



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Emulsijų sudarytų iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų ar jų komponentų paruošimas bei taikymas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Kamilė Spirikavičė**

Projekto autorė

**Doc. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė**

Vadovė

**Kaunas, 2024**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Emulsijų sudarytų iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų ar jų komponentų paruošimas bei taikymas**

Baigiamasis magistro projektas

Pramoninė biotechnologija (6211FX010)

---

**Kamilė Spirikavičė**

Projekto autorė

**Doc. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė**

Vadovė

**m.d. dr. Dovilė Liudvinavičiūtė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2024**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Kamilė Spirikavičė

## **Emulsijų sudarytų iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų ar jų komponentų 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.

Kamilė Spirikavičė

*Patvirtinta elektroniniu būdu*

Spirikavičė, Kamilė. Emulsijų sudarytų iš krakmolo natrio oktenilsukcinato ir eterinių aliejų ar jų komponentų 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): Biotechnologijos, Technologijų mokslai.

Reikšminiai žodžiai: krakmolo natrio oktenilsukcinatas, eteriniai aliejai, antioksidantai, antimikrobinės medžiagos, dengtas popierius.

Kaunas, 2024. 62 p.

## Santrauka

Šiame darbe gvazdikėlių eterinis aliejus, eugenolis ir cinamono aldehidas buvo imobilizuoti krakmolo natrio oktenilsukcinate, siekiant ištirti gautų emulsijų savybes ir įvertinti pritaikymo galimybes veikliųjų pakavimo medžiagų gamyboje. Šio darbo metu paruoštos gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido turinčios emulsijos, pagal aktyvaus junginio kiekį jose – 2,5 %, 5 % ir 10 % koncentracijos nuo bendros emulsijos masės. Siekiant ištirti emulsijų stabilumą ir nustatyti tinkamiausias eterinių aliejų ir krakmolo natrio oktenilsukcinato kompozicijas, bandiniai 14 dienų laikyti 5, 20 ir 40 °C temperatūroje ir atlikti stabilumo tyrimai nustatant lašelių dydį, pH, PI, drumstumą, sedimentaciją ir kremėjimą. Išmatavus emulsijų lašelių dydį po 14 dienų mažiausias lašelių susilieėjimas nustatytas 5 °C temperatūroje laikytuose emulsijose, o didžiausi lašeliai nustatyti 40 °C temperatūroje laikytuose bandiniuose. Po 14 dienų reikšmingi pH pokyčiai nustatyti tik cinamono aldehido turinčiose emulsijose, kai mėginiai buvo laikomi 40 °C temperatūroje - vertės pakito nuo 3,11-3,21 iki 2,87-2,75 priklausomai nuo cinamono aldehido kiekio mėginyje. Išmatavus šviesos sugertį nustatyta, kad emulsijų drumstumas didėja, esant didesniai eterinio aliejaus kiekiui ir ilginant emulsijos laikymo trukmę. Ištyrus sedimentaciją, nustatyta, kad po 14 dienų, visų 5 °C temperatūroje laikytų emulsijų sedimentacijos indeksas siekė 4-8 %, 20 °C temperatūroje – 6 %, o 40 °C temperatūroje laikytų bandinių indeksas svyravo nuo 6 iki 12 %. Kremėjimas pastebėtas po 10 d. tik 40 °C temperatūroje laikytuose bandiniuose, indekso vertė siekė 4 -10 %. Atlikus eterinių aliejų antioksidacinių savybių tyrimą nustatyta, kad didžiausiu antioksidaciniu efektyvumu pasižymi gvazdikėlių eterinis aliejus (83-89 %) ir eugenolis (84-92%), o cinamono aldehido efektyvumas siekė tik 8-12 %. Didelis antioksidacinis efektyvumas išliko ir paruošus emulsijas. Stipriausiomis antioksidacinėmis savybėmis pasižymėjo 10 % gvazdikėlių eterinio aliejaus (83 %) ir eugenolio (88 %) turinčios emulsijos. Ištyrus emulsijų antimikrobines savybes, cinamono aldehido emulsija parodė didžiausią veiksmingumą kaip antimikrobinis agentas. Cinamono aldehido emulsijos minimali slopinamoji ir baktericidinė koncentracija prieš *C. albicans*, atitinkamai, buvo 0,125 ir 0,250 mg/ml. Šio tipo emulsija, vienintelė iš tirtų bandinių, parodė baktericidinį poveikį prieš *B. cereus* bakterijas. Gautos emulsijos buvo liejamos ant popieriaus ir ištirtos dengto popieriaus bioaktyvios savybės. Didžiausiu antioksidaciniu efektyvumu pasižymėjo 10 % gvazdikėlių eterinio aliejaus (92 %) ir eugenolio (91 %) turinčios dangos, o mažiausiu antioksidaciniu efektyvumu cinamono aldehido turinčios dangos (8 %). Atlikus veikliųjų dangų antioksidacinių savybių tyrimus po 7, 14 ir 28 dienų visais atvejais antioksidacinis efektyvumas sumažėjo nežymiai arba nepakito, kai eterinio aliejaus ar jo komponento kiekis buvo 10 %. Stipriausiomis antibakterinėmis savybėmis prieš tirtas gram-teigiamas ir gram- neigiamas bakterijas bei mieles pasižymėjo emulsijos danga turinti 10 % cinamono aldehido.

Spirikavičė, Kamilė. Preparation and application of emulsions based on starch sodium octenyl succinate and essential oils or their components. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. Prof. Dr., Vesta Navikaitė-Šnipaitienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Biotechnology, Technological Sciences.

Keywords: starch sodium octenylsuccinate, essential oils, antioxidants, antimicrobials, coated paper.

Kaunas, 2024. 62.

### Summary

In this work, clove essential oil, eugenol and cinnamic aldehyde were immobilized in starch sodium octenyl succinate in order to study the properties of the obtained emulsions and to evaluate the possibilities of application in active paper preparation. During this work, emulsions containing clove essential oil, eugenol and cinnamic aldehyde were prepared, depending on the amount of the active compound in them - 2.5%, 5% and 10% of the total mass of the emulsion. In order to investigate the stability of the emulsions and determine the most suitable compositions of essential oils and sodium starch octenyl succinate, the samples were stored for 14 days at 5, 20 and 40 °C and stability tests were performed to determine the droplet size, pH, PI, turbidity, sedimentation and creaming. After measuring the size of emulsion droplets after 14 days, the smallest droplet coalescence was found in emulsions stored at 5 °C, and the largest droplets were found in samples stored at 40 °C. After 14 days, significant pH changes were detected only in emulsions containing cinnamic aldehyde when the samples were stored at 40 °C - the values changed from 3.11-3.21 to 2.87-2.75 depending on the amount of cinnamic aldehyde in the sample. After measuring the light absorption, it was found that the turbidity of the emulsions increases with a higher amount of essential oil and with a longer storage time of the emulsion. After investigating the sedimentation, it was found that after 14 days, the sedimentation index of all emulsions stored at 5 °C reached 4-8%, at 20 °C - 6%, and the index of samples stored at 40 °C ranged from 6 to 12%. Creaming was observed after 10 days only in samples stored at 40 °C, the value of the index reached 4-10%. After conducting a study of the antioxidant properties of essential oils, it was found that clove essential oil (83-89%) and eugenol (84-92%) have the highest antioxidant efficiency, while the efficiency of cinnamic aldehyde reached only 8-12%. The high antioxidant efficiency remained even after the preparation of emulsions. Emulsions containing 10% clove essential oil and eugenol showed 83 % and 88 % value of antioxidant activity, respectively. When the antimicrobial properties of the emulsions were studied, the cinnamic aldehyde emulsion showed the highest efficacy as an antimicrobial agent. The minimum inhibitory and bactericidal concentrations of cinnamic aldehyde emulsion against *C. albicans* were 0.125 and 0.250 mg/ml, respectively. This type of emulsion, the only one of the samples tested, showed a bactericidal effect against *B. cereus* bacteria. The obtained emulsions were applied to the paper sheets and the bioactive properties of coated paper were studied. The coating containing 10% clove essential oil (92%) and eugenol (91%) had the highest antioxidant efficiency, while the coating containing cinnamic aldehyde (8%) had the lowest antioxidant efficiency. When the antioxidant properties of active coatings were tested after 7, 14, and 28 days, in all cases, the antioxidant efficiency decreased slightly or did not change when the content of the essential oil or its component was 10%. The coating containing 10 % cinnamic aldehyde showed the strongest antibacterial properties against the tested gram-positive and gram-negative bacteria and yeasts.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>11</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>12</b>
1.1. Hidrofobiškai modifikuotas krakmolos ir jo savybės.....	12
1.2. Eteriniai aliejai ir jų bioaktyvumas.....	14
1.2.1. Gvazdikėlių eterinis aliejus ir jo biologinis aktyvumas .....	15
1.2.2. Cinamono eterinis aliejus ir jo biologinis aktyvumas .....	17
1.3. Emulsijos .....	18
1.3.1. Emulsijų stabilumas ir jo įvertinimo būdai .....	19
1.4. Aktyvios pakuotės .....	20
1.5. Aktyvusis popierius ir jo pritaikymas maisto pakuotėse.....	22
1.6. Projekto temos ir uždavinių pagrindimas .....	25
<b>2. Medžiagos ir tyrimų metodai .....</b>	<b>26</b>
2.1. Naudotos medžiagos.....	26
2.2. Sausų medžiagų kiekio nustatymas .....	27
2.3. Emulsijų iš eterinių aliejų ir krakmolo natrio otktenilsukcinato paruošimas .....	27
2.4. Lašelių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas .....	29
2.5. Emulsijų klampos nustatymas .....	29
2.6. Emulsijų pH matavimai.....	30
2.7. Emulsijų drumstumo nustatymas .....	30
2.8. Emulsijų stabilumo tyrimas .....	31
2.9. Aliejų antioksidacinių savybių tyrimas .....	32
2.10. Emulsijų antioksidacinių savybių tyrimas.....	33
2.11. Emulsijų antibakteriniai tyrimai .....	33
2.12. Veikliųjų dangų gavimas .....	34
2.13. Veikliųjų dangų antioksidacinių savybių nustatymas .....	34
2.14. Veikliųjų dangų antibakterinės savybės .....	34
2.15. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas .....	35
<b>3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....</b>	<b>36</b>
3.1. Emulsijų iš eterinių aliejų ir krakmolo natrio otktenilsukcinato paruošimas ir tyrimai .....	36
3.2. Emulsijų stabilumo tyrimas.....	37
3.2.1. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal lašelių dydžio pokyčius.....	37
3.2.2. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal polidispersiškumo indeksą.....	40
3.2.3. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal emulsijų pH pokyčius .....	40
3.2.4. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal drumstumą .....	41
3.2.5. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal sedimentaciją ir kremėjimą.....	43
3.3. Aliejų antioksidacinių savybių tyrimai.....	44
3.4. Emulsijų antioksidacinių savybių tyrimai .....	45
3.5. Emulsijų antibakteriniai tyrimai .....	45
3.6. Veikliųjų dangų gavimas ir charakterizavimas .....	46
3.7. Veikliųjų dangų antioksidacinių savybių nustatymas .....	48
3.8. Veikliųjų dangų antibakterinės savybės .....	49

<b>4. Rekomendacijų dalis .....</b>	<b>51</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>53</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>54</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>63</b>
1 priedas. Mokslinių tyrimų viešinimas .....	63

## Lentelių sąrašas

<b>1.1 lentelė.</b> Hidrofobiškai modifikuoto krakmolo (HMK) savybės [8, 9] .....	13
<b>1.2 lentelė.</b> Bakterijų pavojingumas ir sukeliama liga [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].....	14
<b>2.1 lentelė.</b> Naudotos medžiagos.....	26
<b>2.2 lentelė.</b> Gvazdikėlių eterinio aliejaus emulsijų sudėtis .....	28
<b>2.3 lentelė.</b> Eugenolio emulsijų sudėtis.....	28
<b>2.4 lentelė.</b> Cinamono aldehido emulsijų sudėtis.....	28
<b>3.1 lentelė.</b> Emulsijų sudarytų iš skirtingų eterinių aliejų ar jų komponentų bendrosios charakteristikos.....	36
<b>3.2 lentelė.</b> Emulsijų dalelių dydis po 14 d. bandinius laikant 5, 20 ir 40 °C temperatūroje.....	38
<b>3.3 lentelė.</b> Emulsijų PI pokytis 14 d. laikotarpyje bandinius laikant skirtingoje temperatūroje .....	40
<b>3.4 lentelė.</b> Emulsijų pH pokytis 14 d. laikotarpyje bandinius laikant 5 °C temperatūroje .....	40
<b>3.5 lentelė.</b> Emulsijų pH pokytis 14 d. laikotarpyje bandinius laikant 20 °C temperatūroje .....	41
<b>3.6 lentelė.</b> Emulsijų pH pokytis 14 d. laikotarpyje bandinius laikant 40 °C temperatūroje .....	41
<b>3.7 lentelė.</b> Emulsijų stabilumas priklausomai nuo sedimentacijos/kremėjimo .....	44
<b>3.8 lentelė.</b> Emulsijų turinčių 10% CL, EU ar CI minimali slopinamoji ir minimali baktericidinė koncentracija prieš įvairius mikroorganizmus.....	46
<b>3.9 lentelė.</b> Nustatytas dangos kiekis ant popieriaus.....	46
<b>3.10 lentelė.</b> Veikliųjų dangų su gvazdikėlių eteriniu aliejumi antioksidacinės savybės .....	49
<b>3.11 lentelė.</b> Veikliųjų dangų su eugenoliu antioksidacinės savybės.....	49
<b>3.12 lentelė.</b> Veikliųjų dangų su cinamono aldehidu antioksidacinės savybės.....	49
<b>3.13 lentelė.</b> Veikliųjų dangų antimikrobinis aktyvumas diskų difuzijos metodu.....	50



## Paveikslų sąrašas

<b>1.1 pav.</b> Krakmolo cheminė struktūra [5].	12
<b>1.2 pav.</b> Pagrindiniai gvazdikėlių eterinio aliejaus komponentai [37].	16
<b>1.3 pav.</b> Cinamono aliejaus pagrindiniai komponentai [51].	17
<b>1.4 pav.</b> Emulsijų tipai [30].	18
<b>1.5 pav.</b> Emulsijų nestabilumo tipai [75].	20
<b>1.6 pav.</b> Aktyvių dangų tipai [85].	22
<b>1.7 pav.</b> Aktyvaus popieriaus paruošimas.	23
<b>2.1 pav.</b> Drėgmės matuoklis MRS 120-3 (KERN, Vokietija).	27
<b>2.2 pav.</b> Emulsijų gavimo schema.	28
<b>2.3 pav.</b> DelsaNano C matuoklis.	29
<b>2.4 pav.</b> Rotacinis viskozimetras Smart L.	29
<b>2.4.1 pav.</b> L3 velenas.	30
<b>2.5 pav.</b> Microprocessor pH 211 matuoklis.	30
<b>2.6 pav.</b> T60 Visible spektrometras.	31
<b>2.7 pav.</b> Emulsijų kremėjimo ir sedimentacijos vizuali kontrolė.	32
<b>2.8 pav.</b> DPPH radikalo reakcija su antioksidantu.	33
<b>2.9 pav.</b> Veikliųjų dangų gavimo schema.	34
<b>3.1 pav.</b> EM-Š-GV-2,5%, EM-Š-GV-5% ir EM-Š-GV-10% emulsijų lašelių dydžio pokytis bandinius laikant 5 °C temperatūroje iki 14 parų.	38
<b>3.2 pav.</b> EM-Š-EU-2,5%, EM-Š-EU-5% ir EM-Š-EU-10% emulsijų lašelių dydžio pokytis bandinius laikant 5 °C temperatūroje iki 14 parų. 5 °C temperatūroje laikytuose bandiniuose, kuriuose buvo 2,5, 5 ir 10 % eugenolio, taip pat stebimas lašelių susilieėjimas po 2, 7, 10 ir 14 parų. Lyginant su 0 diena, po 14 dienų EM-Š-EU-2,5 % lašelių dydis padidėjo nuo 181 iki 254 nm, EM-Š-EU-5 % pasikeitė nuo 233 iki 323 nm, o EM-Š-EU-10 % padidėjo nuo 236 iki 450 nm.	39
<b>3.3 pav.</b> EM-Š-CI-2,5%, EM-Š-CI-5% ir EM-Š-CI-10% emulsijų lašelių dydžio pokytis bandinius laikant 5 °C temperatūroje iki 14 parų.	39
<b>3.4 pav.</b> EM-GV šviesos sugerties matavimai 14 dienų laikotarpyje, bandinius laikant 5 (Š), 20 ir 40 (K) °C temperatūroje.	42
<b>3.5 pav.</b> EM-EU šviesos sugerties matavimai 14 dienų laikotarpyje, bandinius laikant 5 (Š), 20 ir 40 (K) °C temperatūroje.	42
<b>3.6 pav.</b> EM-CI šviesos sugerties matavimai 14 dienų laikotarpyje, bandinius laikant 5 (Š), 20 ir 40 (K) °C temperatūroje.	43
<b>3.7 pav.</b> A – gvazdikėlių eterinio aliejaus, B – eugenolio, C – cinamono aldehido antioksidacinis efektyvumas priklausomai nuo aliejaus koncentracijos.	44
<b>3.8 pav.</b> Emulsijų, turinčių gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido antioksidacinis efektyvumas.	45
<b>3.9 pav.</b> Popieriaus su veikliosiomis dangomis, gautomis iš su gvazdikėlių eterinio aliejaus (D-GV), eugenolio (D-EU), cinamono aldehido (D-CI) emulsijų, bandiniai.	46
<b>3.10 pav.</b> Popieriaus, GV, EU, CI, D-GV-10, D-EU-10 ir D-CI-10 FT-IR spektras.	47
<b>4.1 pav.</b> Veikliųjų dangų gavimo technologinė schema: 1 – reaktorius su kaitinimo elementu; 2, 6, 7, 8, 13 – išcentrinis siurblys; 3, 4, 5 – didelio greičio homogenizatorius; 9, 10, 11, 12 – emulsijų laikymo talpos; 16 – profiluotas volas; 17 – tunelinė džiovykla; 18 – kaitinimo elementas; 19 – oro paskirstytuvas.	52

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

OSA-K – krakmolo natrio oktenilsukcinatas;

EA – eterinis aliejus;

EM – emulsija;

GV – gvazdikėlių eterinis aliejus;

EU – eugenolis;

CI – cinamono aldehidas;

D – veikioji danga

EM-GV-2,5 % - emulsija, kurioje yra 2,5 % gvazdikėlių eterinio aliejaus

D-GV-2,5 - veikioji danga su 2,5 % gvazdikėliu eterinio aliejaus išlieta emulsija ant popieriaus

## Įvadas

Maisto gedimas - tai maisto produktų užteršimo procesas, kurio metu prarandama spalva, tekstūra ir atsiranda galimybė daugintis patogeniniams mikrobams, dėl to blogėja produkto kokybė ir jis tampa netinkamas vartoti [1]. Maisto pakuotės atlieka pagrindinį vaidmenį siekiant apsaugoti maisto produktus nuo išorinės aplinkos poveikio. Pastarąjį dešimtmetį didėja susirūpinimas dėl chemoaktyvių pakuočių, nes sintetiniai priedai gali sukelti neigiamą poveikį sveikatai ir padaryti pakuotes netinkamas perdirbti. Tobulinant maisto produktų pakuočių funkcines charakteristikas, nanotechnologijos ypatingą dėmesį skyrė biokompozitinėms medžiagoms ir jų pritaikymo galimybėms.

Vartotojų paklausa sveikesniems ir saugesniems maisto produktams paskatino bioaktyvių pakuočių kūrimą – tai pakavimo medžiagos, kuriose sintetiniai priedai pakeisti natūraliomis medžiagomis, tokiomis kaip eteriniai aliejai, polifenoliai ir kiti natūralūs ekstraktai [2]. Aktyvioji pakuotė - sistema, kuri keičia aplinką maisto pakuotės viduje, kad pagerėtų jos kokybė, ilginant galiojimo laiką, gerinant jutimines savybes ir stabdant mikrobu veiklą. Gaminant aktyviasias pakuotes gali būti naudojami tokie eteriniai aliejai kaip – gvazdikėlių eterinis aliejus, eugenolis ir cinamono aldehidas, nes pasižymi antimikrobinėmis, antioksidacinėmis, priešgrybelinėmis ir insekticidinėmis savybėmis.

Kadangi eteriniai aliejai yra lakūs ir gali suirti veikiami šviesos, karščio ar slėgio, imobilizavimu siekiama išsaugoti ir apsaugoti jų funkcines savybes, bei užtikrinti kontroliuojamą išsiskyrimą terpėje. Polisacharidų pagrindu pagamintos dangos ant popieriaus paviršiaus yra puikios antibakterinių ir antioksidacinių medžiagų įkapsuliavimo priemonės, todėl popierinės medžiagos gali būti dar funkcionalesnės maisto pakuotėse.

Šiame darbe gvazdikėlių eterinis aliejus, eugenolis ir cinamono aldehidas buvo imobilizuoti krakmolo natrio oktenilsukcinate, siekiant ištirti gautų emulsijų savybes ir įvertinti pritaikymo galimybes veikliosiose maisto pakuotėse.

**Darbo tikslas** – imobilizuoti eterinius aliejus ar jų komponentus krakmolo natrio oktenilsukcinate ir ištirti gautų emulsijų savybes bei įvertinti jų pritaikymo galimybes veikliųjų pakavimo medžiagų gamyboje.

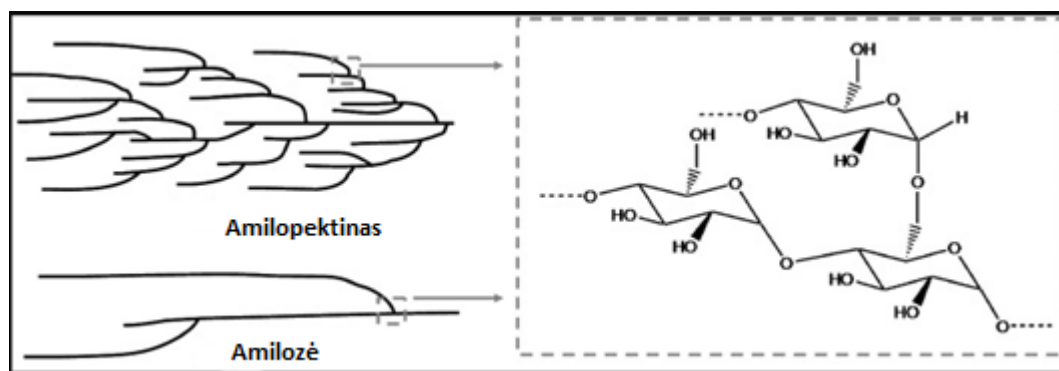
### **Darbo uždaviniai:**

1. paruošti įvairios sudėties eterinių aliejų ar jų komponentų turinčias emulsijas ir nustatyti jų bendrąsias charakteristikas;
2. ištirti emulsijų, turinčių eterinių aliejų ar jų komponentų, stabilumą;
3. ištirti eterinių aliejų ir emulsijų antioksidacines savybes;
4. įvertinti emulsijų antimikrobines savybes;
5. paruošti veikliąsias dangas ant popieriaus ir ištirti jų antioksidacines bei antibakterines savybes.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Hidrofobiškai modifikuotas krakmolos ir jo savybės

Krakmolos – polisacharidų klasei priskiriamas biopolimeras, fotosintezės metu sintetinamas augalo ląstelėse granuliu pavidalu [1]. Gamtinis krakmolos yra dviejų homopolisacharidų mišinys, kurį sudaro linijinės struktūros amilozė ir šakotos struktūros amilopektinas. Amilozės makromolekulės sudarytos iš D-gliukopiranozės likučių, sujungtų tarpusavyje  $\alpha$ -1,4-glikozidiniais ryšiais. Amilopektino šoninės grandinės prie pagrindinės grandinės prijungtos  $\alpha$ -1,6-glikozidiniais ryšiais [1-3]. Krakmolos randamas įvairiuose maisto šaltiniuose, įskaitant grūdus (pvz., kviečius, ryžius ir kukurūzus), gumbus (pvz., bulves) ir ankštinius augalus (pvz., pupeles ir lęšius). Jis yra svarbus angliavandenių šaltinis žmonių mityboje ir pagrindinė daugelio maisto produktų sudedamoji dalis visame pasaulyje. Dėl savo unikalių savybių krakmolos plačiai pritaikomas ne tik maisto industrijoje, bet ir popieriaus, tekstilės, farmacijos pramonėje bei klijų ir biologiškai skaidaus plastiko gamyboje [4].



1.1 pav. Krakmolos cheminė struktūra [5].

Amfifilinės molekulės turi ir hidrofilines (vandenį pritraukiančias) ir hidrofobines (vandenį atstumiančias) sritis. Krakmolos, sudarytas iš gliukozės vienetų, pirmiausia yra hidrofilinis, nes jo molekulinėje struktūroje yra daug hidroksilo (-OH) grupių. Šios hidroksilo grupės lengvai sąveikauja su vandens molekulėmis, suteikdamos krakmolui būdingą gebėjimą formuoti gelius. Tačiau krakmolos gali būti chemiškai modifikuotas, įvedant hidrofobines grupes. Šios modifikacijos pakeičia pusiausvyrą tarp hidrofilinių ir hidrofobinių krakmolos molekulės sričių, tokiu būdu krakmolui suteikiamos amfifilinės savybės [5, 6]. Amfifiliniai polimerai gali būti naudojami labai įvairiai, ypač emulsinant, įkapsuliuojant, formuojant plėveles ir dangas bei gelius. Sintezės procesas paprastai apima esterinimo arba eterinimo reakcijas. Krakmolos esteriai yra modifikuoto krakmolos rūšis, kuri sintetinama naudojant įvairius reagentus, tokius kaip oktenilo gintaro anhidridas (OSA), dodecenilo gintaro anhidrido (DDSA) riebalų rūgštys ar riebalų rūgščių chloridai [6, 7]. Dažniausiai naudojamas cheminis reagentas krakmolui modifikuoti maisto pramonėje - oktenilo gintaro rūgšties anhidridas. Po esterifikavimo į krakmolą įvedamos hidrofobinės grupės, todėl jis virsta amfifiliniu polimeru ir gali veikti kaip veiksmingas emulsiklis. Hidrofobiškai modifikuoto krakmolos savybės plačiau aptartos 1 lentelėje.

**1.1 lentelė.** Hidrofobiškai modifikuoto krakmolo (HMK) savybės [8, 9]

Funkcinės savybės	Pritaikymas
Aktyvių medžiagų įkapsuliavimas	HMK dažniausiai naudojamas kapsuliavimui dėl jo gero tirpumo vandenyje, mažo klampumo, efektyvumo saugant veikliąsias medžiagas nuo deguonies, taip pat dėl didesnio gamybos efektyvumo, lyginant su kitais chemiškai modifikuotais krakmolais.
Emulsinimas	HMK gali veikti kaip emulsiklis, palengvinantis emulsijų „aliejus vandenyje“ arba „vanduo aliejuje“ susidarymą ir stabilizavimą. Nustatyta, kad didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui didėja gautos emulsijos emulsinimo pajėgumas ir stabilumas.
Stabilumas	HMK paprastai pasižymi geresniu stabilumu, palyginti su natūraliu krakmolu, ypač vandeninėje aplinkoje. Jo atsparumas vandeniui padeda išlaikyti emulsijų, suspensijų ir dangų struktūrinį vientisumą
Plėvelę formuojančios savybės	Hidrofobiškai modifikuotas krakmolas sudaro plėveles, pasižyminčias patobulintomis mechaninėmis savybėmis. Šios plėvelės pritaikomos pakavimo medžiagose, dangose ir klijuose, kur reikalingas apsauginis barjeras nuo drėgmės ir dujų.
Hidrofobiškumas	Dėl cheminio modifikavimo į krakmolo molekulę prijungiamos hidrofobinės grupės, todėl ji yra mažiau jautri vandens absorbcijai. Ši savybė ypač naudinga kai reikia stabilumo ir atsparumo drėgmei.
Terminis stabilumas	Modifikuotas krakmolas dažnai pasižymi geresniu terminiu stabilumu. Dėl šios savybės jie tinkami naudoti aukštoje ir žemoje temperatūroje.
Patobulintas tirštinimas ir surišimas	HMK paprastai pasižymi geresnėmis tirštinimo ir surišimo savybėmis, palyginti su natūraliais krakmolais. Jie gali efektyviai sugerti ir sulaikyti vandenį, suteikiant norimą produkto tekstūrą, pvz. padažų ir užpilų konsistenciją.

Specifinės hidrofobiškai modifikuoto krakmolo savybės gali skirtis priklausomai nuo modifikavimo metodo, prijungtų hidrofobinių grupių tipo ir kiekio bei krakmolo rūšies [9, 10]. Krakmolo žaliava turi daug privalumų, nes yra pigi, išgaunama iš atsinaujinančių šaltinių, pasižymi biologiniu suderinamumu, biologiniu skaidumu ir netoksiškumu [10]. Taip pat krakmolo natrio oktenilsukcinatas yra Maisto ir vaistų administracijos (FDA) ir Kinijos maisto ir vaistų administracijos (CFDA) patvirtintas saugus maisto priedas, tačiau jo pritaikymas neapsiriboja maisto pramone, susidomėjimas auga bet kuria sritimi, kurioje reikalingos stabilios emulsijos (farmacija, tekstilė, popierius, kosmetikos pramonė) [11].

## 1.2. Eteriniai aliejai ir jų bioaktyvumas

Eteriniai aliejai – išsiskiriantys stipriu kvapu natūralūs lakūs skysčiai, kurie išgaunami distiliavimo metodu iš įvairių aromatinių augalo dalių: žievės, lapų, sėklų, vaisių, žiedų ar šaknų. Šie sudėtingi mišiniai, sudaryti iš antrinių metabolitų, savo sudėtyje turintys nuo 20-60 skirtingų komponentų, iš kurių tik pagrindiniai keli nulemia eterinio aliejaus biologines savybes [12]. Gamtoje eterinių aliejų paskirtis yra apsaugoti augalo organizmą, todėl jie pasižymi antimikrobinėmis, priešgrybelinėmis, antioksidacinėmis ir insekticidinėmis savybėmis. Pagrindinę grupę sudaro terpenai ir terpenoidai, o kitą – aromatines ir alifatinės struktūros junginiai, kurių molekulinė masė yra maža. Nustatyta apie 3000 eterinių aliejų, iš kurių tik 10 % komerciškai svarbūs. Eterinių aliejų panaudojimas yra įvairus: dėl malonaus kvapo naudojami kosmetikos ir kvepalų industrijoje; dėl savo gydomųjų savybių jie gali būti naudojami medicinoje ir aromaterapijoje; taip pat dėl antimikrobinio ir antioksidacinio poveikio pritaikomi žemės ūkio ir maisto pramonėje [13].

Antimikrobinis poveikis yra susijęs su viena iš svarbiausių eterinių aliejų savybių – jų hidrofobiškumu. Dėl šios savybės aliejai geba prisitvirtinti prie ląstelės sienelės, prasiskverbti į citoplazminę membraną ir sutrikdyti jos struktūrinį vientisumą. Tai sukelia padidėjusį membranos pralaidumą, lemiantį elektrolitų ir jonų nutekėjimą, metabolinio aktyvumo, nukleorūgščių ir baltymų koncentracijos sumažėjimą, kuris galiausiai baigiasi bakterijų ląstelių žūtimi [13, 14]. Antibakterinį poveikį nusakantys veiksniai yra aktyviuosiuose komponentuose esančios funkcinės grupės, geriausiomis antibakterinėmis savybėmis pasižymi turintys fenolinę grupę, o turintys angliavandenilių – prasčiausiomis. Bakterijų augimo slopinimas priklauso nuo to, ar tai gramteigiamos ar gramneigiamos bakterijos, nes gramneigiamų bakterijų lipopolisacharidų sluoksnis veikia kaip barjeras hidrofobiniams junginiams, todėl eteriniams aliejams gramneigiamas bakterijas paveikti sudėtingiau [14]. Aktyviųjų komponentų antibakterinį efektyvumą apibrėžia – minimali slopinamoji koncentracija (MSK) ir minimali baktericidinė koncentracija (MBK) [15].

1.2 lentelė. Bakterijų pavojingumas ir sukeltos ligos [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]

Bakterijų rūšis	Bakterijų tipas	Sukeliamos ligos/ pavojingumas
<i>Escherichia coli</i>	gramneigiamos	Sveikam žmogui nepavojingos. Patekusios per užterštą vandenį ar maistą, sukelia viduriavimą ir pilvo skausmus
<i>Staphylococcus aureus</i>	gramteigiamos	Sukelia odo ir kvėpavimo takų infekcijas
<i>Listeria monocytogenes</i>	gramteigiama	Lizterioze
<i>Bacillus cereus</i>	gramteigiama	Sukelia infekcijas, apsinuodijimą maistu
<i>Klebsiella spp</i>	gramneigiamos	Gali sukelti įvairias infekcijas, įskaitant pneumoniją, šlapimo takų infekcijas, kraujo infekcijas ir kitas
<i>Salmonella typhimurium</i>	gramneigiamos	Salmoneliozė

1.2 lentelės tęsinys		
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	gramteigiamos	Sukelia įvairias infekcijas
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	gramneigiamos	Ši bakterija gali sukelti plaučių infekcijas, žaizdų infekcijas, šlapimo takų infekcijas ir sepsį

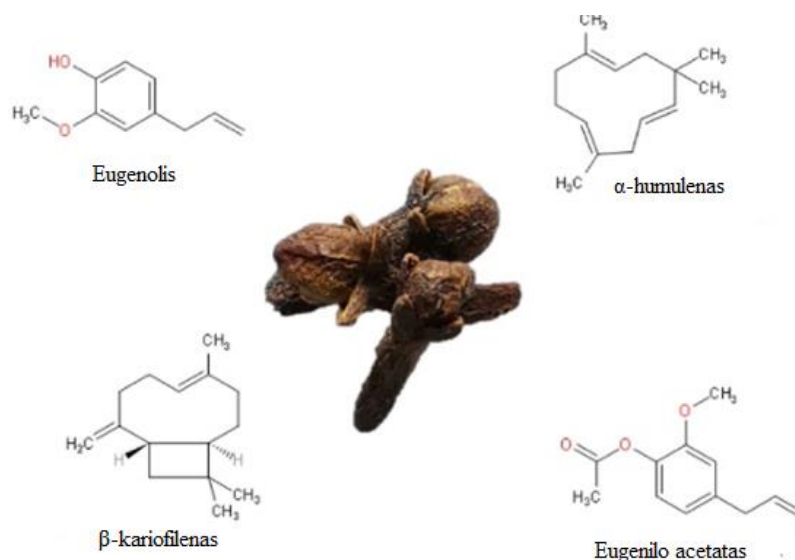
**Priešgrybelinės savybės:** eteriniai aliejai atlieka svarbų apsauginį vaidmenį augalo sistemoje ir veikia kaip priešgrybeliniai agentai [24]. Plačiu priešgrybelinių savybių spektru pasižymi jų sudėtyje esantys fenoliniai junginiai. Mišiniai turintys fenolio žiedo struktūrą, gali sukelti membranų pažeidimus grybų ląstelėse ir taip sunaikinti jų gyvybinę veiklą. Terpenai ir terpenoidai veikia pažeisdami grybų ląstelių membranas ir blokuodami jų augimą bei reprodukciją [25, 26]. Pastebėti ir makromorfologiniai pokyčiai: sporuliacijos ar pigmentacijos trūkumas, konidijų skaičiaus pasikeitimas, padidėjęs hifų išsišakojimas ar jų dydžio pasikeitimas. Minėti pokyčiai susiję su aliejaus aktyvumu ląstelės sienelės sintezės fermentinėse reakcijose, kurios turi įtakos pelėsių augimui ir morfogenezei, taip pat sukelia citoplazmos atsitraukimą hifuose, dėl kurių grybelis miršta [27].

**Antioksidacinės savybės:** įrodyta, kad oksidacinis stresas atsiradęs dėl laisvųjų radikalų ir reaktyviųjų deguonies rūšių susidarymo, pažeidžia ląstelių makromolekules, įskaitant baltymus, aminorūgštis, lipidus ir DNR [28]. Eterinių aliejų sudėtyje esantys antioksidantai, gali veikti kaip radikalų gaudytojai - sulaikyti ir neutralizuoti laisvuosius radikalus. Fenoliai, flavonoidai ir taninai pasižymi antioksidacinėmis savybėmis savo gebėjimu naikinti laisvuosius radikalus, o tokie terpenoidai kaip limonenas ir karvakrolis geba neutralizuoti reaktyviasias deguonies rūšis bei mažina lipidų peroksidaciją [29, 30].

Pastebėtas eterinių aliejų sinerginis aktyvumas – sujungus du antimikrobinus junginius, jų antibakterinis aktyvumas yra didesnis nei atskirų komponentų [31]. Sinergetinės sąveikos yra svarbios, nes jos sustiprina antimikrobinį ir antioksidacinį efektyvumą, t.y. geriau išnaudojamas kombinuotų medžiagų veiksmingumas ir reikalingos mažesnės aktyvių junginių dozės. Sudėtingas derinio pobūdis taip pat gali pagerinti kombinuotų medžiagų biologinį prieinamumą, įveikti bakterijų atsparumo vaistams mechanizmus ir neutralizuoti neigiamą komponentų poveikį. Šis atradimas paskatino mokslininkus naudoti juos kartu su kitų augalų eteriniais aliejais, eterinių aliejų komponentais ir antibiotikais [32, 33]. Šiai dienai, vienas iš naujų būdų, kaip įveikti atsparumą vaistams, tai sinerginė eterinių augalų sąveika kartu su antibiotikais [34].

### 1.2.1. Gvazdikėlių eterinis aliejus ir jo biologinis aktyvumas

Gvazdikėlis yra aromatinga gėlė, auginama Madagaskare, Šri Lankoje, Indonezijoje ir Kinijoje. Šviesiai geltonos spalvos skystis išgaunamas iš *Myrtaceae* medžio neišsiskleidusių pumpurų, stiebo bei lapų. *Syzygium aromaticum* aliejaus sudėtis skiriasi priklausomai nuo spaudimui naudotos augalo dalies, sezono, medžiagos surinkimo laiko ir gamybos metodo [35]. Eugenolis yra pagrindinis junginys, kuris sudaro ne mažiau kaip 50 proc. mišinio bei suteikia aliejui specifinį gvazdikėlių kvapą ir aitrų skonį. Likę 10–40 % sudaro eugenilo acetatas,  $\beta$ -kariofilenas ir  $\alpha$ -humulenenas (1.2 pav.). Mažiau nei 10 % atitinka nedidelius komponentus, tokius kaip dietilftalatas, kariofileno oksidas, kadinenas ir  $\alpha$ -kopenas [35, 36].



1.2 pav. Pagrindiniai gvazdikėlių eterinio aliejaus komponentai [37]

Dėl savo malonaus kvapo gvazdikėlių eterinis aliejus plačiai naudojamas kvapiųjų medžiagų, kvepalų, kosmetikos ir prieskonių pramonėje [37]. Gali būti naudojamas kaip maisto konservantas dėl savo antibakterinių, priešgrybelinių, antioksidacinių, insekticidinių ir antivirusinių savybių [38].

*Antimikrobinis aktyvumas*: gvazdikėlių aliejus ir jo pagrindinis aktyvus komponentas eugenolis turi teigiamą poveikį įprastai maiste esančioms gramneigiamoms bakterijoms, tokioms kaip *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Pseudomonas aeruginosa* ir kt., ir gramteigiamoms bakterijoms, pvz., *L.monocytogenes*, *Staphylococcus*, *Bacillus cereus*. Remiantis slopinamuoju poveikiu šių bakterijų migracijai, adhezijai, virulentiškumo faktorių ekspresijai ir bioplėvelės formavimuisi, šis eterinis aliejus turi geras taikymo perspektyvas maisto antiseptikos srityje [39]. Atlikti tyrimai, kurių metu tirtas eterinio aliejaus veikimas prieš *E. coli*, eugenolis reikšmingai slopino su migracija susijusių genų ir virulentiškumo genų ekspresiją, bei adhezijos genų, kurie yra pagrindiniai bakterijų sukibimo genai, ekspresiją. Taip pat eugenolis gali slopinti enterohemoraginės *E. coli* bioplėvelės susidarymą. Taip pat šio tyrimo metu nustatyta eugenolio minimali slopinamoji koncentracija ( $\leq 50 \mu\text{g/ml}$ ) žymiai slopinanti *Staphylococcus aureus* ir *Staphylococcus epidermidis* augimą naikinant šių padermių bioplėveles [40]. Analizuojant gvazdikėlių aliejaus ir eugenolio veikimą prieš *Bacillus cereus* padermę, buvo atliktas *in vitro* tyrimas. Rezultatai parodė, jog MSK yra 25 ir 15  $\mu\text{g/ml}$ , o jų MBK yra atitinkamai 40 ir 25  $\mu\text{g/ml}$ . Be to, šiame tyrime gvazdikėlių aliejaus ir eugenolio slopinamasis aktyvumas *B. cereus* yra didesnis nei slopinamasis aktyvumas prieš *E. coli*, *Salmonella*, *P. aeruginosa* ir *L. monocytogenes* [40, 41].

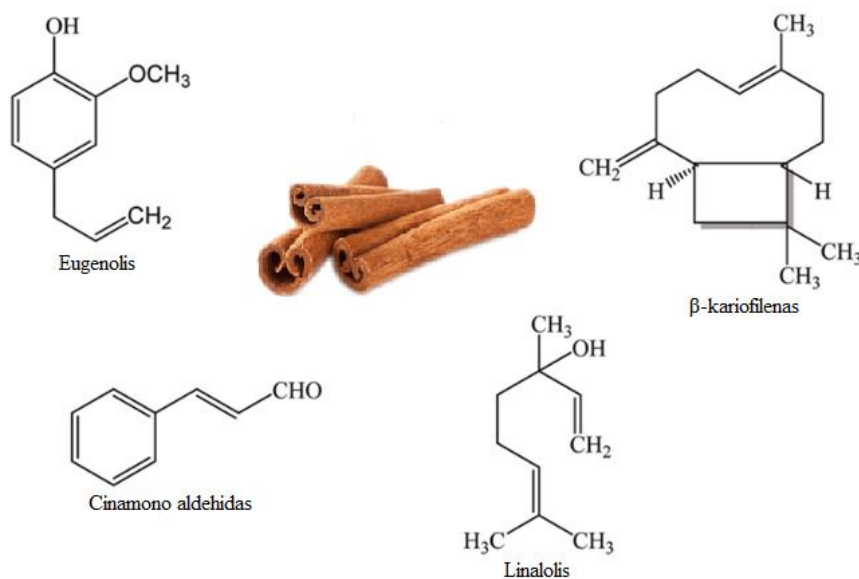
*Priešgrybelinis aktyvumas*: priešgrybelinis gvazdikėlių aktyvumas buvo įvertintas nustatant aliejaus mažiausią slopinančią koncentraciją (MSK) prieš *Fusarium oxysporum* ir *Aspergillus niger*. Pomidorų mėginiai buvo veikiami trimis skirtingomis aliejaus koncentracijomis: 350, 400 ir 450 ppm. Rezultatai parodė, kad gvazdikų funkciniai ekstraktai yra efektyvūs *in vitro* koncentracijomis nuo 400 iki 450 ppm po 10 dienų kultivavimo. Gvazdikėlių eterinis aliejus sumažino *Aspergillus niger* augimą nuo 50 % iki 70 %, o *Fusarium oxysporum* - iki 40 % [42]. Kitame šaltinyje *in vitro* atlikti tyrimai parodė, kad gvazdikėlių eterinis aliejus pasižymi priešgrybeliniu poveikiu prieš maiste esančius *Paecilomyces*, *Penicillium sp.*, *Rhizopus sp.*, *Rhizomucor sp.* ir net kai kurias *Aspergillus rūšis* [43]. Taip pat *in vitro* įrodyta, kad gvazdikėliai slopina *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *Fusarium oxysporum*, *F. chrysogenum* ir *Penicillium sp.* augimą [44].



*Antioksidacinės aktyvumas:* literatūros šaltiniuose, gvazdikėlių aliejus buvo veiksmingas antioksidantas atliekant įvairius *in vitro* tyrimus, įskaitant redukcinę galią, DPPH radikalų ir superoksido anijonų radikalų pašalinimą, vandenilio peroksido pašalinimą ir metalo kompleksų sudarymą. Gvazdikėlių aliejus slopino 97,3% lipidų peroksidaciją linolo rūgšties emulsijoje esant 15 µg/ml koncentracijai [45, 46]. *Syzygium aromaticum* aliejus gali būti naudojamas siekiant sumažinti arba užkirsti kelią lipidų oksidacijai maisto ir farmacijos produktuose, sulėtinti toksiškų oksidacijos produktų susidarymą, palaikyti maistinę kokybę ir prailginti maisto ir vaistų galiojimo laiką [47].

### 1.2.2. Cinamono eterinis aliejus ir jo biologinis aktyvumas

Cinamonas yra tradicinis augalinis vaistas priklausantis *Lauraceae* šeimai ir *Cinnamomum* genčiai, auginamas Indonezijoje, Kinijoje, Vietname ir Šri lankoje [48]. Nustatyta daugiau nei 200 *Cinnamomum* rūšių, iš kurių komerciniu mastu gaminami tik *Cinnamomum zeylanicum* ir *Cinnamomum cassia*. Aliejus išgaunamas hidrodistiliacijos būdu iš cinamono medžio ir šaknų žievės, bei lapų. [49]. Cinamono eterinis aliejus yra lakus, hidrofobinis, švelniai klampus skystis, dažniausiai gelsvos spalvos. Pagrindiniai aktyvieji komponentai aliejaus sudėtyje yra cinamono aldehidai, eugenolis, β-kariofilenas ir linalolis (3 pav). Cinamono aldehidai - pagrindinė cinamono lapų aliejaus sudedamoji dalis suteikianti junginiui išskirtinį kvapą bei skonį [50]. Naudojamas kaip kvapioji medžiaga kvepaluose, dekoratyvinės kosmetikos, higienos ir buitinės priežiūros priemonių sudėtyje, maisto pramonėje kaip prieskonis maistui pagardinti [51].



1.3 pav. Cinamono aliejaus pagrindiniai komponentai [51]

*Antimikrobinis aktyvumas:* siekiant nustatyti cinamono aldehido antimikrobinį mechanizmą, kaip pavyzdinės bakterijos, buvo atrinktos gramneigiamos *Escherichia coli* ir gramteigiamas *Staphylococcus aureus* padermės. Abi rūšys, apdorotos cinamono aldehidu, pasižymėjo daugybe anomalijų, įskaitant citoplazmos membranos atsiskyrimu nuo ląstelės sienelės, citoplazmos turinio nutekėjimu, citoplazmos turinio poliarizacija, ląstelių iškraipymu ir citoplazmos turinio kondensacija. Šie rezultatai rodo, kad pažeidžiama bakterijų ląstelių morfologija, membranos vientisumas ir pralaidumas, kai *E. coli* ir *S. aureus* ląstelės yra veikiamos minimalios slopinančios cinamono aldehido koncentracijos (0,31 mg/ml). Be to, kuo didesnė cinamono aldehido koncentracija, tuo rimtesnis yra bakterijų membranos pažeidimas [52]. Kito tyrimo metu nustatytas stiprus

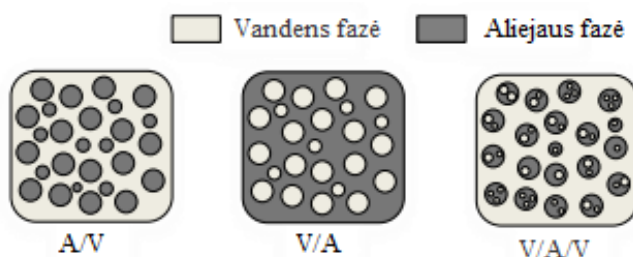
bakteriostatinis ir baktericidinis cinamono aldehido poveikis prieš *S. aureus*, *S. epidermidis*, *S. pyogenes*, *P. aeruginosa* ir *E. coli* bakterijas. MSK reikšmės svyravo nuo 0,25 iki 0,50 mg/ml, o MBK siekė nuo 0,50 mg/ml iki 2 mg/ml [53].

*Priešgrybelinis aktyvumas*: cinamono aliejus turi didelį gydomąjį poveikį prieš *Candida* sukeltas žarnyno infekcijas. Atliktame tyrime per 48-72 val. esant MSK (0,064 mg/ml) *Candida albican*, *Candida tropicalis* ir *Candida krusei* ląstelių morfologija labai pasikeitė - paviršiuje atsirado netaisyklingų įdubimų, ląstelių viduje organelės buvo sunaikintos ir dauguma citoplazmų tapo tuščiais burbuliukais [54]. Kitame šaltinyje buvo įvertintas *Cinnamomum zeylanicum* organinių miltelių poveikis *Botrytis cinerea* vystymuisi ir įtaka pomidorų augalams. Lauke ir šiltnamyje esantys pomidorai 6 dienas buvo purškiami cinamono vandens filtratais. Cinamono priešgrybelinis aktyvumas įrodytas šiltnamio efektą sukeliančių bandymų metu – sumažėjo pilkojo pelėsio ligos simptomai ant užkrėstų pomidorų augalų. Lauko eksperimento metu cinamonu nupurkšti pomidorų augalai buvo geriau išsivystę nei kontroliniai augalai. Eksperimento metu buvo įrodyta, jog cinamono milteliai gali slopinti *B. cinerea* augimą ir turi stimuliuojantį poveikį pomidorų augalams [55].

*Antioksidacinės aktyvumas*: literatūros šaltiniuose, išanalizavus cinamono eterinio aliejaus antioksidacinį efektyvumą, nustatytas didelis DPPH radikalų šalinimo efektyvumas, kuris palyginus buvo panašus į sintetinių antioksidantų. Cinamono aliejaus sudėtyje esančios fenolinės grupės atlieka svarbų vaidmenį, nes veikia kaip vandenilio donorai ir padeda neutralizuoti laisvuosius radikalus [56, 57, 58]. Taip pat buvo tiriamos krakmolo ir želatinos pagrindo valgomosios dangos su cinamono aliejumi, siekiant prailginant mėlynių galiojimo laiką. Rezultatai parodė, kad cinamono aliejaus užtepimas ant valgomosios dangos teigiamai paveikė uogų kokybę. Mėlynės, padengtos aliejumi, pasižymėjo mažesniu gebėjimu gaminti reaktyviosios deguonies rūgštis bei mažesniu antioksidacinių fermentų aktyvumu [59].

### 1.3. Emulsijos

Emulsija yra dviejų nesimaišančių skysčių, dažniausiai aliejaus ir vandens, mišinys, kuriame vienas skystis yra disperguotas kitame mažų lašelių pavidalu [60]. Priklausomai nuo didžiosios fazės, išskiriamos trijų tipų emulsijos: vanduo aliejuje (V/A), aliejus vandenyje (A/V) ir mišrios emulsijos - vanduo aliejuje-vandenyje (V/A/V) arba aliejus vandenyje-aliejuje (A/V/A) (1.4 pav.) [61].



1.4 pav. Emulsijų tipai [30].

Emulsijos susidaro mechaninio maišymo būdu, kuris suskaido išsklaidytą fazę į mažesnius lašelius ir išsklaido juos per visą nepertraukiamą fazę. Emulsinimo procesas reikalauja didelės mechaninės energijos, įskaitant purtymą, maišymą, skysčio įpurškimą per porėtą membraną, aukšto slėgio homogenizatorių ar ultragarso generatorių [62, 63]. Priklausomai nuo lašelių dydžio, emulsijas galima skirstyti į kelias kategorijas [64]:

- makroemulsijos – lašelio dydžio diapazonas nuo 1 iki 100  $\mu\text{m}$ ,
- mikroemulsijos – lašelio dydžio diapazonas nuo 10 iki 100 nm,

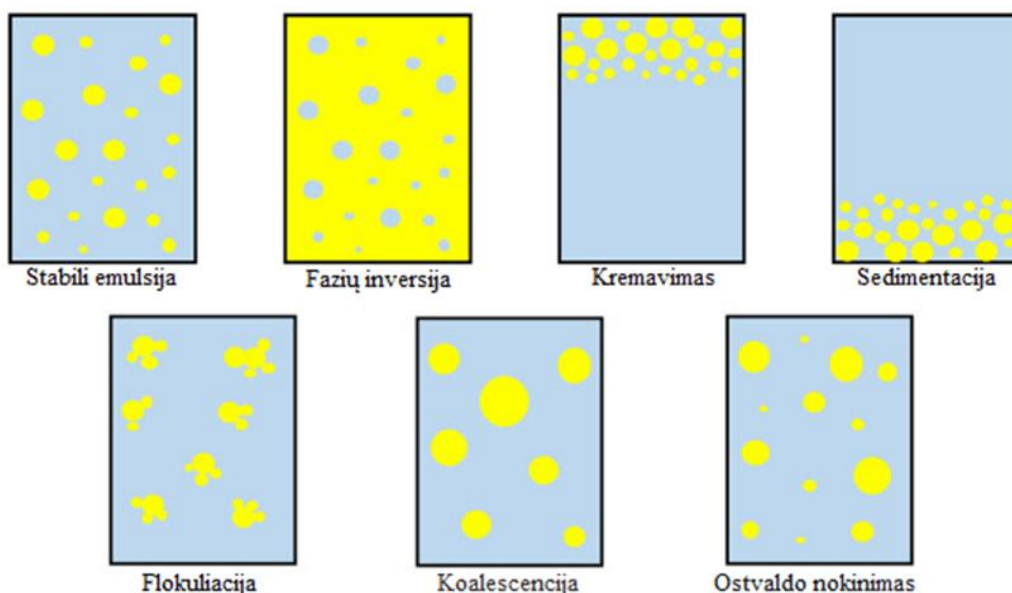
- submikroninės emulsijos – lašelio dydžio diapazonas nuo 100 iki 1000 nm,
- nanoemulsijos – lašelių dydžio diapazonas mažesnis nei 100 nm

Emulsijos yra termodinamiškai nestabilios dėl fizikinių ir cheminių mechanizmų, tokių kaip gravitacinis atsiskyrimas, flokuliacija, koalescencija, dalelių susiliejęs, Ostvaldo nokinimas reiškiny ir fazių atsiskyrimas [65]. Šiuo metu naudojami trys pagrindiniai metodai emulsijų stabilumui pagerinti - cheminis emulsiklių modifikavimas, stabilizatorių naudojimas ir gamybos metodų optimizavimas. Iš minėtų metodų, stabilizatorių naudojimas yra patogiausias ir efektyviausias būdas pagerinti emulsijos stabilumą. Stabilizatoriai daugiausia skirstomi į emulsiklius, tekstūros modifikatorius ir nokinimo inhibitorius. Emulsikliai - paviršinio aktyvumo medžiagos, kurios atlieka du pagrindinius vaidmenis kuriant emulsijas: pirma, jie palengvina emulsijos susidarymą; antra - skatina emulsijos stabilumą [66]. Šios paviršinio aktyvumo medžiagos turi atitikti kelis reikalavimus: būti inertiškos ir chemiškai stabilios, netoksiškos, nedirginančios, bekvapės ir pigios. Emulsikliai paprastai yra amfifilinės molekulės, pavyzdžiui, baltymai, fosfolipidai, polisacharidai ir kiti paviršinio aktyvumo polimerai [67].

### **1.3.1. Emulsijų stabilumas ir jo įvertinimo būdai**

Emulsijų nestabilumas yra būklė, kurioje emulsija, sudaryta iš dviejų ar daugiau tarpusavyje nesimaišančių skystųjų komponentų, praranda savo vientisumą ir pradeda skaidytis atgal į sudedamąsias dalis. Kremėjimas, sedimentacija, flokuliacija, koalescencija ir Ostvaldo nokinimas yra dažniausiai pasitaikantys fizinio nestabilumo pavyzdžiai, o oksidacija ir hidrolizė - tipiški cheminių procesų pavyzdžiai. Emulsijų nestabilumo tipai pateikti 1.5 pav. Kai emulsija veikiama gravitacijos arba išcentrinės jėgos, aliejaus lašeliai juda aukštyn (kremėjimas) arba žemyn (sedimentacija) dėl dispersinės ir ištisinės fazės tankio skirtumo. Aliejaus tankis yra mažesnis nei vandens, todėl aliejaus lašeliai linkę judėti aukštyn, o vanduo kaupiasi apačioje [74].

Flokuliacija yra procesas, kai du ar daugiau lašelių sujungiami vienas su kitu, tačiau išlaikomas jų vientisumas. Susidarę didesnių dydžių agregatai pagreitina gravitacinį atsiskyrimą ir taip kenkia emulsijos stabilumui. Sąveika silpna ir ją galima nutraukti lengvai purtant ar maišant. Paprastai emulsikliai slopina flokuliaciją ir lašelių susiliejęs, sukurdami stiprų elektrostatinį atstūmimą ir sterinius trukdžius [74, 75]. Koalescencijos metu įvyksta susidūrimas tarp dviejų ar daugiau lašelių, kurio metu plyšta paviršinė plėvelė ir maži lašeliai susilieja sudarydami didesnius lašelius. Šį procesą sukelia temperatūros svyravimai arba mechaninis mišinio maišymas [76]. Ostvaldo nokinimas yra didelių lašelių augimas vartojant mažus lašelius dėl aliejaus molekulių difuzijos iš mažų į didelius lašelius per vandeninę fazę. Ostvaldo nokinimas mišiniuose, kuriuose yra ilgos grandinės trigliceridų, paprastai būna nereikšmingas. Sistemos turinčios daugiau vandenyje tirpių aliejų, tokių kaip eteriniai aliejai, Ostwald nokinimas yra vienas iš nestabilumų, kurį reikia atidžiai kontroliuoti [77].\



1.5 pav. Emulsijų nestabilumo tipai [75].

Emulsijų stabilumas priklauso nuo emulsijos ruošimo technologijos, emulsiją sudarančių medžiagų sudėties ir savybių bei bandinio laikymo sąlygų. Fiziniam emulsijų stabilumui įvertinti naudojama daug skirtingų metodų, tokių kaip [68]:

- vizualinė analizė,
- optinė mikroskopija,
- terminė analizė,
- išcentrinė jėga,
- dzeta potencialas ir kt.

Vizualinė analizė yra vienas iš paprasčiausių, pigiausių ir greičiausių būdų įvertinti emulsijos išvaizdą ir gravitacinį atskyrimą be brangių analitinių instrumentų [69]. Lašelių dydis yra vienas svarbiausių rodiklių vertinant emulsijos stabilumą. Kadangi vizualinis stebėjimas nėra pakankamai pajėgus iširti daugumos nestabilumo mechanizmų, taip pat mažesnių nei 100  $\mu\text{m}$  lašelių, mikroskopija yra naudojama stebėti lašelius, jų pasiskirstymą ir matmenis, bei nustatyti emulsijos sistemos nestabilumo priežastis [70]. Emulsijų terminis stabilumas apibrėžiamas kaip lašelių dydžio kitimas temperatūros atžvilgiu. Terminė analizė imituoja ir identifikuoja struktūrinius pokyčius atsirandančius perdirbimo, gamybos, sandėliavimo ir transportavimo etapuose [71]. Centrifugavimas naudojamas siekiant paspartinti kremėjimo procesą arba sedimentaciją [72]. Lašelių paviršiaus krūvis taip pat turi įtakos emulsijų stabilumui – kuo jis didesnis, tuo emulsija stabilesnė. Didelė lašelių dzeta potencialo vertė gali sukelti stiprų elektrostatinį atstūmimą su aplinkiniais lašeliais, taip užkertant kelią lašelių flokuliacijai. Koloidinio tirpalo stabilumui nustatyti vertinamas ir ištisinės fazės klampumas, kuris turi didelę įtaką emulsijos gravitaciniam atskyrimui. Didesnis ištisinės fazės klampumas gali užkirsti kelią lašelių judėjimui ir taip slopinti kremėjimo ar nusėdimo procesą [72, 73].

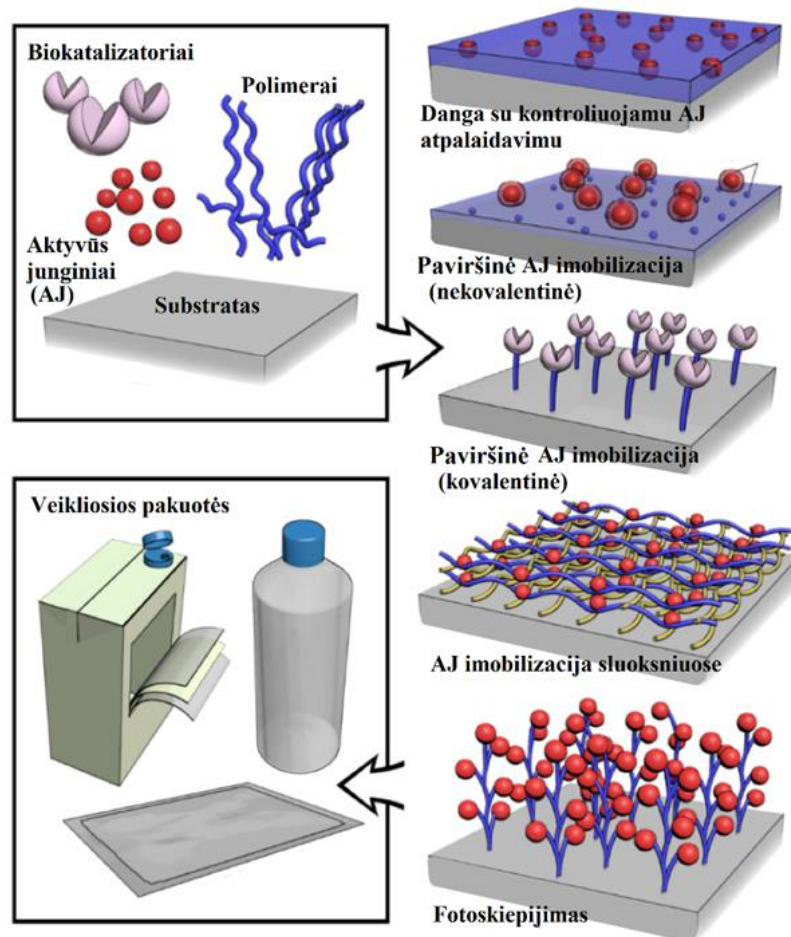
#### 1.4. Aktyvios pakuotės

Maisto gedimas - tai maisto produktų užteršimo procesas, kurio metu prarandama spalva, tekstūra ir atsiranda galimybė daugintis patogeniniams mikrobams, dėl to blogėja produkto kokybė ir jis tampa netinkamas vartoti. Maisto pakuotės atlieka pagrindinį vaidmenį saugant maisto produktus nuo

išorinės aplinkos poveikio [78]. Pakuotėms keliami reikalavimai - maisto kokybės apsauga, produkto vientisumo išlaikymas, bakterijų augimo ir kenkėjų prevencija, apsauga nuo žalingų dalelių ir cheminių medžiagų, lengvas ir patogus transportavimas. Įpakavimas taip pat suteikia vartotojams reikalingą informaciją apie gaminį: produkto pavadinimas, sudedamųjų dalių sąrašas, vartojimo būdas, kaina ir galiojimo laikas [79].

Nuolatos augantis gyventojų skaičius ir kartu didėjanti produktų paklausa bei dideli išmetamo maisto kiekiai, paskatino aktyvių ir išmaniųjų pakuočių kūrimą. Aktyvioji pakuotė - sistema, kuri keičia aplinką maisto pakuotės viduje, kad pagerėtų jos kokybė, ilginant galiojimo laiką, gerinant jutimo savybes ir stabdant mikrobu veiklą. Išmaniają pakuotę įvairūs jutikliai ir indikatoriai, kurie aptinka maisto ar jo aplinkos pokyčius (pH, temperatūros) ir apie tai informuoja [80, 81]. Tuo tarpu aktyviose maisto pakuotėse gali būti įterpiami įvairūs junginiai: kvapų ar drėgmės absorbentai, deguonies ar etileno neutralizatoriai, antimikrobinės ir antioksidacinės medžiagos. Veiklieji komponentai gali būti įterpiami į skirtingas pakuočių vietas: paketėlius, dangas, plėveles, etiketes ir kt [82]. Priklausomai nuo priedų, įterptų į maisto pakavimo medžiagą, aktyvios pakuotės gali būti skirstomos į chemoaktyvias ir bioaktyvias. Didėja susirūpinimas dėl chemoaktyvių pakuočių, nes sintetiniai priedai gali sukelti neigiamą poveikį sveikatai ir padaryti pakuotes netinkamas perdirbti. Pavyzdžiui, į aktyvią pakuotę įtraukus butilintą hidroksianizolą, pagerėja produkto kokybė, nes šis antioksidantas apsaugo nuo lipidų oksidacijos, tačiau turi žalingą poveikį žmonių endokrinei sistemai [83]. Vartotojų paklausa sveikesniems ir saugesniems maisto produktams paskatino bioaktyvių pakuočių kūrimą – tai pakavimo medžiagos, kuriose sintetiniai priedai pakeisti natūraliomis medžiagomis, tokiomis kaip eteriniai aliejai, polifenoliai ir kiti natūralūs ekstraktai [81, 83]. Eteriniai aliejai plačiai naudojami maisto pramonėje dėl natūralaus antimikrobinio, antioksidacinio ir biokonservacinio poveikio, kuris prailgina maisto produktų galiojimo laiką. Vaisiai, daržovės, žuvis, šviežia mėsa, riešutai, pieno produktai ir įvairūs kepiniai - labiausiai paplitusios maisto rūšys, kuriose naudojamos eterinių aliejų turinčios aktyvios pakuotės [84]. Kadangi eteriniai aliejai yra lakūs ir gali suirti veikiami šviesos, karščio ar slėgio, imobilizavimu siekiama išsaugoti ir apsaugoti jų funkcines savybes, bei užtikrinti kontroliuojamą išsiskyrimą terpėje. Aliejai gali būti imobilizuojami į chitozano, celiuliozės ir krakmolo pagrindu pagamintas plėveles ar dangas [82, 84].

Gaminant aktyviąją pakuotę, veiklioji danga turi tiktai tiesioginiam kontaktui su maistu, suteikti funkcines savybes ir struktūriškai atitikti maisto produktų pakavimo reikalavimus. Aktyvieji junginiai pakuočių dangose imobilizuojami taikant skirtingas technologijas, atsižvelgiant ar veiklieji komponentai atpalaiduojami ar ne (1.6 pav.).



1.6 pav. Aktyvių dangų tipai [85]

Danga su kontroliuojamu atpalaidavimu (aktyvūs junginiai imobilizuojami visu dangos tūriu) ir nekovalentine sąveika (paviršinė aktyvaus junginio imobilizacija) naudojami kuomet reikia, kad aktyvūs priedai migruotų į pakuotės vidų. Išskirtiniais atvejais naudojama veikliojo junginio imobilizacija sluoksniuose formuojant kelis dangų sluoksnius. Kovalentinė sąveika, imobilizacija sluoksniuose po sluoksniu ir fotoskiepytoji technologija taikoma formuojant maisto pakuočių dangas, turinčias nemigruojantį aktyvų priedą [86]. Kontroliuojamo atpalaidavimo plėvelėse aktyvūs junginiai yra imobilizuojami polimerinėse matricose, iš kurių jie gali migruoti ir turėti antimikrobinį, antioksidacinį ir kitą būdingą funkcinį poveikį [87]. Aktyviųjų priedų kontroliuojamas atpalaidavimas priklauso nuo fizikinių ir cheminių savybių, dangos morfologijos, akučių dydžio ir kt. [88].

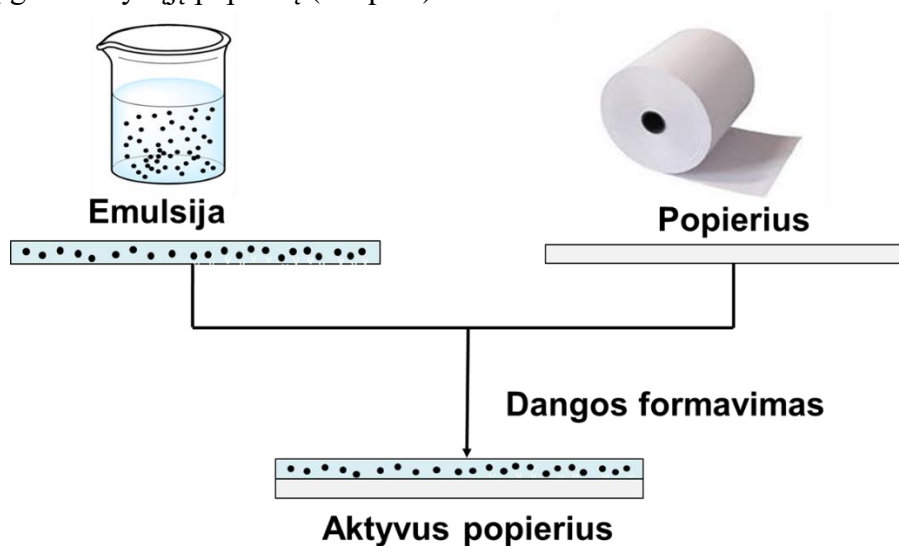
### 1.5. Aktyvūs popierius ir jo pritaikymas maisto pakuotėse

Popierius ar kartonas plačiai naudojamas maisto pakuočių srityje dėl jo atsinaujinančių šaltinių, ekologiškumo, biologinio skaidumo, mechaninio lankstumo ir mažos kainos. Popierinės pakavimo medžiagos turi ribotą produkto apsaugą nuo išorinių pažeidimų ar užteršimo - prastas dujų barjeras ir antibakterinių savybių trūkumas, apriboja jų pritaikymą maisto pakuotėse [89]. Siekiant pagerinti jų barjerines savybes, popierinių pakavimo medžiagų paviršiai padengiami sintetiniu plastikumu arba aliuminio folija. Deja, dėl šių sintetinių priedų, gautos kompozitinės popieriaus medžiagos praranda biologinį skaidumą ir negali būti perdirbamos. Kaip jau minėta anksčiau, sintetiniai antibakteriniai priedai pakuotėse, gali daryti neigiamą įtaką žmonių sveikatai. Griežtėjantys kokybės ir saugos



standartai bei susirūpinimas dėl tvaraus aplinkos vystymosi, maisto pramonės mokslininkus skatino ieškoti naujų technologijų tobulinant pakavimo sistemas [90].

Pastarąjį dešimtmetį nanotechnologijos ypatingą dėmesį skyrė biokompozitinėms medžiagoms ir jų pritaikymo galimybėms tobulinant maisto produktų pakuočių funkcines charakteristikas. Kai kurios medžiagos yra skirtos pagerinti barjerines savybes, mechaninį stiprumą ir terminį stabilumą, o kitose nanomedžiagose gali būti antimikrobinių medžiagų, antioksidantų ir augalų ekstraktų prailginančių maisto produktų galiojimo laiką [91, 92]. Natūraliai atsinaujinantys biopolimerai, įskaitant baltymus, polisacharidus, lipidus arba šių komponentų derinius, naudojami kaip barjerinės popierinės pakavimo medžiagų dangos, išlaikant palankias aplinkai nekenksmingas ir perdirbamas popierinių pakavimo medžiagų savybes. Polisacharidų pagrindu pagamintos dangos ant popieriaus paviršiaus yra puikios antibakterinių medžiagų įkapsuliavimo priemonės, todėl popierinės medžiagos gali būti dar funkcionalesnės maisto pakuotėse [93]. Lapo lakštų dengimas veikliųjų junginių turinčia emulsija yra vienas iš būdų gauti aktyvų popierių (1.7 pav.).



1.7 pav. Aktyvaus popieriaus paruošimas

Greipfrutų, vynuogių, granatų sėklų, cinamono žievės, krienu ekstraktai ir gvazdikėliai – patrauklūs junginiai gaminant aktyvų popierių dėl savo baktericidinių ir antioksidacinių savybių [95]. Lipidų oksidacija stipriai paveikia produktų vizualines ir jutimines savybes, sukelia apkartimą, žalingų aldehydų susidarymą ir maistinės vertės praradimą. Nesočiosios riebalų rūgštys ir deguonis yra pagrindiniai junginiai, dalyvaujantys lipidų oksidacinėse reakcijose ir trumpinantys produkto galiojimo laiką [96]. Eterinių aliejumi impregnuotas aktyvusis popierius, plačiai naudojamas vaisių ir daržovių pakavime. Mokslininkai atliko tyrimą, kuriame pievagrybių mėginiai buvo dedami į PET padėklus, padengtus cinamono aliejaus turinčiu aktyviu popieriumi ir 9 dienas buvo stebimas svorio mažėjimas ir spalvos pokyčiai. Palyginus pirmos ir devintos dienos rezultatus, suformuota išvada, kad popierius padengtas cinamono aldehidu, slopina grybų spalvos pokyčius ir svorio sumažėjimą [97]. Supakuoti vaisiai ir daržovės puiki terpė daugintis maisto patogenams. Dėl skirtingos patogeninių mikroorganizmų fiziologijos, antimikrobinės medžiagos juos veikia skirtingai. Vienos medžiagos naikina membranos struktūras ląstelėse, kitos - slopina esminius mikroorganizmų metabolizmo kelius [98, 99]. Viename iš tyrimų, penkias dienas stebėtas levandų eteriniu aliejumi apdoroto popieriaus slopinamasis aktyvumas prieš skirtingus mikroorganizmus gramteigiamas ir gramneigiamas bakterijas, bei mielių ir grybelių padermes. Rezultatai parodė, kad levandų eteriniu aliejumi apdorotas popierius efektyviai veikė prieš grybelių padermes. Levandų eteriniu aliejumi

apdoroto popieriaus antimikrobinis efektyvumas buvo 60–90 % per pirmąsias dvi valandas ir palaipsniui mažėjo iki 40–50 % per 120 valandų laikotarpį. Įvyniojamojo popieriaus apdorojimas levandų eteriniu aliejumi yra naujas metodas, siekiant apsaugoti produktus nuo mikrobu augimo ir pratęsti jų galiojimo laiką [100].

Galima išskirti šiuos ekstraktų, kaip aktyvių priedų, naudojimo trūkumus ir apribojimus: nedidelis tirpumas ir didelis lakumas, galimybė neigiamai paveikti supakuoto produkto organoleptines savybes [101]. Taip pat ekstraktai ir aliejai pasižymi dideliu jautrumu šilumai ir šviesai, dėl kurių atsiranda galimybė prarasti veikliąsias medžiagas iš pakuotės. Aktyviųjų komponentų stiprus aromatas - pagrindinis iššūkis praktiškai pritaikant aktyvias dangas su eteriniais aliejais maisto pakuotėse [102]. Vienas iš problemos sprendimo būdų yra suderinti ekstrakto ar aliejaus tipą su saugomo produkto grupe. Pavyzdžiui, mėsos gaminių grupei aromatiškai dera naudoti rozmariną, čiobrelių ar imbiero eterinį aliejų. Cinamonas tinkamas pakuoti įvairius kepinčius (pyragus, keksiukus, sausainius ir kt). Mandarinų, žaliųjų citrinų ar apelsinų eteriniai aliejai tinkami naudoti kaip jūros gėrybių ar vaisių vyniojimo medžiagoms [103].



## 1.6. Projekto temos ir uždavinių pagrindimas

Gvazdikėlių eterinis aliejus, eugenolis ir cinamono aldehidas dėl savo malonaus aromato plačiai naudojami kvapiųjų medžiagų, kvėpalų, dekoratyvinės kosmetikos, higienos ir buitinės priežiūros priemonių sudėtyje kaip kvapikliai. Maisto pramonėje naudojami kaip prieskoniai maistui pagardinti. Literatūros duomenimis, šie eteriniai aliejai gali būti pritaikomi maisto konservavimui bei aktyviose maisto pakuotėse, nes pasižymi stipriomis antimikrobinėmis, antioksidacinėmis bei priešgrybelinėmis savybėmis.

Kadangi eteriniai aliejai yra lakūs ir gali suirti veikiami šviesos, karščio ar slėgio, jie gali būti imobilizavojami į biopolimerines matricas, siekiant išsaugoti jų funkcines savybes, bei užtikrinti kontroliuojamą išsiskyrimą. Antimikrobinio ir antioksidacinio veikimu pasižymintys eterinių aliejų komponentai, palaipsniui migruoja iš biopolimero į pakuotės vidų, slopina mikroorganizmų augimą bei stabdo oksidacinius procesus, tokiu būdu išlaikant maisto produktų kokybę bei prailginant jų galiojimo trukmę. Popierinių substratų dengimas veikliųjų junginių turinčia emulsija yra vienas iš būdų gauti aktyvųjį popierių, kuris gali būti pritaikomas kuriant veikliąją pakuotę.

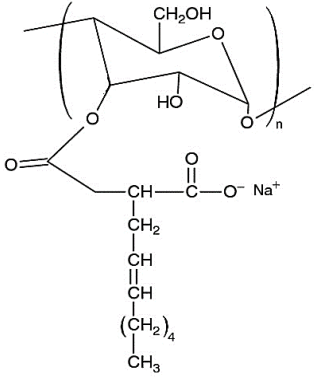
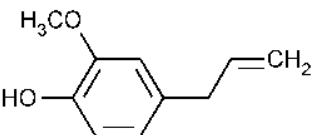
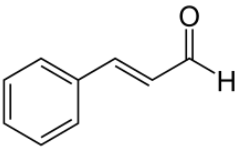
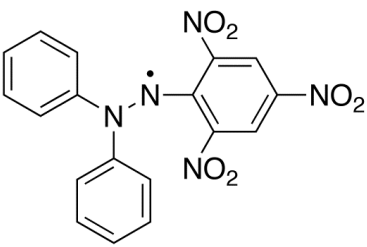
Šiame darbe paruoštos gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio, cinamono aldehido ir krakmolo natrio oktenilsukcinato turinčios emulsijos. Šias emulsijas liejant ant popieriaus, gautos veikliosios dangos. Pirmame etape nustatytos emulsijų bendrosios charakteristikos (dalelių dydžio ir dzeta potencialas, polidispersiškumo indeksas, pH terpė, klampa, drumstumas) ir stabilumas emulsijas laikant skirtingose sąlygose, ištirtos emulsijų ir eterinių aliejų antioksidacinės bei antibakterinės savybės. Antrame etape nustatytas veikliųjų dangų antibakterinis aktyvumas prieš gramteigiamas ir gramneigiamas bakterijas bei mieles, ištirtos aktyvaus popieriaus antioksidacinės savybės.

## 2. Medžiagos ir tyrimų metodai

### 2.1. Naudotos medžiagos

Šiame darbe naudotos medžiagos ir jų charakteristikos pateiktos 2.1.lentelėje.

2.1 lentelė. Naudotos medžiagos

Medžiagos pavadinimas (trumpinys)	Formulė	Gamintojas arba tiekėjas, pastabos
Krakmolo natrio oktenilsukcinatas (OSA-K)		Ingredion, Vokietija
Gvazdikėlių eterinis aliejus (GV)		Sigma – Aldrich, grynumas >98 %
Eugenolis (EU)		Sigma – Aldrich, grynumas >98 %
Cinamono aldehidas (CI)		Sigma – Aldrich, grynumas >98 %
Etanolis	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	AB „Stumbras“, Lietuva, grynumas 96 %
2,2-difenil-1-pikrilhidrazilas		Sigma – Aldrich, grynas

*Staphylococcus aureus* ATCC 9144

*Bacillus cereus* ATCC 6051

*Listeria monocytogenes* ATCC 35152

*Escherichia coli* ATCC 8739

*Candida albicans* ATCC 14053

Liofilchem (Roseto degli Abruzzi,  
Italija).

## 2.2. Sausų medžiagų kiekio nustatymas

Drėgmės kiekis krakmolo natrio oktenilsukcinatė (OSA-K) nustatytas drėgmės matuokliu MRS 120-3 (KERN, Vokietija), džiovinant 105 °C temperatūroje. Naudotas drėgmės matuoklis pateiktas 2.1 pav. Sausų medžiagų kiekis (%) apskaičiuotas pagal formulę:

$$SM = 100 - \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

čia:  $m_0$  – pradinis bandinio svoris (g);  $m_1$  – absoliučiai sauso bandinio svoris (g).

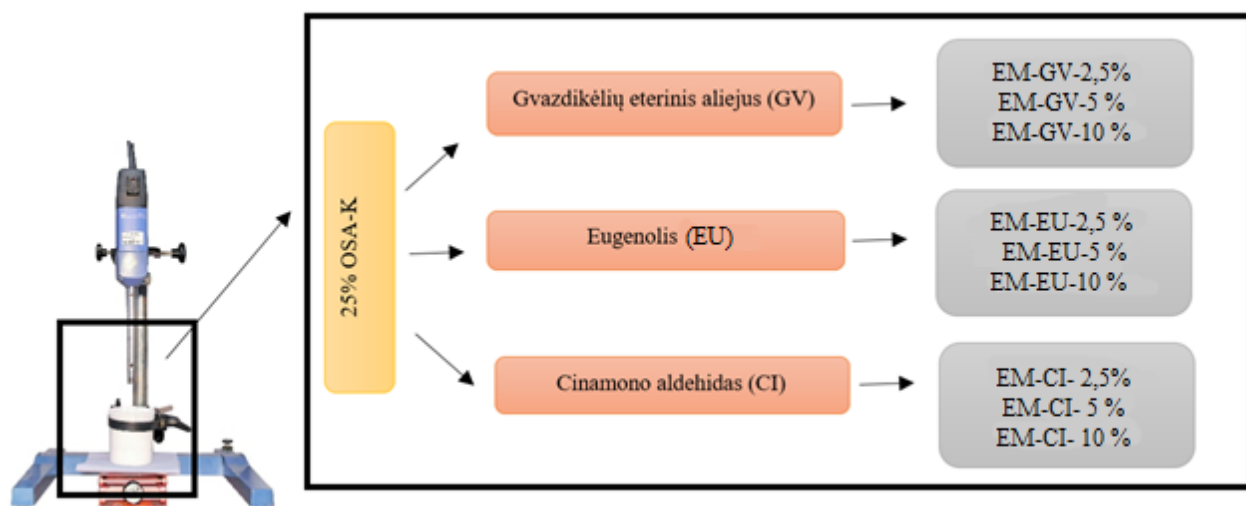
Apskaičiuotas sausų medžiagų kiekis OSA-K buvo 97,38 %



2.1 pav. Drėgmės matuoklis MRS 120-3 (KERN, Vokietija)

## 2.3. Emulsijų iš eterinių aliejų ir krakmolo natrio oktenilsukcinato paruošimas

Paruoštos emulsijos savo sudėtyje turinčios 20 % OSA-K ir 2,5 %, 5 %, 10 % gvazdikėlių eterinio aliejaus (GV), eugenolio (EU) ir cinamono aldehido (CI) nuo bendros emulsijos masės.



**2.2 pav.** Emulsijų gavimo schema

Pirmiausia paruoštas 150 g 25 % OSA-K tirpalas, 38,51 g medžiagos ištirpinus 111,49 g 70 °C temperatūros vandenyje. Vėliau tirpalas ataušinamas iki kambario temperatūros, įpilamas nugaravęs vandens kiekis ir pridedamas reikiamas eterinio aliejaus (EA) kiekis. 2.2-2.4 lentelėse pateikti medžiagų kiekiai 25 g emulsijoms paruošti. Emulsijai gauti OSA-K ir eterinio aliejaus mišinys homogenizuojamas dispergatoriumi (Ika Ultra Turrax T 25) 5 min. 12 000 aps. / min. greičiu.

**2.2 lentelė.** Gvazdikėlių eterinio aliejaus emulsijų sudėtis

Emulsija	25 % OSA-K tirpalas (g)	Papildomas vandens kiekis (g)	GV (g)
EM-GV-2,5%	20	4,375	0,625
EM-GV-5%	20	3,75	1,25
EM-GV-10%	20	2,5	2,5

**2.3 lentelė.** Eugenolio emulsijų sudėtis

Emulsija	25 % OSA-K tirpalas (g)	Papildomas vandens kiekis (g)	EU (g)
EM-EU-2,5%	20	4,375	0,625
EM-EU-5%	20	3,75	1,25
EM-EU-10%	20	2,5	2,5

**2.4 lentelė.** Cinamono aldehido emulsijų sudėtis

Emulsija	25 % OSA-K tirpalas (g)	Papildomas vandens kiekis (g)	CI (g)
EM-CI-2,5%	20	4,375	0,625
EM-CI-5%	20	3,75	1,25
EM-CI-10%	20	2,5	2,5

#### 2.4. Lašelių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas

Emulsijų lašelių dydis ir dzeta potencialas nustatytas DelsaNano C (*Beckman Coulter, Japonija*) matuokliu, pateiktu 2.3 pav. Lašelių dydis yra nustatomas pagal išsklaidytosios lazerio šviesos intensyvumo kitimą. Išsklaidytosios šviesos intensyvumas yra susijęs su tirpale esančių lašelių matmenimis ir forma, o šviesos intensyvumo fliktuacijos laike – su difuzijos koeficientu. Dinaminės šviesos sklaidos duomenys yra analizuojami naudojant NNLS (angl. non-negative least-squares) algoritmą. Lašelių dydžio bei dzeta potencialo matavimams emulsijos skiestos vandeniui 30 kartų.



2.3 pav. DelsaNano C matuoklis

#### 2.5. Emulsijų klampos nustatymas

Emulsijų klampumas buvo matuojamas naudojant, 2.4 pav. nurodytą rotacinį viskozimetrą Smart L (Fungilab S.A, Barselona, Ispanija). Mėginiai buvo sudėti į 50 ml stiklinį indą (10 cm x 2,5 cm), o klampumo matavimai buvo atlikti naudojant L3 veleną (pavaizduotą 2.4.1 pav.) esant 100 aps./min.



2.4 pav. Rotacinis viskozimetras Smart L



**2.4.1 pav.** L3 velenas

## **2.6. Emulsijų pH matavimai**

Emulsijų pH matavimai buvo atlikti 2.5 pav. pateiktu Microprocessor pH 211 matuokliu (Hanna Instruments Ltd, Jungtinė Karalystė) 20 °C temperatūroje.



**2.5 pav.** Microprocessor pH 211 matuoklis

## **2.7. Emulsijų drumstumo nustatymas**

Emulsijų drumstumas pirmiausia įvertintas emulsijų pagaminimo dieną. Bandiniai laikyti +5, +20 ir +40 °C temperatūroje, matavimai pakartoti po 2, 7, 10 ir 14 dienų, Emulsijų drumstumas įvertintas, išmatuojant 500 nm monochromatinio spindulio sugertį tiriamuoju tirpalu naudojant 2.6 pav. pavaizduotą regimosios šviesos srities spektrofotometrą (T60 Visible).



**2.6 pav.** T60 Visible spektrometras

## **2.8. Emulsijų stabilumo tyrimas**

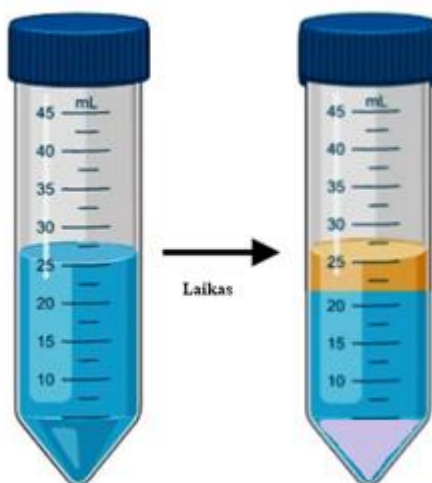
Po 10 ml paruoštos emulsijos (EM-GV-2,5%, EM-GV-5%, EM-GV-10%, EM-EU-2,5%, EM-EU-5%, EM-EU-10%, EM-CI-2,5 %, EM-CI-5%, EM-CI-10%) buvo patalpinta į mėgintuvėlį ir 14 dienų laikoma 5, 20 ir 40 ° C temperatūroje. Tokie parametrai kaip dalelių dydis ir dzeta potencialas (žr. 2.4. metodiką), emulsijų klampa (žr. 2.5. metodiką), pH (žr. 2.6. metodiką), drumstumas (žr. 2.7. metodiką), sedimentacijos indeksas ir emulsijos kremavimo indeksas buvo nustatytas po 2, 7, 10 ir 14 dienų. Sedimentacijos ir kremėjimo indeksai buvo išreikšti atitinkamai šiomis formulėmis:

$$\text{Kremėjimo indeksas} = \frac{H_C}{H_T} \cdot 100 \% \quad (2.2)$$

čia:  $H_T$  – bendras emulsijos aukštis (mm);  $H_C$  – atsiskyrusio aliejaus aukštis (mm).

$$\text{Sedimentacijos indeksas} = \frac{h_C}{h_T} \cdot 100 \% \quad (2.3)$$

čia:  $h_T$  – bendras emulsijos aukštis (mm);  $h_C$  – nuosėdų aukštis (mm).



2.7 pav. Emulsijų kremėjimo ir sedimentacijos vizuali kontrolė

## 2.9. Aliejų antioksidacinių savybių tyrimas

Aliejų antioksidacinės savybės įvertinamos naudojant DPPH metodą. Pagal EA tankį, naudojant formulę (2.4), apskaičiuojamas reikalingas eterinio aliejaus tūris motininiam tirpalui paruošti.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (2.4)$$

$m$  – eterinio aliejaus masė, (g);  $\rho$  – eterinio aliejaus tankis, ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Motininis tirpalas: 1) 50 g/l  $\longrightarrow$  pagal tankį (EA) ml + 9,5 ml (etanolio)  
} 10 ml

Paruošti 5 g/l, 0,5 g/l, 0,05 g/l, 0,025 g/l, 0,0125 g/l, 0,005 g/l koncentracijos tirpalai:

2) 50 g/l  $\xrightarrow{\text{paimtas 1 ml ir ištirpintas 9 ml etanolio}}$  5 g/l

3) 5 g/l  $\xrightarrow{\text{paimtas 1 ml ir ištirpintas 9 ml etanolio}}$  0,5 g/l

4) 0,5 g/l  $\xrightarrow{\text{paimtas 1 ml ir ištirpintas 9 ml etanolio}}$  0,05 g/l

5) 0,05 g/l  $\xrightarrow{\text{paimtas 5 ml ir ištirpintas 5 ml etanolio}}$  0,025 g/l

6) 0,025 g/l  $\xrightarrow{\text{paimtas 5 ml ir ištirpintas 5 ml etanolio}}$  0,0125 g/l

7) 0,005 g/l  $\xrightarrow{\text{paimtas 1 ml ir ištirpintas 9 ml etanolio}}$  0,005 g/l

Į 25 ml tūrio stiklinę įdėta po 1 ml įvairios koncentracijos bandinio ir užpilta 9 ml DPPH (0,004 %) tirpalo. Kaip kontrolinis bandinys naudotas 1 ml distiliuoto vandens ir 9 ml DPPH tirpalo mišinys. Visi bandiniai sandariai uždaryti ir maišomi ant magnetinės maišyklės (300 aps./min.) tamsoje 30 min. Po to, bandiniai nufiltruojami ir išmatuojama 517 nm monochromatinio spindulio sugertis tiriamuoju tirpalu naudojant regimosios šviesos srities spektrofotometrą (T60 Visible Spectrophotometer). Antioksidacinis efektyvumas (AE) apskaičiuotas pagal formulę:



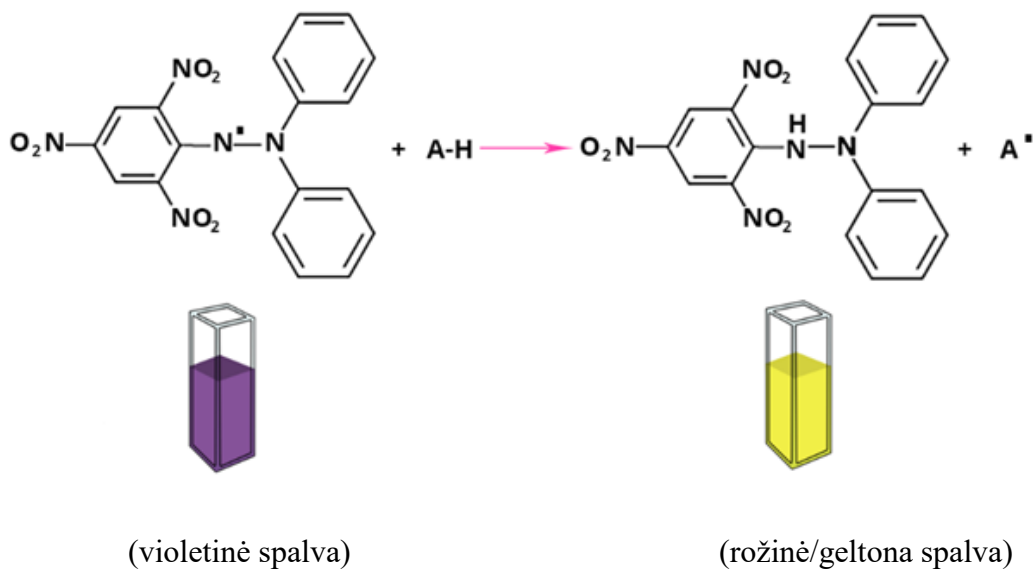
$$AE = \frac{A_K - A_B}{A_K} \cdot 100 \% \quad (2.5)$$

čia:  $A_K$  – kontrolinio bandinio šviesos sugertis;  $A_B$  – tiriamojo bandinio šviesos sugertis.

## 2.10. Emulsijų antioksidacinių savybių tyrimas

Pagal 2.3. metodiką pagamintos emulsijos. Paruoštas 0,004 % DPPH tirpalas - 0,014 g 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo miltelių užpilti 350 ml etanolio. Į 25 ml tūrio stiklines 1 ml vienkartinė pipete lašinama ~0,02 g emulsijos ir užpilama po 10 ml 0,004 % DPPH tirpalo etanolyje. Bandiniai maišomi ant magnetinės maišyklės (300 aps./min) 30 min. tamsoje kambario temperatūroje. Po to, bandiniai nufiltruojami ir išmatuojama 517 nm monochromatinio spindulio sugertis tiriamuoju tirpalu naudojant regimosios šviesos srities spektrofotometrą (T60 Visible Spectrophotometer). Kontrolinio tirpalo šviesos sugerčiai išmatuoti naudojamas tik DPPH tirpalas. Bandymas kartojamas 2 kartus. Antioksidacinis efektyvumas (AE) apskaičiuotas pagal (2.5) formulę

2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo DPPH metodas paprastai naudojamas atskirų junginių ir jų mišinių antioksidaciniam aktyvumui įvertinti. Metodas pagrįstas DPPH koncentracijos pokyčio, atsirandančio dėl DPPH reakcijos su antioksidantu (A-H) spektrofotometriniu matavimu (2.8 pav).

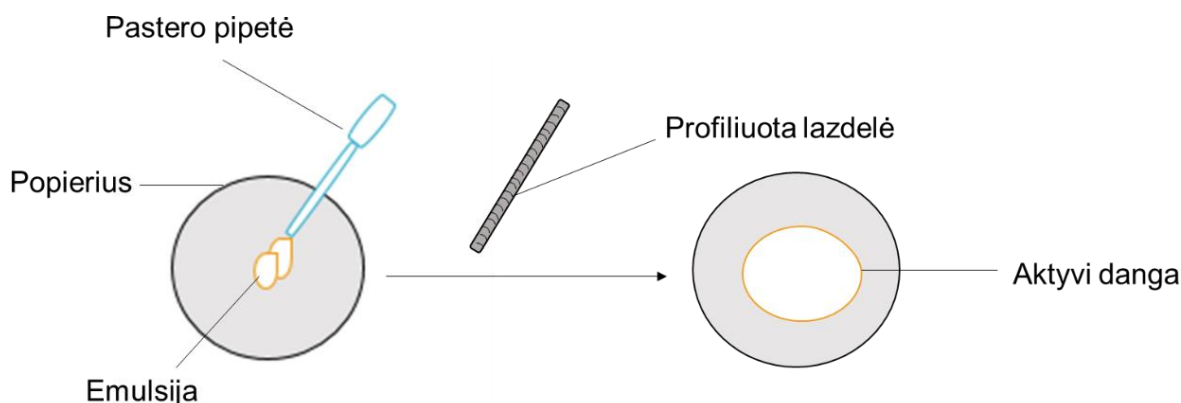


2.8 pav. DPPH radikalo reakcija su antioksidantu

## 2.11. Emulsijų antibakteriniai tyrimai

Emulsijų antibakterinės savybės ištirtos Lietuvos sveikatos mokslų universitete. Gramteigiamų *Staphylococcus aureus* (ATCC 9144), *Bacillus cereus* (ATCC 6051) ir *Listeria monocytogenes* (ATC35152), bei gramneigiamų lazdelių *Escherichia coli* (ATCC 8739) ir *Candida albicans* (ATCC 14053) bakterijų padermės buvo naudojamos gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido turinčių emulsijų antibakterinių savybių tyrimui. Pagamintų EM-GV-2,5%, EM-GV-5%, EM-GV-10%, EM-EU-2,5%, EM-EU-5%, EM-EU-10%, EM-CI-2,5 %, EM-CI-5%, EM-CI-10% emulsijų antibakterinės savybės įvertintos ištyrus bakteriostatinį ir baktericidinį aktyvumą, nustačius minimalią slopinamą koncentraciją (MSK) ir minimalią baktericidinę koncentraciją (MBK).

## 2.12. Veikliųjų dangų gavimas



2.9 pav. Veikliųjų dangų gavimo schema

Kaip pavaizduota 2.1.11 pav., EM-GV-2,5%, EM-GV-5%, EM-GV-10%, EM-EU-2,5%, EM-EU-5%, EM-EU-10%, EM-CI-2,5 %, EM-CI-5%, EM-CI-10% emulsijų veikliosios dangos ruošiamos ant popieriaus. 2 ml kiekvienos emulsijos buvo išlieta ant popieriaus, naudojant liejimo įrangą (RK Printcot instruments, Didžioji Britanija) su profiliuota lazdele (0,64 mm - vielos diametras). Dangos džiovinamos kambario temperatūroje valandą laiko.

## 2.13. Veikliųjų dangų antioksidacinių savybių nustatymas

Dangų antioksidacinėms savybėms nustatyti paruošiami 1 x 2 cm dydžio bandiniai. Dangų antioksidacinės savybės įvertinamos naudojant 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilą (DPPH metodas). Tyrimas atliktas dangų paruošimo dieną, vėliau pakartotas po 7, 14 ir 28 dienų. Į 25 ml tūrio stiklines įdedama popieriaus su danga juostelės ir užpilama po 10 ml 0,004 % DPPH tirpalo etanolyje. Bandiniai maišomi ant magnetinės maišyklės (300 aps./min) 30 min. tamsoje kambario temperatūroje. Po to, bandiniai nufiltruojami ir išmatuojama 517 nm monochromatinio spindulio sugertis tiriamuoju tirpalu naudojant regimosios šviesos srities spektrofotometrą (T60 Visible Spectrophotometer). Kontrolinio tirpalo šviesos sugerčiai išmatuoti naudojamas tik DPPH tirpalas. Bandymas kartojamas 2 kartus. Antioksidacinis efektyvumas (AE) apskaičiuotas pagal formulę (2.5).

## 2.14. Veikliųjų dangų antibakterinės savybės

Veikliųjų dangų antibakterinės savybės iširtos Lietuvos sveikatos mokslų universitete. Diskų difuzijos metodas buvo naudojamas siekiant įvertinti dengto popieriaus, turinčio emulsijos su 2,5, 5 ir 10 % GV, EU arba CI, antibakterinį aktyvumą prieš gramteigiamas *Staphylococcus aureus* (ATCC 9144), *Bacillus cereus* (ATCC 6051), *Listeria monocytogenes* (ATC35152) padermes, gramneigiamas *Escherichia coli* (ATCC 8739) ir mielės *Candida albicans* (ATCC 14053). Pasirinktų padermių mikroorganizmų inokuliatas buvo naudojamas antibakterinių savybių tyrimui ir paskleidimui ant agarų terpės. Mikroorganizmo inokuliatas buvo nustatytas iki 0,5 MacFarland, o 0,1 ml tūris, kuriame buvo  $1,5 \times 10^7$  bakterijų, buvo naudojamas pasėti visam Mueller-Hinton agarui (MHA) paviršiui. Ant agarų paviršiaus buvo dedami dengto popieriaus diskai (6 mm skersmens), kuriuose buvo emulsijos su 2,5, 5 ir 10 % GV, EU arba CI. Bakterijų kultūros buvo auginamos ant agarų 37 °C temperatūroje, 24 valandas. „Slopinimo zona“ buvo išmatuota skaitmeniniu „Vernier“ slankmačiu. Eksperimentai buvo pakartoti du kartus ir nustatytos vidutinės slopinimo zonų reikšmės ir standartiniai nuokrypiai.

## 2.15. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Bandymų rezultatai buvo apskaičiuojami kaip aritmetiniai vidurkiai pagal formulę:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}; \quad (2.7)$$

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

Standartinis nuokrypis apskaičiuotas pagal formulę:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2}{N - 1}} \quad (2.8)$$

čia:  $\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2$  – nuokrypių nuo aritmetinio vidurkio kvadratų suma visiems bandymams.

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Emulsijų iš eterinių aliejų ir krakmolo natrio oktenilsukcinato paruošimas ir tyrimai

Eteriniai aliejai plačiai naudojami maisto pramonėje dėl natūralaus antimikrobinio ir antioksidacinio poveikio [84]. Kadangi eteriniai aliejai yra lakūs ir gali suirti veikiami šviesos, karščio ar slėgio, imobilizavimu hidrofobiškai modifikuotame krakmole, siekiama išsaugoti ir apsaugoti jų funkcines savybes, bei užtikrinti kontroliuojamą išsiskyrimą terpėje. Gaminant aktyvias pakuotes, kontroliuojamas antibakterinių/antioksidacinių agentų išsiskyrimas į jos vidų, padeda apsaugoti maisto produktus nuo mikrobiologinio užterštumo ir oksidacijos procesų bei pailgina maisto produktų tinkamumo vartoti trukmę.

Šiame darbe naudotas krakmolo natrio oktenilsukcinatas (OSA-K) – hidrofobiškai modifikuotas vaškinių kukurūzų krakmolas, plačiai naudojamas veiklių junginių imobilizavimui ir atliekantis tiek emulsiklio, tiek nešiklio funkciją, taip pat žinomas kaip maisto priedas (E1450). Dėl savo priešgrybelinių, antimikrobinų ir antioksidacinių savybių, emulsijų formavimui, pasirinkti trys skirtingi eteriniai aliejai ar jų komponentai: gvazdikėlių eterinis aliejus, eugenolis ir cinamono aldehidas.

Siekiant rasti tinkamiausias eterinio aliejaus ar jo komponento ir hidrofobiškai modifikuoto krakmolo (OSA-K) kompozicijas, paruoštos gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido turinčios emulsijos, pagal aktyvaus junginio kiekį jose – 2,5 %, 5 % ir 10 % koncentracijos nuo bendros emulsijos masės. Emulsijos disperguotos homogenizatoriumi 12 000 aps. /min. greičiu 5 min. Emulsijų gavimo schema pateikta 2.2 pav. (žr. 2.3. sk.)

Nustatytos paruoštų emulsijų bendrosios charakteristikos: emulsijų lašelių dydis, dzeta potencialas, polidispersiškumo indeksas, pH, klampa ir drumstumas. Tyrimų rezultatai pateikti 3.1 lentelėje.

**3.1 lentelė.** Emulsijų sudarytų iš skirtingų eterinių aliejų ar jų komponentų bendrosios charakteristikos

Emulsija	Emulsijos lašelių dydis, nm	PI	Dzeta potencialas, mV	pH	Klampa, mPa·s	Drumstumas, sant.vnt
EM-GV-2,5%	293 ± 4	0,197 ± 0,04	-16,1 ± 2,1	3,58 ± 0,02	14,4 ± 0,7	0,138
EM-GV-5%	326 ± 7	0,178 ± 0,04	-20,0 ± 1,2	3,51 ± 0,02	18,0 ± 0,9	0,318
EM-GV-10%	348 ± 4	0,164 ± 0,03	-19,9 ± 0,5	3,45 ± 0,02	31,9 ± 1,6	0,834
EM-EU-2,5%	181 ± 7	0,309 ± 0,01	-13,9 ± 2,1	3,54 ± 0,02	22,0 ± 1,1	0,008
EM-EU-5%	233 ± 4	0,244 ± 0,02	-12,5 ± 0,4	3,41 ± 0,02	25,1 ± 1,3	0,040
EM-EU-10%	236 ± 8	0,225 ± 0,00	-15,7 ± 0,4	3,34 ± 0,02	37,5 ± 1,9	0,079
EM-CI-2,5%	208 ± 16	0,316 ± 0,04	-14,5 ± 0,8	3,41 ± 0,02	14,3 ± 0,7	0,013
EM-CI-5%	211 ± 3	0,276 ± 0,02	-9,1 ± 2,2	3,39 ± 0,02	19,8 ± 1,0	0,017
EM-CI-10%	218 ± 6	0,231 ± 0,01	-11,6 ± 0,9	3,21 ± 0,02	31,2 ± 1,6	0,026

Išanalizavus duomenis, matoma tiesioginė priklausomybė tarp didėjančios eterinio aliejaus koncentracijos emulsijoje ir lašelių dydžio pokyčių. Didėjant eterinio aliejaus koncentracijai emulsijoje nuo 2,5 iki 10 % EM-GV lašelių dydis didėjo nuo 293 ± 4 iki 348 ± 4 nm, EM-EU nuo 181 ± 7 iki 236 ± 8 nm, o EM-CI nuo 208 ± 16 nm iki 218 ± 6 nm.

Tyrimo metu buvo išmatuotas emulsijų dalelių polidispersiškumo indeksas, kuris parodo emulsijoje esančių dalelių dydžio pasiskirstymo tolygumą. PI reikšmė  $< 0,05$  rodo beveik monodispersinę sistemą, reikšmės tarp  $0,05-0,70$  laikomos vidutinėmis, o arti 1 – dalelės yra labai nestabiliaus dydžio. Išmatavus visų 9 emulsijų polidispersiškumo indeksą, maksimali reikšmė siekė  $0,316 \pm 0,04$  - tai rodo, jog dalelių dydžio pasiskirstymas yra gana tolygus.

Dzeta potencialo rodiklis gali parodyti numatomą emulsijos stabilumą – kuo neigiama arba teigiama vertė didesnė, tuo emulsija turėtų būti stabilesnė. Lašeliai stums vienas kitą ir nebus linkę agreguotis, jeigu visi turės didelį teigiamą ar neigiamą krūvį emulsijoje. Visų EM-GV, EM-EU ir EM-CI bandinių dalelių paviršius buvo neigiamas, tačiau dzeta potencialo reikšmė nepriklausė nuo eterinio aliejaus koncentracijos mišinyje. Bandiniuose su gvazdikėlių eteriniu aliejumi, stabiliausias emulsijos buvo 5 % ( $-20,0 \pm 1,2$  mV) ir 10 % ( $-19,9 \pm 0,5$  mV). Su eugenoliu didžiausiu stabilumu pasižymėjo 10 % ( $-15,7 \pm 0,4$  mV) ir 2,5 % ( $-13,9 \pm 2,1$  mV) emulsijos, o cinamono aldehido turinčiose emulsijose didžiausias dzeta potencialas buvo 2,5 % ( $-14,5 \pm 0,8$  mV) ir 10 % ( $-11,6 \pm 0,9$  mV).

Atlikus pH matavimus, visose 9 emulsijose nustatyta rūgštinė terpė. Minimali išmatuota pH reikšmė buvo EM-CI-10 %  $3,21 \pm 0,02$ , o maksimali EM-GV-2,5%  $3,58 \pm 0,02$ . Pastebimas nežymus pH terpės rūgštingumo stiprėjimas didėjant gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido koncentracijai kompozicijoje.

Išmatuota tirtų emulsijų klampa. Rezultatai parodė, jog emulsijų klampa tolygiai didėja didinant veikliųjų komponentų koncentraciją mišinyje. Didėjant EA koncentracijai emulsijoje nuo 2,5 iki 10 % EM-GV klampa padidėjo nuo  $14,4 \pm 0,7$  mPa·s iki  $31,9 \pm 1,6$  mPa·s, EM-EU nuo  $22,0 \pm 1,1$  mPa·s iki  $37,5 \pm 1,9$  mPa·s, o EM-CI nuo  $14,3 \pm 0,7$  mPa·s iki  $31,2 \pm 1,6$  mPa·s.

Tiriant emulsijų bendrąsias charakteristikas išmatuotas emulsijų drumstumas. Emulsijų drumstumas tolygiai didėjo didinant eterinių aliejų koncentraciją mišinyje nuo 2,5 – 10 %: EM-GV (0,138- 0,834 sant.vnt), EM-EU (0,008 - 0,079 sant.vnt) ir EM-CI (0,013 - 0,026 sant.vnt).

### **3.2. Emulsijų stabilumo tyrimas**

Emulsijos yra termodinamiškai nestabilios dėl fizikinių ir cheminių mechanizmų, tokių kaip gravitacinis atsiskyrimas, flokuliacija, koalescencija, dalelių susiliejimas, Osvaldo nokinimas ir fazių atsiskyrimas [65]. Emulsijų stabilumas priklauso nuo emulsijos ruošimo technologijos, emulsiją sudarančių medžiagų sudėties ir savybių bei bandinio laikymo sąlygų. Siekiant iširti emulsijų termodinaminį stabilumą ir nustatyti tinkamiausias eterinių aliejų ir krakmolo natrio oktenilsukcinato (OSA-K) kompozicijas, bandiniai 14 dienų laikyti skirtingoje temperatūroje ir atlikti stabilumo tyrimai nustatant (lašelių dydį, pH, PI, drumstumą, sedimentaciją ir kremėjimą).

#### **3.2.1. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal lašelių dydžio pokyčius**

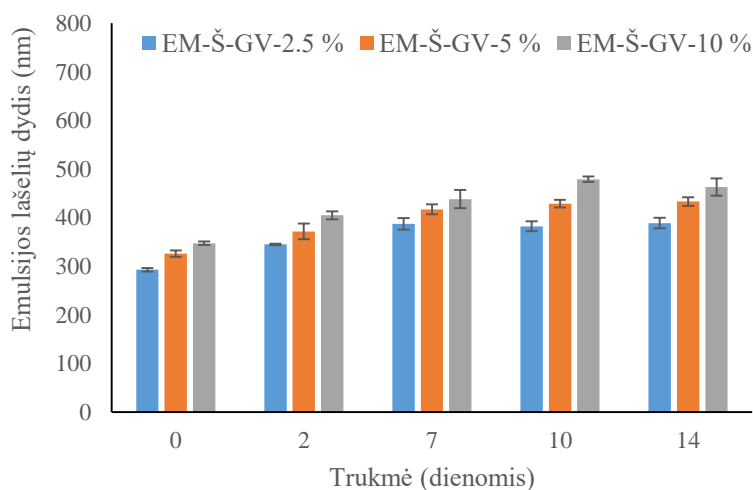
Siekiant įvertinti emulsijų stabilumo priklausomybę nuo emulsiją sudarančių medžiagų sudėties ir bandinių laikymo sąlygų, buvo atliktas emulsijų stabilumo įvertinimas pagal lašelių dydžio pokyčius, laikant emulsijas 5, 20 ir 40 °C temperatūroje iki 14 dienų. Pradiniai lašelių dydžio duomenys yra pateikti 3.1 lentelėje, o jų rezultatai po 14 dienų laikotarpio - 3.2 lentelėje. 5, 20 ir 40 °C temperatūroje laikytų bandinių rezultatai yra panašūs: visuose bandiniuose dalelių dydis didėja tolygiai didinant eterinio aliejaus koncentraciją emulsijoje ir didžiausiu nestabilumu pasižymėjo 10 % EA mišiniai.

**3.2 lentelė.** Emulsijų dalelių dydis po 14 d. bandinius laikant 5, 20 ir 40 °C temperatūroje

Bandinys	Lašelių dydis po 14 d., nm		
	5 °C	20 °C	40 °C
EM-GV-2,5%	389 ± 11	421 ± 9	415 ± 3
EM-GV-5%	433 ± 9	511 ± 12	505 ± 7
EM-GV-10%	463 ± 18	662 ± 3	904 ± 12
EM-EU-2,5%	254 ± 13	254 ± 12	360 ± 8
EM-EU-5%	323 ± 12	392 ± 2	475 ± 13
EM-EU-10%	450 ± 7	491 ± 9	905 ± 7
EM-CI-2,5%	274 ± 7	310 ± 15	371 ± 18
EM-CI-5%	405 ± 8	350 ± 14	692 ± 3
EM-CI-10%	452 ± 11	470 ± 9	758 ± 9

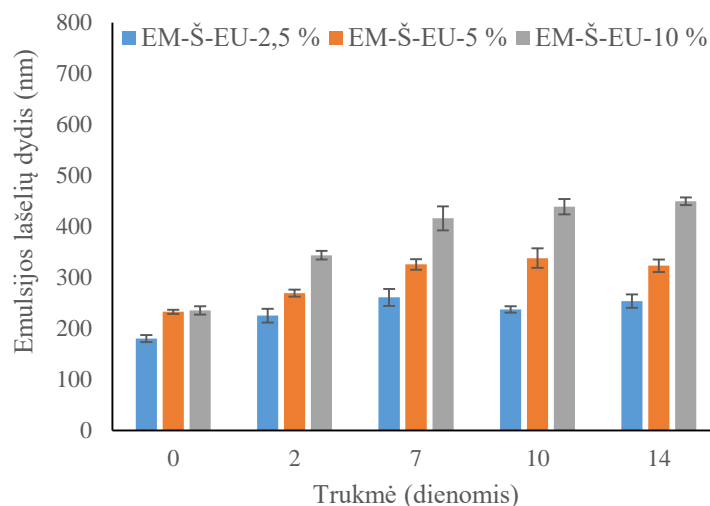
Palyginus bandinių rezultatus, kurie laikyti 5, 20 ir 40°C temperatūroje, didžiausiu stabilumu pasižymėjo 2,5 % gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido turinčios emulsijos. Analizuojant temperatūros įtaką emulsijų stabilumui, mažiausias lašelių susilieėjimas nustatytas 5 °C temperatūroje laikytuose GV, EU ir CI emulsijose, o didžiausios dalėles nustatytos 40 °C temperatūroje laikytuose bandiniuose, išskyrus EM-GV-2,5 % (421 nm) ir EM-GV-5 % (511 nm). Didžiausiu nestabilumu pasižymėjo emulsijos su 10 % gvazdikėlių eteriniu aliejumi (904 nm), eugenoliu (905 nm) ir cinamono aldehidu (758 nm), laikytos 40 °C temperatūroje.

3.1-3.3 paveiksluose pateikti detalesni lašelių dydžio pokyčiai t.y. po 2, 7, 10 ir 14 d. emulsijų laikymo 5 °C temperatūroje. Itirta, kad lašelių dydžio pokytis emulsijoje priklauso nuo naudoto eterinio aliejaus rūšies, jo koncentracijos emulsijoje ir bandinių laikymo trukmės.



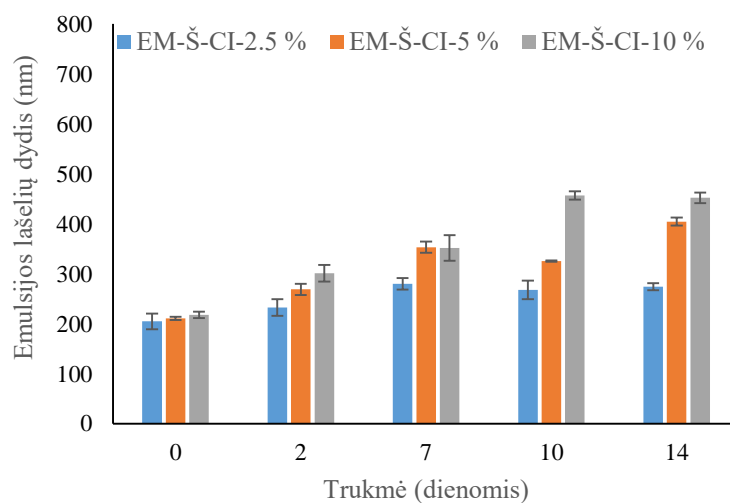
**3.1 pav.** EM-Š-GV-2,5%, EM-Š-GV-5% ir EM-Š-GV-10% emulsijų lašelių dydžio pokytis bandinius laikant 5 °C temperatūroje iki 14 parų

Iš 3.1 grafike pateiktų duomenų, aiškiai matyti, kad bandinius laikant 5 °C temperatūroje, visų trijų koncentracijų gvazdikėlių eterinio aliejaus turinčių emulsijų lašelių dydis tolygiai didėjo 14 parų laikotarpyje. Lyginant su 0 diena, po 14 dienų EM-Š-GV-2,5 % lašelių dydis padidėjo nuo 293 iki 389 nm, EM-Š-GV-5 % pasikeitė nuo 321 iki 429 nm, o EM-Š-GV-10 % padidėjo nuo 348 iki 463 nm.



**3.2 pav.** EM-Š-EU-2,5%, EM-Š-EU-5% ir EM-Š-EU-10% emulsijų lašelių dydžio pokytis bandinius laikant 5 °C temperatūroje iki 14 parų

5 °C temperatūroje laikytuose bandiniuose, kuriuose buvo 2,5, 5 ir 10 % eugenolio, taip pat stebimas lašelių susilieėjimas po 2, 7, 10 ir 14 parų. Lyginant su 0 diena, po 14 dienų EM-Š-EU-2,5 % lašelių dydis padidėjo nuo 181 iki 254 nm, EM-Š-EU-5 % pasikeitė nuo 233 iki 323 nm, o EM-Š-EU-10 % padidėjo nuo 236 iki 450 nm.



**3.3 pav.** EM-Š-CI-2,5%, EM-Š-CI-5% ir EM-Š-CI-10% emulsijų lašelių dydžio pokytis bandinius laikant 5 °C temperatūroje iki 14 parų

Kompozicijose su cinamono aldehidu, laikytose 5 °C temperatūroje, lašelių susilieėjimas taip pat stebimas po 2, 7, 10 ir 14 parų. Lyginant 3.3 grafike pateiktus duomenis emulsijų pagaminimo dieną su gautais rezultatais po 14 dienų, matome, kad EM-Š-CI-2,5 % dalelių dydis pasikeitė nuo 205 iki 274 nm, EM-Š-CI-5 % padidėjo nuo 211 iki 692 nm, o EM-Š-CI-10 % paaugo nuo 218 iki 758 nm.

Iš 3.1-3.3 grafikuose pateiktų rezultatų, aiškiai matyti, didžiausiu nestabilumu ir lašelių susilieėjimu pasižymėjo 10 % gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido turinčios emulsijos. Palyginus eterinių aliejų kompozicijas, laikytas 5 °C temperatūroje, matome, kad mažiausios dalelės išliko GV ir EU turinčiose emulsijose, o didžiausias lašelių susilieėjimas nustatytas 5 ir 10 % cinamono aldehido turinčiose emulsijose.

### 3.2.2. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal polidispersiškumo indeksą

Eksperimento metu išmatuotas visų bandinių polidispersiškumo indeksas po 14 dienų. Tyrimo rezultatai pateikti 3.3 lentelėje. EM-GV-2,5 %, EM-GV-5 %, EM-GV-10 %, EM-EU-2,5 %, EM-EU-5 %, EM-EU-10 %, EM-CI-2,5 %, EM-CI-5 %, EM-CI-10 % bandinių, laikytų 5, 20 ir 40 °C temperatūroje, polidispersiškumo indekso vertės skiriasi labai nežymiai, minimali vertė siekė  $0.23 \pm 0.03$  nm, o maksimali  $0.34 \pm 0.01$  nm. Palyginus gautus duomenis su 3.1 lentelėje pateiktais rezultatais, pastebimas GV emulsijų polidispersiškumo indekso verčių padidėjimas visose tirtose temperatūrose, PI vertė EM-GV-10 % pasikeitė nuo  $0,164 \pm 0,03$  nm iki  $0.34 \pm 0.01$  nm. Išanalizavus rezultatus, galima daryti išvadą, jog aplinkos temperatūra neturi didelės įtakos emulsijų dalelių pasiskirstymo tolygumui, nes visų emulsijų PI pakito nežymiai ir išliko  $< 0,7$ .

**3.3 lentelė.** Emulsijų PI pokytis 14 d. laikotarpyje bandinius laikant skirtingoje temperatūroje

Bandinys	Polidispersiškumo indeksas po 14 d., nm		
	5 °C	20 °C	40 °C
EM-GV-2,5%	$0,24 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,01$
EM-GV-5%	$0,23 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,01$
EM-GV-10%	$0,25 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,01$
EM-EU-2,5%	$0,30 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,05$
EM-EU-5%	$0,28 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,08$	$0,27 \pm 0,01$
EM-EU-10%	$0,26 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,04$
EM-CI-2,5%	$0,28 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,01$
EM-CI-5%	$0,25 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,04$
EM-CI-10%	$0,31 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,05$

### 3.2.3. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal emulsijų pH pokyčius

Darbo metu emulsijų stabilumas vertintas pagal pH pokytį, bandiniai laikyti 5, 20 ir 40 °C temperatūroje ir matavimai pakartoti po 2, 7, 10 ir 14 dienų, tyrimo rezultatai pateikti 3.4-3.6 lentelėse. pH yra labai svarbus parametras, nes reikšmingas jo vertės kitimas gali rodyti cheminės sudėties pokyčius [104]. Visų emulsijų pH vertė mažėjo, didėjant eterinio aliejaus ar aktyviojo komponento kiekiui sandėliavimo metu. Po 14 dienų GV ir EU emulsijų pH vertė šiek tiek sumažėjo, tačiau reikšmingų pokyčių nepastebėta. CI emulsijose buvo pastebėti reikšmingi pH pokyčiai, kai mėginiai buvo laikomi 14 dienų 40 °C temperatūroje. Šiuo atveju pH vertės pakito nuo 3,11-3,21 iki 2,87-2,75 priklausomai nuo CI kiekio mėginyje.

**3.4 lentelė.** Emulsijų pH pokytis 14 d. laikotarpyje bandinius laikant 5 °C temperatūroje

Emulsija	pH			
	po 2 dienų	po 7 dienų	po 10 dienų	po 14 dienų
EM-Š-GV-2,5%	$3,26 \pm 0,02$	$3,30 \pm 0,02$	$3,33 \pm 0,02$	$3,34 \pm 0,02$
EM-Š-GV-5%	$3,25 \pm 0,02$	$3,28 \pm 0,02$	$3,31 \pm 0,02$	$3,31 \pm 0,02$
EM-Š-GV-10%	$3,24 \pm 0,02$	$3,26 \pm 0,02$	$3,30 \pm 0,02$	$3,28 \pm 0,02$
EM-Š-EUG-2,5%	$3,26 \pm 0,02$	$3,30 \pm 0,02$	$3,34 \pm 0,02$	$3,12 \pm 0,02$
EM-Š-EUG-5%	$3,24 \pm 0,02$	$3,27 \pm 0,02$	$3,31 \pm 0,02$	$3,1 \pm 0,02$
EM-Š-EUG-10%	$3,23 \pm 0,02$	$3,24 \pm 0,02$	$3,29 \pm 0,02$	$3,07 \pm 0,02$
EM-Š-CI-2,5%	$3,23 \pm 0,02$	$3,25 \pm 0,02$	$3,26 \pm 0,02$	$3,11 \pm 0,02$
EM-Š-CI-5%	$3,18 \pm 0,02$	$3,18 \pm 0,02$	$3,21 \pm 0,02$	$3,05 \pm 0,02$
EM-Š-CI-10%	$3,14 \pm 0,02$	$3,10 \pm 0,02$	$3,18 \pm 0,02$	$2,98 \pm 0,02$



**3.5 lentelė.** Emulsijų pH pokytis 14 d. laikotarpyje bandinius laikant 20 °C temperatūroje

Emulsija	pH			
	po 2 dienų	po 7 dienų	po 10 dienų	po 14 dienų
EM-K-GV-2,5%	3,61 ± 0,02	3,47 ± 0,02	3,46 ± 0,02	3,42 ± 0,02
EM-K-GV-5%	3,52 ± 0,02	3,38 ± 0,02	3,44 ± 0,02	3,35 ± 0,02
EM-K-GV-10%	3,45 ± 0,02	3,34 ± 0,02	3,40 ± 0,02	3,31 ± 0,02
EM-K-EUG-2,5%	3,56 ± 0,02	3,34 ± 0,02	3,40 ± 0,02	3,22 ± 0,02
EM-K-EUG-5%	3,45 ± 0,02	3,29 ± 0,02	3,36 ± 0,02	3,18 ± 0,02
EM-K-EUG-10%	3,42 ± 0,02	3,27 ± 0,02	3,35 ± 0,02	3,16 ± 0,02
EM-K-CI-2,5%	3,16 ± 0,02	3,13 ± 0,02	3,19 ± 0,02	3,02 ± 0,02
EM-K-CI-5%	3,12 ± 0,02	3,12 ± 0,02	3,18 ± 0,02	3 ± 0,02
EM-K-CI-10%	3,07 ± 0,02	3,11 ± 0,02	3,17 ± 0,02	2,89 ± 0,02

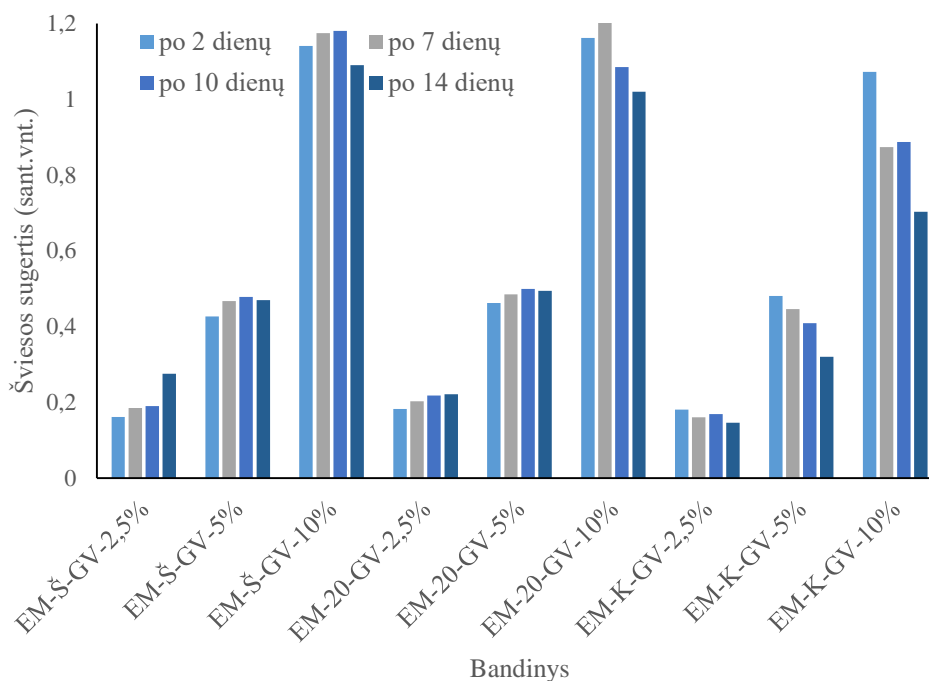
**3.6 lentelė.** Emulsijų pH pokytis 14 d. laikotarpyje bandinius laikant 40 °C temperatūroje

Emulsija	pH			
	po 2 dienų	po 7 dienų	po 10 dienų	po 14 dienų
EM-40-GV-2,5%	3,17 ± 0,02	3,2 ± 0,02	3,22 ± 0,02	3,24 ± 0,02
EM-40-GV-5%	3,16 ± 0,02	3,14 ± 0,02	3,22 ± 0,02	3,21 ± 0,02
EM-40-GV-10%	3,15 ± 0,02	3,13 ± 0,02	3,19 ± 0,02	3,15 ± 0,02
EM-40-EUG-2,5%	3,16 ± 0,02	3,21 ± 0,02	3,24 ± 0,02	3,11 ± 0,02
EM-40-EUG-5%	3,15 ± 0,02	3,18 ± 0,02	3,20 ± 0,02	3,08 ± 0,02
EM-40-EUG-10%	3,13 ± 0,02	3,17 ± 0,02	3,19 ± 0,02	3,06 ± 0,02
EM-40-CI-2,5%	3,10 ± 0,02	3,05 ± 0,02	3,10 ± 0,02	2,87 ± 0,02
EM-40-CI-5%	3,03 ± 0,02	2,99 ± 0,02	3,08 ± 0,02	2,81 ± 0,02
EM-40-CI-10%	3,00 ± 0,02	2,98 ± 0,02	3,03 ± 0,02	2,75 ± 0,02

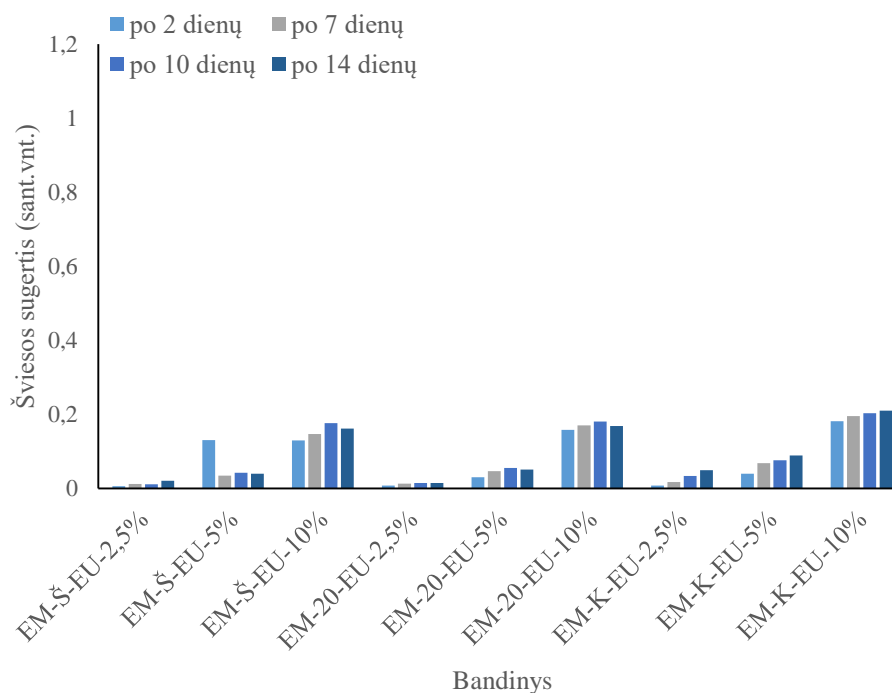
### 3.2.4. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal drumstumą

Emulsijos drumstumo laipsnis, tai matas, rodantis kaip vidinė fazė (aliejaus lašeliai) yra išsklaidyta ištisinėje fazėje (vandenyje). Stabilumas reiškia emulsijos gebėjimą išvengti fazių atsiskyrimo arba dispersinės fazės susiliejimo bėgant laikui. Didesnė šviesos sugertis rodo didesnius lašelius arba lašelių agregaciją (nestabili emulsija), o mažesnė šviesos sugertis pažymi labiau išsklaidytus lašelius (stabilėsnė emulsija) [105].

Šio darbo metu analizuotas emulsijos drumstumas, matuojant skiestų emulsijų šviesos sugertį, po bandinių laikymo 5, 20 ir 40 °C temperatūroje. Šviesos sugerties tyrimai atlikti po 0, 2, 7, 10 ir 14 d., gauti rezultatai pateikti 3.4-3.6 pav. Iš gautų duomenų matyti, kad EM-GV bandinius laikant 40 °C temperatūroje, emulsijų šviesos sugertis tolygiai mažėja 14 dienų laikotarpyje. Lyginant 5 ir 20 °C temperatūroje laikytų EM-GV-2,5 % ir EM-GV-5 % mėginių rezultatus, duomenys yra panašūs.



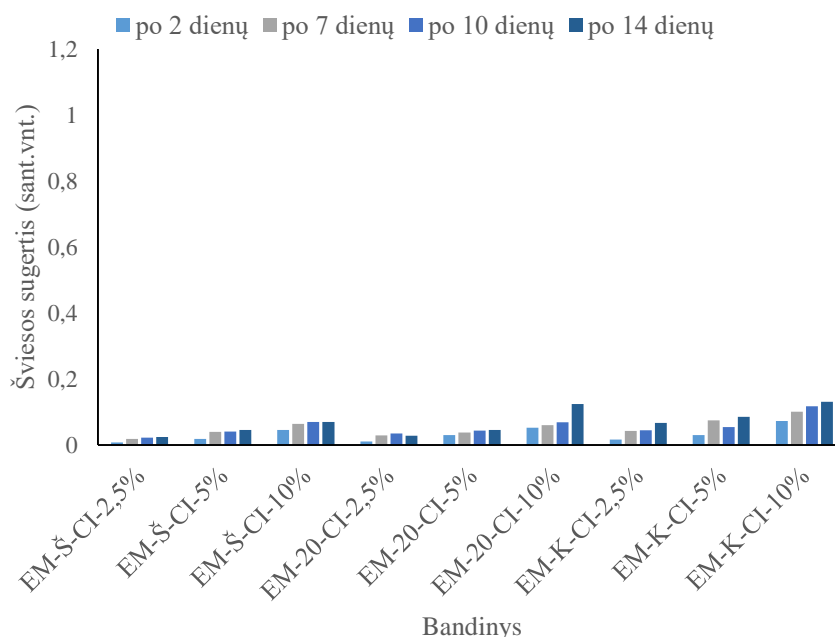
**3.4 pav.** EM-GV šviesos sugerties matavimai 14 dienų laikotarpyje, bandinius laikant 5 (Š), 20 ir 40 (K) °C temperatūroje



**3.5 pav.** EM-EU šviesos sugerties matavimai 14 dienų laikotarpyje, bandinius laikant 5 (Š), 20 ir 40 (K) °C temperatūroje

Emulsijų su eugenoliu šviesos sugertis stiprėjo didinant eugenolio koncentraciją kompozicijoje. Emulsijų, laikytų 40 laipsnių temperatūroje, šviesos sugertis didėjo tolygiai 14 dienų laikotarpyje: EM-K-EU-2,5 % šviesos sugertis palaipsniui padidėjo nuo 0,007 iki 0,049 sant.vnt., EM-K-EU-5 % pasikeitė nuo 0,039 iki 0,089 sant.vnt, o EM-K-EU-10 % nuo 0,181 iki 0,21 sant.vnt. Bandinio EM-Š-EU-5 % po 2 dienų šviesos sugertis išaugo iki 0,13 sant.vnt. ir po 7 d. matomas sumažėjimas iki 0,034 sant.vnt., kuris išliko panašus iki tyrimo pabaigos (po 14d. siekė 0,039 sant.vnt.). Emulsijos

šviesos sugerties pokytis gali atsirasti dėl emulsijos lašelių agregacijos, flokuliacijos ar susiliejinimo, po šio proceso susidarę didesni lašeliai galėjo nusėsti, todėl sumažėjo šviesos sugertis po 7d.



**3.6 pav.** EM-CI šviesos sugerties matavimai 14 dienų laikotarpyje, bandinius laikant 5 (Š), 20 ir 40 (K) °C temperatūroje

Kaip 3.6 grafike matyti, emulsijų šviesos sugertis didėja, esant didesniai EA kiekiui ir ilginant emulsijos laikymo trukmę 5, 20 ir 40 °C temperatūroje. Emulsijoms su cinamono aldehidu šviesos sugerties stiprėjimui įtakos turėjo aukštesnė aplinkos temperatūra, ypač 10 % koncentracijos emulsijoms.

### 3.2.5. Emulsijų stabilumo vertinimas pagal sedimentaciją ir kremėjimą

Emulsijų stabilumas taip pat buvo vertinamas pagal bandinių sedimentaciją ir kremėjimą, bandinius laikant trijose skirtingose temperatūrose, gauti duomenys pateikti 3.7 lentelėje. Po 14 dienų, visų 5 °C temperatūroje laikytų emulsijų sedimentacijos indeksas siekė 4-8 %, o kambario temperatūroje – 6 %. Didžiausią poveikį visų tirtų emulsijų stabilumui turėjo 40 °C aplinka: po 14 dienų EM-GV 2,5-10 % sedimentacijos indeksas pakilo nuo 6 iki 12 %, emulsijų sudėtyje turinčių 2,5 – 5 % eugenolio siekė 8 %, o EM-EU-10 % padidėjo iki 10 %. Cinamono aldehido turinčių emulsijų aukščiausias sedimentacijos indeksas buvo 8 %. Taip pat pastebėta, kad 40 °C temperatūroje laikytų bandinių stabilumas tolygiai mažėja didėjant eterinio aliejaus koncentracijai emulsijoje. Gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido 2,5 – 10 % turinčių emulsijų bandiniuose laikytuose 5 ir 20 °C temperatūroje, kremėjimo procesas nepastebėtas. Po 10 dienų, 40 °C temperatūroje, EM-GV-2,5-10 % laikytuose bandiniuose nustatytas 4 % kremėjimo indeksas, kuris po 14 d. pakilo iki 8 %. Emulsijose su eugenoliu, kremėjimas pastebėtas po 10 ir 14 dienų, kuris 2,5-5 % eugenolio turinčiose emulsijose siekė 6-12 %, o EM-EU-10 % padidėjo nuo 10-18 %. Cinamono aldehido turinčiose kompozicijose didžiausias kremėjimas nustatytas CI-10 % emulsijoje, kuris siekė 10 % po 14 dienų.

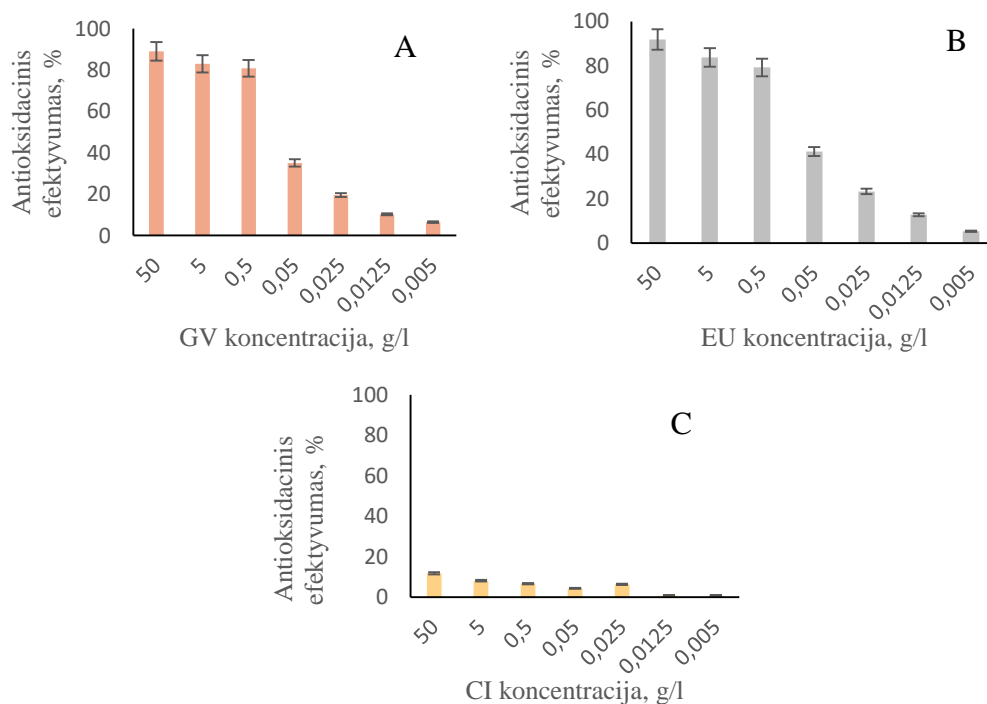
### 3.7 lentelė. Emulsijų stabilumas priklausomai nuo sedimentacijos/kremėjimo

Emulsija	Sedimentacijos indeksas, %			Kremėjimo indeksas, %		
	po 2 / 7 / 10 / 14 dienų			po 2 / 7 / 10 / 14 dienų		
	5 °C	20 °C	40 °C	5 °C	20 °C	40 °C
EM-GV-2,5%	4 / 4 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 4 / 8
EM-GV-5%	4 / 4 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 10 / 10	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 4 / 8
EM-GV-10%	4 / 4 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 8 / 12	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 4 / 8
EM-EU-2,5%	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 6 / 10
EM-EU-5%	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 8	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 6 / 12
EM-EU-10%	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 8 / 10	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 10 / 18
EM-CI-2,5%	4 / 4 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 6 / 6	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 6 / 8
EM-CI-5%	4 / 4 / 6 / 8	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 8 / 8	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 6 / 8
EM-CI-10%	4 / 4 / 6 / 8	6 / 6 / 6 / 6	6 / 6 / 8 / 8	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0 / 0 / 8 / 10

### 3.3. Aliejų antioksidacinių savybių tyrimai

Literatūros šaltiniuose, gvazdikėlių eterinis aliejus ir jo pagrindinis komponentas eugenolis yra gerai žinomi dėl savo stiprių antioksidacinių savybių, nes hidroksilo grupė gali perduoti vandenilio atomus laisviesiems radikalams ir taip juos neutralizuoti [108]. Cinamono aldehidas turi aldehido funkcinę grupę, kuri įvairiais mechanizmais taip pat gali prisidėti prie jo antioksidacinio aktyvumo, tačiau palyginus su emulsijomis, kuriose yra eugenolio arba gvazdikėlių eterinio aliejaus, tai mažas radikalų sunaikinimo aktyvumas [109].

Siekiant patvirtinti literatūros duomenis, šiame darbe atliktas GV, EU ir CI antioksidacinio efektyvumo ir jo priklausomybės nuo aliejaus koncentracijos tyrimas, rezultatai pateikti 3.7 grafikuose.

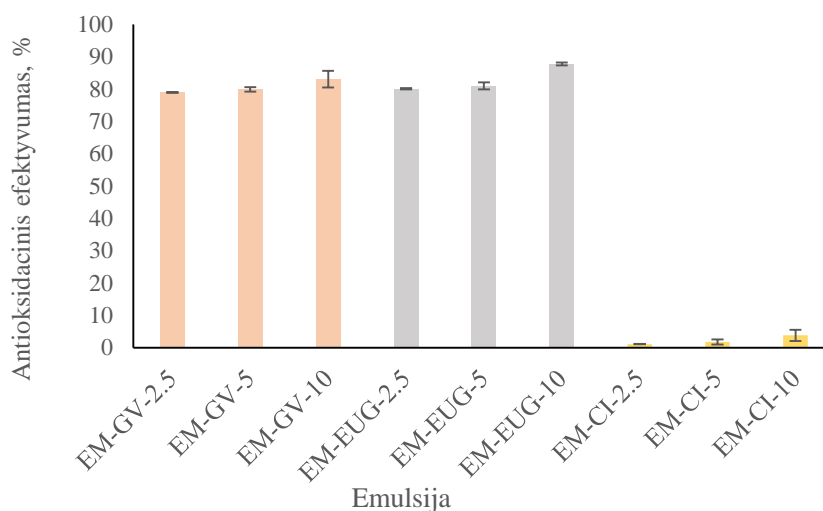


3.7 pav. A – gvazdikėlių eterinio aliejaus, B – eugenolio, C – cinamono aldehido antioksidacinis efektyvumas priklausomai nuo aliejaus koncentracijos

Kaip matome, 3.7 pav. A, B ir C grafikuose pateikti rezultatai turi bendrą tendenciją – aliejaus antioksidacinis efektyvumas silpnėja, mažinant eterinio aliejaus koncentraciją tirpale. Geriausiu AE pasižymėjo gvazdikėlių eterinis aliejus (89 %) ir eugenolis (92 %). Koncentracijai keičiantis nuo 50 – 0,005 g/l gvazdikėlių eterinio aliejaus efektyvumas sumažėjo nuo 89 iki 6 %, eugenolio nukrito nuo 92 iki 5 %. Prasčiausiomis antioksidacinėmis savybėmis pasižymėjo cinamono aldehidas, kurio AE 50 g/l siekė tik 12 % ir sumažėjo iki 1 % (0,005 g/l).

### 3.4. Emulsijų antioksidacinių savybių tyrimai

Tyrimo metu paruoštos emulsijos savo sudėtyje turinčios 20 % OSA-K ir 2,5 %, 5 %, 10 % gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido nuo bendros emulsijos masės. Ištirtas šių emulsijų antioksidacinis aktyvumas, gauti rezultatai pateikti 3.8 pav.



**3.8 pav.** Emulsijų, turinčių gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido antioksidacinis efektyvumas

Lyginant emulsijų antioksidacinio efektyvumo gautus duomenis su 3.7 pav. pateiktais rezultatais, matoma ta pati tendencija – eterinio aliejaus AE stiprėja tolygiai, didinant eterinio aliejaus koncentraciją kompozicijoje. Stipriausiomis antioksidacinėmis savybėmis pasižymėjo gvazdikėlių eterinio aliejaus ir eugenolio turinčios emulsijos, o silpniausiomis – mišiniai su cinamono aldehidu. Didėjant eterinio aliejaus koncentracijai emulsijoje nuo 2,5 iki 10 % EM-GV antioksidacinis aktyvumas stiprėjo nuo 79 iki 83 %, EM-EU nuo 80 iki 88 %, o EM-CI didėjo nuo 1 iki 4 %.

### 3.5. Emulsijų antibakteriniai tyrimai

Dėl skirtingos patogeninių mikroorganizmų fiziologijos, antimikrobinės medžiagos juos veikia skirtingai. Vienos medžiagos naikina membranos struktūras ląstelėse, kitos - slopina esminius mikroorganizmų metabolizmo kelius [98, 99].

Darbe ištirtas emulsijų, savo sudėtyje turinčių 10 % GV, EU ar CI, antimikrobinis aktyvumas prieš gramneigiamas (*Escherichia coli*) ir gramteigiamas (*Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus*) bakterijas, bei mieles (*Candida albicans*). MSK ir MBK verčių nustatymas parodė, kad emulsijos, kuriose yra 10 % gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido, turėjo bakteriostatinį ir baktericidinį aktyvumą tirtoms bakterijų padermėms (3.8 lentelė).

Mažiausia MSK (0,125 mg/ml) prieš *S. aureus* nustatyta emulsijai, turinčiai eugenolio. Tuo tarpu, emulsijos, turinčios CI, mažiausios MSK (0,125 mg/ml) ir MBK (0,25 mg/ml) vertės buvo prieš eukariotines ląsteles – *Candida albicans*.

Analizuojant EM-GV-10 ir EM-EU-10 emulsijoms nustatytas MBK ir MSK vertes prieš *S. aureus*, nustatytas bakteriostatinis poveikis, nes MBK/MSK santykis yra  $> 4$ . Tuo tarpu, kai  $MBK/MSK \leq 4$  rodo baktericidinį efektą, kuris buvo būdingas visoms emulsijoms prieš *E. coli* ir *L. monocytogenes*.

**3.8 lentelė.** Emulsijų turinčių 10% CL, EU ar CI minimali slopinamoji ir minimali baktericidinė koncentracija prieš įvairius mikroorganizmus

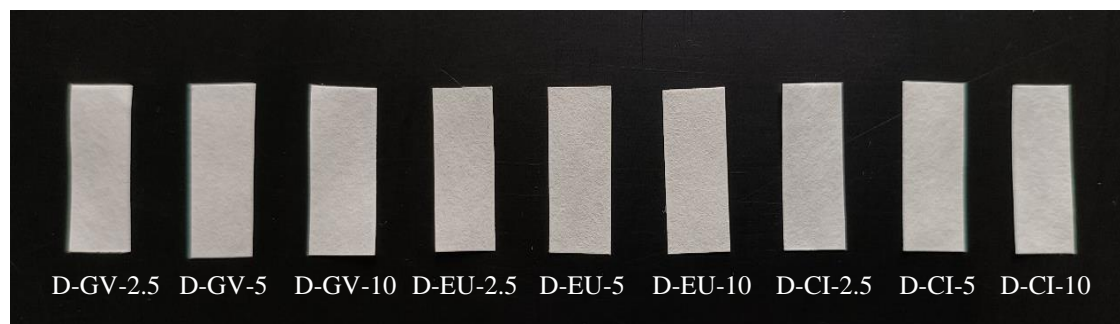
Mikroorganizmai	EM-GV-10%		EM-EU-10%		EM-CI-10%	
	MSK, mg/ml	MBK, mg/ml	MSK, mg/ml	MBK, mg/ml	MSK, mg/ml	MBK, mg/ml
<i>E. coli</i>	0,50	1,00	1,00	2,00	0,50	0,50
<i>S. aureus</i>	0,50	4,00	0,125	2,00	0,25	0,50
<i>L. monocytogenes</i>	0,50	2,00	1,00	2,00	0,25	0,50
<i>B. cereus</i>	0,50	-	0,50	-	0,50	25,00
<i>C. albicans</i>	1,00	2,00	0,50	1,00	0,125	0,25

### 3.6. Veikliųjų dangų gavimas ir charakterizavimas

Šiame darbe veikliosios dangos buvo liejamos ant popieriaus naudojant nuo 2,5-10 % koncentracijos gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido turinčias emulsijas. Veikliosios dangos liejimui imta 2 ml mėginio, dangos paviršiui padengti plonu emulsijos sluoksniu naudota profiliuota lazdelė. Dangos išdžiovintos kambario temperatūroje ir iki bandymų laikytos tamsioje ir sandarioje pakuotėje. Dangos kiekis ant popieriaus ( $mg/cm^2$ ) pateiktas 3.9 lentelėje. Popieriaus su veikliosiomis dangomis nuotraukos pateiktos 3.9 pav.

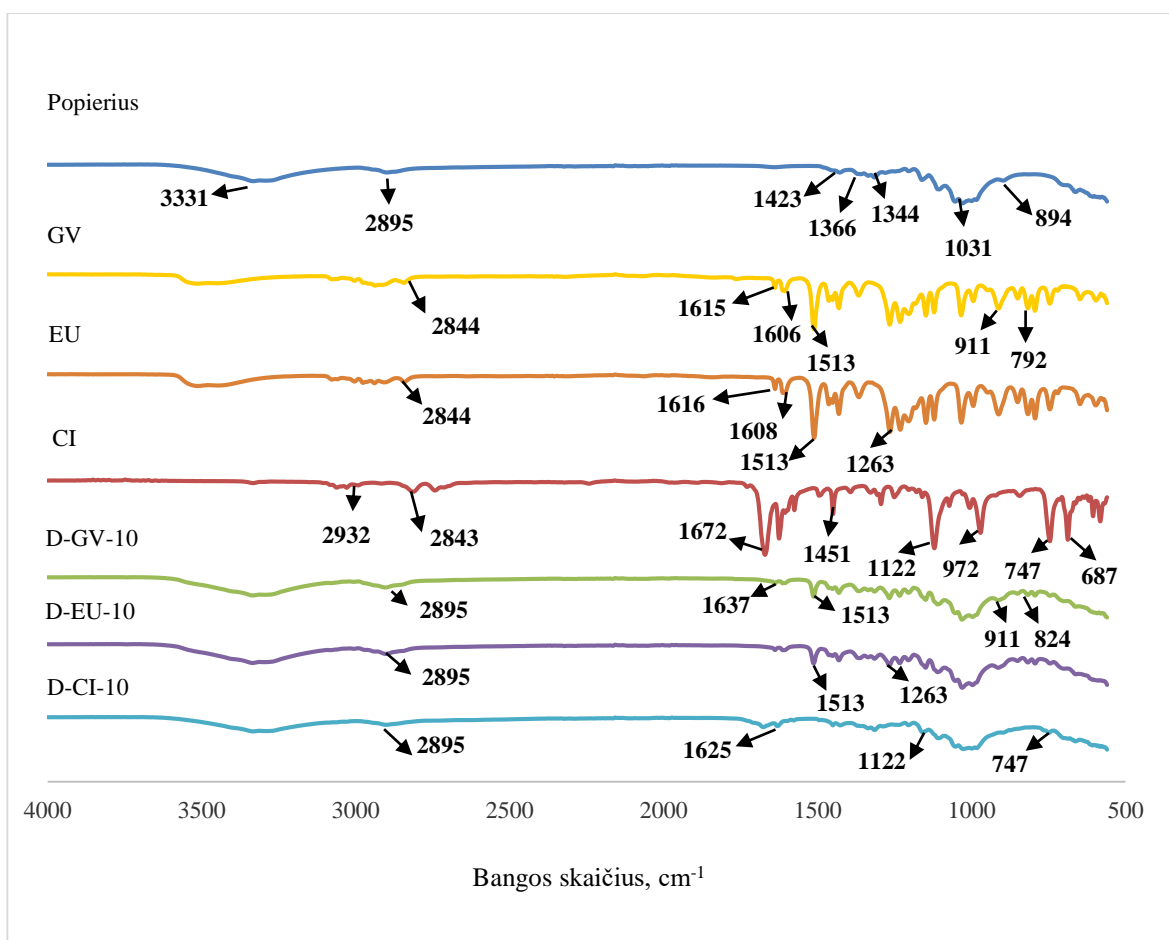
**3.9 lentelė.** Nustatytas dangos kiekis ant popieriaus.

Danga	Dangos kiekis, $mg/cm^2$	Danga	Dangos kiekis, $mg/cm^2$	Danga	Dangos kiekis, $mg/cm^2$
D-GV-2,5	$2,30 \pm 0,1$	D-EU-2,5	$2,13 \pm 0,4$	D-CI-2,5	$1,68 \pm 0,0$
D-GV-5	$1,68 \pm 0,3$	D-EU-5	$2,15 \pm 0,2$	D-CI-5	$1,78 \pm 0,3$
D-GV-10	$2,20 \pm 0,1$	D-EU-10	$2,33 \pm 0,2$	D-CI-10	$2,08 \pm 0,3$



**3.9 pav.** Popieriaus su veikliosiomis dangomis, gautomis iš su gvazdikėlių eterinio aliejaus (D-GV), eugenolio (D-EU), cinamono aldehido (D-CI) emulsijų, bandiniai

Veikliosioms dangoms charakterizuoti užrašyti FT-IR spektrai. Palyginimui pateikiami ir popieriaus, gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido FT-IR spektrai. Gauti rezultatai pateikti 3.10 pav.



**3.10 pav.** Popieriaus, GV, EU, CI, D-GV-10, D-EU-10 ir D-CI-10 FT-IR spektras

Pagrindiniai komponentai nustatomi gvazdikėlių eteriniame aliejuje yra eugenolis, eugenolio acetatas ir  $\beta$ -kariofilenas. Gvazdikėlių eterinio aliejaus FT-IR spektre nustatytos eugenoliui būdingos aštrios smailės ties 1513, 1615 ir 1606  $\text{cm}^{-1}$ , kurios priklauso aromatinės dalies C=C valentiniams virpesiams. Eugenoliui ir eugenolio acetatui priskiriamos smailės matomos ties 911, 824 ir 792  $\text{cm}^{-1}$ , kurios identifikuoja C-O, C-C, CH ir CH<sub>2</sub> ryšius.  $\beta$ -kariofileno alifatinės grupės mažas intensyvumas matomas 3515–2844  $\text{cm}^{-1}$  spektrinėje srityje [109]. Veikliosios dangos su gvazdikėlių eteriniu aliejumi 10 % FT-IR spektre, GV aliejui būdingos smailės matomos nuo 1154 iki 1637  $\text{cm}^{-1}$ , kurios pažymi C=C ryšį. Popieriui būdingas fragmentas matomas nuo spektro pradžios iki 2895  $\text{cm}^{-1}$ .

Išanalizavus eugenolio FT-IR spektrą, jam būdingos smailės nustatytos ties 1616, 1608, 1513 ir 1263  $\text{cm}^{-1}$ , atitinkamai, identifikuojančios C=C aromatinio žiedo ir C-O virpesius [110]. D-EU-10 spektre eugenoliui būdingos smailės matomos mažesniu intensyvumu.

Cinamono aldehydai būdingos smailės nustatytos ties 2932 ir 2843  $\text{cm}^{-1}$ , kurios parodo C-H virpesius. Juostos ties 1729  $\text{cm}^{-1}$  pažymi būdingas C=O jungtis [111]. Smailės ties 1672  $\text{cm}^{-1}$  ir 1625  $\text{cm}^{-1}$  rodo C=O virpesius, o C-OH ryšį pažymi ryški smailė ties 1451  $\text{cm}^{-1}$ . Cinamono aldehydą identifikuoja jo FT-IR spektre matomos smailės ties 1122  $\text{cm}^{-1}$ , 972  $\text{cm}^{-1}$ , 747  $\text{cm}^{-1}$ , 687  $\text{cm}^{-1}$  [112]. Veikliosios dangos su 10 % cinamono aldehydu spektre matomos cinamono aldehydo būdingos smailės, tačiau jų intensyvumas mažesnis.

Popieriaus FT-IR spektre celiuliozę identifikuojančios smailės matomos nuo 3640 iki 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Plati juosta ties 3331  $\text{cm}^{-1}$  priskiriama -OH valentiniams virpesiams, o smailė ties 2895  $\text{cm}^{-1}$  būdinga

-CH valentiniams virpesiams. Fragmente esančios smailės ties 1423, 1366, 1344, 1031  $\text{cm}^{-1}$  ir 894  $\text{cm}^{-1}$  priklauso -CH<sub>2</sub> ir -CH, -OH ir C-O virpesiams celiuliozėje [113].

### 3.7. Veikliųjų dangų antioksidacinių savybių nustatymas

Lipidų oksidacija stipriai paveikia produktų vizualines ir jutimines savybes, sukelia apkartimą, žalingų aldehydų susidarymą ir maistinės vertės praradimą. Nesočiosios riebalų rūgštys ir deguonis yra pagrindiniai junginiai, dalyvaujantys lipidų oksidacinėse reakcijose ir trumpinantys produkto galiojimo laiką [96]. Eterinių aliejų sudėtyje esantys antioksidantai, gali veikti kaip radikalų gaudytojai - sulaukyti ir neutralizuoti laisvuosius radikalus, todėl EA ir jų komponentai yra patrauklūs junginiai gaminant aktyvų popierių.

Šiame darbe veikliųjų dangų antioksidacinis efektyvumas (AE) nustatytas ne tik jų paruošimo dieną, bet ir po 7, 14 bei 28 dienų (žr.3.10-3.12 lenteles). Kaip matyti iš gautų rezultatų, aktyvaus popieriaus AE didėjo, didinant eterinio aliejaus koncentraciją kompozicijoje. Pradinį didžiausią antioksidacinį veiksmingumą turėjo D-GV-10 ( $92 \pm 1,7$  %) ir D-EU-10 ( $91 \pm 1,9$  %) bandiniai. Tuo tarpu, cinamono aldehido eterinio aliejaus turinčios dangos pasižymėjo mažų antioksidaciniu aktyvumu. Šiuo atveju, priklausomai nuo CI kiekio emulsijoje, antioksidacinis efektyvumas buvo tik nuo  $6 \pm 0,6$  iki  $8 \pm 1$  %.

Atlikus tų pačių dangų antioksidacinių savybių tyrimus po 7, 14 ir 28 dienų visais atvejais antioksidacinis efektyvumas sumažėjo nežymiai arba nepakito, kai EA ar jo komponento kiekis buvo 10 %.

Išmatavus pradinį antioksidacinį efektyvumą, veikliųjų dangų su 2,5 % gvazdikėlių eterinių aliejumi, rezultatai parodė  $73 \pm 5,0$  % AE, kuris po 14 d. sumažėjo iki  $56 \pm 0,8$  %, o tyrimo pabaigoje siekė  $52 \pm 0,2$  %. Pradinis D-GV-5 % AE buvo  $84 \pm 2,7$  %, po 14 d. AE siekė  $78 \pm 2,3$  %, pakartojus matavimus po 28d. nustatytas antioksidacinio efektyvumo sumažėjimas iki  $75 \pm 0,9$  %. Veikliųjų dangų su 10 % gvazdikėliu eteriniu aliejumi antioksidacinis efektyvumas išliko stabilus viso tyrimo metu.

Dangų, turinčių 2,5 % eugenolio, AE tolygiai mažėja 28 d. laikotarpyje: pradinis ( $73 \pm 2,2$  %), po 7d. ( $63 \pm 1,3$  %), po 14 d. ( $54 \pm 0,67$  %) ir po 28 d. ( $50 \pm 0,10$  %). Tyrimo pradžioje D-EU-5 % antioksidacinis efektyvumas siekė  $87 \pm 2,6$  %, pakartojus tyrimą po 14 d. nustatytas AE sumažėjimas iki  $75 \pm 5,4$  %, o tyrimo pabaigoje siekė  $72 \pm 2,61$  %. Veikliųjų dangų su 10 % eugenoliu antioksidacinis efektyvumas nesikeitė ir išliko pastovus iki tyrimo pabaigoje -  $92 \pm 0,77$  %.

Mažiausiu antioksidaciniu efektyvumu pasižymėjo visų trijų koncentracijų cinamono aldehido turinčios dangos. D-CI-2,5 pradinis AE siekė tik  $6 \pm 0,6$  %, kuris po 14 d. sumažėjo iki  $1,1 \pm 1,0$  %, o tyrimo pabaigoje nustatytas  $1,3 \pm 0,61$  % efektyvumas. Veikliųjų dangų su 5 % cinamono aldehidu gautas pradinis efektyvumas buvo  $5 \pm 0,6$  %, pakartojus tyrimą po 14 d. matomas AE sumažėjimas iki  $1,7 \pm 0,7$  %, kuris iki tyrimo pabaigos išliko pastovus ir siekė  $1,7 \pm 1,07$  %.

Kaip ir 3.3 - 3.4 skyreliuose, stipriausiomis antioksidacinėmis savybėmis pasižymėjo kompozicijos su GV ir EU, o silpniausiai su CI.



**3.10 lentelė.** Veikliųjų dangų su gvazdikėlių eteriniu aliejumi antioksidacinės savybės

Danga	Antioksidacinis efektyvumas (%)			
	Pradinis	Po 7 d.	Po 14 d.	Po 28 d.
D-GV-2,5	73 ± 5,0	60 ± 2,5	56 ± 0,8	52 ± 0,2
D-GV-5	84 ± 2,7	85 ± 2,5	78 ± 2,3	75 ± 0,9
D-GV-10	92 ± 1,7	91 ± 1,3	92 ± 0,3	92 ± 0,4

**3.11 lentelė.** Veikliųjų dangų su eugenoliu antioksidacinės savybės

Danga	Antioksidacinis efektyvumas (%)			
	Pradinis	Po 7 d.	Po 14 d.	Po 28 d.
D-EU-2,5	73 ± 2,2	63 ± 1,3	54 ± 0,67	50 ± 0,10
D-EU-5	87 ± 2,6	83 ± 0,3	75 ± 5,4	72 ± 2,61
D-EU-10	91 ± 1,9	91 ± 2,4	92 ± 1,7	92 ± 0,77

**3.12 lentelė.** Veikliųjų dangų su cinamono aldehidu antioksidacinės savybės

Danga	Antioksidacinis efektyvumas (%)			
	Pradinis	Po 7 d.	Po 14 d.	Po 28 d.
D-CI-2,5	6 ± 0,6	0,8 ± 1,1	1,1 ± 1,0	1,3 ± 0,61
D-CI-5	5 ± 0,6	0,7 ± 0,3	1,7 ± 0,7	1,7 ± 1,07
D-CI-10	8 ± 1	1,2 ± 0,4	1,5 ± 1,1	1,3 ± 1,53

### 3.8. Veikliųjų dangų antibakterinės savybės

Polisacharidų pagrindu pagamintos dangos ant popieriaus yra puikios antibakterinių medžiagų įkapsuliavimo priemonės, todėl popierinės medžiagos gali būti dar funkcionalesnės maisto pakuotėse [93]. Mokslinių tyrimų duomenimis, eteriniais aliejais ar jų turinčiomis formuluotėmis impregnuotas popierius, plačiai naudojamas tobulinant įvairių maisto produktų pakuotes [106].

Šiame darbe veikliųjų dangų antimikrobinis aktyvumas prieš gramneigiamas ir gramteigiamas bakterijas bei mieles buvo įvertintas diskų difuzijos metodu. Gauti rezultatai pateikti 3.13 lentelėje. Gramteigiamų bakterijų *S. aureus*, *L. monocytogenes*, *B. cereus*, gramneigiamų *E. coli* ir mielių *C. albicans* antibakterinio aktyvumo tyrimų rezultatai parodė, kad inhibicijos zonų skersmens dydis koreliuoja su skirtingu gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido kiekiu dangoje.

**3.13 lentelė.** Veikliųjų dangų antimikrobinis aktyvumas diskų difuzijos metodu

Veiklioji danga	Inhibicijos zona, mm				
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>B. cereus</i>	<i>C. albicans</i>
<b>D-GV-2,5</b>	n	n	n	n	n
<b>D-GV-5</b>	n	n	n	8,02 ± 0,06	n
<b>D-GV-10</b>	9,36 ± 0,11	n	n	8,74 ± 0,06	8,37 ± 0,03
<b>D-EU-2,5</b>	n	n	n	8,02 ± 0,01	n
<b>D-EU-5</b>	8,73 ± 0,05	n	n	8,50 ± 0,02	n
<b>D-EU-10</b>	9,91 ± 0,04	n	n	10,45 ± 0,05	10,79 ± 0,02
<b>D-CI-2,5</b>	n	n	n	7,59 ± 0,02	10,85 ± 0,04
<b>D-CI-5</b>	13,23 ± 0,04	n	7,39 ± 0,04	17,10 ± 0,02	13,60 ± 0,02
<b>D-CI-10</b>	18,70 ± 0,01	10,81 ± 0,01	11,16 ± 0,02	18,34 ± 0,03	15,49 ± 0,02

n – nenustatyta inhibicijos zona

Popieriaus mėginių, padengtų emulsijomis, turinčiomis 2,5 % GV, slopinamasis poveikis gramneigiamoms ir gramteigiamoms bakterijoms ir mielių *C. albicans* atžvilgiu nenustatytas. Tačiau tyrimo rezultatai parodė, kad visos tirtos dangos pasižymėjo didžiausiu aktyvumu, kai emulsijos sudėtyje buvo 10 % eterinio aliejaus ar jo komponento. Be to, nustatyta, kad efektyviausia danga buvo cinamono aldehido turinti danga. Nustatyta, kad *E. coli* buvo atspari D-CI-2,5, o inhibicijos zonos skersmuo padidėjo iki 18,70±0,01 mm, naudojant D-CI-10 % dangą. Be to, inhibicijos zonos skersmens padidėjimas buvo nustatytas *B. cereus* ir *C. albicans* atvejais, kai naudotos dangos turinčios skirtingą cinamono aldehido kiekį. Šiuo atveju, inhibicijos zonų skersmuo buvo didesnis ir susidarė 10,85 ± 0,04 mm, 13,60 ± 0,02 ir 15,49 ± 0,02 mm, kai dangos kompozicijoje buvo, atitinkamai, 2,5, 5 ir 10 % cinamono aldehido. Taip pat didelės inhibicijos zonos nustatytos ir *B. cereus* t.y. 7,59 ± 0,02 mm, 17,10 ± 0,02 ir 18,34 ± 0,03 mm, naudojant, atitinkamai, 2,5, 5 ir 10 % CI.

Apibendrinant emulsijų ir veikliųjų dangų ant popieriaus antioksidacinių ir antibakterinių savybių rezultatus, galima teigti, kad gvazdikėlių eterinio aliejaus ir eugenolio emulsijos galėtų būti naudojamos kaip veiksmingi natūralūs antioksidantai, o cinamono aldehido emulsija – kaip antimikrobinė medžiaga maisto pakavimo sistemose, siekiant pagerinti pasirinktų maisto produktų kokybę ir pailginti galiojimo laiką.

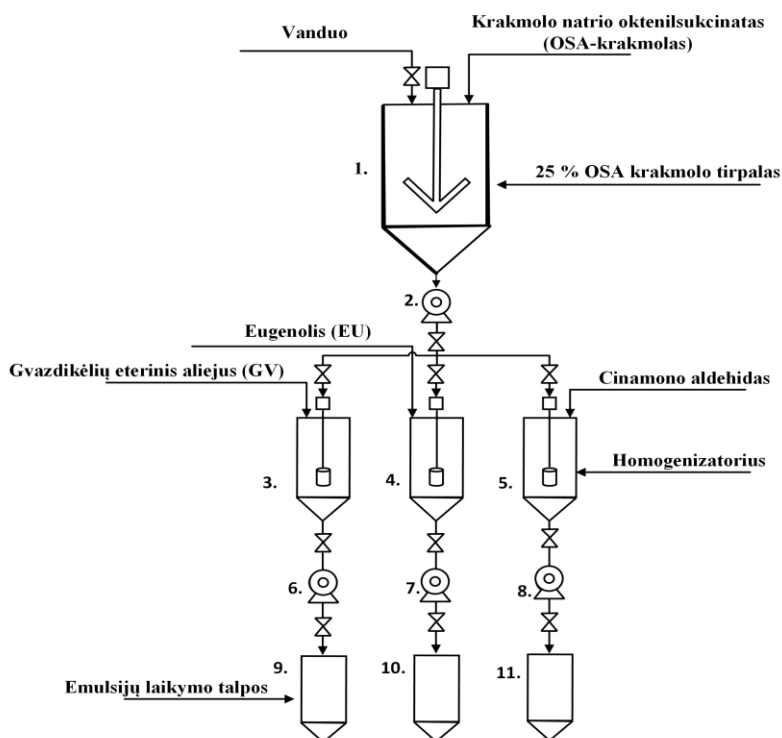
#### 4. Rekomendacijų dalis

Atlikus tyrimus ir išanalizavus gautus rezultatus, veikliųjų dangų paruoštų iš emulsijų turinčių 20 % krakmolo natrio oktenilsukcinato ir 2,5, 5, 10 % gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio arba cinamono aldehido gamybai rekomenduojama taikyti 3.11 paveiksle pateiktą principinę technologinę gamybos schemą. Veikliųjų dangų gamyba susideda iš dviejų etapų: pirmas etapas – paruošiamos gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ar cinamono aldehido turinčios emulsijos, pagal aktyvaus junginio kiekį jose – 2,5 %, 5 % ir 10 % koncentracijos nuo bendros emulsijos masės; antras etapas – gaminamos veikliosios dangos emulsijas liejant ant popieriaus.

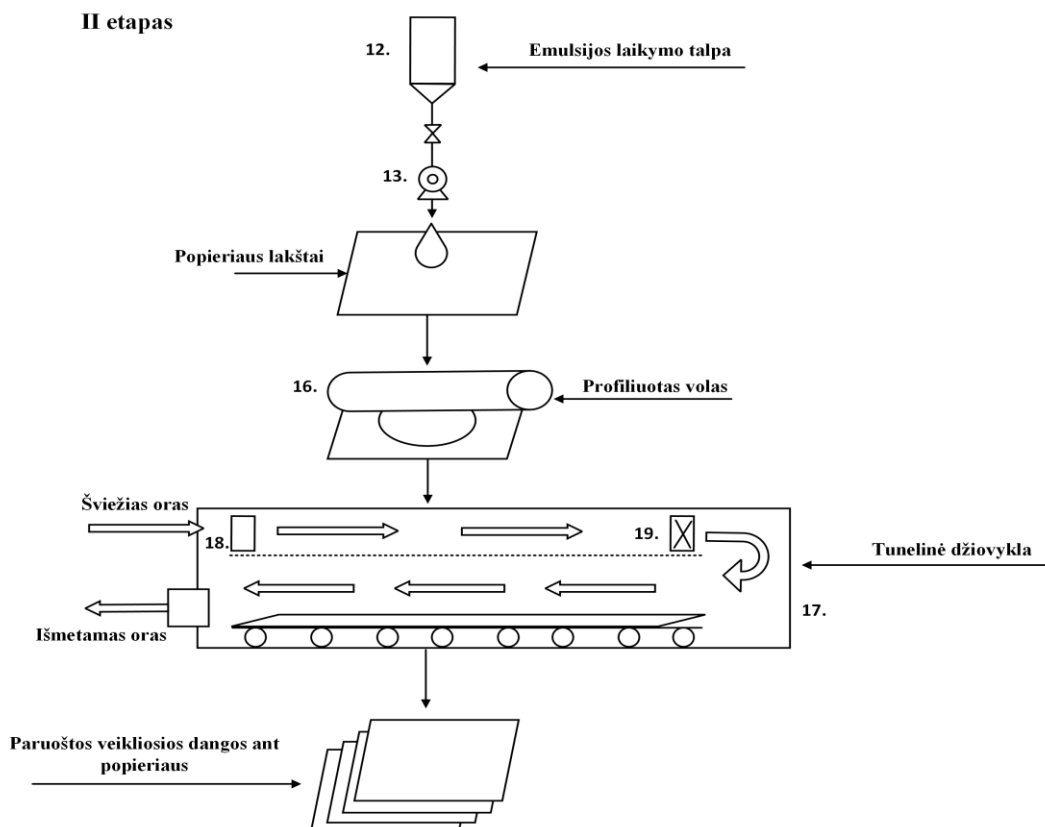
Pirmame etape paruošiamas 25 % OSA-K tirpalas, reaktoriuje (1) reikalingą medžiagos kiekį ištirpinus 70 °C temperatūros vandenyje. Vėliau tirpalas ataušinamas iki kambario temperatūros ir išcentrinu siurbliu (2) tirpalas paskirstomas į didelio greičio homogenizatorių (3, 4, 5), kuriuose pridedamas reikiamas eterinio aliejaus kiekis ir emulsijos disperguojamos 5 min. 12 000 aps./min. greičiu. Gauti mišiniai iš homogenizatorių siurbliais (6, 7, 8) teka į emulsijų laikymo talpas (9, 10, 11).

Antrame etape reikalingi gautų emulsijų kiekiai paskirstomi (13) siurbliu į veikliųjų dangų liejimo zoną, kurioje EM-GV-2,5%, EM-GV-5%, EM-GV-10%, EM-EU-2,5%, EM-EU-5%, EM-EU-10%, EM-CI-2,5 %, EM-CI-5%, EM-CI-10% emulsijų veikliosios dangos ruošiamos ant popieriaus. Paruoštos emulsijos tiekiamos ant popieriaus ir tuomet naudojant profiliuotą volą (16) liejamos dangos. Išlietos dangos siunčiamos į tunelinę džiovyklą (17), kurioje 40 °C temperatūroje 30 min. džiovinama dangos. Po šio etapo turime paruoštas veikliąsias dangas ant popieriaus.

## I etapas



## II etapas



**4.1 pav.** Veikliųjų dangų gavimo technologinė schema: 1 – reaktorius su kaitinimo elementu; 2, 6, 7, 8, 13 – išcentrinis siurblys; 3, 4, 5 – didelio greičio homogenizatorius; 9, 10, 11, 12 – emulsijų laikymo talpos; 16 – profiliuotas volas; 17 – tunelinė džiovykla; 18 – kaitinimo elementas; 19 – oro paskirstytuvai.

## Išvados

1. Paruoštos 9 skirtingos emulsijų kompozicijos sudarytos iš 20 % krakmolo natrio oktenilsukcinato ir 2,5, 5 ar 10 % gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ar cinamono aldehido. Atlikus emulsijų bendrųjų charakteristikų tyrimus nustatyti šie dėsningumai:
  - 1.1. emulsijų lašelių dydis priklausė nuo naudoto eterinio aliejaus ir jo koncentracijos kompozicijoje. Mažiausi lašeliai nustatyti emulsijoje su eugenoliu (181-236 nm) ir cinamono aldehidu (208-218nm), o didžiausi – gvazdikėlių eterinio aliejaus turinčioje emulsijoje (293-348 nm);
  - 1.2. emulsijų dzeta potencialo reikšmės nepriklausė nuo eterinio aliejaus koncentracijos, bet priklausė nuo eterinio aliejaus ar jo komponento rūšies ir buvo intervale nuo -9 iki -20 mV;
  - 1.3. visose emulsijose nustatyta rūgštinis terpė, pastebėtas nežymus pH terpės rūgštingumo stiprėjimas didėjant gvazdikėlių eterinio aliejaus, eugenolio ir cinamono aldehido koncentracijai kompozicijoje. Minimali išmatuota pH reikšmė  $3,21 \pm 0,02$ , o maksimali  $3,58 \pm 0,02$ ;
  - 1.4. mažiausia klampa pasižymėjo emulsijos su 2,5 % gvazdikėlių eteriniu aliejumi, eugenoliu ir cinamono aldehidu, o kompozicijos su 10 % - didžiausia klampa.
2. Atlikus emulsijų stabilumo vertinimą bandinius laikant skirtingose temperatūrose iki 14 dienų, pastebėti šie dėsningumai:
  - 2.1. įvertinus lašelių dydžio pokytį, nustatytas emulsijos stabilumo mažėjimas didinant eterinio aliejaus koncentraciją kompozicijoje. Emulsijų stabilumui įtakos turėjo ir laikymo sąlygos, mažiausias lašelių susilieėjimas nustatytas 5 °C temperatūroje laikytuose emulsijose, o didžiausi lašeliai nustatyti 40 °C temperatūroje laikytuose bandiniuose;
  - 2.2. visų emulsijų pH vertė mažėjo, didėjant eterinio aliejaus ar aktyviojo komponento kiekiui sandėliavimo metu;
  - 2.3. po 14 dienų, visų 5 °C temperatūroje laikytų emulsijų sedimentacijos indeksas siekė 4-8 %, kambario temperatūroje – 6 %, o 40 °C temperatūroje svyravo nuo 6 iki 12 %. Kremėjimas nustatytas po 10 d. tik 40 °C temperatūroje laikytuose bandiniuose, indekso vertė siekė 4-10 %.
3. Atlikus eterinių aliejų antioksidacinių savybių tyrimą nustatyta, kad didžiausiu antioksidaciniu efektyvumu pasižymi gvazdikėlių eterinis aliejus (83-89 %) ir eugenolis (84-92%), o cinamono aldehido efektyvumas siekė tik 8-12 %. Didelis antioksidacinis efektyvumas išliko ir paruošus emulsijas. Stipriausiomis antioksidacinėmis savybėmis pasižymėjo 10 % gvazdikėlių eterinio aliejaus (83 %) ir eugenolio (88 %) turinčios emulsijos.
4. Ištyrus emulsijų antimikrobines savybes, cinamono aldehido emulsija parodė didžiausią veiksmingumą kaip antimikrobinis agentas. Cinamono aldehido emulsijos minimali slopinamoji ir baktericidinė koncentracija prieš *C. albicans*, atitinkamai, buvo 0,125 ir 0,250 mg/ml. Šio tipo emulsija, vienintelė iš tirtų bandinių, parodė baktericidinį poveikį prieš *B. cereus* bakterijas.
5. Paruoštos emulsijų turinčios veikliosios dangos ant popieriaus ir ištirtos jų antioksidacinės ir antimikrobinės savybės:
  - 5.1. Didžiausiu antioksidaciniu efektyvumu pasižymėjo gvazdikėlių eterinio aliejaus (iki 92 %) ir eugenolio (iki 91 %) turinčios dangos, o mažiausiu antioksidaciniu efektyvumu cinamono aldehido turinčios dangos (iki 8 %). Atlikus veikliųjų dangų antioksidacinių savybių tyrimus po 7, 14 ir 28 dienų visais atvejais antioksidacinis efektyvumas sumažėjo nežymiai arba nepakito, kai eterinio aliejaus ar jo komponento kiekis naudotoje dangai paruošti emulsijoje buvo 10 %;
  - 5.2. Stipriausiomis antibakterinėmis savybėmis prieš tirtas gram- teigiamas ir gram- neigiamas bakterijas bei mieles pasižymėjo emulsijos danga turinti 10 % cinamono aldehido.

## Literatūros sąrašas

1. KARIM, A., NORZIAH, MH., SEOW, CC. Methods for the study of starch retrogradation. *Science Direct* [interaktyvus]. 2010, 9-36. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00130-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00130-8)
2. BLAZEK, J., SALMAN, H., TANG, M. Form and functionality of starch. *Science Direct* [interaktyvus]. 2009, 1527-1534. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.09.016>
3. ALTUNA, L., HERRERA, M.L., FORESTI, M. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature. *Science Direct* [interaktyvus]. 2018, 97-110. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.01.032>
4. BEMILLER, J.N., WHISTLER, R.L., Starch– Chemistry and Technology. *Food science and technology* [interaktyvus]. 2009. ISBN 978-0-12-746275-2. Prieiga internete: <[https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=Anbz\\_whRM2YC&oi=fnd&pg=PP1&dq=starch&ots=d\\_G5sPdt5M&sig=vXseYZV5-HN58JuE8ajqrqIGFYw&redir\\_esc=y#v=onepage&q=starch&f=false](https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=Anbz_whRM2YC&oi=fnd&pg=PP1&dq=starch&ots=d_G5sPdt5M&sig=vXseYZV5-HN58JuE8ajqrqIGFYw&redir_esc=y#v=onepage&q=starch&f=false)>.
5. SWEEDMAN, M.C., MORGAN, J. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Science Direct* [interaktyvus]. 2013, 905-920. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.040>
6. NAMAZI, H., FATHI, F., DADKHAH, A. Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles. *Science Direct* [interaktyvus]. 2011, 439-44. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.05.006>
7. LONG, H., YANG, B., LUMEI, P. Preparation of chitosan/ fennel seed essential oil/ starch sodium octenyl succinate composite films for apple fruit preservation. *Science Direct* [interaktyvus]. 2022, 113826. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113826>
8. ZHAOLI, L., XIUDONG, L., YAFENG, C. Edible starch sodium octenyl succinate film formation and its physical properties. *Journal of applied polymer science* [interaktyvus]. 2012. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/app.37773>
9. GALKOWSKA, D., KAPUSNIAK, K. Chemically Modified Starches as Food Additives. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2023, 28(22). Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/molecules28227543>
10. HADNADEV, T.D., PAJIC-LIJAKOVIC, I., HADNADEN, M. Influence of starch sodium octenyl succinate on rheological behaviour of wheat flour dough systems. *Science Direct* [interaktyvus]. 2013, 376-383. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.04.008>
11. YU, J., HONG, X., YOANG, X. Effects of soybean phospholipids, ovalbumin, and starch sodium octenyl succinate on the mechanical, microstructural, and flavor properties of emulsified surimi gels. *Science Direct* [interaktyvus]. 2022, 113260. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113260>
12. BAKKALI, F., AVERBECK, S., AVERBECK, D. F. Biological effects of essential oils – A review. *Science Direct* [interaktyvus]. 2018, 446-475. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.106>
13. JOSE-LUIS, R. Chapter 1 - Essential Oils: What They Are and How the Terms Are Used and Defined. *Science Direct* [interaktyvus]. 2016, 3-10. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00001-8>

14. MUTLU-INGOK, A., DEVECIOGLU, D., DIKMETAS, D.N. Antibacterial, Antifungal, Antimycotoxicogenic, and Antioxidant Activities of Essential Oils: An Updated Review. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2020, 25(20), 4711. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/molecules25204711>
15. GUIMARAES, A.C., MEIRELES, L.M. Antibacterial Activity of Terpenes and Terpenoids Present in Essential Oils. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2019, 24(13), 2471. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/molecules24132471>
16. GOMES, T.A., WALDIR, P., SCALETSKY, C.A. Diarrheagenic Escherichia coli. *Brazilian Journal of Microbiology* [interaktyvus]. 2016. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.bjm.2016.10.015>
17. ONDUSKO, D.S., NOLT, D. Staphylococcus aureus. *Pediatrics In Review* [interaktyvus]. (2018) 39 (6): 287–298. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1542/pir.2017-0224>
18. JORDAN, K., MCAULIFFE, O. Chapter Seven - Listeria monocytogenes in Foods. *Science Direct* [interaktyvus]. 2018, 181-213. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2018.02.006>
19. GRIFFITHS, M.W., SCHRAFT, H. Chapter 20 - Bacillus cereus Food Poisoning. *Science Direct* [interaktyvus]. 2017, 395-405. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385007-2.00020-6>
20. HERRIDGE, W.P., SHIBU, P., O'SHEA, J. Bacteriophages of Klebsiella spp., their diversity and potential therapeutic uses. *Journal of medical microbiology* [interaktyvus]. 2020, 176–194. Prieiga internete: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7431098/>>
21. GALAN, J.E. Salmonella Typhimurium and inflammation: a pathogen-centric affair. *Nature Reviews Microbiology* [interaktyvus]. P2021, 716–725. Prieiga internete: <<https://www.nature.com/articles/s41579-021-00561-4>>
22. OLIVEIRA, W.F., SILVA, P.M., SILVA, R.C.S. Staphylococcus aureus and Staphylococcus epidermidis infections on implants. *Science Direct* [interaktyvus]. 2018, 111-117. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2017.11.008>
23. BASSETTI, M., VENA, A., RIGHI, E. How to manage Pseudomonas aeruginosa infections. *PubMed Central* [interaktyvus]. 2018. Prieiga per doi: <https://www.drugsincontext.com/how-to-manage-pseudomonas-aeruginosa-infections/>
24. WAN, J., ZHONG, S., SCHWARZ, P., CHEN, B., RAO, J. Physical properties, antifungal and mycotoxin inhibitory activities of five essential oil nanoemulsions: Impact of oil compositions and processing parameters. *Science Direct* [interaktyvus]. 2019, 199-206. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.032>
25. VUKOVIC, N., JEZOWSKI, P., KAČANIOVA, M. Antifungal activity of selected volatile essential oils against Penicillium sp. *Open Life Sciences* [interaktyvus]. 2020. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1515/biol-2020-0045>
26. HU, F., XIAO-FANG, T., THANKUR, K. Comparison of antifungal activity of essential oils from different plants against three fungi. *Science Direct* [interaktyvus]. 2019, 110821. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.110821>
27. MAURINE, D., TESSE, N., MASHOUART, M. Essential Oils and Their Natural Active Compounds Presenting Antifungal Properties. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2019, 24(20). Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/molecules24203713>
28. PLAZA-DIAZ, J., GIL, A. Antimicrobial, Antioxidant, and Immunomodulatory Properties of Essential Oils: A Systematic Review. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2019, 11(11), 2786. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/nu11112786>

29. RAUT, J.S., KARUPPAULI, S.M. A status review on the medicinal properties of essential oils. *Science Direct* [interaktyvus]. 2014, 250-264. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.055>
30. DUARTE, A., LUIS, A., OLEASTRO, M., DOMINGUES, F.C. Antioxidant properties of coriander essential oil and linalool and their potential to control *Campylobacter* spp. *Science Direct* [interaktyvus]. 2016, 115-122. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.09.033>
31. CHOUHAN, S., SHARMA, K., GULERIA, S. Antimicrobial Activity of Some Essential Oils—Present Status and Future Perspectives. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2017, 4(3), 58. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/medicines4030058>
32. HUANG, X., LAO, Y., PAN, Y. Synergistic Antimicrobial Effectiveness of Plant Essential Oil and Its Application in Seafood Preservation: A Review. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2021, 26(2), 307. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/molecules26020307>
33. SHARMA, K., GULERIA, S., RAZDAN, K., BABU, V. Synergistic antioxidant and antimicrobial activities of essential oils of some selected medicinal plants in combination and with synthetic compounds. *Science Direct* [interaktyvus]. 2020. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112569>
34. NAFIS, A., KASRATI, A., CHAIMA, J. Antioxidant activity and evidence for synergism of *Cannabis sativa* (L.) essential oil with antimicrobial standards. *Science Direct* [interaktyvus]. 2019, 396-400. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.032>
35. HADIDI, M., POURAMIN, S., ADINEPOUR, F., HAGHANI, S. Chitosan nanoparticles loaded with clove essential oil: Characterization, antioxidant and antibacterial activities. *Science Direct* [interaktyvus]. 2020. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116075>
36. HASHEMINEJAD, N., KHODAIYAN, F., SAFARI, M. Improving the antifungal activity of clove essential oil encapsulated by chitosan nanoparticles. *Science Direct* [interaktyvus]. 2019, 113-122. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.085>
37. HARO-GONZALEZ, J.N., CASTILLO-HERRERA, G.A. Clove Essential Oil (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): Extraction, Chemical Composition, Food Applications, and Essential Bioactivity for Human Health. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2021, 26(21), 6387. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/molecules26216387>
38. OLIVEIRA, G.S., NASCIMENTO, S.T., SANTOS, V.M., SILVA, M. Clove essential oil in the sanitation of fertile eggs. *Science Direct* [interaktyvus]. 2020, 5509-5516. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.psj.2020.07.014>
39. CUI, H., ZHAO, C., LIN, L. The specific antibacterial activity of liposome-encapsulated Clove oil and its application in tofu. *Science Direct* [interaktyvus]. 2015, 128-134. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.03.026>
40. QIAO, H., ZHOU, M., WEI, S. Progress on the Antimicrobial Activity Research of Clove Oil and Eugenol in the Food Antisepsis Field. *Journal of Food Science* [interaktyvus]. 2018. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14180>
41. JIAN-GUO, X., TING, L., XIN-MING, C. Chemical Composition, Antibacterial Properties and Mechanism of Action of Essential Oil from Clove Buds against *Staphylococcus aureus*. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2016, 21(9), 1194. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/molecules21091194>



42. CASTELLANOS, L.M., OLIVAS, N.A. n Vitro and In Vivo Antifungal Activity of Clove (*Eugenia caryophyllata*) and Pepper (*Piper nigrum* L.) Essential Oils and Functional Extracts Against *Fusarium oxysporum* and *Aspergillus niger* in Tomato (*Solanum lycopersicum* L.). *International Journal of Microbiology* [interaktyvus]. 2020. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1155/2020/1702037>
43. KAČANIOVA, M., GALAVIČOVA, L., BOROTOVA, P., VALKOVA, V. Chemical Composition, In Vitro and In Situ Antimicrobial and Antibiofilm Activities of *Syzygium aromaticum* (Clove) Essential Oil. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2021, 10(10), 2185. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/plants10102185>
44. PARIKH, L., AGINDOTAN, B.O., BURROWS, M.E. Antifungal Activity of Plant-Derived Essential Oils on Pathogens of Pulse Crops. *APS Publications* [interaktyvus]. 2021. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1094/PDIS-06-20-1401-RE>
45. GULCIN, I., ELMASTAS, M., HASSAN, Y. Antioxidant activity of clove oil – A powerful antioxidant source. *Science Direct* [interaktyvus]. 2012, 489-499. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.016>
46. SULTANA, K., JAYATHILAKAN, K., PANDEY, M.C. Evaluation of Antioxidant Activity, Radical Scavenging, and Reducing Power of Clove Oil and Clove Oleoresin in Comparison with Natural and Synthetic Antioxidants in Chevron (*Capra aegagrus hircus*) and Chicken Meat. *Defence Life Science Journal* [interaktyvus]. 2018, 51-58, Prieiga per doi: <https://doi.org/10.14429/dlsj.3.12016>
47. RADUNZ, M., REINDADE, M.L., CAMARGO, T.M., RADUNZ, A.L. Antimicrobial and antioxidant activity of unencapsulated and encapsulated clove (*Syzygium aromaticum*, L.) essential oil. *Science Direct* [interaktyvus]. 2019, 180-186. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.173>
48. BAKER, B.P., GRANT, J.A. Cinnamon & Cinnamon Oil Profile. *New York State Integrated Pest Management* [interaktyvus]. 2018. Prieiga internete: <<https://ecommons.cornell.edu/server/api/core/bitstreams/700a4eca-b375-4ee8-ba8f-989813fe0fa2/content>>
49. STEVENS, N., ALLRED, K. Antidiabetic Potential of Volatile Cinnamon Oil: A Review and Exploration of Mechanisms Using In Silico Molecular Docking Simulations. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2022, 27(3), 853. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/molecules27030853>
50. TZORTZAKIS, N.G. Impact of cinnamon oil-enrichment on microbial spoilage of fresh produce. *Science Direct* [interaktyvus]. 2009, 97-102. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2008.09.002>
51. HOSSAIN, A., SHAHIDI, F. Bioactives in spices, and spice oleoresins: Phytochemicals and their beneficial effects in food preservation and health promotion. *Journal of Food Bioactives* [interaktyvus]. 2018, 8-75. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.31665/JFB.2018.3148>
52. SHEN, S., ZHANG, T., YUAN, Y. Effects of cinnamaldehyde on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* membrane. *Science Direct* [interaktyvus]. 2015, 196-202. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.07.003>
53. FIRMINO, D.F., CAVALCANTE, T.A., GOMES, A. Antibacterial and Antibiofilm Activities of *Cinnamomum* Sp. Essential Oil and Cinnamaldehyde: Antimicrobial Activities. *The Scientific World Journal* [interaktyvus]. 2018. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1155/2018/7405736>

54. WANG, G., DENG, J. Mechanisms, clinically curative effects, and antifungal activities of cinnamon oil and pogostemon oil complex against three species of *Candida*. *Science Direct* [interaktyvus]. 2012, 19-24. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S0254-6272\(12\)60026-0](https://doi.org/10.1016/S0254-6272(12)60026-0)
55. KOWALSKA, J., TYBURSKI, J., KRZYMINSKA, J. Cinnamon powder: an in vitro and in vivo evaluation of antifungal and plant growth promoting activity. *Springer Link* [interaktyvus]. 2020, 237–243. Prieiga internete: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10658-019-01882-0>>
56. BAROTYL, G. S., BAKYL, H.H., FARAG, R.R., SALEH, M.A. Characterization of antioxidant and antimicrobial compounds of cinnamon and ginger essential oils. *African Journal of Biochemistry Research* [interaktyvus]. 2010. Prieiga internete: <<http://www.academicjournals.org/AJBR>>
57. NANASOMBAT, S., WIMUTTIGOSOL, P. Antimicrobial and antioxidant activity of spice essential oils. *Springer Link* [interaktyvus]. 2011. Prieiga internete: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10068-011-0007-8>>
58. LOPEZ-MATA, M.A. Physicochemical and Antioxidant Properties of Chitosan Films Incorporated with Cinnamon Oil. *International Journal of Polymer Science* [interaktyvus]. 2015. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1155/2015/974506>
59. PIECHOWIAK, T., GRZELAK-BLASCZYK, K.G. Quality and antioxidant activity of highbush blueberry fruit coated with starch-based and gelatine-based film enriched with cinnamon oil. *Science Direct* [interaktyvus]. 2022, 109015. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109015>
60. LEE, L.L., NIKNAFS, N., HANCOCKS, R.D. Emulsification: Mechanistic understanding. *Science Direct* [interaktyvus]. 2013, 72-78. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.08.006>
61. NOUR, A.H. Emulsion Types, Stability Mechanisms and Rheology: A Review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies* [interaktyvus]. 2018, 14-21. Prieiga internete: <[https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract\\_id=3324905](https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3324905)>
62. ROLAND, I., PIEL, G., DELATTRE, L., EVRARD, B. Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design. *Science Direct* [interaktyvus]. 2013, 85-94. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(03\)00364-8](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(03)00364-8)
63. SOUTO, E.B., CANO, A., MARTINS-GOMES, C. Microemulsions and Nanoemulsions in Skin Drug Delivery. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2022, 9(4), 158. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/bioengineering9040158>
64. SHUNMUGAPERUMAL, T., KAUR, V. In Vitro Anti-inflammatory and Antimicrobial Activities of Azithromycin After Loaded in Chitosan- and Tween 20-Based Oil-in-Water Macroemulsion for Acne Management. *Springer Link* [interaktyvus]. 2016, 700-709. Prieiga internete: <<https://link.springer.com/article/10.1208/s12249-015-0401-2>>
65. McCLEMENTS, D.J., JAFARI, S.M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. *Science Direct* [interaktyvus]. 2018, 55-79. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.001>
66. XINGFA, M., CHATTERTON, D.E.W. Strategies to improve the physical stability of sodium caseinate stabilized emulsions: A literature review. *Science Direct* [interaktyvus]. 2021, 106853. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106853>
67. AKBARI, S., ABDURAHMAN.H.N. Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies* [interaktyvus].

- 2018, 14-21. Prieiga internete: <[https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract\\_id=3324905](https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3324905)>
68. TEKIN, Z.H., AVCI, E., KARASU.S., TOKER, O.S. Rapid determination of emulsion stability by rheology-based thermal loop test. *Science Direct* [interaktyvus]. 2020. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109037>
  69. SHARMA, T., KUMAR, G.S. Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer. *Science Direct* [interaktyvus]. 2015, 324-334. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.026>
  70. RAVERA, F., DZIZA, K., SANTINI, E. Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. *Science Direct* [interaktyvus]. 2021. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102344>
  71. TEKIN, Z.H., AVCI, E., KARASU, S., TOKER, O.S. Rapid determination of emulsion stability by rheology-based thermal loop test. *Science Direct* [interaktyvus]. 2020, 109037. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109037>
  72. ANDRE, V., WILLWNBACHER, N., DEBUS, H., RIEGER, J. Prediction of Emulsion Stability: Facts and Myth. *Cosmetics and Toiletries Manufacture Worldwide* [interaktyvus]. 2018. Prieiga internete: <<https://www.mvm.kit.edu/download/AME-No-Wi-reviewed-21.pdf>>
  73. SINGH, C.K.S., HUI-PENG, L., YEN-PIN KHOO, J. Effects of high-energy emulsification methods and environmental stresses on emulsion stability and retention of tocotrienols encapsulated in Pickering emulsions. *Science Direct* [interaktyvus]. 2022, 111061. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111061>
  74. CRISTOFOLINI, L., LIGGIERI, L. Emulsification and emulsion stability. *Science Direct* [interaktyvus]. 2021, 102344. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102344>
  75. Niu, h., WENDUO, W., DOU, Z. Multiscale combined techniques for evaluating emulsion stability: A critical review. *Science Direct* [interaktyvus]. 2023, 102813. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102813>
  76. LANGEVIN, D. Coalescence in foams and emulsions: Similarities and differences. . *Science Direct* [interaktyvus]. 2019, 23-31. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.09.001>
  77. PARK, S.H., HONG, R., CHOI, S.J. Prevention of Ostwald ripening in orange oil emulsions: Impact of surfactant type and Ostwald ripening inhibitor type. *Science Direct* [interaktyvus]. 2020, 110180. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110180>
  78. JAIN, A., DUVVURI, L., FARAH, S. Antimicrobial Polymers. *Wiley Online Library* [interaktyvus]. 2014, 239. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/adhm.201400418>
  79. GOMEZ-ESTACA, J., LOPEZ-DE-DISCASSTILLO, C., GAVARA, F. Advances in antioxidant active food packaging. *Science Direct* [interaktyvus]. 2014, 42-51. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.10.008>
  80. KHANEGHAH, A.M., HASHEMI, S.M., LIMBO, S. Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. *Science Direct* [interaktyvus]. 2018, 1-19. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.05.001>
  81. AHARI, H., SOUFIANI, P. Smart and Active Food Packaging: Insights in Novel Food Packaging. *Frontiers in Microbiology* [interaktyvus]. 2021. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.657233>

82. APPENDINI, P., HOTCHKISS, J. Review of antimicrobial food packaging. *Science Direct* [interaktyvus]. 2022, 113-126. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S1466-8564\(02\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S1466-8564(02)00012-7)
83. SHARMA, S., BARKAUSKAITE, S., JAISWAL, A.K. Essential oils as additives in active food packaging. *Science Direct* [interaktyvus]. 2021, 128403. Prieiga per doi: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814620322652>
84. RIBEIRO-SANTOS, R., ANDRADE, M. Use of essential oils in active food packaging: Recent advances and future trends. *Science Direct* [interaktyvus]. 2017, 132-140. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.11.021>
85. BASTARRACHEA, L. J., D. E. WONG, M. J. ROMAN, Z. LIN, J. M. GODDARD. Active Packaging Coatings. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2015, 5 (4), 771–791. Prieiga per doi: [10.3390/coatings504077](https://doi.org/10.3390/coatings504077)
86. REHMAN, R., JAFARI, S.M., AADIL, R.M. Development of active food packaging via incorporation of biopolymeric nanocarriers containing essential oils. *Science Direct* [interaktyvus]. 2020, 106-121. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.001>
87. YAM, K., P. TAKHISTOV, J. MILTZ. Intelligent packaging: Concepts and applications. *Journal of Food Science* [interaktyvus]. 2005, 70 (1), 1–10. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/adhm.201424851>
88. MANSO, S., CACHNO-NERIN, F., BACERRIL, R. Combined analytical and microbiological tools to study the effect on *Aspergillus flavus* of cinnamon essential oil contained in food packaging. *Science Direct* [interaktyvus]. 2013, 370-378. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.07.018>
89. YOUSSEF, A.M., EL-SAYED, S.M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. *Science Direct* [interaktyvus]. 2018, 19-27. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.088>
90. SAMYN, P. Active coating for packaging papers with controlled thermal release of encapsulated plant oils. *Science Direct* [interaktyvus]. 2022. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102106>
91. LOPEZ-GOMEZ, A., NAVARRO-MARTINEZ, A. Active Paper Sheets Including Nanoencapsulated Essential Oils: A Green Packaging Technique to Control Ethylene Production and Maintain Quality in Fresh Horticultural Products—A Case Study on Flat Peaches. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2020, 9(12). Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/foods9121904>
92. KUAI, L., LIU, F., BOR-SEN, C. Controlled release of antioxidants from active food packaging: A review. *Science Direct* [interaktyvus]. 2021. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106992>
93. HE, Y., LI, H., XIANG, F., PENG, L. Carboxymethyl cellulose/cellulose nanocrystals immobilized silver nanoparticles as an effective coating to improve barrier and antibacterial properties of paper for food packaging applications. *Science Direct* [interaktyvus]. 2021. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117156>
94. VALERO, D., VALVERDE, J.M., MARTINEZ-ROMERO, D., GUILLEN. F. The combination of modified atmosphere packaging with eugenol or thymol to maintain quality, safety and functional properties of table grapes. *Science Direct* [interaktyvus]. 2006, 317-327. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2006.04.011>
95. KOSTOVAL, I., LASHEVA, V., GEORGIEVA, D. Characterization oh active packaging materials with coriander essential oil. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*

- [interaktyvus]. 2020, 2085-2093. Prieiga internete: <file:///C:/Users/User/Downloads/CHARACTERIZATION%20OF%20ACTIVE%20PAPER%20PACKAGING%20MATERIALS%20WITH.pdf>
96. TIAN, F., DECKER, E., GODDARD, J. Controlling lipid oxidation of food by active packaging technologies. *Royal society of chemistry* [interaktyvus]. 2013, 5. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/fo/c3fo30360h/unauth>
  97. ECHEGOYEN, Y., NERIN, Performance of an active paper based on cinnamon essential oil in mushrooms quality. *Science Direct* [interaktyvus]. 2015, 30-36. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.032>
  98. BASTARRACHEA, L., S. DHAWAN, S. S. SABLANI. Engineering properties of polymeric-based antimicrobial films for food packaging. *Food Engineering Reviews. Springer Link* [interaktyvus]. 2011, 3, 79–93. Prieiga internete: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12393-011-9034-8>
  99. BURUAGA-RAMIRO, C., VALENZUELA, S.V. Development of an antimicrobial bioactive paper made from bacterial cellulose. *Science Direct* [interaktyvus]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.234>
  100. TODOROVA, D., YAVOROV, N., LASHEVA, V. Lavender Essential Oil as Antibacterial Treatment for Packaging Paper. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2023, 13(1), 32. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/coatings13010032>
  101. TURKI, A., ASMA, E.O., SLAH, M. Characterization and Antimicrobial Activity Studies of Agave Sheets with Thymol and Clove Oil for Active Packaging. *Journal of Natural Fibers* [interaktyvus]. 2023. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1080/15440478.2023.2178583>
  102. TOMIC, A., ŠOVLJANSKI, O., NIKOLIC, V. Screening of Antifungal Activity of Essential Oils in Controlling Biocontamination of Historical Papers in Archives. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2023, 12(1), 103. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/antibiotics12010103>
  103. STANLEY, J., JOHN, A., ČREŠNAR, K.P. Active Agents Incorporated in Polymeric Substrates to Enhance Antibacterial and Antioxidant Properties in Food Packaging Applications. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2023, 1-27. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/macromol3010001>
  104. CAMPELO, P. H.; JUNGUEIRA, L.A.; RESENDE, J.V., BORGES, S.V. Stability of lime essential oil emulsion prepared using biopolymers and ultrasound treatment. *Int. J. Food Prop* [interaktyvus]. 2017, 20, S564-S579. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1303707>
  105. LINKE, C., DRUSCH, S. Turbidity in oil-in-water-emulsions — Key factors and visual perception. *Science Direct* [interaktyvus]. 2016, 202-210. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.07.019>
  106. FADIJI, T., RASHVAND, M., DARAMOLA, M.R. A Review on Antimicrobial Packaging for Extending the Shelf Life of Food. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* [interaktyvus]. 2023, 11(2), 590. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/pr11020590>
  107. GULCIN, I. Antioxidant activity of eugenol: A structure-activity relationship study. *National Library of Medicine* [interaktyvus]. 2011, 14, 975–985. Prieiga per doi: [10.1089/jmf.2010.0197](https://doi.org/10.1089/jmf.2010.0197)

108. CHEN, X.; SHANG, S.; YAN, F.; JIANG, H. Antioxidant Activities of Essential Oils and Their Major Components in Scavenging Free Radicals, Inhibiting Lipid Oxidation and Reducing Cellular Oxidative Stress. *National Library of Medicine* [interaktyvus]. 2023, 28, 4559. Prieiga per doi: DOI: 10.3390/molecules28114559
109. HOSPODAROVA, V., SINGOVSKA, E., STEVULOVA, N. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. *Scientific Research an Academic Publisher* [interaktyvus]. 2018, 9(6). Prieiga per doi: 10.4236/ajac.2018.96023
110. TARHAN, I. A robust method for simultaneous quantification of eugenol, eugenyl acetate, and  $\beta$ -caryophyllene in clove essential oil by vibrational spectroscopy. *Science Direct* [interaktyvus]. 2021, 191. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112928>
111. PENG, S. Storage stability and antibacterial activity of eugenol nanoliposomes prepared by an ethanol injection-dynamic high-pressure microfluidization method. *Journal of food protection* [interaktyvus]. 2015, 78(1), 22–30. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-14-246>
112. ANUAR, H., NUR FATIN IZZATI, A.B., SHARIFAH, S. Impregnation of Cinnamon Essential Oil into Plasticised Polylactic Acid Biocomposite Film for Active Food Packaging. *Spinger Link* [interaktyvus]. 2017, 149–156. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s41783-017-0022-1>
113. VALERO, D., VALVERDE, J.M., MARTINEZ-ROMERO, D., GUILLEN. F. The combination of modified atmosphere packaging with eugenol or thymol to maintain quality, safety and functional properties of table grapes. *Science Direct* [interaktyvus]. 2006, 317-327. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2006.04.011>

## Priedai

### 1 priedas. Mokslinių tyrimų viešinimas

#### **Straipsniai recenzuojamuose mokslo leidiniuose:**

1. Navikaite-Snipaitiene, Vesta; **Spirikavice, Kamile**; Siugzdaite, Jurate; Grigonyte, Egle Beatrice; Rutkaite, Ramune. Preparation and biological activity studies of octenyl succinic anhydride starch-based emulsions containing natural essential oils and their components // Applied sciences. Basel : MDPI. ISSN 2076-3417. 2024, vol. 14, iss. 10, art. no. 4050, p. 1-16. DOI: 10.3390/app14104050. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 2,700; AIF: 5,550; IF/AIF: 0,486; Q2 (2022, InCites JCR SCIE)].

#### **Mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijose:**

1. Navikaite-Snipaitiene, Vesta; **Spirikavice, Kamile**; Rutkaite, Ramune; Galkauskaite, Emilija; Siugzdaite, Jurate; Grigonyte, Egle Beatrice. Active paper coatings containing essential oils and their components // Baltic polymer symposium 2023, Jelgava, Latvia, September 20–22, 2023: book of abstracts. Jelgava : Latvian university of life sciences and technologies. 2023, p. 40.

2. Rutkaite, Ramune; Navikaite-Snipaitiene, Vesta; **Spirikavice, Kamile**; Grigonyte, Egle Beatrice; Siugzdaite, Jurate. Bioactive paper coatings containing clove essential oil, eugenol and cinnamon aldehyde // 3rd CIRCUL-A-BILITY conference "Re thinking packaging for circular & sustainable food supply chains of the future", 11-13 September 2022, Madrid, Spain: conference book. 2023, 8, p. 83-84.

3. Navikaite-Snipaitiene, Vesta; **Spirikavice, Kamile**; Rutkaite, Ramune. Incorporation of essential oils components in modified starch for active food packaging applications // Chemistry and chemical technology: proceedings of international scientific conference, Kaunas, 2022. Kaunas : Kaunas university of technology. ISSN 2538-7359. 2022, p. 178.

4. Rutkaite, Ramune; Navikaite-Snipaitiene, Vesta; **Spirikavice, Kamile**. Immobilization of essential oils and their components in starch sodium octenyl succinate for active packaging applications // 2nd Circul-a-Bility conference, Ljubljana, 12-14 September 2022: book of abstracts / Igor Karlovits, Milena Corredig (eds.). Ljubljana : Pulp and paper institute, 2022. ISBN 9789619042472. p. 55-56.