiekio ir jo rūšies:
 - 2.1. Mažiausias lašelių dydis būdingas emulsijoms, kuriose emulsiklio koncentracija buvo 30 %, o eterinio aliejaus nuo bendros emulsijos masės – 2,5 %. Bandinių su citrinžolių arba arbatmedžio aliejumi didžiausias lašelių dydis atitinkamai buvo lygus $281,9 \pm 5,7$ nm ir $389,1 \pm 12,5$ nm.
 - 2.2. Gautoms emulsijoms su citrinžolių arba arbatmedžio eteriniu aliejumi buvo būdingas neigiamas dzeta potencialas, kuris atitinkamai kito nuo -11,3 iki -21,2 mV ir nuo -14,6 iki -25,7 mV.
 - 2.3. Didėjant eterinio aliejaus (2,5%, 5 %, 10 %) ir krakmolo natrio oktenilsukcinato (20 %, 25 %, 30 %) kiekiui emulsijose pH reikšmės mažėjo, o klampos – didėjo. Emulsijų su citrinžolių arba arbatmedžio eteriniu aliejumi pH reikšmės atitinkamai kito intervale nuo 3,14 iki 3,47 ir nuo 3,35 iki 3,73, o klampos – nuo 17,2 iki 93,4 mPa·s ir nuo 24,2 iki 128 mPa·s.
3. Emulsijų stabilumas buvo įvertintas vizualiai, stebint kompozicijų nestabilumo bruožus bei analizuojant lašelių dydžio pokyčius, po bandinių sendinimo 7 paras 4 °C, 20 °C ir 40 °C temperatūroje. Nustatyta, jog gautų emulsijų stabilumas priklauso nuo laikymo sąlygų, emulsiklio ir eterinio aliejaus kiekio bei jo rūšies.
 - 3.1. Vizualiai įvertinus sedimentacijos, kremėjimo bei vandeningumo indeksus bei apskaičiavus bendrą emulsijų stabilumą, nustatyta, jog didžiausiu stabilumu pasižymėjo bandiniai, sendinti 4 °C ir 20 °C temperatūrose, o mažiausiu – 40 °C temperatūroje.
 - 3.2. Vertinant emulsijų stabilumą, pagal lašelių dydžio pokyčius nustatyta, jog kompozicijų su citrinžolių eteriniu aliejumi stabilumas didėjo, didėjant emulsiklio kiekiui, tačiau mažėjo, didėjant aplinkos temperatūrai bei veikliojo komponento kiekiui. Emulsijų su arbatmedžio eteriniu aliejumi, stabilumui temperatūra, aliejaus bei emulsiklio kiekis didelės įtakos neturėjo, nes lašelių dydžio pokyčiai visose kompozicijose nebuvo didesni nei 80 nm.
 - 3.3. Vizualiai bei pagal lašelių dydžio pokyčius įvertinta, jog beveik visais atvejais didžiausiu stabilumu pasižymėjo emulsijos, kuriose emulsiklio koncentracija yra 25 %, todėl šią krakmolo natrio oktenilsukcinato koncentraciją pasirinkta naudoti tolimesniems tyrimams.
4. Emulsijų su citrinžolių arba arbatmedžio eteriniu aliejumi antioksidacinis aktyvumas didėjo, didėjant aliejaus kiekiui. Stipresnės antioksidacinės savybės (iki 30 %) būdingos kompozicijoms su arbatmedžio eteriniu aliejumi.
5. Liejimo ir įmirkymo metodais, naudojant emulsijas, paruoštas aktyvus popierius ir nustatytos jo savybės:
 - 5.1. Atlikus Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos analizę nustatyta, jog aktyvaus popieriaus sudėtyje yra veikliųjų komponentų.
 - 5.2. Stipresnis antioksidacinis aktyvumas (iki 27 %) nustatytas aktyviame popieriuje, kuris buvo paruoštas naudojant įmirkymo metodą.
 - 5.3. Įvertinus mechanines savybes nustatyta, jog įmirkymo metodu paruošto popieriaus nutraukimui yra reikalinga didesnė jėga nei liejimo būdu paruoštam popieriui. Parametro reikšmės atitinkamai kito intervale nuo 14,36 iki 20,07 kN/m ir nuo 2,91 iki 6,56 kN/m. Dėl didesnio poringumo įmirkymo popierius yra mažiau standus ir pasiekia mažesnę stiprumo ribą. Šių parametrų reikšmės atitinkamai kito nuo 1,1 iki 1,2 GPa ir nuo 13,0 iki 17,2 MPa. Liejimo metodu paruošto popieriaus Jungo modulio reikšmės kito intervale nuo 1,9 iki 3,4 GPa, o stiprumo ribos – nuo 12,2 iki 34,8 MPa.
6. Pateikta rekomenduojama aktyvaus popieriaus gamybos technologinė schema.

Literatūros sąrašas

1. SINGH, I.R. and PULIKKAL, A.K. Preparation, Stability and Biological Activity of Essential Oil-Based Nano Emulsions: A Comprehensive Review [interaktyvus]. Elsevier, 2022, vol. 5, 1–21 [žiūrėta 2024-01-10]. doi: 10.1016/j.onano.2022.100066.
2. AGAMA-ACEVEDO, E. and BELLO-PEREZ, L.A. Starch as an Emulsions Stability: The Case of Octenyl Succinic Anhydride (OSA) Starch [interaktyvus]. Elsevier, 2017, vol. 13, 78–83 [žiūrėta 2024-01-10]. doi: 10.1016/j.cofs.2017.02.014.
3. JUGREET, B.S., SUROOWAN, S., RENGASAMY, R.R.K. and MAHOMOODALLY, M.F. Chemistry, Bioactivities, Mode of Action and Industrial Applications of Essential Oils [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. 101, 89–105 [žiūrėta 2024-01-10]. doi: 10.1016/j.tifs.2020.04.025.
4. MAJEWSKA, E., et al. Lemongrass (*Cymbopogon Citratus*) Essential Oil: Extraction, Composition, Bioactivity and Uses for Food Preservation – a Review. *Institute of Animal Reproduction and Food Research of the Polish Academy of Sciences*. 2019, 69 (4), 327–341. ISBN 1230-0322.
5. OLADEJI, O.S., ADELOWO, F.E., AYODELE, D.T. and ODELADE, K.A. Phytochemistry and Pharmacological Activities of *Cymbopogon Citratus*: A Review. *Journal of Scientific African*. 2019, 6, 1–11. ISBN 2468-2276.
6. AĆIMOVIĆ, M., et al. *Cymbopogon citratus* (dc.) Stapf: chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities, use in medicinal and cosmetic purpose. *Journal of Agronomy, Technology and Engineering Management*. 2019, 2(6), 344–360. ISBN 2620-1755.
7. RHIMI, W., et al. Antifungal, Antioxidant and Antibiofilm Activities of Essential Oils of *Cymbopogon* Spp. *Journal of Antibiotics* [interaktyvus]. MDPO AG, 2022, vol. 11(6), 829–837 [žiūrėta 2024-01-15]. doi: 10.3390/antibiotics11060829.
8. VALKOVÁ, v., et al. *Cymbopogon Citratus* Essential Oil: Its Application as an Antimicrobial Agent in Food Preservation. *Journal of Agronomy* [interaktyvus]. MDPO AG, 2022, vol 12(1), 1–24 [žiūrėta 2024-01-15]. doi: 10.3390/agronomy12010155.
9. RUHAL, R. and KATARIA, R. Biofilm Patterns in Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria. *Journal of Microbiological Research* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, vol. 251, 1–8 [žiūrėta 2024-01-15]. doi: 10.1016/j.micres.2021.126829.
10. BOROTOVÁ, P., et al. Chemical and Biological Characterization of *Melaleuca Alternifolia* Essential Oil. *Journal of Plants* [interaktyvus]. MDPI AG, 2022, vol. 11(4), 1–17 [žiūrėta 2024-01-16]. doi: 10.3390/plants11040558.
11. PUVAČA, N., et al. Tea Tree (*Melaleuca Alternifolia*) and its Essential Oil: Antimicrobial, Antioxidant and Acaricidal Effects in Poultry Production. *Journal of World's Poultry Science* [interaktyvus]. Informa UK Limited, vol. 2019, 75(2), 235-246 [žiūrėta 2024-01-16]. doi: 10.1017/s0043933919000229.
12. YASIN, M., et al. River Tea Tree Oil: Composition, Antimicrobial and Antioxidant Activities, and Potential Applications in Agriculture. *Journal of Plants* [interaktyvus]. MDPI AG, vol. 10(10), 54–62 [žiūrėta 2024-01-17]. doi: 10.3390/plants10102105.
13. LIAO, M., et al. Chemical Composition, Insecticidal and Biochemical Effects of *Melaleuca Alternifolia* Essential Oil on the *Helicoverpa Armigera*. *Journal of Applied Entomology* [interaktyvus]. Wiley, 2014, vol 141(9), 721–728 [žiūrėta 2024-01-18]. doi: 10.1111/jen.12397.
14. ALJAAFARI, M.N., et al. An Overview of the Potential Therapeutic Applications of Essential Oils. *Journal of Molecules* [interaktyvus]. MDPI AG, 2021, vol. 26(3), 1–27 [žiūrėta 2024-01-19]. doi:10.3390/molecules26030628.
15. ZHANG, X., et al. In Vitro Evaluation of Antioxidant and Antimicrobial Activities of *Melaleuca Alternifolia* Essential Oil. *Journal of Biomed Research International* [interaktyvus]. Hindawi Limited, 2018, 51-60 [žiūrėta 2024-01-20]. doi: 10.1155/2018/2396109.
16. TAN, C. and MCCLEMENTS, D.J. Application of Advanced Emulsion Technology in the Food Industry: A Review and Critical Evaluation. *Journal of Foods* [interaktyvus]. MDPI AG, 2021, vol. 8(4), 812–837 [žiūrėta 2024-01-20]. doi: 10.3390/foods10040812.

17. AKBARI, S. and NOUR, A.H. Emulsion Types, Stability Mechanisms and Rheology: A Review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies*. 2018, 1(1), 14–21, ISBN 2240–1155.
18. DE CARVALHO-GUIMARÃES, F.B., et al. A Review of Pickering Emulsions: Perspectives and Applications. *Journal of Pharmaceuticals* [interaktyvus]. MDPI AG, 2022, vol. 15(11), 1413–1434 [žiūrėta 2024-01-20]. doi: 10.3390/ph15111413.
19. OPPERMAN, A.K.L., et al. Effect of Gelation of Inner Dispersed Phase on Stability of (W1/O/W2) Multiple Emulsions. *Journal of Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. Elsevier, 2015, vol. 45, 17–26 [žiūrėta 2024-01-21]. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.01.027.
20. MODARRES-GHEISARI, S.M.M., et al. Ultrasonic Nano-Emulsification – A Review. *Journal of Ultrasonics Sonochemistry* [interaktyvus]. Elsevier, vol. 52, 88–105 [žiūrėta 2024-01-22]. doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.11.005.
21. HU, Y., TING, Y., HU, J. and HSIEH, S. Techniques and Methods to Study Functional Characteristics of Emulsion Systems. *Journal of Food and Drug Analysis* [interaktyvus]. JFDA, 2017, vol. 25(1), 16–26 [žiūrėta 2024-01-22]. doi: 10.1016/j.jfda.2016.10.021.
22. GOODARZI, F. and ZENDEHBOUDI, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. *Canadian Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. Wiley, 2019, vol. 97(1), 281–309 [žiūrėta 2024-01-23]. doi: 10.1002/cjce.23336.
23. NIU, H., et al. Multiscale Combined Techniques for Evaluating Emulsion Stability: A Critical Review. *Journal of Advances in Colloid and Interface Science* [interaktyvus]. Elsevier, 2022, vol. 311, 1–25 [žiūrėta 2024-01-24]. doi: 10.1016/j.cis.2022.102813.
24. LOW, L.E., et al. Recent Advances of Characterization Techniques for the Formation, Physical Properties and Stability of Pickering Emulsion. *Journal of Advances in Colloid and Interface Science* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. 277, 1–23 [žiūrėta 2024-01-24]. doi:10.1016/j.cis.2020.102117.
25. LI, H., LI, J., BODYCOMB, J. and PATIENCE, G.S. Experimental Methods in Chemical Engineering: Particle Size Distribution by Laser Diffraction-PSD. *Canadian Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. Wiley, 2019, vol. 97(7), 1974–1981 [žiūrėta 2024-01-24]. doi: 10.1002/cjce.23480.
26. NIU, H., et al. Multiscale Combined Techniques for Evaluating Emulsion Stability: A Critical Review. *Journal of Advances in Colloid and Interface Science* [interaktyvus]. Elsevier, 2022, vol. 311, 1–25 [žiūrėta 2024-01-24]. doi: 10.1016/j.cis.2022.102813
27. KAMBLE, S., et al. Revisiting Zeta Potential, the Key Feature of Interfacial Phenomena, with Applications and Recent Advancements. *Journal of ChemistrySelect* [interaktyvus]. Wiley, 2022, vol. 7(1), 1–40 [žiūrėta 2024-01-24]. doi: 10.1002/slct.202103084.
28. LUNARDI, C.N., et al. Experimental Methods in Chemical Engineering: Zeta Potential. *Canadian Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. Wiley, 2021, vol. 99(3) , 627–639 [žiūrėta 2024-01-25]. doi: 10.1002/cjce.23914.
29. THERAPEUTIC, V.U., et al. Dynamic Light Scattering Based Microelectrophoresis: Main Prospects and Limitations. *Journal of Dispersion Science and Technology* [interaktyvus]. Informa UK Limited, 2012, vol. 33(12) 1762–1786 [žiūrėta 2024-01-26]. doi: 10.1080/01932691.2011.625523.
30. NHOUCHI, Z., et al. A Review on Octenyl Succinic Anhydride Modified Starch-based Pickering-emulsion: Instabilities and Ingredients Interactions. *Journal of Texture Studies* [interaktyvus]. Wiley, 2022, vol. 53(5), 581–600 [žiūrėta 2024-01-26]. doi: 10.1111/jtxs.12663.
31. ZHOU, Y., et al. A Comprehensive Review of Emulsion and its Field Application for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Energy Science & Engineering* [interaktyvus]. Wiley, 2019, vol. 7(4), 1046–1058 [žiūrėta 2024-01-28]. doi: 10.1002/ese3.354.
32. MING, L., et al. Evolution and Critical Roles of Particle Properties in Pickering Emulsion: A Review. *Journal Moleculas Liquids* [interaktyvus]. Elsevier BV, 2023 vol. 388, 1–18 [žiūrėta 2024-01-28]. doi: 10.1016/j.molliq.2023.122775.

33. SHARMEEN, J.B., et al. Essential Oils as Natural Sources of Fragrance Compounds for Cosmetics and Cosmeceuticals. *Journal of Molecules* [interaktyvus]. MDPI AG, 2021, vol. 26(3), 1–24 [žiūrėta 2024-01-28]. doi: 10.3390/molecules26030666.
34. ALVEN, S., PETER, S. and ADERIBIGBE, B.A. Polymer-Based Hydrogels Enriched with Essential Oils: A Promising Approach for the Treatment of Infected Wounds. *Journal of Polymers* [interaktyvus]. MDPI AG, 2022, vol. 14(18), 1–18, [žiūrėta 2024-02-01]. doi: 10.3390/polym14183772.
35. CASARIN, M., et al. Melaleuca Alternifolia and its Application Against Dental Plaque and Periodontal Diseases: A Systematic Review. *Journal of Phytotherapy* [interaktyvus]. Wiley, 2017, vol. 32(2), 230–242 [žiūrėta 2024-02-02]. doi: 10.1002/ptr.5974.
36. PAZINATTO, J., et al. Melaleuca Alternifolia and its Application Against Dental Periodontal Diseases. *Journal of Phytotherapy* [interaktyvus]. Wiley, 2017, vol. 26(4), 74–83 [žiūrėta 2024-02-04]. ISSN 0951-418X.
37. GUZMÁN, E. and LUCIA, A. Essential Oils and their Individual Components in Cosmetic Products. *Journal of Cosmetics* [interaktyvus]. MDPI AG, 2021, vol. 8(4), 114–132 [žiūrėta 2024-02-03]. doi: 10.3390/cosmetics8040114.
38. SATHIYASEELAN, A., et al. Enhancing the Antioxidant, Antibacterial, and Wound Healing Effects of Melaleuca Alternifolia Oil by Microencapsulating it in Chitosan-Sodium Alginate Microspheres. *Journal of Nutrients* [interaktyvus]. MDPI AG, 2023, vol. 15(6), 15–36 [žiūrėta 2024-02-04]. doi: 10.3390/nu15061319.
39. ALVEN, S., et al. Polymer-Based Hydrogels Enriched with Essential Oils: A Promising Approach for the Treatment of Infected Wounds. *Journal of Polymers* [interaktyvus]. MDPI AG, 2022, vol. 14(18), 1–18 [žiūrėta 2024-02-06]. doi: 10.3390/polym14183772.
40. RIBEIRO-SANTOS, R., et al. Use of Essential Oils in Active Food Packaging: Recent Advances and Future Trends. *Journal of Trends in Food Science & Technology* [interaktyvus]. Elsevier, 2017, vol. 61, 132–140 [žiūrėta 2024-02-07]. doi: 10.1016/j.tifs.2016.11.021.
41. PERUMAL, A.B., et al. Application of Essential Oils in Packaging Films for the Preservation of Fruits and Vegetables: A Review. *Journal of Food Chemistry* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, vol. 375, 1–24 [žiūrėta 2024-02-09]. doi: 10.1016/j.foodchem.2021.131810.
42. VIANNA, T.C., et al. Essential Oils as Additives in Active Starch-Based Food Packaging Films: A Review. *International Journal of Biological Macromolecule* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, vol. 182, 1803–1819 [žiūrėta 2024-02-10]. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.170.
43. JU, J., et al. Application of Essential Oil as a Sustained Release Preparation in Food Packaging. *Journal of Trends in Food Science & Technology* [interaktyvus]. Elsevier, 2019, vol. 92, 22–32 [žiūrėta 2024-02-10]. doi: 10.1016/j.tifs.2019.08.005.
44. CARPENA, M., et al. Essential Oils and their Application on Active Packaging Systems: A Review. *Journal of Resources* [interaktyvus]. MDPI AG, 2021, vol. 10(1), 101–121 [žiūrėta 2024-02-11]. doi: 10.3390/resources10010007.
45. CHEN, X., et al. Antioxidant Activities of Essential Oils and their Major Components in Scavenging Free Radicals, Inhibiting Lipid Oxidation and Reducing Cellular Oxidative Stress. *Journal of Molecules* [interaktyvus]. MDPI AG, 2023, vol. 28(11), 18–28 [žiūrėta 2024-02-11].doi: 10.3390/molecules28114559.
46. CAMPOLO, O., et al. Essential Oil-Based Nano-Emulsions: Effect of Different Surfactants, Sonication and Plant Species on Physicochemical Characteristics. *Journal of Industrial Crops and Products* [interaktyvus]. Elsevie, 2020, vol. 157, 1–8 [žiūrėta 2024-02-11]. doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112935.
47. SALVIA-TRUJILLO, L., et al. Physicochemical Characterization and Antimicrobial Activity of Food-Grade Emulsions and Nanoemulsions Incorporating Essential Oils. *Journal of Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. Elsevier, 2014, vol. 43, 547–556 [žiūrėta 2024-02-15]. doi: 10.1016/j.foodhyd.2014.07.012.

48. DANAEI, M., et al. Impact of Particle Size and Polydispersity Index on the Clinical Applications of Lipidic Nanocarrier Systems. *Journal of Pharmaceutics* [interaktyvus]. MDPI AG, 2018, vol. 10(2), 104–119 [žiūrėta 2024-03-05]. doi: 10.3390/pharmaceutics10020057.
49. GOODARZI, F. and ZENDEHBOUDI, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. Wiley, 2018, vol. 97(1), 281–309 [žiūrėta 2024-03-06]. doi: 10.1002/cjce.23336.
50. ADHIKARY, T. and BASAK, P. Extraction and Separation of Oils: The Journey from Distillation to Pervaporation. Iš *Advances in Oil-Water Separation*. Elsevier, 2022, pp. 511–531 vol. doi: 10.1016/b978-0-323-89978-9.00026-4.
51. KOROLEVA, M.Y. and YURTOV, E.V. Ostwald Ripening in Macro- and Nanoemulsions. *Journal of of Pharmaceutics* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, vol. 90(2), 293–320 [žiūrėta 2024-04-01]. doi: 10.1070/rcr4962.
52. SHAO, P., et al. Development of Microcapsule Bioactive Paper Loaded with Cinnamon Essential Oil to Improve the Quality of Edible Fungi. *Journal of Food Packaging and Shelf Life* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. 27, 1–9 [žiūrėta 2024-04-04]. doi: 10.1016/j.foodpsl.2020.100617.
53. MEDELEANU, M.L., et al. Citrus Essential Oils – Based Nano-Emulsions: Functional Properties and Potential Applications. *Journal of Food Chemistry* [interaktyvus]. Elsevier, 2023, vol. 20, 100–115 [žiūrėta 2024-04-10]. doi: 10.1016/j.fochx.2023.100960.
54. MAHDI, A.A., et al. Enhancement of Antioxidant Activity, Antifungal Activity, and Oxidation Stability of Citrus Reticulata Essential Oil Nanocapsules by Clove and Cinnamon Essential Oils. *Journal of Food Bioscience* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, vol. 43, 211–222 [žiūrėta 2024-04-15]. doi: 10.1016/j.fbio.2021.101226.
55. WULANDARI, W.T., et al. Nanocellulose Prepared by Acid Hydrolysis of Isolated Cellulose from Sugarcane Bagasse. *Journal of Materials Science and Engineering* [interaktyvus]. IOP Publishing, 2024, vol. 107, 141–148 [žiūrėta 2024-04-20]. doi: 10.1088/1757-899x/107/1/012045.
56. SOLTANZADEH, M., et al. Chitosan Nanoparticles Encapsulating Lemongrass (*Cymbopogon Commutatus*) Essential Oil: Physicochemical, Structural, Antimicrobial and in-Vitro Release Properties. *Internation Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, 1084–1097 [žiūrėta 2024-04-21]. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.10.070.
57. MISHRA, D., et al. Retention of Antibacterial and Antioxidant Properties of Lemongrass Oil Loaded on Cellulose Nanofibre-Poly Ethylene Glycol Composite. *Journal of Industrial Crops and Products* [interaktyvus]. Elsevier, 2018, vol. 114, 68–80 [žiūrėta 2024-04-23]. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.01.077.
58. JIANG, S., et al. Preparation and Characterization of Tea Tree Oil/ Hydroxypropyl-B-Cyclodextrin Inclusion Complex and its Application to Control Brown Rot in Peach Fruit. *Journal of Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, vol. 121, 514–522 [žiūrėta 2024-04-23]. doi: 10.1016/j.foodhyd.2021.107037.
59. AGATONOVIC-KUSTRIN, S., et al. Essential Oil Quality and Purity Evaluation Via FT-IR Spectroscopy and Pattern Recognition Techniques. *Journal of Applied Sciences* [interaktyvus]. MDPI AG, 2020, vol. 10(20), 140–152 [žiūrėta 2024-04-24]. doi: 10.3390/app10207294.
60. MOHAMED, M.A., et al. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Iš: *Membrane Charakterization*. Elsevier, 2017, pp. 3–29. doi: 10.1016/b978-0-444-63776-5.00001-2.
61. MOKHENA, T.C., et al. Mechanical Properties of Cellulose Nanofibril Papers and their Bionanocomposites: A Review. *Journal of Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, vol. 273, 154–184 [žiūrėta 2024-05-02]. doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118507.