



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimo sukietintose emulsijose ir aerogeliuose tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Greta Švernickaitė

Projekto autorė

Prof. Dr. Daiva Leskauskaitė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimo sukietintose emulsijose ir aerogeliuose tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Maisto mokslas ir sauga (kodas 6211FX011)

Greta Švermickaitė

Projekto autorė

Prof. Dr. Daiva Leskauskaitė

Vadovė

Doc. Dr. Rimantė Vinauskienė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Greta Švermickaitė

Šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimo sukietintose emulsijose ir aerogeliuose tyrimai

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, **Gretos Švermickaitės**, baigiamasis projektas tema „**Šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimo sukietintose emulsijose ir aerogeliuose tyrimai**“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Švernickaitė, Greta. Šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimo sukietintose emulsijose ir aerogeliuose tyrimai. Magistro baigiamasis projektas / vadovė Prof. Dr. Daiva Leskauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Technologijų mokslai, Maisto technologijos.

Reikšminiai žodžiai: *dvigubosios emulsijos, išrūgų baltymų izoliatas, aerogeliai, konjako gliukomananas, įkapsuliavimas, lipofilinis ir hidrofiliinis šaltalankių ekstraktai.*

Kaunas, 2020. 69 p.

Santrauka

Šio tiriamojo darbo tikslas – nustatyti skirtingomis savybėmis pasižyminčių šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimo galimybes į sukietintas, išrūgų baltymais stabilizuotas dvigubąsias emulsijas bei išrūgų baltymų ir konjako gliukomanano aerogelius.

Tyrimų metu tirtos šios sistemos: 1) dvigubosios emulsijos, su įkapsuliuotais lipofiliniu šaltalankių ekstraktu A fazėje ir hidrofiliiniu šaltalankių ekstraktu V₁ fazėje, kuriose ekstraktų santykis (30/20 ir 20/20), antrojo homogenizavimo laikas (10, 20, 30, 40 min.), vidinės ir išorinės fazių santykis (40:60), išorinė vandens fazė stabilizuojama su 15 % išrūgų baltymų izoliatu; 2) Konjako gliukomanano hidrogeliai, kurių paruošime naudojami skirtingų koncentracijų (0,1, 0,2, 0,3 ir 0,4 M) Na₂CO₃ tirpalai polisacharido molekulių deacetilinimui; 3) Konjako gliukomanano (KG), deacetilinto skirtingų koncentracijų (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 M) Na₂CO₃ tirpalais ir 20 % išrūgų baltymų izoliato (IBI) pagrindu pagaminti aerogeliai, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais. Dvigubųjų (sukietintų ir nesukietintų) emulsijų savybės vertintos šiais rodikliais: reologinės charakteristikos, nepertraukiamos išorinės vandens fazės sutinklinimo temperatūra, spalva, dalelių dydis ir pasiskirstymas, antioksidacinis aktyvumas, juslinės savybės. Konjako gliukomanano hidrogeliai charakterizuoti rodikliais: brinkimas, tekstūros profilis, reologinės charakteristikos. Konjakoko gliukomanano ir išrūgų baltymų izoliato pagrindu pagamintų aerogelių vertinimui naudoti rodikliai: porėtumas, ir morfologija, hidrofiliinio ekstrakto įgėrimas, antioksidacinis aktyvumas, įkapsuliavimo efektyvumas, spalva, tekstūros savybės.

Nustatyta, kad dvigubosios emulsijos yra tinkamos sistemos lipofilinio ir hidrofiliinio šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimui, kai išorinės vandens fazėje (V₂) naudojamas išrūgų baltymų izoliatas, kadangi terminio apdorojimo metu išrūgų baltymai suformuoja negrižtamą gelį, tokiu būdu sukietindami ir tuo pačiu stabilizuodami emulsijas. Dvigubosios emulsijos, su įkapsuliuotais lipofiliniu ir hidrofiliiniu šaltalankių ekstraktais, pasižymi geromis antioksidacinio aktyvumo savybėmis, kurios laikymo metu esant (20°C) temperatūrai, tolygiai mažėja. Homogenizavimo trukmės ilgėjimas lemia nesutinkintų emulsijų dalelių dydžio ir klampumo sumažėjimą, tačiau homogenizavimo trukmės įtaka sutinkintų emulsijų savybėms nepastebėta. Ryškesni skirtumai pastebėti, nustatant spalvos charakteristikas, kur emulsijos su 30/20 lipofilinio ir hidrofiliinio šaltalankių ekstrakto santykio kiekiu gaunamos gelsvesnės, nei emulsijose su 20/20 ekstraktų santykiu.

Konjako gliukomanano hidrogelių savybės priklauso nuo deacetilinimui naudojamos natrio karbonato koncentracijos. Hidrogelių paruošime naudojamuose natrio karbonato tirpaluose dominavo

šarminė aplinka, kurių pH svyruoja nuo 0.1 M ($10,29 \pm 0,04$) iki 0.4 M ($10,65 \pm 0,01$). Laikymo metu nuo 0 iki 240 valandų, hidrogelių vandens įgėrimas didėja. Hidrogeliai su 0.1 M koncentracija pasižymi geresnėmis vandens įgėrimo savybėmis, kurios, didinant natrio karbonato koncentraciją tolygiai mažėja. Negrižtamų termogelių elastingumo savybės, didinant Na_2CO_3 koncentraciją didėja nuo 0.1M ($7163 \pm 1,550$ Pa) iki 0.4 M ($322433 \pm 3,528$ Pa), kaip ir tekstūros profilio rodikliai, įskaitant kietumą, lipnumą, kramtomumą, gebėjimą atsistatyti.

Aerogelių savybės priklauso nuo jų paruošime naudojamo biopolimero tipo ir džiovavimo sąlygų. Konjako gliukomanano aerogeliuose išsidėsčiusios poros yra netaisyklingos formos ir bendras porų tūris priklauso nuo jų paruošime naudojamos natrio karbonato koncentracijos, kuriai didėjant bendras porų tūris didėja 0.2 M (0,026 cc/g). 0.3 M (0,028 cc/g) ir toliau didinant iki 0.4 M sumažėja (0,019 cc/g). 20 % išrūgų baltymų izoliato aerogeliuose išsidėsčiusios poros yra sferinės, o bendras porų tūris 0,135 cc/g. Konjako gliukomanano ir išrūgų baltymų aerogeliai yra tinkamos sistemos hidrofilinio šaltalankių ekstrakto įkapsuliavimui dėl gebėjimo absorbuoti hidrofilinį šaltalankių ekstraktą. Konjako gliukomanano aerogeliuose ekstrakto įgėrimo santykis laikymo metu (0,5 – 15 %), o išrūgų baltymų aerogeliuose nuo (0,3 – 2,5 %).

Svermickaite, Greta. Investigation of Encapsulation of Sea Buckthorn Extracts in Gelled Emulsion and Aerogel/ supervisor Prof. Dr. Daiva Leskauskaitė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: *multiple emulsion, whey protein isolate, aerogels, konjac glucomannan, encapsulation, lipophilic and hydrophilic sea buckthorn extracts.*

Kaunas, 2020. 69 p.

Summary

The aim of this study was to determine the possibilities of encapsulation of sea buckthorn extracts with different properties into hardened, whey protein stabilized double emulsions and whey protein and konjac glucomannan aerogels.

The following systems were investigated during the research: 1) multiple emulsions with loaded lipophilic sea buckthorn extract in phase A and hydrophilic sea buckthorn extract in inner aqueous phase V_1 , in which the ratio of extracts (30/20 and 20/20), second homogenization time (10, 20, 30, 40 min.), inner and external phases ratio (40:60), external aqueous phase stabilized with 15 % whey protein isolate; 2) Konjac glucomannan hydrogels prepared with different concentrations (0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 M) of Na_2CO_3 solutions for deacetylation of KG molecules; 3) Konjac glucomannan (KGM) deacetylated with different concentrations (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 M) of Na_2CO_3 solutions and 20 % whey protein isolate based aerogels with loaded sea buckthorn extracts. These parameters were evaluated in (heat-induced and not heat induced) multiple emulsions gels: rheological characteristics, kinetic of external aqueous phase, color, particle size and distribution, antioxidant activity, sensory properties; Konjac glucomannan hydrogels studies: swelling ratio, texture profile, rheological characteristics, influence of Na_2CO_3 on hydrogel hardness and viscous elasticity properties; in the studies of konjac glucomannan and whey protein isolate-based aerogels: was porosity and morphological view was established, absorption of hydrophilic extract, antioxidant activity, encapsulation efficiency, color, texture profile.

Double emulsions have been found to be suitable systems for encapsulating lipophilic and hydrophilic sea buckthorn extracts when whey protein isolate is used in the external aqueous phase (V_2), as whey proteins form an irreversible gel during heat treatment, thereby hardening and stabilizing the emulsion. Double emulsions, encapsulated with lipophilic and hydrophilic sea buckthorn extracts, have good antioxidant properties, which decrease steadily during storage at (20 ° C). The prolongation of the homogenization time results in a decrease in the particle size and viscosity of the uncoated emulsions, but no effect of the homogenization time on the properties of the crosslinked emulsions was observed. More pronounced differences were observed in the determination of color characteristics, where emulsions with a ratio of 30/20 lipophilic to hydrophilic sea buckthorn extract were obtained yellowish than emulsions with a ratio of 20/20 extracts.

The properties of konjac glucomannan hydrogels depend on the concentration of sodium carbonate used for deacetylation. The sodium carbonate solutions used in the preparation of the hydrogels were dominated by an alkaline environment with pH ranging from 0.1 M (10.29 ± 0.04) to 0.4 M (10.65 ±

0.01). During storage from 0 to 240 hours, the water uptake ratio of the hydrogels increases. Hydrogels with a concentration of 0.1 M have better water absorption properties, which decrease steadily with increasing sodium carbonate concentration. The elastic properties of irreversible thermogels increase with increasing Na_2CO_3 concentration from 0.1 M (7163 ± 1.550 Pa) to 0.4 M (322433 ± 3.528 Pa), as well as texture profile indicators, including hardness, stickiness, chewability, recovery.

The properties of aerogels depend on the type of biopolymer used in their preparation and the drying conditions. The pores in the konjac glucomannan aerogels are irregular in shape and the total pore volume depends on the concentration of sodium carbonate used in their preparation, which increases the total pore volume by 0.2 M (0.026 cc/g). 0.3 M (0.028 cc/g) and further increasing to 0.4 M decreases (0.019 cc/g). The pores in the aerogels of 20% whey protein isolate are spherical with a total pore volume of 0.135 cc / g. Konjac glucomannan and whey protein aerogels are suitable systems for encapsulating hydrophilic sea buckthorn extract due to their ability to absorb hydrophilic sea buckthorn extract. In konjac glucomannan aerogels the ratio of extract absorption during storage (0.5 - 15%), and in whey protein aerogels (0.3 - 2.5%).

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS	10
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	11
IVADAS	13
1. MOKSLINĖS LITERATŪROS ANALIZĖ	15
1.1. Biologiškai aktyvių junginių įkapsuliavimo sistemos, naudojamos maisto gamyboje	15
1.1.1. Matricos gamybai naudojamos medžiagos	17
1.1.2. Įkapsuliuojamoms medžiagoms keliami reikalavimai	17
1.2. Sukietintų dvigubųjų emulsijų panaudojimo galimybės bioaktyvių junginių įkapsuliavimui .	18
1.2.1. Dvigubųjų emulsijų stabilizavimo mechanizmas	20
1.2.2. Baltymais stabilizuotos emulsijos	21
1.2.3. Emulsijų stabilizavimas, taikant karštą ir šaltą gelių gamybos būdą	22
1.3. Aerogelių ypatumai ir panaudojimas maistinių biologiškai aktyvių junginių įkapsuliavime ..	22
1.3.1. Baltymų pagrindu pagamintų aerogelių savybės ir ypatumai.....	24
1.3.2. Polisacharidų pagrindu pagamintų aerogelių savybės ir ypatumai	24
2. DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI	27
3. TYRIMŲ MEDŽIAGOS IR METODAI	28
3.1. Tyrimams naudotos medžiagos.....	28
3.2. Dvigubųjų emulsijų, skirtų šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimui, gamyba.....	28
3.3. Aerogelių, skirtų šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimui, gamyba	30
3.3.1. KG hidrogelių gamyba	30
3.3.2. KG aerogelių gamyba.....	30
3.3.3. IBI aerogelių gamyba	31
3.4. Dvigubųjų emulsijų, į kurias įkapsuliuoti lipofilinis ir hidrofilinis šaltalankių ekstraktai, tyrimo metodai.....	31
3.4.1. Reologinių charakteristikų nustatymas.....	31
3.4.2. Dvigubųjų emulsijų sutinklinimo temperatūros nustatymas	32
3.4.3. Spalvos nustatymas	32
3.4.4. Dalelių dydžio nustatymas.....	32
3.4.5. Antioksidacinio aktyvumo nustatymas <i>DPPH</i> +radikalų surišimo metodu	33
3.4.6. Tekstūros profilio analizė	33
3.5. KG hidrogelių savybių tyrimo metodai.....	33
3.5.1. Vandens įgėrimo nustatymas	33
3.5.2. pH reikšmės nustatymas	34
3.5.3. Reologinių charakteristikų nustatymas.....	34
3.5.4. Tekstūros profilio analizė	34
3.6. Aerogelių savybių tyrimo metodai.....	34
3.6.1. Ekstrakto įgėrimo nustatymas.....	34
3.6.2. Spalvos nustatymas	35
3.6.3. Tekstūros profilio analizė	35
3.6.4. Antioksidacinio aktyvumo nustatymas.....	35
3.6.5. Įkapsuliavimo efektyvumo nustatymas	35
3.6.6. Aerogelių porėtumo nustatymas	36

3.6.7. Morfologinis tyrimas	36
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	37
4.1. Sukietintų dvigubųjų emulsijų panaudojimo ekstrakto įkapsuliuvimui galimybių tyrimas	37
4.1.1. V/A/V emulsijoje įkapsuliuojamų šaltalankių ekstraktų santykio nustatymas	37
4.1.2. Nepertraukiamos išorinės vandens fazės sutinklinimo sąlygų tyrimas	38
4.1.3. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, dalelių dydžio tyrimas	40
4.1.4. Nesutinkintu ir sutinkintu dvigubųjų emulsijų su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, reologinių savybių tyrimai.....	42
4.1.5. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, antioksidacinio aktyvumo tyrimas ⁴⁴	
4.1.6. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankio ekstraktais, juslinių savybių vertinimas instrumentiniais metodais.....	45
4.2. KG aerogelių savybių ir tinkamumo šaltalankių ekstraktų įkapsuliuvimui tyrimas	47
4.2.1. KG hidrogelių savybių tyrimas	47
4.3. Aerogelių panaudojimo, šaltalankių ekstrakto įkapsuliuvimui, galimybių tyrimas	50
4.3.1. Hidrofilinio šaltalankių ekstrakto reologinių charakteristikų tyrimas.....	50
4.3.2. KG ir IBI pagrindu pagamintų aerogelių, porėtumo ir morfologinio vaizdo nustatymas	51
4.3.3. Šaltalankių ekstrakto įgėrimo į KG ir IBI aerogelius tyrimas	54
4.3.4. KG ir IBI aerogelių su įkapsuliuotu šaltalankių ekstraktu, antioksidacinių savybių tyrimas..	56
4.3.5. Šaltalankių ekstrakto įkapsuliuavimo efektyvumo KG ir IBI aerogeliuose tyrimai	57
4.3.6. KG aerogelių su įkapsuliuotu šaltalankio ekstraktu, spalvos vertinimas	58
IŠVADOS	60
LITERATŪROS SĄRAŠAS	61
PRIEDAI.....	67
1 priedas.	67
2 priedas.	68

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 Lentelė. Šaltalankių ekstraktų savybės.....	28
2 Lentelė. Dvigubųjų emulsijų sutinklinimo temperatūros priklausomybė nuo šaltalankių ekstraktų santykio emulsijose.....	39
3 Lentelė. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, vidutinio dalelių dydžio priklausomybė nuo emulsijų sudėties ir homogenizavimo trukmės.....	41
4 Lentelė. Reologinių charakteristikų priklausomybė nuo emulsijos sudėties ir homogenizavimo laiko.....	44
5 Lentelė. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankio ekstraktais, spalvos charakteristikos.	45
6 Lentelė. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, tekstūros profilio rodikliai.....	46
7 Lentelė. Hidrogelių, pagamintų su skirtinga natrio karbonato koncentracija, tekstūros profilio rodikliai	48
8 Lentelė. Na ₂ CO ₃ koncentracijos įtaka KG termogelio kietumui – G', esant 25 °C temperatūrai. .	50
9 Lentelė. kirtingų koncentracijų hidrofilinio šaltalankių ekstrakto reologinės charakteristikos.	51
10 Lentelė. Aerogelių, pagamintų iš su KG ir IBI gelių, porėtumo rodikliai.....	52
11 Lentelė. Šaltalankių ekstraktų koncentracijos ir KG aerogelių gamyboje panaudotos Na ₂ CO ₃ koncentracijos įtaka KG aerogelių su įkapsuliuotu šaltalankių ekstraktu spalvos rodikliams.	59

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Mikroįkapsuliavimo procedūros (Maria ir kt, 2015)	15
2 pav. Dvigubųjų emulsijų paruošimo schema.	18
3 pav. Emulsijų destabilizacijos procesų schema.....	20
4 pav. Bioaktyvaus junginio įterpimo į aerogelį būdai.....	23
5 pav. Konjako gliukomanano cheminė struktūra.....	25
6 pav. $V_1/A/V_2$ emulsijų paruošimo schema.	29
7 pav. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, paruošimo schema.....	29
8 pav. Lipofiliniu arba hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu įkapsuliuotų emulsijų, keičiant terminio apdoravimo, $V_1/A/V_2$ homogenizavimo laiką ir V_1/A bei V_2 fazių santykio kiekį, paruošimo schema	30
9 pav. Aerogelių paruošimo etapai juos liofilizuojant. (Wang ir kt., 2017).	31
10 pav. Pagrindiniai gelio paruošimo, superkritiniam CO_2 džiovinimui, etapai.....	31
11 pav. Dvigubosios sutinkintos emulsijos, su įkapsuliuotu lipofiliniu šaltalankių ekstraktu, kai: a) V_1/A ir V_2 fazių santykis 30/70; b) (V_1/A ir V_2 fazių santykis 40/60.	37
12 pav. Dvigubosios sutinkintos emulsijos, su įkapsuliuotu šaltalankių ekstraktu, kai V_1/A ir V_2 fazių santykis 40/60	38
13 pav. Dvigubųjų emulsijų su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais mechaniniai spektrai, užrašyti didinant temperatūrą nuo 20 iki 75 °C (G' , G'') ir mažinant temperatūrą nuo 75 iki 20 °C (G' atv ir G'' atv): a) emulsija po 20 minučių komogenizavimo, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 20/20; b) emulsija po 30 minučių homogenizavimo, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 30/20.	40
14 pav. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, dalelių dydžio pasiskirstymo priklausomybė nuo emulsijų sudėties ir homogenizavimo trukmės: a) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 30/20; b) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 20/20.	41
15 pav. Nesutinkintų dvigubųjų emulsijų $V/A/V$ su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais homogenizavimo trukmės įtaka klampai: a) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 30/20; b) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 20/20.....	42
16 pav. Sutinkintų dvigubųjų emulsijų $V/A/V$ su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais homogenizavimo trukmės įtaka klampai: a) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 30/20; b) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 20/20.....	43
17 pav. $V/A/V$ emulsijų, su skirtingose fazėse įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, antioksidacinio aktyvumo kitimas laikymo metu: a) po sutinkinimo; b) prieš sutinkinimą.	45
18 pav. Hidrogelių, su KG deacetilinimui naudotomis skirtingomis natrio karbonato koncentracijomis, įgėrimo nustatymas.....	47
19 pav. KG tirpalų, pagamintų su skirtinga natrio karbonato koncentracija, klampos kreivės.	48

20 pav. KG hidrogelių G' ir G'' pokyčiai, priklausomai nuo temperatūros, kai jų gamybai buvo naudojama skirtinga Na ₂ CO ₃ koncentracija, a) 0,3 M Na ₂ CO ₃ ; b) 0,4 M Na ₂ CO. G' ir G'' vaizduoja kitimą didinant temperatūrą, G' _{atv} G'' _{atv} vaizduoja kitimą mažinant temperatūrą.	49
21 pav. Skirtingos koncentracijos hidrofilinio šaltalankių ekstraktų klampos kreivės.	51
22 pav. KG aerogelių, pagamintų su skirtingomis Na ₂ CO ₃ koncentracijomis, morfologinio vaizdo nuotraukos SEM.	53
23 pav. Aerogelio, paruošto su 15 % koncentracijos IBI, morfologinio vaizdo nuotraukos SEM. ...	53
24 pav. Hidrofilinio šaltalankių ekstrakto koncentracijos vandeniniame tirpale įtaką įgėrimui į KG aerogelius, kai ekstraktų koncentracija: a) 15 %; b) 20 %; c) 25 %;	54
25 pav. Šaltalankių ekstrakto kiekio įtaka KG aerogelio, pagaminto su 0,2M Na ₂ CO ₃ įgėrimui.	55
26 pav. Šaltalankių ekstrakto kiekio įtaka IBI aerogelių įgėrimui.	55
27 pav. KG aerogelių, su įkapsuliuotu 15% hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu, antioksidacinio aktyvumo kitimas laikymo metu.	56
28 pav. IBI aerogelių, su įkapsuliuotu skirtingos koncentracijos šaltalankio ekstraktu, antioksidacinių savybių kitimas laikymo metu.	57
29 pav. Šaltalankių ekstrakto įkapsuliovimo efektyvumo KG aerogeliuose kitimas laikymo metu.	57
30 pav. Skirtingos koncentracijos šaltalankių ekstrakto įkapsuliovimo efektyvumo, IBI aerogeliuose kitimas, laikymo metu.	58

ĮVADAS

Šiuolaikinėje visuomenėje maisto gamintojai ir mokslininkai didelį dėmesį skiria įvairių maisto medžiagų, pasižyminčių biologiniu aktyvumu bei galinčių turėti teigiamos įtakos vartotojų sveikatai ir gerovei, charakterizavimui. Didžioji dalis biologiškai aktyvių junginių yra nestabilūs, todėl greitai skyla maisto perdirbimo bei laikymo metu, dėl ko prarandamas jų biologinis aktyvumas ir galima nauda žmonių sveikatai. Tokios problemos sprendimui, naujų maisto produktų kūrimo naujos technologijos turi būti derinamos su tradicinių metodų naudojimu, siekiant kontroliuoti tam tikrų maisto komponentų biologinį prieinamumą ir pagerinti biologiškai aktyvių komponentų stabilumą [2]. Bioaktyvių junginių įterpimas į maisto sistemas, produktui suteikiant papildomų funkcinių savybių gali būti pagerintas, gamyboje taikant mikroįkapsuliavimo technologiją, kuri plačiai naudojama ne tik maisto pramonėje, bei ir sveikatos srityje, kur reikalingas bioaktyvių junginių stabilumas, veiksmingumas ir biologinis prieinamumas.

Iš daugelio mikroįkapsuliavimo metodų, dvigubosios emulsijos (V/A/V) yra dažnai maisto pramonėje naudojamos bioaktyvių junginių įkapsuliavimo sistemos, kurių nauda siejama su sumažintu riebalų kiekiu produktuose, nepageidaujamų junginių maskavimu, maisto skoninių savybių gerinimu [1]. Šių emulsijų stabilumas yra svarbus parametras, priklausantis nuo stabilizavimui naudojamų emulsiklių koncentracijos ir tipo [42]. Emulsijų stabilizavimui gali būti naudojami sintetiniai emulsikliai, tačiau vis didesnis dėmesys teikiamas biopolimerų tipo emulsikliams, kurie gali stabilizuoti emulsijas sudarydami gelius.

Plečiant mikroįkapsuliavimo galimybių pritaikymą ir naujų metodų kūrimą, biopolimerų pagrindu pagaminti aerogeliai, sulaukia didelio dėmesio dėl savo savybių ir esamų bei potencialių pritaikymo galimybių įvairiose srityse, įskaitant ir maisto pramonę. Iki šiol žinomi aerogelių pavyzdžiai maisto technologijose, tai adsorbentai, sugeriantys išsiskyrusią perteklinę drėgmę nuo produkto paviršiaus. Bioaktyvių junginių įkapsuliavimo į aerogelius ir tokių sistemų panaudojimo maisto sistemose koncepcija dar nėra plačiai ištyrinėta, todėl svarbu išsiaiškinti skirtingų biopolimerų įtaką aerogelio savybėms.

Tiriamąjį darbo tikslas – nustatyti skirtingomis savybėmis pasižyminčių šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimo galimybes į sukietintas, išrūgų baltymais stabilizuotas dvigubąsias emulsijas bei išrūgų baltymų ir konjako gliukomanano aerogelius. Tikslu įgyvendinimui keliami šie uždaviniai:

1. naudojant dviejų pakopų homogenizavimo būdą, pagaminti išrūgų baltymais stabilizuotas dvigubąsias emulsijas (V/A/V), kurių A fazėje būtų įkapsuliuotas lipofilinis šaltalankių ekstraktas, o vidinėje vandens fazėje V_1 – hidrofilinis šaltalankių ekstraktas, ir nustatyti jų stabilumą;
2. nustatyti išrūgų baltymais stabilizuotų dvigubųjų emulsijų (V/A/V) su skirtingose fazėse įkapsuliuotais lipofiliniu ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktais, nepertraukiamos išorinės vandens fazės V_2 sutinkinimo sąlygas ir įvertinti šių emulsijų fizikines savybes;
3. nustatyti skirtingos koncentracijos Na_2CO_3 tirpalų įtaką konjako gliukomanano hidrogelių ir termiškai negrįžtamų gelių fizikinėms savybėms;
4. pagaminti aerogelius iš konjako gliukomanano kriogelių, taikant liofilizavimo džiovinimo būdą, nustatyti jų morfologines bei fizikines savybes ir tinkamumą šaltalankių ekstrakto įkapsuliavimui;

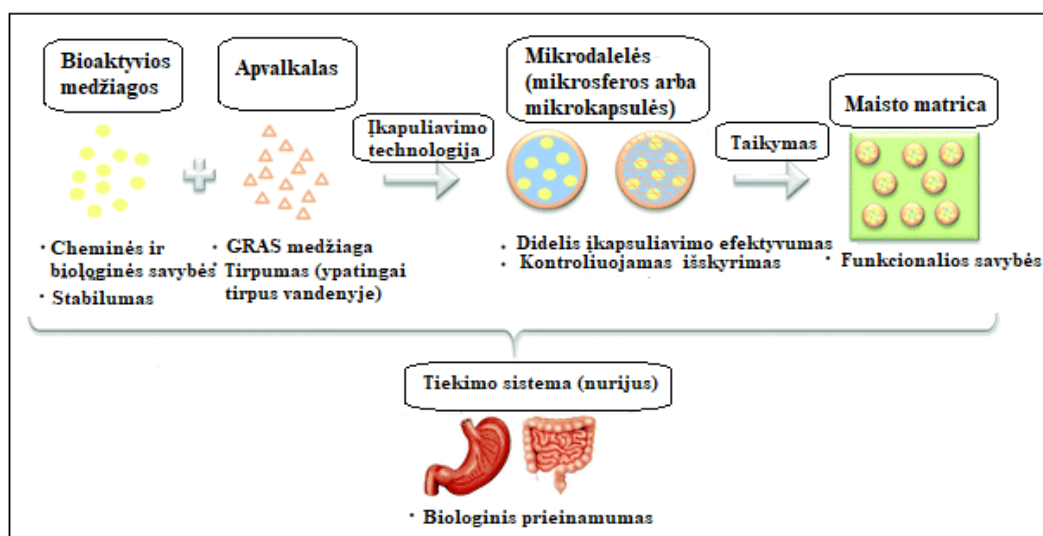
5. pagaminti aerogelius iš išrūgų baltymų alkogelių, taikant superkritinės CO₂ ekstrakcijos džiovavimo būdą ir nustatyti jų morfologines bei fizikines savybes ir tinkamumą šaltalankių ekstrakto įkapsuliavimui.

1. MOKSLINĖS LITERATŪROS ANALIZĖ

1.1. Biologiškai aktyviųjų junginių įkapsuliavimo sistemos, naudojamos maisto gamyboje

Mikroįkapsuliavimo koncepcija pirmiausiai pritaikyta farmacijos sektoriuje, kurios tikslas buvo kontroliuoti arba modifikuoti vaistinių medžiagų išsiskyrimą žmogaus organizme. Ši sritis vis dar yra pagrindinė, kurioje mikroįkapsuliavimo technologijų pritaikymas sudaro 68 %, tuo tarpu maisto sektoriuje jos sudaro tik 13 % [1]. Įkapsuliavimo metu biologiškai aktyvi medžiaga įterpiama į kitos – stabilizuojančios medžiagos vidų. Įkapsuliuojama medžiaga dar gali būti vadinama aktyviuoju agentu, užpildančiąja arba vidine faze, tuo tarpu kapsuliuojanti medžiaga vadinama danga, membrana, apvalkalu, išorine faze ar matrica [2].

Didžioji dalis biologiškai aktyviųjų junginių yra fiziškai, chemiškai ir/arba fermentiškai nestabilūs ir greitai skyla maisto perdirbimo bei laikymo metu, dėl ko prarandamas jų biologinis aktyvumas. Maisto pramonėje įkapsuliavimo technologija apsaugo bioaktyvias medžiagas nuo tokių aplinkos veiksnių, kaip: šviesa, drėgmė, šiluma ir deguonis. Taip pat, padeda užmaskuoti daugelio šių medžiagų nepageidaujamas jušlines savybes, tačiau svarbiausia, kad išlaiko bioaktyvaus junginio funkcines/biologines savybes, gerindama biologinį prieinamumą ir kontroliuodama biologiškai aktyviųjų junginių išsiskyrimą [3]. Mikroįkapsuliavimo technologijos eiga nuo bioaktyvaus junginio, kapsuliuojančios medžiagos ir mikroįkapsuliavimo procesų pasirinkimo iki galutinio pritaikymo, parodant svarbiausius kiekvieno žingsnio etapus, pavaizduota 1 paveiksle.



1 pav. Mikroįkapsuliavimo procedūros (Maria ir kt, 2015)

Mikrokapsulės yra dalelės, kurių skersmuo svyruoja nuo 1 iki 1000 mikrometrų. Dažniausiai pasitaiko dviejų tipų morfologinės dalelės: apvalkalo tipo, kai šerdis (bioaktyvus komponentas) arba jį turintis nešiklis (junginiai, palengvinantys atpalaidavimą) yra apsaugoti membrana ir matricos tipo, kai bioaktyvus komponentas yra pasiskirstęs medžiagos matricoje. Kapsuliavimo medžiaga, gamybos procesas, galutinė morfologija ir pritaikymas yra svarbūs veiksniai, į kuriuos reikia atsižvelgti, kuriant naujus produktus, panaudojant mikroįkapsuliavimo technologiją. Renkantis mikroįkapsuliavimo metodą, svarbu atsižvelgti į bioaktyvaus komponento stabilumą ir funkcines savybes. Ir norint pasiekti didelį įkapsuliavimo efektyvumą, būtina užtikrinti proceso atkuriamumą ir įveikti tokius

destabilizacijos procesus, kaip mikrosferų agregacija ir sukibimas [2]. Įvairūs įkapsuliavimo metodai apima emulsavimą, gelinimą, ekstruziją, nusodinimą, koacervaciją, purkštuvinį džiovinimą, džiovinimą šaltyje, superkritinių skysčių metodai ir kt. [3][4]. Skirtingi įkapsuliavimo metodai sukuria įvairias nanostruktūras ar mikrostruktūras, turinčias skirtingas fizikines ir chemines savybes.

Purkštuvinis džiovinimas yra vienas iš seniausių ir plačiausiai naudojamų įkapsuliavimo metodų maisto pramonės sektoriuje. Šis metodas yra efektyvus būdas įkapsuliuotus junginius paversti milteliais. Bioaktyvaus junginio savybės, tokios kaip apsauginė, stabilizavimo, tirpumo ir kontroliuojamo išsiskyrimo, gaunamos purkštuvinio džiovinimo metu [5]. Medžiagos, naudojamos purkštuviniame džiovinime gali būti polisacharidai, tokie kaip gumiarabikas, ciklodekstrinas, chitozanas ir maltodekstrinas. Taip pat, baltymai, pavyzdžiui, išrūgų baltymai, natrio kazeinatas, sojos baltymai [6]. Ši technologija taikoma, kai reikia įkapsuliuoti didelį kiekį maisto ingredientų, tokių kaip skoninės ir spalvinės medžiagos, vitaminai, mineralinės medžiagos, riebalai ir aliejai, apsaugant produktus nuo aplinkos sąlygų [7].

Koacervacijos metodas apibrėžiamas kaip reiškinys, apimantis skysčio–skysčio fazės atsiskyrimą iš medžiagos ar mišinio, dėl vandeniniame tirpale esančių skirtingai įkrautų polimerų elektrostatinės ir hidrofobinės sąveikos, vandenilinių ryšių [8]. Sąveika tarp biopolimerų priklauso nuo biopolimerų tipo (molinės masės, krūvio), pH, joninės jėgos ir biopolimerų santykio. Koacervacija dažniausiai naudojama lipofiliškų medžiagų įkapsuliavimui, pvz., ciberžolės oleorezinui, palmių aliejui ir β -karotenui, likopenui, liuteinui, vitaminui E, tačiau ne išimtis ir hidrofilinės medžiagos [9].

Džiovinimas šaltyje, dar vadinamas liofilizavimu, yra daugiapakopis procesas, kurį sudaro užšalimas, sublimacija (pirminis džiovinimas), desorbcija (antrinis džiovinimas) ir saugojimo etapai, gaunant sausą medžiagą [10]. Liofilizavimas plačiai naudojamas vandenyje tirpių medžiagų įkapsuliavimui [11]. Taip pat, lipofiliškų ingredientų įkapsuliavimui, vėliau juos emulsuojant. Bendras šio metodo privalumas yra tai, kad lengvai gaunama kapsulių matricos amorfinė būsena, net ir tada, kai matricos formavime naudojamos lengvai besikristalizuojančios medžiagos [12].

Gelinimas yra mikroįkapsuliavimo technika, pagrįstas galimybe sujungti polielektrolitus, esant daugiavalenčiams (Ca^{2+} , Ba^{+2} , Al^{+3}) jonams ir taikomas ekstruzijoje, emulsavime/gelinime [13]. Panaudojant ekstruziją, sferinės gelio dalelės gaunamos švirkštu ar purkštuku lašinant vandeninį polimero tirpalą į gelinimo vonelę, užpildytą $CaCl_2$ tirpalu. Emulsavimo/gelinimo metodas iš esmės grindžiamas iš polimerinio tirpalo pagamintomis emulsijomis, kai hidrofobiškumu pasižymintis aktyvus komponentas, lašiniu į kalcio druskos tirpalą [14]. Alginatas, chitozanas, pektinas, konjako gliukomananas ir karboksimetil celiuliozė – tai, dažniausiai gelinimo sistemose naudojamos polimerinės medžiagos [15].

Emulsavimo metodas dažniausiai naudojama technika maisto pramonėje, sėkmingai naudojama įkapsuliuoti bioaktyvius junginius, įskaitant riebalų rūgštis, vitaminus, fenolinius junginius, antocianinus, aliejus ir bioaktyvius ekstraktus. Šis metodas gali būti derinamas su purkštuvinio džiovinimo procesu, kurio metu išpurškiant emulsiją, gaunami sausi milteliai [16]. Emulsavimo privalumas tas, kad emulsijų gamybai naudojamos procedūros yra nesudėtingos, dalelių formavimui komponentų parinkimas ir paruošimo sąlygos santykinai lengvas ir nereikalaujantis papildomų sąlygų. gaunamas iš vandenyje tirpių maisto aktyviųjų agentų. Priklausomai nuo susidariusių fazių skaičiaus, emulsijos gali būti klasifikuojamos į dvineres arba viengubąsias ir daugianeres arba

dvigubą. Dispergavus baltymus polimeriniame organiniame tirpale, gaunama vienguba vanduo – aliejuje (V/A) emulsija. Dvigubai (V/A/V) emulsijai, pirmaisiai vandeninis baltyminis tirpalas sumaišomas su polimeriniu organiniu tirpikliu suformuojant pirminę emulsijos (V/A) fazę [17]. V/A/V emulsija ruošama pirminę emulsiją disperguojant išorinėje vandens fazėje su ištirpintu emulsikliu.

1.1.1. Matricos gamybai naudojamos medžiagos

Kapsuliuojančios medžiagos – matricos gamybai naudojamos medžiagos turi skirtingas chemines ir fizikochemines savybes, kurios lemia įkapsuliavimo proceso efektyvumą. Tinkamas medžiagos parinkimas yra svarbus žingsnis, lemiantis mikrokapsulės stabilumą, įkapsuliuotos medžiagos išlaikymo efektyvumą [18][19]. Didelėmis koncentracijomis naudojama medžiaga turi pasižymėti geromis reologinėmis savybėmis, stabilizuoti pagamintas kapsules, išlaikyti įkapsuliuotos medžiagos struktūrą perdirbimo bei laikymo metu [18][20]. Taip pat, gana svarbus mikrokapsulių tikslas – lengvas dozavimas, pagerinamas stabilumas laikymo metu, užmaskuojamas nepageidaujamas įkapsuliuotos medžiagos skonis, bei galimybė kontroliuoti medžiagos išsiskyrimo laiką patekus į virškinamąjį traktą [21].

Kapsuliuojanti medžiaga ir jos fizinė struktūra daro didelę įtaką galutiniam rezultatui. Vis dėlto yra tam tikrų apribojimų, nes įstatymai neleidžia maisto produktuose naudoti kai kurių medžiagų. Jos turi būti visuotinai pripažintos saugiomis, biologiškai skaidžios ir veiksmingai suformuojančios apsauginį barjerą tarp vidinės fazės ir ją supančių išorinių veiksnių [16][22]. Dažniausiai naudojamos kapsuliuojančios medžiagos yra angliavandenių polimerai (krakmolas ir celiuliozė bei jų dariniai), augalų ekstraktai (guma, galaktomananas, pektinai, sojos pupelių polisacharidas), mikrobinės ir gyvūninės kilmės polisacharidai (ksantanai, dekstranai ir chitozanas), taip pat baltymai (išrūgų baltymai, albuminas, želatina, kazeinas, žirnių baltymai), riebalai (stearino rūgštis, monogliceridai ir digliceridai) ir kitos medžiagos (parafinas, kai kurios neorganinės medžiagos) [23].

1.1.2. Įkapsuliuojamoms medžiagoms keliami reikalavimai

Įkapsuliavimui gali būti naudojamos įvairios sudėties, skirtingomis savybėmis pasižyminčios kietos, skystos ar dujinės medžiagos. Tačiau maisto priedų reglamentavimas, lyginant su farmaciniais tikslais naudojamomis medžiagomis yra žymiai griežtesnis. Kai kurie junginiai nėra pripažinti kaip saugūs naudojimui (GRAS). Dėl šios priežasties, priešingai nei vaistų įkapsuliavime, maisto pramonėje įkapsuliuojamų junginių kiekis ribojamas. Visi maisto gamybos procesai, įskaitant ir įkapsuliavimą, turi atitikti maisto saugos reikalavimus, nustatytus įvairių vyriausybinių agentūrų, pvz: Europos Sąjungoje, tai Europos maisto saugos tarnyba (EFSA), JAV - Maisto ir vaistų administracija (FDA). Svarbiausias kriterijus, pasirenkant įkapsuliuojamą medžiagą yra funkcionalumas, kurį įkapsuliavimas turėtų suteikti galutiniam produktui, galimus įkapsuliuojamos medžiagos apribojimus, koncentraciją, medžiagos atpalaidavimo tipus, stabilumo reikalavimus [24].

Iš technologinės pusės, siekiant užtikrinti kuo veiksmingesnį bioaktyvių junginių įkapsuliavimą ir jų įterpimą į maisto matricas, turi būti laikomasi šių charakteristikų [25]:

1. Į maisto matricas įeinantys bioaktyvūs junginiai turi pasižymėti dideliu fizikiniu–cheminiu stabilumu ir minimaliu poveikiu produkto juslinėms savybėms [26];

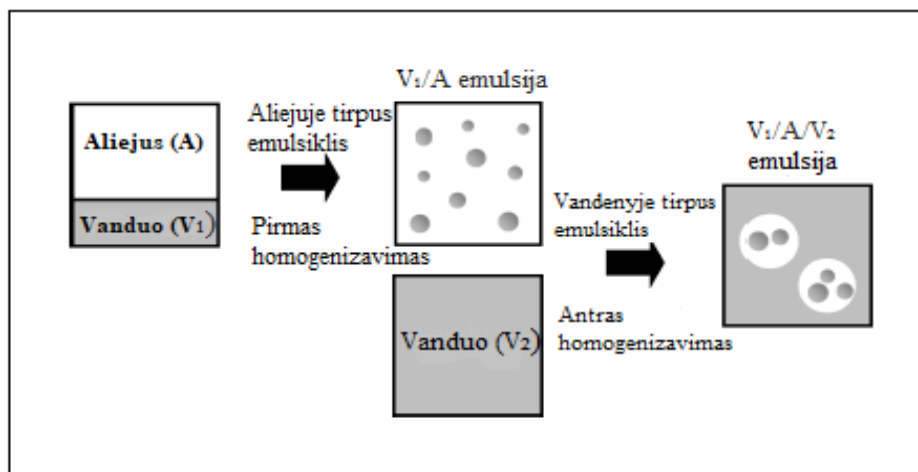
2. Turi apsaugoti įkapsuliuotus junginius nuo sąveikos su kitais maisto ingredientais ir terminės degradacijos, fotooksidacijos, šviesos ir pH veiksnių [25];
3. Turi maksimaliai padidinti įkapsuliuotų junginių išsavinimą [26];
4. Turi būti lengvai pritaikomi pramoninėje gamyboje [27].

Tokios plataus spektro charakteristikos paskatino įvairių įkapsuliavimo metodų atsiradimą. Iš daugybės įkapsuliavimo metodų, kai kurie jų, pavyzdžiui, purkštuvinis džiovinimas, plačiai pripažinti ir palyginti seniai naudojami maisto produktų technologijose. Tuo tarpu kitų įkapsuliavimo metodų, tokių kaip aerogeliai, sukietintos emulsijos, gamybos bei savybių tyrimai pradėti tyrinėti neseniai, o mokslinė techninė informacija apie jų panaudojimo maisto technologijose galimybes yra ribota.

1.2. Sukietintų dvigubųjų emulsijų panaudojimo galimybės bioaktyvių junginių įkapsuliavimui

Pagal sistemoje esančių fazių kiekį, emulsijos gali būti viengubosios arba dvigubosios. Viengubosios emulsijos sudarytos iš dviejų tarpusavyje nesimaišančių vanduo–aliejuje (V/A) arba aliejus–vandenyje (A/V) fazių, kurios skiriasi pagal vandens ar aliejaus fazių pasiskirstymą sistemoje. Dvigubosios emulsijos yra sudėtingesnės ir pagal fazių pasiskirstymą sistemoje gali būti vanduo/aliejus/vanduo (V/A/V) ir aliejus/vanduo/aliejus (A/V/A) emulsijos [16].

Dviguba emulsija yra daugiakomponentė dispersinė sistema, sudaryta iš dviejų vienas kitame nesimaišančių skysčių ir dažnu atveju vadinama emulsija emulsijoje. Dažniausiai pasitaikančios yra vanduo/aliejus/vanduo (V/A/V) dvigubosios emulsijos, kur vandens dalelės (V_1) išsklaidomos riebalų rutulėliuose (A) ir gauta pirminė emulsija (V/A) disperguojama išorinėje vandens fazėje (V_2). Kitaip tariant, V/A/V dviguba emulsija sudaryta iš trijų fazių: dviejų vandens (vidinės ir išorinės) ir aliejaus fazės, nuo vidinės ir išorinės vandens fazės atskirtos tarpfaziais ir stabilizuotos hidrofilinėmis ar lipofilinėmis paviršiaus aktyviomis medžiagomis (žr. 2 pav.) [25].



2 pav. Dvigubųjų emulsijų paruošimo schema.

Dvigubosios emulsijos gaminamos naudojant dviejų pakopų homogenizavimo procedūrą. Pirmojo homogenizavimo metu vanduo, aliejus ir aliejuje tirpus emulsiklis maišomi kartu, taip paruošiant pirminę V_1/A emulsiją. Antrojo homogenizavimo metu V_1/A emulsija maišoma su vandeniu, kuriame ištirpintas vandenyje tirpus emulsiklis. Tos pačios rūšies homogenizavimo prietaisai gali būti

naudojami ruošiant tiek viengubąsias, tiek dvigubąsias emulsijas, pvz., didelės šlyties maišytuvai, didelio slėgio homogenizatoriai ir membraniniai homogenizatoriai [29].

V/A/V emulsijos turi tam tikrų pranašumų, lyginant su įprastomis A/V emulsijomis. Jos gali būti naudojamos bioaktyvių lipofilinių ir hidrofiliųjų komponentų įkapsuliuojant, suteikiant apsauginę funkciją ir kontroliuojant jų atpalaidavimą [25]. Dėl gebėjimo apsaugoti įvairias medžiagas bei kontroliuoti jų atpalaidavimą iš vienos fazės į kitą, šios emulsijos naudojamos, kaip mikroįkapsuliuojimo priemonė farmacijoje (priešvėžinių medžiagų, hormonų, steroidinių medžiagų nešikliai), kosmetikoje ir kt. [31]. Dvigubųjų emulsijų privalumas akivaizdus ir maisto pramonėje, nes tokios sistemos naudojamos sumažintą riebalų kiekį turinčių produktų gamyboje, nepageidaujamų aromatų maskavime, maisto skoninių savybių gerinime, biologiškai aktyvių junginių įkapsuliuojant, apsaugant junginius nuo oksidacijos ir skilimo [25][32]. Nors dvigubosios emulsijos yra mažiau stabilios, nei viengubosios emulsijos, jos pasižymi didesnėmis panaudojimo galimybėmis maisto pramonėje ir dėl bioaktyvių junginių kiekio didinimo, riebiųjų rūgščių sudėties gerinimo, cukraus ir druskos kiekio mažinimo maisto produktuose [33].

V/A/V emulsijos viena iš perspektyviausių įkapsuliuojimo sistemų, padedanti išlaikyti biologiškai aktyvių medžiagų cheminį stabilumą ir kontroliuoti maistinių aktyvių medžiagų išsiskyrimą iš vidinės fazės į išorinę [34][35]. Bioaktyvaus junginio įkapsuliuojimas į dvigubą emulsiją vykdomas ir dėl daugelio kitų priežasčių, pavyzdžiui:

- Vidinėje vandens fazėje įkapsuliuota molekulė turi praeiti per kelis sluoksnius iki kol ji bus absorbuojama žarnyno. Medžiagos atpalaidavimo greitis yra kontroliuojamas, pagal įkapsuliuotos molekulės gebėjimą difunduoti per skirtingas kliūtis, todėl V/A/V emulsijos gali būti naudojamos kaip bioaktyvaus junginio kontroliuojamo ir ilgalaikio atpalaidavimo tiekimo sistema [36];
- Dvigubosios emulsijos pagerinama biologiškai aktyvių junginių absorbcija [37];
- Nepageidaujamas bioaktyviųjų junginių skonis gali būti sumažintas arba pašalintas formuojant dvigubąsias emulsijas. Svarbu bioaktyvų junginių įterpti į vidinę vandens fazę, apribojant jo atpalaidavimą produkto laikymo ar jo buvimo burnoje metu ir atliekant geresnį biologinį prieinamumą [38];
- Į V/A/V emulsijas įkapsuliuoti jautrūs junginiai (vitaminai, mineralai, aminorūgštys, polifenoliniai junginiai, probiotikai) apsaugomi nuo aplinkos poveikio gamybos, laikymo, transportavimo metu [39].

Tikslingam bioaktyvaus junginio įkapsuliuojimui, nemažiau svarbu teisingai parinkti įkapsuliuojamo junginio vietą dviguboje emulsijoje. Atsižvelgiant į bioaktyvaus junginio, kaip į maisto ingrediento savybes naujoje sistemoje, bioaktyvūs komponentai gali būti įterpiami daugybėje skirtingų molekulių, esančių dvigubosios emulsijos viduje. Vandenyje tirpūs junginiai (mineralai, vitaminai (išskyrus tirpius riebaluose), aminorūgštys, peptidai, skaidulos ir kt.) gali būti įterpiami tiek į vidinę vandens fazę, susidarant pirminei V_1/A emulsijai, tiek į išorinę vandens fazę (V_2), formuojant $V_1/A/V_2$ emulsiją. Hidrofiliniai bioaktyvūs junginiai, vidinėje vandens fazėje (V_1) įterpiami į mikrokapsules, kurios atlieka apsauginę funkciją, kontroliuoja bioaktyvių junginių išsiskyrimą bei riboja nepageidaujamų organoleptinių požymių išsiskyrimą. Aliejuje tirpūs komponentai (n-3 polinesočiosios riebalų rūgštys–PUFA, konjuguota linolo rūgštis–CLA, karotenoidai, antioksidantai)

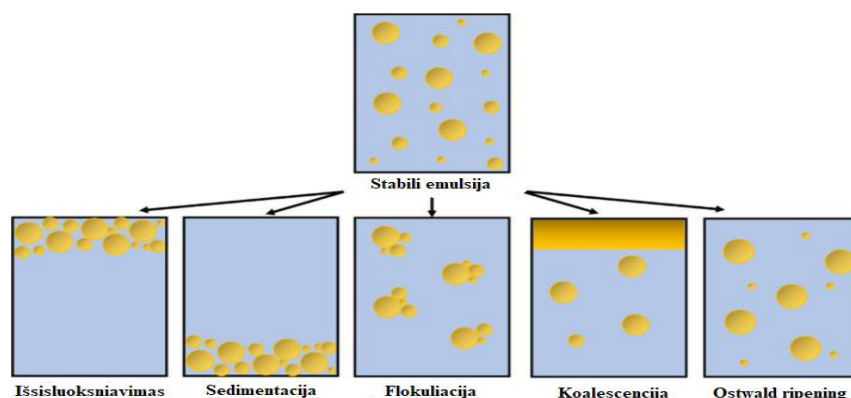
disperguojami aliejaus fazėje (A). Aliejaus fazės pasirinkimas (pavyzdžiui, aliejai, kuriuose gausu n-3 polinesočiųjų riebalų rūgščių arba mononesočiųjų riebiųjų rūgščių), gali būti strategija, lemianti didesnę funkcinę ingredientų kiekį [30].

Dvigubųjų emulsijų, kaip įkapsuliavimo sistemų, fizinis stabilumas vertinamas dviem skirtingais lygiais: kaip tarpinio maisto ingrediento stabilumas, ir stabilumas, maisto ingredientą įdėjus į pasirinktą maisto matricą. Pagal paskirtį emulsiją naudojant kaip maisto ingredientą, jos stabilumas priklauso nuo maisto produkto tipo ir perdirbimo sąlygų. Tuo tarpu, dvigubą emulsiją įterpus į maisto sistemą, stabilumas skiriasi atsižvelgiant į maisto produkto rūšį (pvz., kieti ir skysti produktai, pieno produktai, mėsos produktai). Be reikalingo stabilumo, maisto ingredientas turi atitikti ir specifines maisto sistemos, į kurią jis įkapsuliuojamas, savybes (skonį, tekstūrą, išvaizdą ir kt.).

Kadangi, dvigubosios emulsijos pasižymi puikiomis savybėmis, tinkamomis maistinių ir bioaktyvių junginių įkapsuliavime ir tai, kad jas galima naudoti kaip maisto sudėties komponentus yra įrodymas, kad dvigubųjų emulsijų su įkapsuliuotais bioaktyviais junginiais pritaikymas gali būti gana platus funkcinio maisto kūrimo. Nepaisant aukščiau išvardintų V/A/V emulsijų panaudojimo galimybių maiste, daugelis anksčiau pasiūlytų produktų, pagamintų dvigubų emulsijų pagrindu, tokie kaip, sūdyti tepūs riebalų mišiniai (įkapsuliuojant druską), aromatizuotas majonezas yra išlikę iki šių dienų [40]. Realių dvigubų emulsijų pritaikymo pavyzdžių, kuriant naujus produktus yra nedaug. Tokių emulsijų ribotas panaudojimas siejamas su jų termodinaminiu nestabilumu. Jos jautrios mechaniniams veiksniams, terminiam apdorojimui, atšildymui ar užšaldymui, laikymo metu greitai išsisluoksniuoja [30].

1.2.1. Dvigubųjų emulsijų stabilizavimo mechanizmas

Emulsijose padidėjus tarpfazio plotui tarp pirminės emulsijos ir išorinės vandens fazės, padidėja laisvoji paviršiaus energija, todėl emulsijos palaiptai atsiskiria ir išsisluoksniuoja. Toks emulsijų nestabilumas apibūdina destabilizacijos procesus, įskaitant, flokuliaciją, koalescenciją, išsisluoksniavimą, sedimentaciją bei Ostwald ripening (žr. 3 pav.). Flokuliacija, išsisluoksniavimas, sedimentacija yra grįžtami veiksniai, o Ostwald ripening ir koalescencija – negrįžtami lašelių padidėjimai [40].



3 pav. Emulsijų destabilizacijos procesų schema

Norint paruošti stabilias V/A/V emulsijas, svarbu suprasti įvairių jų sudarymo ir gamybos procesų veiksmų įtaką bei sąveiką. Aliejaus ir vandens tarpfazio paviršiaus įtempiai gali būti sumažinti

pridedant emulsiklių. Emulsiklio ir jo koncentracijos pasirinkimas yra svarbus žingsnis, formuojant stabilią pirminę (V/A), taip pat ir dvigubą (V/A/V) emulsiją. Dėl dvigubųjų emulsijų struktūros sudėtingumo reikalingi mažiausiai du emulsikliai, t.y lipofilinis, stabilizuojantis V/A emulsiją ir hidrofilinis, stabilizuojantis aliejaus lašelius V/A/V emulsijoje. Dėl priešingas savybes turinčių emulsiklių panaudojimo, tarp molekulių atsiranda stiprios sąveikos, lemiančios emulsijų stabilumą. [41].

Daugelis emulsijų stabilizavime naudojamų paviršiaus aktyvių medžiagų/emulsiklių, tai sintetinės paviršiaus aktyviosios medžiagos, pvz., sorbitano esteriai „Spans“ ir etoksilinti sorbitano esteriai „Tweens“, arba gyvulinės kilmės emulsikliai, tokie kaip: želatina, kiaušinių baltymai, išrūgų baltymai, kalcio kazeinatas [42]. Augant pasaulinei tvarių ir „švarių etikečių“ produktų paklausai, natūralių emulsiklių naudojimas, pakeičiant sintetinius, tapo nepaprastai svarbus. Šiuos pokyčius lemia ir natūralių emulsiklių biologinis skaidomumas, mažas toksiškumas, selektyvumas ir kt. [43]. Fosfolipidai, biosurfaktantai, biopolimerai ir biodalelės laikomi natūraliais emulsikliais, kurie geba adsorbuotis aliejaus–vandens tarpfazyje, užkertant galimybę emulsijų lašelių susiliejimui [42]. Tačiau tokių emulsiklių gebėjimas stabilizuoti emulsijas skiriasi, atsižvelgiant į jų chemines ir struktūrines savybes.

Dažniausiai V/A/V emulsijose naudojami hidrofiliniai emulsikliai yra išrūgų arba sojų baltymų izoliatai, natrio kazeinatas, tulžies rūgštis. Lipofilinis emulsiklis reikalingas V/A tarpfazio stabilizavimui. Pasak Lamba ir kiti (2015) [44], plačiausiai naudojamas lipofilinis emulsiklis yra poliricinolo rūgšties poliglicerolio esteris (PGPR), o optimali PGPR koncentracija, reikalinga V/A/V stabilizavimui yra nuo 4 iki 6%. Esant hidrofilinių ir lipofilinių emulsiklių balansui gaunama stabili emulsija. Per didelis hidrofilinio emulsiklio kiekis sukelia lipofilinio emulsiklio tirpumą, tuo tarpu per didelis lipofilinio emulsiklio kiekis gali lemti viengubosios A/V emulsijos paruošimą. Todėl hidrofilinio – lipofilinio emulsiklio santykis turėtų būti nuo 2 iki 20 [41]. V/A/V emulsijų aliejaus fazėje gali būti naudojami mineraliniai aliejai (parafinas, trigliceridai) ir augaliniai aliejai (sojų pupelių, saulėgrąžų, alyvuogių, sezamo, kukurūzų, ricinos). Aliejaus fazės pobūdis turi įtakos emulsijų klampumui ir bioaktyvaus junginio difuzijai per lipidų membraną, todėl Schmidts ir kiti (2009) [45] emulsijų paruošime siūlo naudoti klampią lipidų fazę, norint išvengti vandens ir vandenyje tirpių medžiagų difuzijos tarp vidinės ir išorinės vandens fazių.

1.2.2. Baltymais stabilizuotos emulsijos

Baltymai yra biopolimeriniai emulsikliai, galintys adsorbuotis aliejaus dispersinės fazės lašelių paviršiuje. Polinių ir nepolinių grupių balansas, esantis lašelių paviršiuje, reguliuoja baltymų paviršiaus aktyvumą ir atitinkamai jų polinkį adsorbuotis aliejaus–vandens lašelių paviršiuje [46]. Maisto pramonėje dažniausiai naudojami baltyminiai emulsikliai yra kazeinas, išrūgų baltymai, želatina, kiaušinių baltymai ir žirnių baltymai [46]. Nors maži sintetinių paviršiaus aktyvių medžiagų kiekiai gali veiksmingiau sumažinti paviršiaus įtempimą, tačiau baltymais stabilizuotos emulsijos gaunamos termodinamiškai stabilesnės. Baltymų stabilizavimo efektyvumas gali būti pagerintas taikant fizines, fermentines ir genetines modifikacijas, kurios baltymo molekulei leidžia aktyvuoti daugiau hidrofobinių grupių aliejaus fazėje [42]. Baltymai aplink lašelius sudaro paviršines plėveles, kurios elektriškai įkrautos ir yra santykinai plonos (< 10 nm), todėl pagrindinis mechanizmas, užkertantis kelią lašelių flokuliacijai, yra elektrostatinė sąveika [47].

Baltymais emulsuoti lašeliai linkę flokuliuoti, esant dideliam druskos kiekiui ir pH vertei artimai jų izoelektriniam taškui. Globuliniai baltymai formuoja storas, viskoelastines gelio pavidalo sąsajas dėl tarpmolekulinių kryžminių ryšių. Dėl terminės baltymų denatūracijos jų struktūroje atsipalaiduoja daugiau hidrofobinių ir sulfidinių grupių, tai savo ruožtu sukelia lašelių agregaciją dėl padidėjusio paviršiaus hidrofobiškumo ir kovalentinių disulfidinių ryšių formavimosi tarp denatūruotų baltymų molekulių [48].

1.2.3. Emulsijų stabilizavimas, taikant karštą ir šaltą gelių gamybos būdą

Emulsiniai geliai yra pusiau kieta maistinė medžiaga, turinti gelio pavidalo tinklo struktūrą, sudarytą iš aliejaus lašelių [49]. Minkštos ar kietos struktūros geliai naudojami kuriant naujus maisto produktus arba siekiant pagerinti esamų produktų, tokių kaip: sūris, jogurtas, tekstūrą ir juslies savybes. Emulsinių gelių fizikocheminės savybės (išvaizda, struktūra ir stabilumas) priklauso nuo jų struktūrinių elementų: aliejaus lašelių, baltymų, polisacharidų [50]. Todėl emulsinių gelių funkcines savybes galima pritaikyti parenkant skirtingus struktūrinius elementus ir perdirbimo sąlygas.

Išrūgų baltymų ar kitų globulinių baltymų pagrindu paruošti emulsiniai geliai paprastai gaunami, taikant karštą arba šaltą gelių gamybos būdą. Baltymų tirpalą apdorojant aukštesnėje, nei baltymų terminės denatūracijos temperatūroje (paprastai $> 65^{\circ}\text{C}$) šie agreguoja. Tai yra karštas gelio susidarymo būdas [51]. Baltymų agregaciją lemia hidrofobinių ir disulfidinių ryšių formavimasis tarp denatūruotų baltymų molekulių. Esant didelei baltymų koncentracijai, susidaro trimatis baltymų tinklas, užimantis visą sistemos tūrį, ko pasekoje terminio apdorojimo metu susidaro gelis. Vienas iš galimų karšto gelių formavimo metodo trūkumų yra tai, kad naudojama aukšta temperatūra gali skatinti termiškai jautrių ingredientų skaidymąsi [52].

Emulsinių gelių formavimo šaltuoju būdu metodas apima baltymų agregaciją, kai dėl pH ir joninės jėgos, sukuriama stiprios elektrostatinės sąveikos tarp baltymo molekulių. Pradžioje baltymai aktyvuojami, sukeliant jų denatūraciją ir agregatų formavimąsi. Tam paprastai taikomas terminis apdorojimas. Antrajame etape aktyvūs baltymai sąveikauja su rūgštimis ar druskomis, sudarydami gelį net kambario temperatūroje [53]

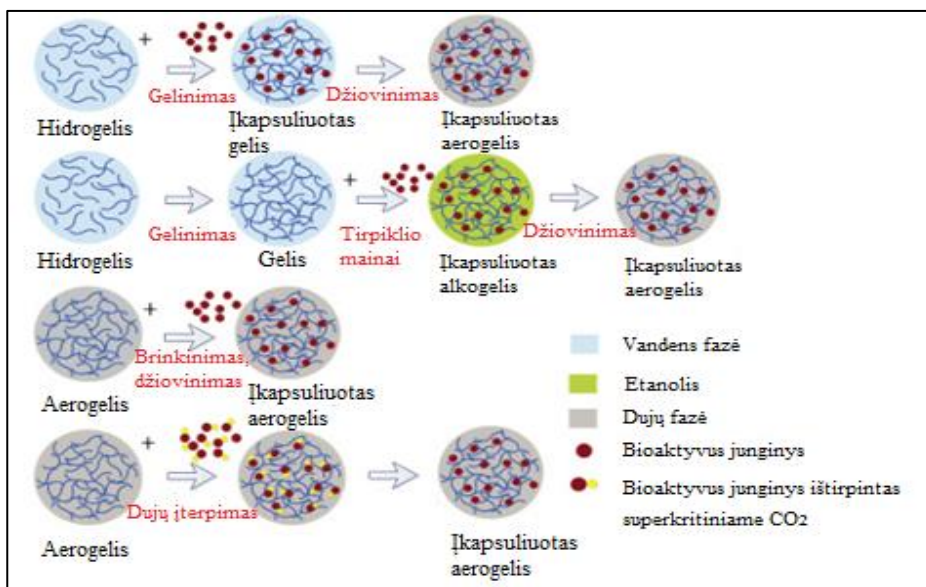
1.3. Aerogelių ypatumai ir panaudojimas maistinių biologiškai aktyvių junginių įkapsuliavime

Aerogeliai yra sausos struktūros mezoporinės, koherentiniais ryšiais sujungtos neorganinės ar organinės kietosios medžiagos, gaunamos gelinimo ir vėliau džiovinimo metu [54]. Kaip pažangią įvairių junginių įkapsuliavimo sistemą, pirmasis aerogelius atrado Kistleris (1931), jų gamyboje naudodamas silicio dioksidą, želatiną, albuminą, celiuliozę ir agarą. Neorganinės kilmės medžiagos, kaip grafenas ir metalų oksidai, taip pat buvo naudojami aerogelių gamyboje, tačiau jų panaudojimas maisto technologijose yra labai ribotas. Plačiausiai ištyrinėti ir dažniausiai ne maisto pramonėje naudojami neorganinės kilmės aerogeliai yra gaminami iš silicio dioksido [55].

Neorganinės kilmės polimerinių medžiagų aerogelių gamybai naudojamos nemaistinės medžiagos ir jų galimas toksiškumas bei neigiamas poveikis aplinkai lėmė didėjančią susidomėjimą aerogeliais iš natūralių polimerų, tokių kaip polisacharidai ir baltymai [56]. Lyginant su neorganinėmis medžiagomis, natūralūs biopolimerai yra tvarūs, ekologiški ir netoksiški [55][56]. Biopolimerų pagrindu pagaminti aerogeliai pripažinti perspektyvia bioaktyvių junginių įkapsuliavimo sistema, dėl

jų biologinio suderinamumo ir bioskaidomumo). Be to, jie yra saugūs vartojimui, atsinaujinantys ir tvarūs, todėl ypatingai tinkami naudoti maisto sistemose [57]. Svarbu ir tai, kad biopolimerų aerogeliai turi daug neorganinės kilmės aerogeliams būdingų charakteristikų, įskaitant mažą tankį, didelį savitąjį paviršiaus plotą, didelį porėtumą, puikias mechanines ir termines izoliacijos savybes. Monolitiniai, granuliniai ir miltelių formos biopolimerų aerogeliai gaunami iš hidrogelių, tinkamai parenkant džiovavimo procesą.

Pasak Wang ir kiti (2019) [59], aerogelių paruošime gali būti naudojami du pagrindiniai džiovavimo metodai. Superkritinis džiovinimas yra efektyvus būdas aerogelių, su mažo dydžio poromis, gamyboje. Superkritinio CO₂ džiovinimo metu naudojamas aukštas slėgis, todėl toks džiovinimo būdas gana pavojingas ir brangus, beto sunkiai pritaikomas pramoninėje gamyboje. Džiovinimas šaltyje arba kitaip liofilizavimas yra paprastas, ekonomiškąs, ekologiškąs ir lengvai pritaikomas pramoninėje gamyboje būdas, tačiau lyginant su superkritiniu CO₂ džiovinimu, liofilizavime džiovinimo ciklas yra ilgas [60]. Biopolimerų pagrindu pagamintų aerogelių, naudojant superkritinį CO₂ džiovinimą paruošimas susideda iš trijų etapų: gelio formavimo vandeniniame tirpale, tirpiklio keitimo iš vandens į organinį tirpiklį (pvz., etanolį), po kurio gelio matrica išdžiovinama superkritiniame CO₂ ekstraktoriuje. Bioaktyvaus junginio įkapsuliavimas į superkritiniu CO₂ džiovinimu paruoštą aerogelio struktūrą gali būti atliekamas skirtingais gamybos etapais, pvz., prieš gėlinimą, keičiant tirpiklį, superkritinio CO₂ džiovinimo metu, po superkritinio CO₂ džiovinimo (žr. 4 pav.). Tai priklauso nuo bioaktyvaus junginio afiniškumo naudojamiems tirpikliams (vandeniui, organiniams tirpikliams, superkritiniam CO₂) [61].



4 pav. Bioaktyvaus junginio įterpimo į aerogelį būdai.

Bioaktyvaus junginio įterpimas į susiformavusį gelį keičiant tirpiklį, superkritinio CO₂ džiovinimo metu ir po superkritinio CO₂ džiovinimo ypač svarbūs maisto technologijose. Dažnai gelio susidarymui, priklausomai nuo pasirinkto biopolimero aerogelio gamybai, reikalinga gana aukšta temperatūra, todėl bioaktyvaus junginio įterpimas prieš sugėlinimą gali būti nenaudingas aukštai temperatūrai jautrių junginių atžvilgiu, tuo tarpu bioaktyvų junginių įterpus į jau susidariusį gelį ar matricą, išvengiama aukštos temperatūros ar pH reikšmės, apsaugant junginius nuo skilimo [62].

Džiovinimo šaltyje metodais, nuo aukščiau minėto skiriasi tuo, kad paruoštas biopolimerinis gelis užšaldomas ir vėliau liofilizuojamas aukštame slėgyje, ko pasekoje kriogelyje esantis skystis pakeičiamas dujomis, taip susidarant porėtos struktūros aerogeliui. Aerogelio struktūrą lemia ledo kristalų augimas gelio tirpale. Naudodami žemos temperatūros skenuojantį mikroskopą Ni ir kt., (2016) [63] stebėjo skirtingos temperatūros ir ingredientų koncentracijos įtaką ledo kristalų augimo sąlygoms, kur atvaizdai ir porų dydžio pasiskirstymo vertės parodė, kad temperatūra ir biopolimero koncentracija lemia ledo kristalų augimą, didindama porų struktūrą. Džiovinimu šaltyje paruošti aerogeliai pasižymi dideliu porėtumu, kuris charakterizuoja geras absorbcines savybes. Didelis porėtumas turi privalumų ir bioaktyvių junginių įkapsuliuojime, kuris priešingai nei superkritiniame džiovinime, gali būti vykdomas tik jau į paruoštus aerogelius.

Susidomėjimas biopolimerų pagrindu pagamintais aerogeliais, kaip maistui naudojamomis įkapsuliuojimo sistemomis, tampa akivaizdus, atsižvelgiant į tai, kad per pastaruosius kelerius metus daugėja tyrimų šia tema. Tačiau realus įkapsuliuotų aerogelių pritaikymas maisto technologijose dar nėra plačiai žinomas, dėl aerogelių su įkapsuliuotais bioaktyviais junginiais cheminių ir fizikinių tyrimų stokos.

1.3.1. Baltymų pagrindu pagamintų aerogelių savybės ir ypatumai

Dėl gero biologinio suderinamumo ir virškinamumo, baltymų pagrindu pagaminti aerogeliai, kaip bioaktyvių junginių įkapsuliuojimo medžiagos, sulaukia didelio dėmesio. Pieno ir kiaušinio baltymai – dažniausiai naudojamos medžiagos aerogelių paruošime, pasižyminčios geromis savybėmis aerogelių formavimui ir bioaktyvių junginių įterpimui į juos [64]. Žinoma, kad šie baltymai turi skirtingą molekulinę struktūrą, skirtingas skersinių ryšių susidarymo vietas ir gelio susidarymo mechanizmus, todėl akivaizdu, kad skiriasi ir aerogelių struktūra [62]. Aerogelių poringumą ir paviršiaus plotą galima kontroliuoti, keičiant baltymų tirpalo pH ir joninį stiprumą, todėl mechaniškai stabiliam aerogeliui su dideliu paviršiaus plotu, turėtų būti pH vertės virš izoelektrinio taško. Pageidaujamos galutinio sauso aerogelio savybės yra mechaniškai stabilus baltymų tinklas, kuriam būdingas didelis specifinis vidinis paviršiaus plotas. Sausa, nešiklio funkcijas atliekanti sistema turi pranašumą, nes užtikrina ilgalaikį mikrobiologinį stabilumą. Mechaninis stabilumas yra būtinas, norint išsaugoti sistemos funkcines savybes vėlesniuose gamybos etapuose, transportavimo ar sandėliavimo metu. Superkritinis džiovinimas leidžia išvengti skysčių-garų fazių perėjimo problemos ir palaiko baltymų tinklo struktūrą [65].

Priklausomai nuo gamybos sąlygų, baltyminių aerogelių vidinis paviršiaus plotas yra iki 400 m² / g [64]. Todėl įkapsuliuojimo į aerogelius metodas pagrįstas jų vidinio paviršiaus ploto užpildymu vertinga bioaktyvia medžiaga, apsaugant nuo neigiamų aplinkos sąlygų. Norint numatyti ir kontroliuoti susidariusių baltymų aerogelių savybes, svarbu nustatyti svarbius parametrus, turinčius įtakos baltymo pirmtako hidrogeliui, ir koreliuoti juos su susidariusiomis aerogelio savybėmis [66].

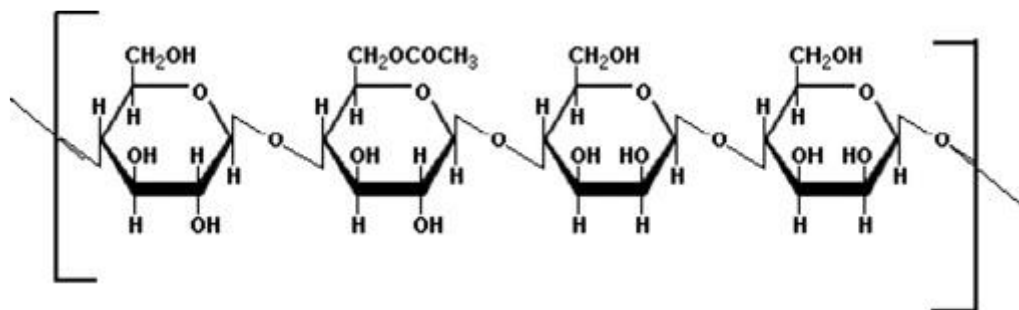
1.3.2. Polisacharidų pagrindu pagamintų aerogelių savybės ir ypatumai

Žinomi polisacharidų aerogeliai, pagaminti iš tvarių ir atsinaujinančių medžiagų, tokių kaip: celiuliozė, pektinai, chitozanas ir krakmolai. Lyginant su tradiciniais silicio aerogeliais, dėl mažo tūrinio tankio ir didelio porėtumo, pasižymi panašiomis terminės izoliacijos savybėmis. Dėl teigiamų

savybių ir nesudėtingo gamybos būdo džiovinant šaltyje, šie aerogeliai pripažinti, kaip ekonomiškai efektyvūs ir aplinkai draugiški [66].

Iš daugelio polisacharidų, aerogelių gamybai plačiausiai naudojamas ir pritaikomas įvairiose srityse yra krakmolai [67]. Tai netoksiškas, pripažintas saugus vartojimui (GRAS), gausiai paplitęs ir pigus junginys. Dėl šių savybių krakmolo pagrindu pagaminti aerogeliai yra tinkami naudoti maiste [55]. Pagrindinis krakmolo pagrindu pagamintų aerogelių naudojimo būdas yra bioaktyvių junginių, įskaitant maisto komponentus ir vaistus, įkapsuliavimas ir kontroliuojamas atpalaidavimas. Krakmolo aerogeliai gerina šių junginių tirpumą ir biologinį prieinamumą [70]. Funkcinių junginių įkapsuliavimas į krakmolo aerogelius, dažniausiai atliekamas impregnavimo (mirkymo) būdu, kurio metu sumažinamas bioaktyvių junginių kristališkumas ir dydis, pagerinamas tirpumas, pvz., fitosteroliai turi blogą biologinį prieinamumą, aukštą lydymosi temperatūrą, taip pat jie netirpūs vandenyje ir sunkiai tirpūs riealuose. Nanoporiškas krakmolo aerogelių pobūdis padidina fitosterolių tirpumą virškinamajame trakte. Norint pagerinti aerogeliuose įkapsuliuotų junginių pasiskirstymą, turėtų būti optimizuotos tokios aerogelių gamybos sąlygos, kaip temperatūra ir aušinimo greitis [68]. Plečiant aerogelių panaudojimo galimybes maisto pramonėje, įprastus polisacharidus keičia naujos, mažiau ištyrinėtos, aerogelių susidarymui reikiamų savybių turinčios medžiagos.

Viena tokių medžiagų – polisacharidas konjako gliukomananas (KG), kuris randamas *Amorphophallus* konjac augalo šaknyse ir pasižymi geromis reprodukcinėmis, biologinio suderinamumo ir skaidomumo savybėmis. Dėl polisacharidų sudarančių sacharidų vienetuose esančių hidroksilo ir karbonilo grupių, konjako gliukomananas gali sudaryti didelį porėtumą ir tankį turinčius gelius (žr. 5 pav.) [69].



5 pav. Konjako gliukomanano cheminė struktūra.

Dėl daugybės aktyvių pirminių hidroksilo – CH_2OH grupių, šiose vietose vyksta cheminės reakcijos, įskaitant, esterifikaciją, eterifikaciją, nitraciją, polimerizaciją. Vykstant šioms reakcijoms, pagerinamos KG gelių susidarymo savybės ir tirpumas. Konjako gliukomanane esančios acetilgrupės lemia junginio tirpumą vandenyje, tačiau dėl nepakeistų β -1,4 jungčių KG tampa netirpus. Todėl ypač svarbu, kad pirminės hidroksilo grupės gali dalyvauti cheminėse reakcijose ir viena iš jų – deacetilinimo reakcija su šarmais, kurios metu vandeninis gliukomanano tirpalas paverčiamas termiškai stabiliu geliu. Deacetilinimo reakcijos metu stabilus hidrogelis gaunamas decetilintoms KG molekulėms jungiantis vandenilniais ryšiais. NaOH ir KOH pasižymi efektyviausiomis modifikuojančiomis savybėmis KG acetilo grupių pašalinimo metu [69]. Stabilaus ir porėto gelio susiformavimas lėmė jo panaudojimą aerogelių gamyboje.

Iki šiol mokslinėje literatūroje aprašyta tik keletas pavyzdžių, susijusių su konjako gliukomanano panaudojimu porėtos struktūros aerogelių gamyboje. Iš šių publikacijų žinoma, kad dėl teigiamų savybių KG pagrindu pagaminti aerogeliai gali būti naudojami daugelyje sričių, įskaitant ir maisto pramonę. Dėl gliukozės ir manozės santykio konjako gliukomananas priskiriamas kalorijų neturinčių maisto produktų grupei, turinčiai įtakos cholesterolio ir gliukozės kiekio, kraujospūdžio mažinimui [70]. Maiste gali būti naudojamas neriebių maisto produktų ir vaistų tiekimo sistemų gamyboje. Porėta aerogelio struktūra leidžia naudoti juos bioaktyvių junginių įkapsuliuvimui ir maisto produktų gamyboje.

2. DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

Mokslinės literatūros analizė parodė, kad galima rasti duomenų apie šiuolaikinius maisto technologijose naudojamus įvairius bioaktyvių junginių įterpimo į maisto sistemą būdus. Dažniausiai naudojami mikrokapsuliuavimo metodai apima dvigubųjų emulsijų (V/A/V) paruošimą, kurių vidinėje vandens fazėje gali būti įkapsuliuojami hidrofiliniai komponentai, o aliejaus fazėje lipofiliniai komponentai. Emulsijos yra termodinamiškai nestabilios, todėl jų stabilizavimui naudojami biopolimeriniai emulsikliai gali būti įterpiami į vidinę ir išorinę vandens fazę. Priklausomai nuo biopolimero tipo ir koncentracijos, terminio apdorojimo metu šie geba sudaryti termiškai negrižtamą gelio tinklą. Be tinkamai parinktos stabilizuojančios medžiagos koncentracijos, nemažiau svarbus teisingas mechaninių parametrų parinkimas, t.y. homogenizavimo laikas ir greitis.

Mokslinės literatūros apžvalga atskleidė, kad biopolimerų pagrindu pagaminti aerogeliai pasižymi potencialiomis pritaikymo galimybėmis maisto pramonėje, tačiau tokios sistemos dar nėra plačiai ištyrinėtos. Ypač trūksta duomenų apie šių sistemų panaudojimo galimybes bioaktyvių junginių įkapsuliuavime. Aerogelių savybės priklauso nuo biopolimero tipo, koncentracijos ir jų pirmtakų džiovavimo būdo. Paprastai aerogelių vidų sudaro poros, kurių tūris priklauso nuo biopolimero tipo ir koncentracijos. Iki šiol žinomi aerogelių pavyzdžiai maisto technologijose, tai adsorbentai, sugeriantys išsiskyrusią perteklinę drėgmę nuo produkto paviršiaus. Bioaktyvių junginių įkapsuliuavimo į aerogelius ir tokių sistemų panaudojimo maisto sistemose koncepcija dar nėra plačiai ištyrinėta, todėl svarbu išsiaiškinti skirtingų biopolimerų įtaką aerogelio savybėms.

Išanalizavus literatūroje pateiktą informaciją ir išsiaiškinus aktualias temas iškeltas darbo tikslas – nustatyti skirtingomis savybėmis pasižyminčių šaltalankių ekstraktų įkapsuliuavimo galimybes į sukietintas, išrūgų baltymais stabilizuotas dvigubąsias emulsijas bei išrūgų baltymų ir konjako gliukomanano aerogelius.

Tikslo įgyvendinimui iškeliami uždaviniai:

1. pagaminti išrūgų baltymais stabilizuotas dvigubąsias emulsijas (V/A/V), kurių A fazėje būtų įkapsuliuotas lipofilinis šaltalankių ekstraktas, o vidinėje vandens fazėje V_1 –hidrofilinis šaltalankių ekstraktas, ir nustatyti jų stabilumą;
2. nustatyti išrūgų baltymais stabilizuotų dvigubųjų emulsijų su skirtingose fazėse įkapsuliuotais lipofiliniu ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktais, nepertraukiamos išorinės vandens fazės V_2 sutinklinimo sąlygas ir įvertinti šių emulsijų fizikines savybes;
3. nustatyti skirtingos koncentracijos Na_2CO_3 tirpalų įtaką konjako gliukomanano hidrogelių ir termiškai negrižtamų gelių fizikinėms savybėms;
4. pagaminti aerogelius iš konjako gliukomanano kriogelių, taikant liofilizavimo džiovavimo būdą, nustatyti jų morfologines bei fizikines savybes ir tinkamumą šaltalankių ekstrakto įkapsuliuavimui;
5. pagaminti aerogelius iš išrūgų baltymų alkogelių, taikant superkritinės CO_2 ekstrakcijos džiovavimo būdą ir nustatyti jų morfologines bei fizikines savybes ir tinkamumą šaltalankių ekstrakto įkapsuliuavimui.

3. TYRIMŲ MEDŽIAGOS IR METODAI

3.1. Tyrimams naudotos medžiagos

Dvigubųjų emulsijų ir aerogelių gamybai naudotos medžiagos: išrūgų baltymų izoliatas (IBI) (Lacprodan DI-9213, Arla Foods Ingredients Group, Danija), konjako glukomananas (KG) (Blackburn Distributions, Didžioji Britanija), rafinuotas rapsų aliejus (kilmės šalis - Estija), emulsiklis poliglicerolio poliricinoleatas (PGPR), natrio chloridas. Pagal gamintojų kokybės sertifikatą IBI yra $89,7 \pm 0,3$ % baltymų, $6,0 \pm 0,1$ % drėgmės, $4,0 \pm 0,1$ % pelenų, 0,2 % riebalų ir 0,1 % laktozės, KG grynumas $>99,5$ %.

Į dvigubąsias emulsijas ir aerogelius buvo įkapsuliuojami hidrofilinis šaltalankių ekstraktas bei lipofilinis šaltalankių ekstraktas, kurie buvo pagaminti KTU Maisto mokslo ir technologijos katedroje. Ekstraktų sudėtis ir savybės pateiktos 1 lentelėje.

Kiti tyrimams naudoti reagentai: natrio karbonatas, etanolis.

1 Lentelė. Šaltalankių ekstraktų savybės.

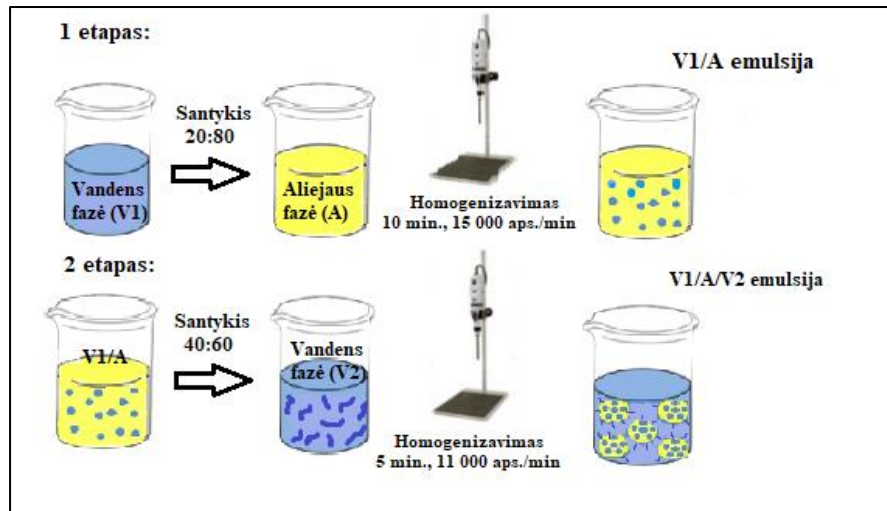
Mėginio pavadinimas	Bendras fenolinių junginių kiekis, mg GAE /g s.m.	DPPH sujungimo geba, mg TE / g s.m.	ABTS ⁺⁺ sujungimo geba, mg TE/ g s.m.
Hidrofilinis šaltalankių ekstraktas	$39,62 \pm 0,57$	$62,65 \pm 1,09$	$143,90 \pm 1,12$
Lipofilinis šaltalankių ekstraktas	$5,51 \pm 0,16$	$2,86 \pm 0,06$	$2,45 \pm 0,03$

3.2. Dvigubųjų emulsijų, skirtų šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimui, gamyba

V/A/V emulsijų gamyba sudaryta iš kelių etapų. Pirmasis etapas apima V₁/A fazių paruošimą (vandens ir aliejaus fazių masės santykis 20:80), po to, pirminę emulsiją vanduo - aliejuje (V₁/A) homogenizuojant Ultra-Turrax IKA® T-18 basic (Štaufenas, Vokietija) homogenizatoriumi. Sekančiame etape pirminė vanduo-aliejus (V₁/A) emulsija sumaišoma su V₂ faze santykiu 40:60 ir toliau homogenizuojama. Apibendrinta emulsijų paruošimo schema pavaizduota 6 paveiksle.

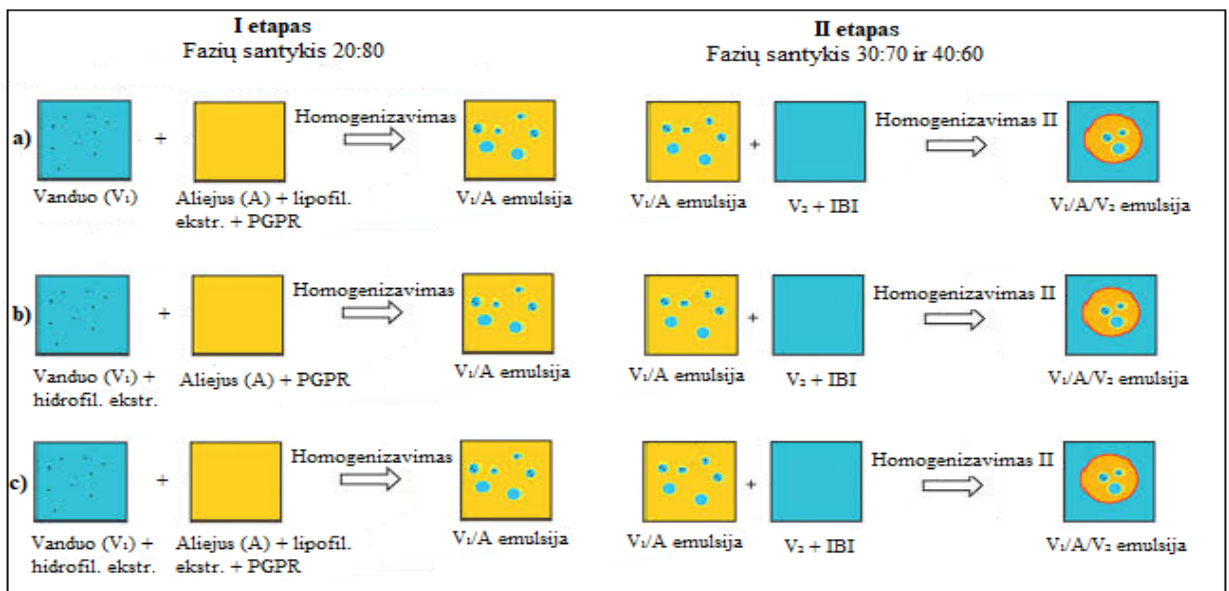
1. Distiliuotame vandenyje ištirpinama 0,5 g/100 g druskos (NaCl), gaunant vidinę (V₁) fazę.
2. A fazei paruošti 4 % lipofilinio emulsiklio (PGPR) ištirpinama rafinuotame rapsų aliejuje 50 °C temperatūroje 15 min, poto maišoma magnetine maišykle. Aliejaus fazė atvėsinama iki kambario temperatūros (~20 °C).
3. Išorinei (V₂) fazei paruošti vandenyje ištirpinamas 15 % koncentracijos išrūgų baltymų izoliatas (IBI).

Paruošta $V_1/A/V_2$ emulsija termiškai apdorojama 75 °C temperatūroje 45 min. ir atvėsinama iki kambario temperatūros (~ 20 °C).



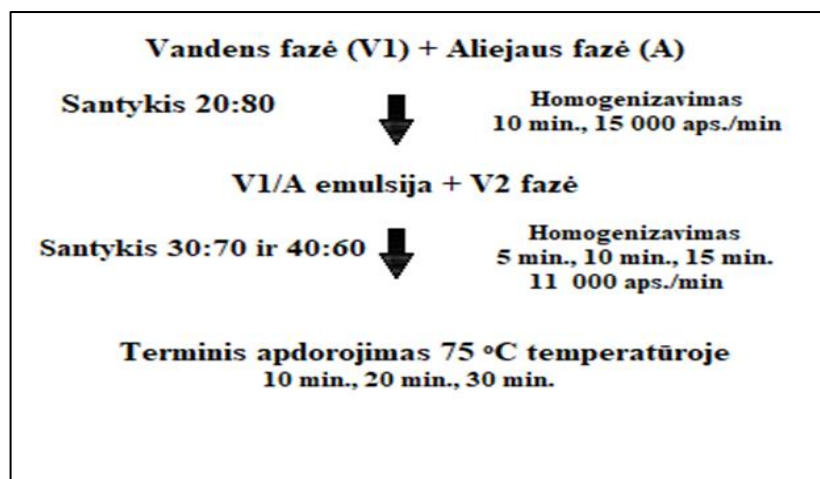
6 pav. $V_1/A/V_2$ emulsijų paruošimo schema.

Dvigubosios emulsijos naudotos šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimui. Tuo tikslu gamintos šios dvigubosios emulsijos: a) su lipofiliniu šaltalankių ekstraktu A fazėje; b) su hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu V_1 fazėje; c) su lipofiliniu šaltalankių ekstraktu A fazėje ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu V_1 fazėje, kurių paruošimo schema pateikta 7 paveiksle.



7 pav. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, paruošimo schema.

Ruošiant šias emulsijas, buvo keičiamas termino apdorojimo ir V_1/A bei V_2 fazių homogenizacijos laikas, kaip tai pavaizduota 8 paveiksle.



8 pav. Lipofiliniu arba hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu įkapsuliuotų emulsijų, keičiant terminio apdorojimo, $V_1/A/V_2$ homogenizavimo laiką ir V_1/A bei V_2 fazių santykio kiekį, paruošimo schema

Tolesniems tyrimams buvo atrinktos dvigubosios emulsijos, kurių V_1/A ir V_2 fazių santykis 40:60, antrojo homogenizavimo trukmė (10, 20, 30 ir 40 min.). Siekiant nustatyti įkapsuliuotų lipofilinio ir hidrofilinio ekstraktų įtaką emulsijų fizikinėms savybėms, atitinkamai ekstraktų santykis buvo keičiamas 30/20 ir 20/20.

3.3. Aerogelių, skirtų šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimui, gamyba

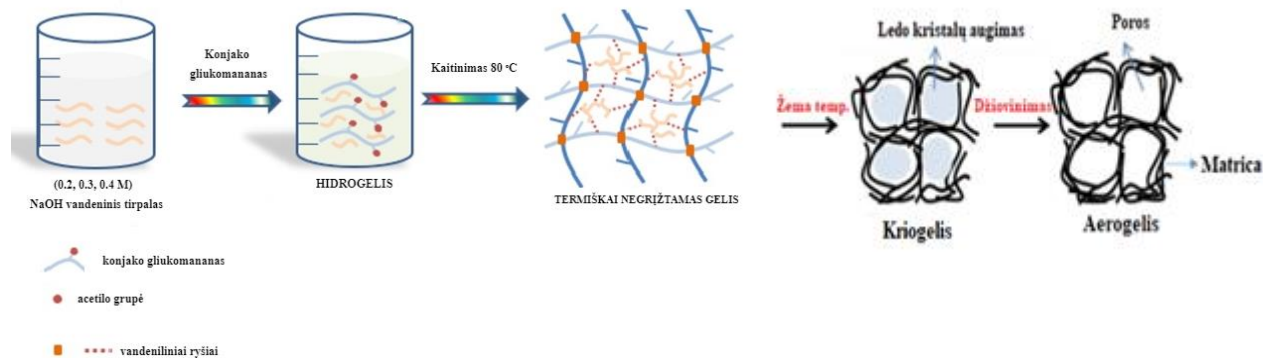
Šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimui buvo gaminami aerogeliai, kurių gamybai panaudoti KG hidrogeliai bei IBI termogeliai.

3.3.1. KG hidrogelių gamyba

Dėl KG savybių sunkiai absorbuoti vandenį ir sudaryti neištirpusios medžiagos gumulėlius, būtina šį polisacharidą deacetilinti su Na_2CO_3 . Tuo tikslu skirtingi KG kiekiai (2 g, 3 g ir 4 g) buvo tirpinami skirtingų koncentracijų 0.1, 0.2, 0.3 ir 0.4 M (pH reikšmės svyruoja nuo 11.40 iki 11.64) vandeniniuose NaCO_3 tirpaluose. Ištirpęs KG virsta hidrogeliu, kurį termiškai apdorojus 80 °C temperatūroje 30 min jis virsta geliu. Paruošti geliai atvėsunami kambario temperatūroje ir paliekami 5 °C temperatūroje parai laiko iki tolesnių tyrimų eigos arba aerogelių gamybos.

3.3.2. KG aerogelių gamyba

Skirtingų koncentracijų KG geliai, kurių paruošimo schema aprašyta 3.3.1. skyrelyje, buvo naudojami aerogelių gamyboje. Jie buvo pjaustomi kvadrato formos kubeliais, kurių matmenys (1,5 x 1,5 x 1,5 cm) ir dedami į šaldymo kamerą parai laiko. Viduje ir išorėje susiformavus ledo kristalams, kubelio formos geliai džiovinami sublimacinio džiovinimo būdu –80 °C temperatūroje, naudojant liofilizatorių (SPI Industries Sentry 2.0). Priklausomai nuo išalusio kriogelio dydžio ir liofilizatoriaus tipo, džiovinimas šaltyje vykdomas apie 48 valandas, kol kriogelis išdžiūsta ir gaunamas porėtas, lengvas aerogelis. KG aerogelių paruošimo schema pavaizduota 9 paveiksle.



9 pav. Aerogelių paruošimo etapai juos liofilizuojant. (Wang ir kt., 2017).

3.3.3. IBI aerogelių gamyba

IBI aerogeliai ruošiami 20 % išrūgų baltymų izoliatą ištirpinant distiliuotame vandenyje. Paruoštas tirpalas pakaitinamas 10 minučių 80 °C temperatūroje. Susidaręs termogelis atvėsintas iki kambario temperatūros (± 20 °C). Iš termogelio išpjaunami vienodos formos 1 cm skersmens cilindriniai mėginiai, kurie dedami į stiklinę ir užpilami 97 % koncentracijos etanoliumi. Po paros laiko etanolis nupilamas, pakeičiant jį nauju. Taip kartojama tris kartus, kol galutinai mėginyje esantį vandenį pakeičia etanolis ir gaunamas alkogelis (žr. 10 pav.)



10 pav. Pagrindiniai gelio paruošimo, superkritiniam CO₂ džiovinimui, etapai

Alkogelio džiovinimui buvo naudojamas superkritinis CO₂ Helix ekstraktorių (Applied Separation, Allentown, PA, USA). Mėginiai suvyniojami į etanoliumi suvilgytą filtrinį popierių, dedami į 50 ml talpos celę, kur esant 12 MPa slėgiui, 40 °C temperatūroje, naudojant nenutrūkstamą superkritinį CO₂ srautą, dinaminė ekstrakcija vykdoma 5–6 valandas. Statinis ekstrakcijos laikas 10 min.

3.4. Dvigubųjų emulsijų, į kurias įkapsuliuoti lipofilinis ir hidrofiliškas šaltalankių ekstraktai, tyrimo metodai

3.4.1. Reologinių charakteristikų nustatymas

Dvigubųjų emulsijų reologinių savybių nustatymui buvo naudojamas reometras *Physica MCR 301* (Anton Paar GmbH, Gratz, Austrija). Temperatūros kontrolės palaikymui naudojama Viscotherm VT2 sistema.

Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais lipofiliniu ir hidrofiliškas šaltalankių ekstraktais, klampos nustatymui naudojama plokštelė – plokštelė sistema (PP50/S), kur besisukančios plokštelės skersmuo

49,973 mm. Temperatūra palaikoma ~20 °C. Dviguba emulsija plonu sluoksniu uždedama tarp plokštelės (pagrindo) ir darbinio kūno. Klampa (η , Pa s) apibūdinama poslinkio įtempio priklausomybe (τ , Pa) nuo poslinkio greičio ($\dot{\gamma}$, 1/s). Šios priklausomybės kitimas matuojamas poslinkio gradientui didėjant nuo 0,1 iki 500 1/s (38 taškai kas 5 s.).

Iš gautų klamos matavimo duomenų buvo atliekama duomenų analizė, pagal kurią nustatoma kuris matematinis *Ostwald* (1) ar *Heschel-Bulkley* (2) modulis geriau aprašo tiriamų mėginių būvį, keičiant parametrus.

$$\tau = k * \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

kai: τ – poslinkio įtempis, [Pa]; k – klamos koeficientas [$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$]; $\dot{\gamma}$ – poslinkio greitis [$\dot{\gamma}$, 1/s]; n – takumo indeksas

$$\tau = \tau_0 + k * \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

kai: τ – poslinkio įtempis, [Pa]; τ_0 – ribinis poslinkio įtempis [Pa]; k – klamos koeficientas [$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$]; $\dot{\gamma}$ – poslinkio greitis [$\dot{\gamma}$, 1/s]; n – takumo indeksas

3.4.2. Dvigubųjų emulsijų sutinklinimo temperatūros nustatymas

10 g nesutinkintos emulsijos mėginio supilama į reometro Physica MCR 301 (Anton Paar, Messtechnik, Vokietija) matavimo sistemą cilindras – cilindras, kurios darbinio cilindro skersmuo 24,003 mm, o ilgis 24,938 mm. Reologinių rodiklių matavimo sąlygos: temperatūra keliama nuo 20 – 75 °C (1 °C/min), o pasiekus 75 °C, temperatūra mažinama iki 20 °C ; dažnis – 1 Hz; deformacija – 0,003. Reologiniai rodikliai – klamos bei elastingumo moduliai G' ir G'' , nustatomi kas 1 min.

3.4.3. Spalvos nustatymas

Spalvos intensyvumas matuojamas naudojant spalvos matavimo prietaisą *CHROMA METER CR-410* (*Konica Minolta*, Japonija). Emulsija dedama ant tamsaus pagrindo, kur šviesos matuokliu matuojama spalva pagal tris koordinates: x, y, z – tris vertes baltam taškui. Spalvai įvertinti naudota trimatė CIE Lab sistema, kur L^* apibūdina šviesumą nuo baltos iki juodos, a^* - aprašo raudonai žalią spalvą, o b^* mėlynai geltoną spalvą.

3.4.4. Dalelių dydžio nustatymas

Emulsijų, su įkapsuliuotu lipofiliniu ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktais, dalelių dydžio nustatymui naudojamas Malvern Mastersizer 2000 prietaisas su Hydro 2000S sistema (Malvern Instruments Ltd, Didžioji Britanija). Nedidelis kiekis emulsijos pilamas į maišyklę ir praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki reikiamos matavimui reikšmės. Dalelių dydžio matavimas paremtas lazeriniu difrakcijos metodu, kur dalelių dydis matuojamas pagal šviesos išsibarstymą. Naudojant prietaiso programinę įrangą apskaičiuojamas emulsijų dalelių dydis pagal paviršiaus plotą ($d_{3,2}$) ir pagal tūrį ($d_{4,3}$) taip pat sudaromas dalelių dydžio pasiskirstymo grafikas.

3.4.5. Antioksidacinio aktyvumo nustatymas $DPPH^+$ radikalų surišimo metodu

Antioksidacinio aktyvumo nustatymui buvo naudojamas $DPPH^+$ (2,2-difenil-1 pikrilhidrazil hidrato) radikalų surišimo metodas. Metodas pagrįstas vandenilio atomo atidavimu radikalui ir antioksidanto gebėjimu surišti laisvuosius $DPPH^+$ radikalus.

Tirpalo paruošimas: 500 mg $V_1/A/V_2$ emulsijos ištirpinama 10 ml etanolyje. Tirpalas 2 minutes maišomas ant maišyklės Vortex (VV3, VWR) ir centrifuguojamas 5 min. 14000 rpm apsisukimų greičiu mikrocentrifugoje Velocity 14 (Dynamica, Jungtinė Karalystė). 7,5 μ L centrifugato sumaišoma su 300 μ L $DPPH^+$ (6×10^{-5} M) metanolio tirpalu. Kontrolinis $DPPH^+$ tirpalas skiedžiamas metanoliu, kol gaunama 0.70 ± 0.03 absorbcija, esant 515 nm bangos ilgiui. Laisvųjų radikalų surišimo aktyvumas nustatomas per 45 min., naudojant FLUOstar Omega BMG Labtech (Offenburg, Vokietija) spektrofotometrinių skaitytuvą, matuojant absorbciją, esant 515 nm bangos ilgiui [71].

Dvigubųjų emulsijų su įkapsuliuotais lipofiliniu ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktais, laisvųjų radikalų sujungimas išreiškiamas procentiniu inaktyvuoto radikalo kiekiu ir apskaičiuojamas pagal formulę (3):

$$\% I = \frac{A_b - A_a}{A_b} * 100 \quad (3)$$

kai: I – laisvųjų radikalų surišimo aktyvumas, %; A_b – etaloninio tirpalo absorbcijos dydis ($t = 0$ min.); A_a – tiriamojo tirpalo absorbcijos dydis ($t = 45$ min.).

3.4.6. Tekstūros profilio analizė

Tekstūros analizė nustatyta naudojant TA–XT. plus tekstūros analizatorių (Stable Micro Systems, Jungtinė Karalystė). Terminiškai apdorotų emulsijų tekstūros analizė buvo atliekama naudojant SMS P/0,5 S darbinį kūną. Ant tekstūros analizatoriaus padėklo dedama stiklinė su emulsijos mėginiu. Darbinis kūnas judėdamas 1,0 mm/s greičiu skverbiasi į mėginį, į 5 mm gylį. Pasiekęs didžiausią jėgos tašką, darbinis kūnas grįžta į pradinę būseną. Kompiuteryje automatiškai nubraižomos jėgos-laiko kreivės, pagal kurias apskaičiuojami kietumo, elastingumo, rišlumo, kramtomumo, lipnumo, klampos ir tamprumo indekso reikšmių rezultatai.

3.5. KG hidrogelių savybių tyrimo metodai

3.5.1. Vandens įgėrimo nustatymas

Hidrogelių įgėrimo savybės nustatomos, naudojant klasikinį gravimetrinį metodą. Atpjautas (1,0 x 1,0 x 1,0 cm.) hidrogelio gabalėlis pasveriamas ir panardinamas į distiliuotą vandenį. Laiko intervalais (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 ir 240 min.) hidrogelis ištraukiamas iš vandens, nesugertas perteklinis vanduo esantis paviršiuje nusauginamas. Hidrogelio gabalėlis pasveriamas, o duomenys užrašomi ($\pm 10^{-4}$) paklaida ir toliau dedamas į tą patį distiliuotą vandenį. Hidrogelio įgėrimo savybės apskaičiuojamas pagal formulę (4):

$$\text{Brinkimo savybės (\%)} = (mt - mo) / mo = wt / mo \quad (4)$$

čia: mt- išbrinkusio gabalėlio svoris; mo = sauso hidrogelio svoris prieš įdedant į distiliuotą vandenį; wt = per laiką intervalą sugerto vandens kiekis.

3.5.2. pH reikšmės nustatymas

Hidrogelių pH nustatymui naudojamas pH matuoklis *WTW Inolab pH 720*, Vokietija.

3.5.3. Reologinių charakteristikų nustatymas

Reologiniai matavimai atliekami naudojant reometrą *Physica MCR 301* (Anton Paar GmbH, Gratz, Austrija). Naudojama plokštelė – plokštelė darbinis kūnas CP25-2. Besisukančios plokštelės diametras 24,974 mm, posvyrio kampas 1,997°. Hidrogelių klampiai elastingas regionas buvo nustatytas naudojant dinaminę osciliacinę testą, kurio metu poslinkio įtempis buvo didinamas nuo 0,001 iki 1000 Pa, 1 Hz dažnumu.

KG hidrogelių, kai jų gamybai buvo naudojama skirtinga Na_2CO_3 koncentracija, G' ir G'' pokyčiai nustatyti, KG tirpalą šildant 25–85 °C (5 °C min^{-1}), o poto susidariusį gelį atšaldant 85–25 °C temperatūros ribose.

3.5.4. Tekstūros profilio analizė

Hidrogelių tekstūra nustatyta naudojant TA–XT. plus tekstūros analizatorių (Stable Micro Systems, Jungtinė Karalystė). Naudojamas SMS P/100 darbinis kūnas. Kubo hidrogelio gabalėlis dedamas po darbinio kūnu, kuris suspaudžia 50 % gelio svorio nuo pradinio aukščio. Darbinio kūno greitis 1,0 mm/s. Gaunamos jėgos – laiko kreivės, iš kurių apskaičiuojami gelio kietumo, elastingumo, rišlumo, kramtomumo, lipnumo, klampos ir tamprumo reikšmių rezultatai.

3.6. Aerogelių savybių tyrimo metodai

Siekiant įvertinti KG ir IBI aerogelių tinkamumą šaltalankių ekstrakto įkapsuliuvimui buvo vertinamos šios jų savybės: tekstūros savybės, porėtumas, porų vidinis paviršiaus plotas, morfologinės savybės, ekstrakto įgėrimas, antioksidacinis aktyvumas, įkapsuliuavimo efektyvumas, spalva. Ekstrakto įkapsuliuvimui į aerogelius buvo parinktas impregnavimo būdas, kai sausi aerogeliai merkami į skirtingos koncentracijos (15, 20 ir 25 %) ekstrakto tirpalus. Prieš tai buvo nustatytos skirtingos koncentracijos (15, 20 ir 25 %) ekstrakto tirpalų reologinės savybės, naudojant *Physica MCR 301* (Anton Paar GmbH, Gratz, Austrija) reometrą su plokštelė-plokštelė sistema, pagal 3.4.1. skyrelyje aprašytą metodiką .

3.6.1. Ekstrakto įgėrimo nustatymas

Įgėrimo tyrimas atliekamas paruošiant trijų koncentracijų 15, 20 ir 25 % hidrofilinio šaltalankių ekstrakto vandeninius tirpalus. Pasverti aerogelių mėginiai, dedami į paruoštus trijų koncentracijų vandeninius ekstrakto tirpalus ir po 1, 3, 5, 7 ir 10 dienų ištraukti mėginiai pasveriami, ir apskaičiuojamas įgertas ekstrakto kiekis procentais.

3.6.2. Spalvos nustatymas

Spalvos intensyvumas matuojamas spalvos matavimo prietaisu *CHROMA METER CR-410* (Konica Minolta, Japonija). Aerogelio gabalėliai, absorbavę skirtingų koncentracijų hidrofilinio šaltalankių ekstrakto, dedami ant tamsaus paviršiaus kur šviesos matuokliu matuojama spalva pagal tris koordinatas, išsidėsčiusias trimatėje CIE Lab sistemoje.

3.6.3. Tekstūros profilio analizė

Aerogelio tekstūros profilio analizė nustatyta naudojant TA–XT. plus tekstūros analizatorių (Stable Micro Systems, Jungtinė Karalystė). Naudojamas SMS P/100 zondas, greitis 1,0 mm/s. Skirtingų koncentracijų ekstrakto absorbavę aerogelio gabalėliai, kurių matmenys kompiuterinėje sistemoje užrašomi tokie: aukštis 1 cm, ilgis 2,5 cm, plotis 2cm dedami ant matavimo pagrindo, kur zonu suspaudžiami 50 % nuo pradinio aukščio. Apskaičiuojami kietumo, elastingumo, rišlumo, kramtomumo, lipnumo, klampumo ir tamprumo reikšmių profiliai.

3.6.4. Antioksidacinio aktyvumo nustatymas

Antioksidacinis aktyvumas nustatytas, naudojant *e-BQC Lab* (Ispanija), kurio matavimai paremti greitų Q_1 , lėtų Q_2 ir suminių Q_T antioksidantų kiekio nustatymu. Q_1 (greiti antioksidantai) nurodo junginių, turinčių didžiausią laisvųjų radikalų surišimo galimybę, antioksidacinį pajėgumą. Q_2 (lėti antioksidantai) nurodo junginių antioksidacinį pajėgumą, esant mažesniai laisvųjų radikalų surišimo greičiui. Q_T vertė yra Q_1 ir Q_2 verčių vidurkis, atsižvelgiant į skirtingą Q_1 ir Q_2 antioksidantų įtaką bendrajam išmatuoto antioksidantų surišimo pajėgumui. Aerogeliai su įkapsuliuotu hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu centrifuguojami 5300 aps/min greičiu 30 min., naudojant Heraeus Labofuge 200 centrifūga (Thermo scientific, Osterode, Vokietija). Išsiskyrusio supernatanto lašelis užlašinamas ant vienkartinės juostelės, padengtos inertine anglimi, kurią įkišusį *e-BQC Lab* prietaisą, parodomi supernatanto antioksidacinio aktyvumo trijų verčių rezultatai.

3.6.5. Įkapsuliavimo efektyvumo nustatymas

Įkapsuliavimo efektyvumas (%), aprašo į matricą įkapsuliuotą bioaktyvaus junginio procentinę koncentraciją, kuri apskaičiuojama pagal (5) formulę. Ekstrakte esančių antioksidantų įkapsuliavimo efektyvumas aerogelyje nustatytas, naudojant spektrofotometrinį metodą su *EVOLUTION 300* (Thermo Fisher scientific, Danija) spektrofotometru. Hidrofilinį ekstraktą įgėrę aerogeliai centrifuguojami 5300 aps/min greičiu 30 min., naudojant Heraeus Labofuge 200 centrifūga (Thermo scientific, Osterode, Vokietija). Išsiskyrusio supernatanto absorbcija matuojama, esant 520 nm bangos ilgiui, o gauti duomenys apskaičiuojami pagal regresijos lygtį ($y = 28,779x + 0,0416$, $R^2 = 0,9934$), kuri apskaičiuota iš 2,5; 5,0; 10 ir 15 % koncentracijų hidrofilinio ekstrakto tirpalų kalibracinės kreivės.

$$\text{Įkapsuliavimo efektyvumas (\%)} = (W_t / W_i) * 100 \quad (5)$$

čia: W_t – bendras įkapsuliuotos medžiagos kiekis; W_i - bendras paruoštos medžiagos kiekis.

3.6.6. Aerogelių porėtumo nustatymas

Aerogelių porėtumas nustatytas porosimetriniu metodu iš azoto adsorbcijos–desorbcijos izotermų, esant 196 °C (77K) temperatūroje, naudojant (Quantachrome Autosorb-iQ-KR / MP) automatinį dujų sorbcijos analizatorių. Prieš analizę, mėginiuose esančios dujos pašalinamos vakuumu (80 °C temperatūroje). Specifinis paviršiaus plotas apskaičiuotas naudojant BET (Brunauer - Emmett - Teller) lygtį. Porų dydžio pasiskirstymas apskaičiuotas, taikant tankio funkcinę teoriją (DFT). Bendras porų tūris mėginiuose nustatytas iš azoto adsorbcijos izotermų, esant santykiniam slėgiui $p/p_0 = 0,99$. Visi skaičiavimai buvo atlikti naudojant „ASiQwin“ (2.0 versija), Quantachrome.

3.6.7. Morfologinis tyrimas

Aerogelio morfologinis vaizdas nustatytas, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą QUANTA 200 FEG (*FEI, Olandija*) su rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru (EDS) Bruker XFlash 4030 Mikrografijos buvo gautos objektyvą pritraukiant 100x, 500x, 5000x ir 10000x.

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1. Sukietintų dvigubųjų emulsijų panaudojimo ekstrakto įkapsuliavimui galimybių tyrimas

Tiriamąjį darbo pirmąjį etapą tikslas buvo pagaminti stabilias dvigubąsias emulsijas V/A/V su skirtingose fazėse įkapsuliuotais lipofiliniu ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktais. Dvigubų emulsijų stabilizavimui į išorinę vandens fazę (V_2) buvo dedamas išrūgų baltymų izoliatas, o tarpfazio stabilizavimui į pirminės emulsijos aliejaus fazę - lipofilinis emulsiklis (PGPR) Emulsijų gamybai buvo naudojama mechaninio maišymo rotoriaus–statoriaus (Ultra-Turrax) sistema. Pagaminus V/A/V emulsijas buvo įvertinta homogenizavimo trukmės ir skirtingos koncentracijos ekstraktų įtaka fizikinėms sutinkintų ir nesutinkintų emulsijų savybėms: vidutiniam dalelių dydžiui ir pasiskirstymui, reologinėms charakteristikoms, spalvai bei tekstūrai, sutinklinimo sąlygoms.

4.1.1. V/A/V emulsijoje įkapsuliuojamų šaltalankių ekstraktų santykio nustatymas

Emulsijos stabilumas yra pagrindinis parametras, nuo kurio priklauso emulsijų kokybė ir panaudojimo galimybės. Daugianarių emulsijų stabilumas priklauso ne tik nuo parinktų stabilizuojančių medžiagų kiekio, tačiau ir nuo vidinės bei išorinės fazių santykio, homogenizavimo bei terminio apdorojimo sąlygų. Todėl ruošiant V/A/V emulsijas, pirmas žingsnis buvo rasti sąlygas, stabilų emulsijų gamybai. Tuo tikslu buvo ruošiamos šios dvigubosios emulsijos: 1) su lipofiliniu šaltalankių ekstraktu A fazėje ir 2) su hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu V1 fazėje (žr. 11 pav.), keičiant termino apdorojimo ir homogenizavimo trukmę ir V_1/A bei V_2 fazių santykį.

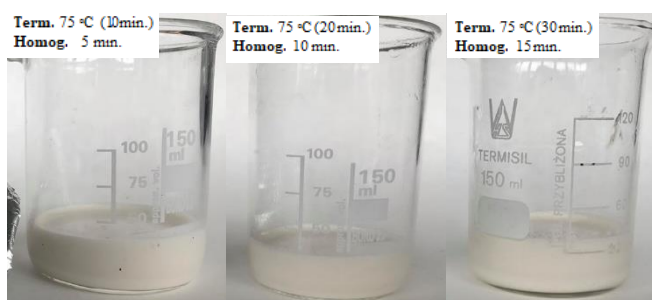


11 pav. Dvigubosios sutinkintos emulsijos, su įkapsuliuotu lipofiliniu šaltalankių ekstraktu, kai: a) V_1/A ir V_2 fazių santykis 30/70; b) (V_1/A ir V_2 fazių santykis 40/60.

Pastebėjome, kad ilgėjant homogenizavimo ir terminio apdorojimo trukmei, emulsijos klampėjo. Po 10 minučių terminio apdorojimo emulsijos buvo skystos. Ilgėjant terminio apdorojimo trukmei iki 20

ir 30 minučių emulsijos sukietėjo, tačiau nepaisant to, kaip matome iš 11 paveiksle pateiktų nuotraukų, emulsijos su 30/70 vidinės ir išorinės fazių santykiu išsisluoksniavo. Tai rodo emulsijų nestabilumą, dėl per mažo išorinės ir vidinės fazių santykio. Pagaminus emulsijas tomis pačiomis sąlygomis, tačiau pakeitus fazių santykį 40/60 (V_1/A ir V_2), gavome žymiai stabilesnes emulsijas (b). Paruoštos emulsijos, su 40/60 vidinės ir išorinės fazių santykiais, neišsisluoksniavo.

Antrame etape emulsijos buvo ruošiamos su hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu. Kadangi šis ekstraktas tirpus vandenyje, jį dėjome į vidinę vandens fazę V_1 . Gaminant emulsijas su lipofiliniu ekstraktu aliejaus fazėje, jų stabilumas priklausė nuo V_1/A ir V_2 fazių santykio. Tuo tarpu emulsijų, kuriose ekstraktas įdėtas į vidinę vandens fazę, stabilumui fazių santykis reikšmės neturėjo. Visos emulsijos buvo stabilios ir kietos, nepriklausomai nuo homogenizavimo ir terminio apdorojimo trukmės. 12 paveiksle pavaizduotos emulsijos su įkapsuliuotu hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu, kai fazių santykis 40/60. Visų kitų emulsijų išvaizda buvo panaši, jų nuotraukos pateiktos 1 priede.



12 pav. Dvigubosios sutinkintos emulsijos, su įkapsuliuotu šaltalankių ekstraktu, kai V_1/A ir V_2 fazių santykis 40/60

Taigi, pirminių tyrimų rezultatai parodė, kad emulsija su hidrofiliniu ekstraktu V_1 fazėje pasižymi didesniu stabilumu, tačiau lipofilinis ekstraktas, dėl pigmento nudažo jas geltonai. Toliau nusprendėme tirti emulsijas su lipofiliniu šaltalankių ekstraktu A fazėje ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu V_1 fazėje, pasirenkant vidinės ir išorinės fazių santykį 40/60 ir terminio apdorojimo temperatūrą - 75 °C, trukmę prailginant iki 45 minučių, o homogenizavimo trukmę atitinkamai ilginant 10, 20, 30 ir 40 minučių (žr. 2 priedą).

4.1.2. Nepertraukiamos išorinės vandens fazės sutinklinimo sąlygų tyrimas

Žinoma, kad vienas iš galimų būdų padidinti dvigubųjų emulsijų stabilumą – sutinkinti vieną iš jos fazių. Mūsų atveju, išorinėje vandens fazėje esantys išrūgų baltymai terminio apdorojimo metu gali sudaryti gelį. Literatūroje galima rasti nemažai duomenų apie tai, kad išrūgų baltymų gelio susidarymas priklauso nuo baltymų kiekio tirpale ir terminio apdorojimo temperatūros. Nustatyta, kad karštuoju būdu pagamintų baltyminių gelių tvirtumas didėja, didinant baltymų koncentraciją ir terminio apdorojimo temperatūrą [73]. Mums nepavyko rasti duomenų apie išrūgų baltymų gelio sudarymą, kai jie yra dvigubųjų emulsijų išorinėje vandens fazėje. Todėl buvo svarbu nustatyti išorinėje $V/A/V$ emulsijų vandens fazėje V_2 esančių išrūgų baltymų gelio susidarymo temperatūros priklausomybę nuo homogenizavimo trukmės bei lipofilinio/hidrofilinio ekstraktų santykio jose. Gelio susidarymo taške kūnas iš skystos būsenos pereina į kietą, esant kritinei gelinimo reakcijos trukmei. Kūno perėjimas iš skystos būsenos į kietą, vadinamas gelio tašku T_G [74] Tyrimų rezultatai pateikti 2 lentelėje.

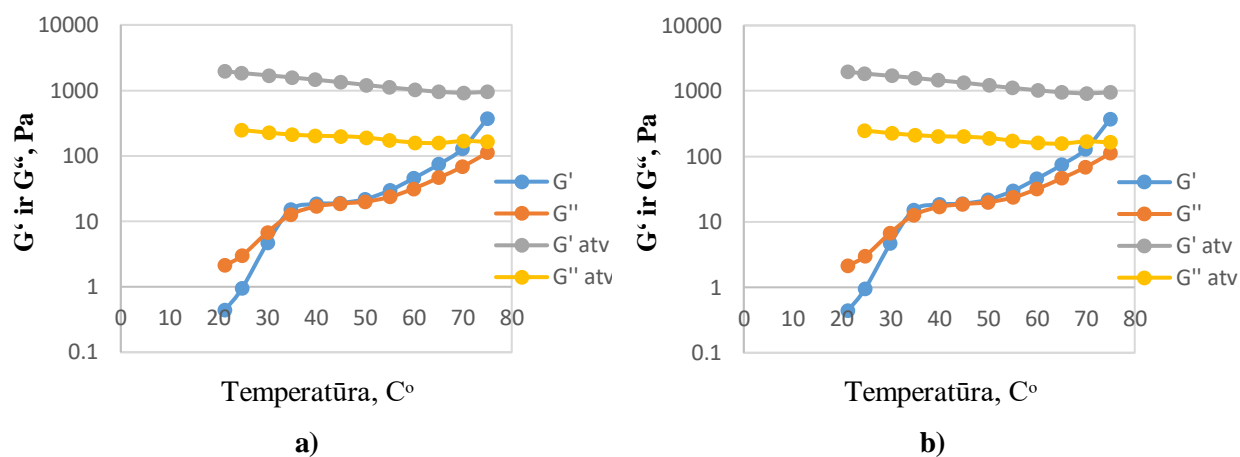
Matome, kad nepriklausomai nuo homogenizavimo trukmės gelių susidarymo temperatūra buvo mažesnė, kai ekstraktų santykis emulsijoje buvo 30/20 lyginant su emulsijomis, kuriose ekstraktų santykis buvo 20/20. Emulsijoje, su ekstraktų santykiu 30/20, homogenizavimo trukmę ilginant iki 30 minučių, gelio susidarymo temperatūra tolygiai didėjo ir didžiausia temperatūra, reikalinga gelio susidarymui, pasiekta po 30 minučių homogenizacijos (28,9 °C), kai po 40 minučių homogenizavimo, gelio susidarymo temperatūra sumažėjo iki 25,1 °C. Tuo tarpu emulsijoje su vienodu lipofilinio ir hidrofilinio ekstrakto kiekiu (20/20), didžiausia temperatūra, reikalinga gelio susidarymui nustatyta po 20 minučių homogenizavimo (32,8 °C) (žr. 2 lentelė).

2 Lentelė. Dvigubųjų emulsijų sutinklinimo temperatūros priklausomybė nuo šaltalankių ekstraktų santykio emulsijose.

Lipofilinio / hidrofilinio šaltalankių ekstrakto santykis emulsijoje	Dvigubosios emulsijos homogenizavimo laikas	T_G, °C	G' atv. (20°C), Pa
20/20	10 min.	26	1206
	20 min.	32,8	1970
	30 min.	29,8	979
	40 min.	27,9	782
30/20	10 min	24,8	1495
	20 min	25	1110
	30 min.	28,9	728
	40 min.	25,1	1065

Baltymais stabilizuotų emulsijų sutinklinimo metu gaunami geliai, kai emulsiją sudarantys globuliniai baltymai yra kaitinami aukštesnėje nei jų terminė denatūracija temperatūroje, lemiančioje baltymų agregaciją [72]. Terminis išrūgų baltymų apdorojimas, esant žemesnei nei 60 °C temperatūrai sukelia grįžtamą baltymų struktūros denatūraciją, kuri reiškia dalinį tretinės struktūros praradimą, o esant aukštesnei nei jų denatūracijos (> 70 °C) temperatūrai, išrūgų baltymai formuoja nedidelius agregatus dėl hidrofobinės sąveikos ir tarpmolekulinių disulfidinių ryšių susidarymo [75].

Emulsijų sutinklinimo savybių tyrimams naudojome mechaninius spektrus (žr. 13 paveikslą), kuriais nusakomos sistemų klampiai elastingos savybės, užrašant elastingumo modulio (G') ir klampios modulio (G'') priklausomybę nuo temperatūros. G' charakterizuoja sistemos kaip kieto kūno, t.y. elastines savybes, o G'' – sistemos kaip skysčio, t.y. klampiasias savybes. Iš užrašytų mechaninių spektrų matome, kad visose tirtose emulsijose iki gelio susidarymo G' buvo mažesnis už G'', charakterizuodamas emulsijos kaip skysto kūno būseną. Po gelio susidarymo - T_G, G' buvo didesnis už G''. Toks modulių išsidėstymas rodo, kad emulsijos iš skystos būsenos perėjo į kietą elastinį kūną dėl išrūgų baltymų, esančių ant aliejaus lašelių paviršiaus ir išorinėje vandens fazėje, agregacijos ir formuojamos erdvinės struktūros – agreguoto gelio. Keliant temperatūrą, emulsijos gelio elastingumo modulis didėjo. Pirmasis staigus modulio padidėjimas nuo 1 iki 100 Pa, užfiksuotas pirmame gelio susidarymo etape, gelį kaitinant 20–75 °C temperatūroje. Antrasis modulio didėjimas pastebėtas vėsinimo etapo metu (75–20 °C). Manoma, kad pirmasis šuolis atspindi IBI denatūracijos pradžią, o antrasis – erdvinės struktūros formavimąsi. Mažinant temperatūrą emulsijų G' buvo didesnis už G'' ir abiejų modulių kitimo tiesės buvo lygiagrečios abscisių ašiai. Toks kreivių pobūdis charakterizuoja emulsijas kaip kietus kūnus.



13 pav. Dvigubųjų emulsijų su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais mechaniniai spektrai, užrašyti didinant temperatūrą nuo 20 iki 75 °C (G' , G'') ir mažinant temperatūrą nuo 75 iki 20 °C (G' atv ir G'' atv): a) emulsija po 20 minučių komogenizavimo, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 20/20; b) emulsija po 30 minučių homogenizavimo, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 30/20.

Lyginant emulsijų G' atv. vertes (žr. 2 lentelė), nustatytas mažinant temperatūrą nuo 75 iki 20 °C, matome, kad kietesnis gelis susidarė tinklinant emulsiją, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis buvo 20/20, o homogenizavimo trukmė - 20 minučių. Tokios emulsijos G' buvo 1970 Pa, esant 20 °C temperatūrai. Silpniausias gelis susidarė tinklinant emulsiją, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis buvo 30/20, o homogenizavimo trukmė - 30 minučių. Tokios emulsijos G' buvo 728 Pa esant 20 °C temperatūrai

Lu ir kiti (2020) atliko tyrimą, kuriame nustatė emulsijos gelių klampiai elastingas savybes ir aprašė (G') ir (G'') modulių kitimą gelio susidarymo procese. Emulsijos buvo paruoštos su skirtingomis denatūruotų ir natyviųjų išrūgų baltymais koncentracijomis. Tyrėjų publikuoti rezultatai apie gelio susidarymo dinamiką sutampa su mūsų gautais rezultatais [76].

4.1.3. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, dalelių dydžio tyrimas

Pagal Gionglun ir Daniel (2005) [77], tinkamai parinktas homogenizavimo trukmė yra svarbus parametras emulsijų gamyboje. Didėjantis maišymo greitis ir trukmė lemia emulsijų riebalų lašelių dydžio sumažėjimą. Dispersinės fazės lašelių dydis lemia ir emulsijos stabilumą. Kuo lašeliai mažesni, tuo emulsija stabilesnė. Tačiau, per ilgą maišymą gali sukelti nepageidaujamą emulsiklių efektyvumo sumažėjimą ir emulsiklių pašalinimą nuo tarpfazio paviršiaus. Optimalus homogenizavimo trukmės parinkimas – svarbus parametras, siekiant išvengti destabilizacijos procesų emulsijoje.

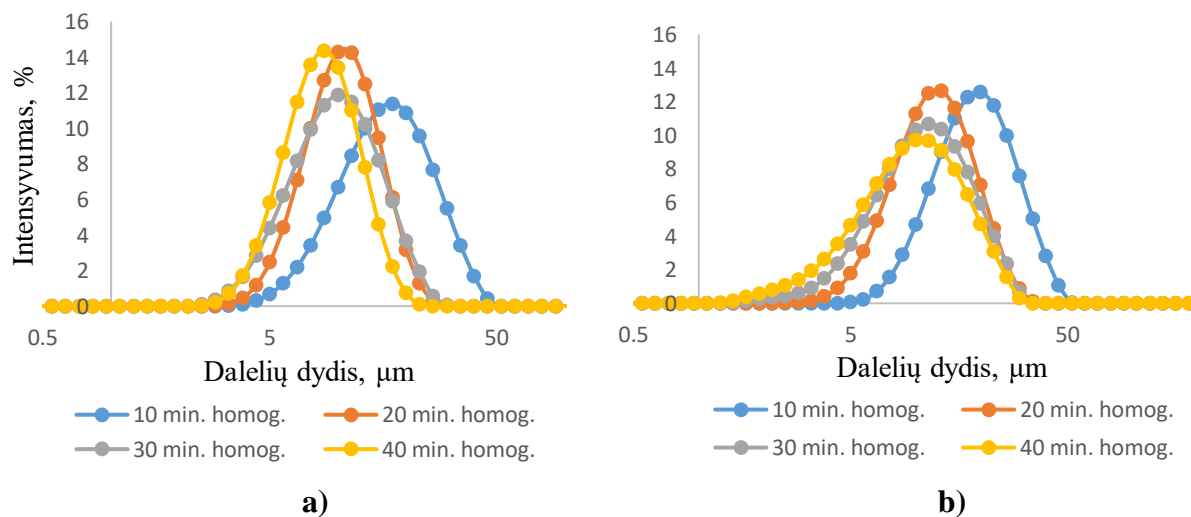
Savo tyrimuose nustatėme emulsijų su skirtingu šaltalankių ekstraktų kiekiu homogenizavimo trukmės įtaką vidutiniam dalelių dydžiui ($d_{3,2}$) bei dalelių pasiskirstymui. Iš 2 lentelėje pateiktų tyrimo rezultatų matyti, kad dalelių dydis pagal paviršiaus plotą ($d_{3,2}$) tolygiai mažėja, didėjant homogenizacijos trukmei. Emulsijose, su ekstraktų santykiu 30/20 po 10 minučių homogenizavimo, dalelių dydis buvo $15,92 \pm 0,17 \mu\text{m}$, kai po 40 minučių homogenizavimo matomas beveik dvigubas jų sumažėjimas iki $6,84 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Tokia pati tendencija pastebėta ir emulsijose su ekstraktų santykiu 20/20, kai po 10 minučių homogenizavimo dalelių dydis buvo $13,31 \pm 0,78 \mu\text{m}$, o po 40 minučių

sumažėjo iki $7,21 \pm 0,31 \mu\text{m}$. Santykinis dalelių pasiskirstymo rodiklis (Span) nusako dalelių dydžio pasiskirstymo vienodumą, kuris tirtose emulsijose skyrėsi nežymiai ir kito nuo 0,94 iki 1,41, charakterizuodamos apie emulsijų monodispersiškumą. Apibendrinant galima teigti, kad homogenizavimo trukmės didėjimas lemia mažesnių dalelių susidarymą kuriuos apgaubdamas, emulsiklis suformuoja tarpfazinį sluoksnį ir apsaugo nuo aglomeracijos.

3 Lentelė. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, vidutinio dalelių dydžio priklausomybė nuo emulsijų sudėties ir homogenizavimo trukmės.

Lipofilinio / hidrofilinio šaltalankių ekstrakto santykis emulsijoje	Homogenizavimo trukmė, min	$d_{[3,2]}$, μm	Span rodiklis
30/20	10	$15,92 \pm 0,17$	$1,11 \pm 0,04$
	20	$9,57 \pm 0,56$	$0,94 \pm 0,03$
	30	$8,62 \pm 0,37$	$1,07 \pm 0,13$
	40	$6,84 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,23$
20/20	10	$13,31 \pm 0,78$	$1,22 \pm 0,04$
	20	$10,13 \pm 0,05$	$1,10 \pm 0,06$
	30	$8,93 \pm 0,60$	$1,19 \pm 0,11$
	40	$7,21 \pm 0,31$	$1,41 \pm 0,09$

14 paveiksle pavaizduoti dvigubųjų emulsijų, paruoštų su skirtingais šaltalankių ekstraktų kiekiais, homogenizavimo trukmės įtaka dalelių dydžio pasiskirstymui. Matome, kad visais atvejais vyrauja monodispersinė sistema, kurioje dalelių dydis pasiskirstė intervale kito nuo 2 iki $50 \mu\text{m}$. Nepriklausomai nuo šaltalankių ekstrakto santykio emulsijoje 10 minučių homogenizuotų emulsijų kreivių padėtis dešinėje pusėje rodo, kad šiose emulsijose susiformavo didesnis dalelių dydis.



14 pav. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, dalelių dydžio pasiskirstymo priklausomybė nuo emulsijų sudėties ir homogenizavimo trukmės: a) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstrakto santykis 30/20; b) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstrakto santykis 20/20.

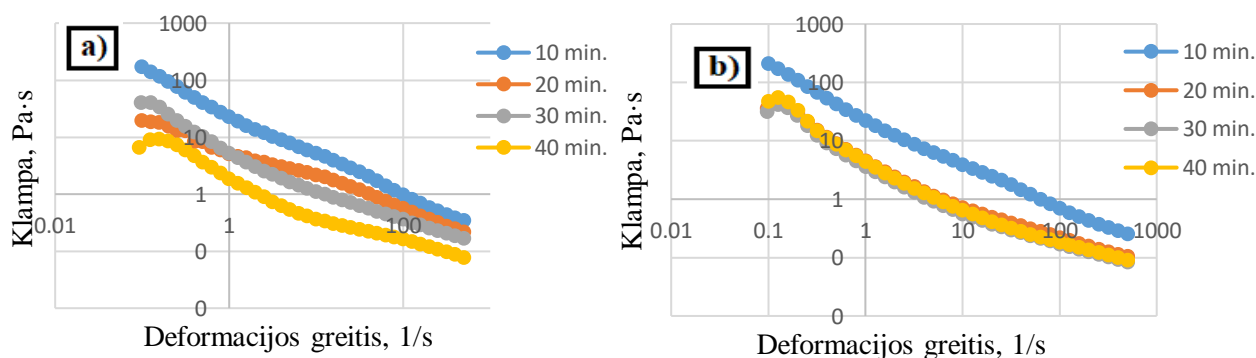
Toliau tęsiant homogenizavimą, dalelės smulkėjo ir jų pasiskirstymo kreivės pasislinko į mažesnių dalelių dydžio pusę, tačiau sistema išliko monodispersinė, t.y. ją sudarė vienodo dydžio dalelės.

Rosdi ir kiti (2018) [78] taip pat tyrinėjo, kaip rotoriaus–statoriaus homogenizatoriumi maišant emulsiją (20, 25, 30, 35, 40 minučių) buvo paveiktas etileno vinil acetato (EVA) emulsijos dalelių dydis, ir nustatė, kad dalelių dydis mažėja didinant homogenizacijos laiką iki 30 minučių, tačiau didinant homogenizacijos trukmę iki 40 minučių dalelių dydis padidėja dėl aliejaus ir vandens fazių paviršinio sluoksnio suardymo. Šie rezultatai dalinai koreliuoja su mūsų pateiktais, kur didžiausios dalelės buvo po 10 min homogenizavimo, ir didėjant trukmei dalelės mažėjo.

4.1.4. Nesutinklintu ir sutinklintu dvigubųjų emulsijų su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, reologinių savybių tyrimai

Žinoma, kad dvigubųjų emulsijų klampa priklauso nuo dispersinės fazės dalelių dydžio. Didėjant vandens lašeliams, didėja ir aliejaus lašelių tūris, dėl to padidėja ir emulsijų klampa. Mūsų tyrimuose buvo svarbu nustatyti dvigubųjų emulsijų su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais klampą prieš ir po išorinės vandens fazės sutinklinimo. Pirmiausiai nustatėme skirtingą laiką homogenizuotų dvigubųjų emulsijų, mechaninio poveikio įtaka emulsijų klampai. Iš gautų klamos kreivių, pavaizduotų 15 paveiksle, matoma, kad nesutinklintų emulsijų klampa mažėja, didėjant deformacijos greičiui. Toks pobūdis aprašo pseudoplastines medžiagų savybes, kurios dominuoja visose tirtose dvigubosiose emulsijose.

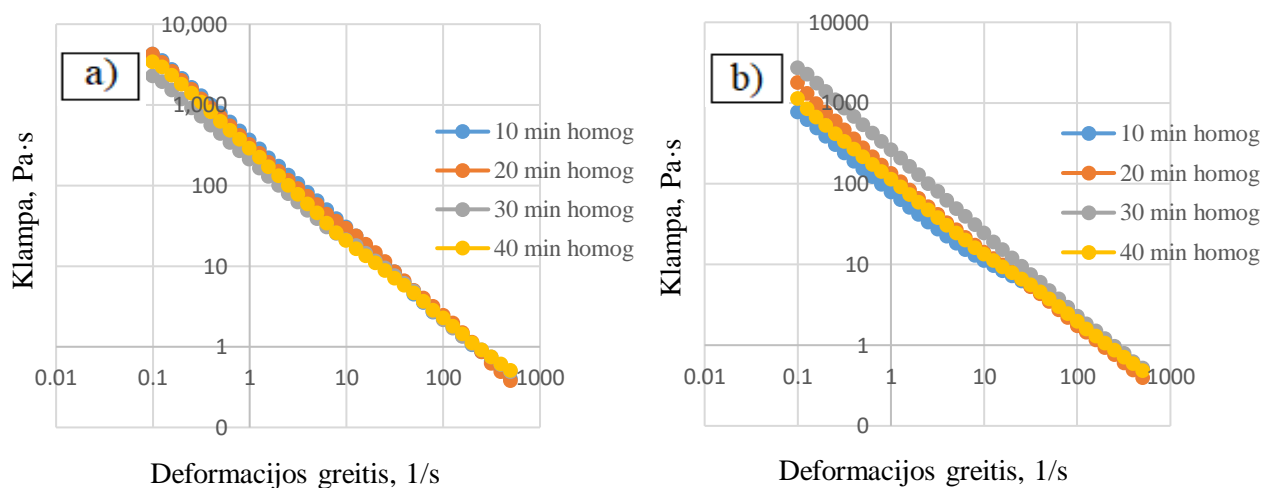
Klampusios buvo 10 minučių homogenizuotos emulsijos, kurių klampa, kai emulsijoje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis buvo 30/20, sumažėjo nuo $209 \text{ Pa}\cdot\text{s} \pm 0,82$ iki $0,25 \text{ Pa}\cdot\text{s} \pm 0,007$. Emulsijoje su lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykiu 20/20 klampa sumažėjo nuo $173 \text{ Pa}\cdot\text{s} \pm 0,94$ iki $0,3 \text{ Pa}\cdot\text{s} \pm 0,173$, deformacijos greičiui didėjant nuo 1 iki 500 1/s. Emulsijų klamos rezultatai koreliuoja su 3 lentelėje pateiktais emulsijų riebalų dalelių dydžio rezultatais, kur matoma, kad homogenizavimo trukmės ilginimas lemia dalelių dydžio mažėjimą, o tuo pačiu ir emulsijų klamos mažėjimą (žr. 15 pav.). Homogenizavimo laiko įtaka geriausiai atsispindi emulsijoje, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio ekstraktų santykis 30/20, kadangi ilgėjant homogenizacijos laikui ir deformacijos greičiui, esant pradiniam taške (0,09 1/s) visų tiriamų emulsijų klampusas skyrėsi, manoma, tendenciją galėjo lemti emulsijoje įkapsuliuotas didesnis lipofilinio ekstrakto kiekis, atvirkščiai nei emulsijoje, kurioje esant lipofilinio ir hidrofilinio ekstrakto santykiui 20/20, didžiausia klampa buvo po 10 minučių, kai 20, 30 ir 40 min. trukmė reikšmingos įtakos neturėjo, nes visos emulsijos pasižymėjo panašia klampa.



15 pav. Nesutinklintų dvigubųjų emulsijų V/A/V su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais homogenizavimo trukmės įtaka klampai: a) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 30/20; b) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 20/20.

Mechaniškai maišant skystį arba injekuojant orą susidaro oro burbuliukai. Manome, kad ilgas maišymas galėjo lemti klampos sumažėjimą, dėl oro burbuliukų susidarymo, kurie skaldydami sudaro vienalytę burbuliukų sistemą. Kitu atveju, maišant labai dideliu greičiu galima suardyti polimerinio emulsiklio struktūrą, todėl sumažėja klampa ir emulsija gali išsisluoksniuoti [79]. Tikėtina, kad emulsiklio struktūra suardoma ir didinant homogenizavimo laiką, ne tik greitį, todėl galėtų būti viena iš priežasčių, nusakančių klampos mažėjimo vyksmus.

Toliau tyrėme sutinkintų emulsijų reologines savybes. Užrašius jų tekėjimo bei klampos kreives, joms aprašyti buvo pritaikyti skirtingi matematiniai modeliai. Kaip matome iš 16 paveiksle pateiktų klampos kreivių, didėjant deformacijos greičiui, emulsijų klampa mažėjo. Tokia būseną būdinga pseudoplastiniams kūnams. Tai patvirtino ir kreivės aprašymui geriausiai tinkantis Herschel-Bulkley matematinis modulis, kurį pritaikius apskaičiuotos emulsijų reologinės charakteristikos pateiktos 4 lentelėje. Tiriamų emulsijų tekėjimo kreivių aprašymui pasirinkome Herschel-Bulkley lygtį, kadangi šio reologinio modulio regresijos kreivės atitikimo koeficientas (R^2), lyginant su Ostwald moduli, buvo artimiausias vienetui.



16 pav. Sutinkintų dvigubųjų emulsijų V/A/V su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais homogenizavimo trukmės įtaka klampai: a) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 30/20; b) emulsija, kurioje lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykis 20/20.

Klamos koeficientas K apibūdina emulsijų klampą. Kuo šis koeficientas didesnis, tuo emulsijos klampa didesnė. Todėl remiantis 4 lentelėje pateiktais duomenimis matome, kad visoms tirtoms emulsijoms būdinga panaši klampa. Didžiausia klampa buvo emulsijoje su lipofiliniu ir hidrofiliniu šaltalankių ekstrakto santykiu 30/20 po 30 minučių ($K = 36,042 \pm 0,2312$) ir po 20 minučių ($K = 35,737 \pm 0,1987$) homogenizavimo, kai 30/20 emulsijoje po 20 minučių hom. ($K = 34,108 \pm 0,9164$). Pastebėta, kad šių emulsijų ribiniai poslinkio įtempiai τ_0 taip pat buvo dideli. Poslinkio įtempis nusako jėgą, reikalingą pradėti tekėti emulsijai, o tuo pačiu apibūdina ir emulsijos klampumą. Kuo šis rodiklis didesnis, tuo emulsija klampesnė, kas leidžia manyti, kad emulsijos su didžiausiais K koeficientais ir ribiniu poslinkio įtempiumi iš tiesų yra klampiausios. Duomenis lyginant pagal takumo indeksą n , reikšmingų skirtumų nepastebėta.

4 Lentelė. Reologinių charakteristikų priklausomybė nuo emulsijos sudėties ir homogenizavimo laiko.

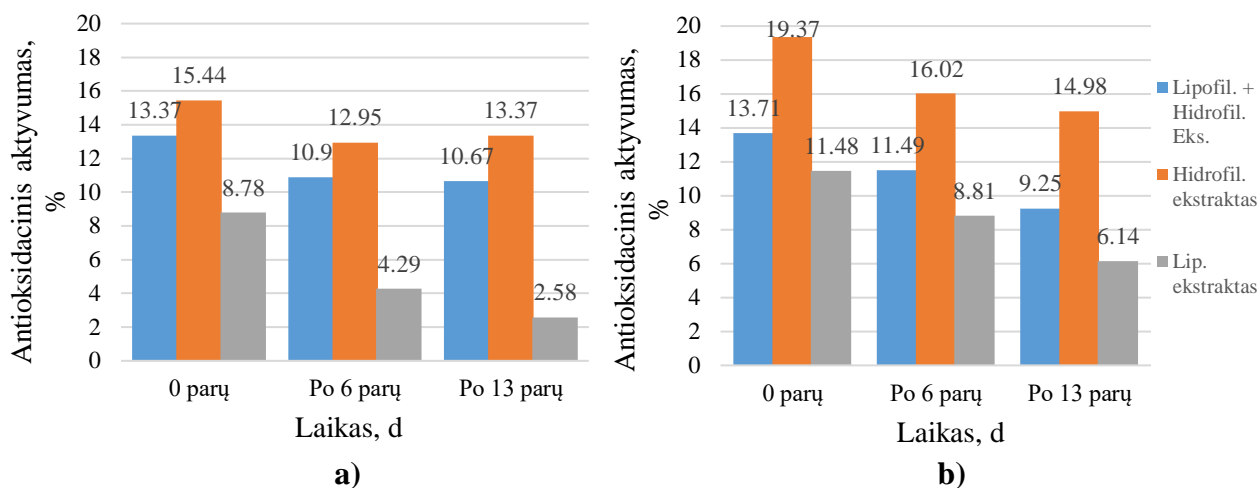
V/A/V emulsija	Homogenizavimo laikas, min	Reologinės charakteristikos			
		τ_0	K	n	R ²
30/20	10	52,111 ± 0,076	30,201 ± 2,5631	0,3357 ± 0,0402	0,9433 ± 0,0418
	20	133,85 ± 0,5091	35,737 ± 0,1987	0,3267 ± 0,0716	0,9851 ± 0,0012
	30	146,94 ± 0,6941	36,042 ± 0,2312	0,2378 ± 0,0105	0,9507 ± 0,0571
	40	113,253 ± 2,63	31,087 ± 2,7669	0,2754 ± 0,0324	0,9701 ± 0,0147
20/20	10	70,148 ± 0,921	30,725 ± 0,2433	0,3217 ± 0,0122	0,9791 ± 0,0055
	20	133,49 ± 0,681	34,108 ± 0,9164	0,3226 ± 0,1685	0,8731 ± 0,1596
	30	158,625 ± 1,363	31,836 ± 1,8672	0,3787 ± 0,2194	0,8749 ± 0,1344
	40	161,83 ± 1,3732	31,436 ± 0,2356	0,4263 ± 0,2454	0,9216 ± 0,0265

4.1.5. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, antioksidacinio aktyvumo tyrimas

Šaltalankių uogose gausu vitaminų, mineralų ir antioksidantų, įskaitant askorbo rūgštį, tokoferolius, polifenolius bei karotenoidus. Išskirtinė šaltalankių vertė siejama su gausiomis lipofilinių antioksidantų (daugiausia karotenoidų ir tokoferolių) ir hidrofilinių antioksidantų (flavonoidų, taninų, fenolio rūgščių, askorbo rūgšties) savybėmis [80]. Žinoma, kad šios, bioaktyvių junginių grupėi priklausiančios medžiagos, kaip ir daugelis kitų medžiagų – jautrios aplinkos bei perdirbimo sąlygoms, dėl kurių mažėja jų aktyvumas, o tuo pačiu ir organizmui teikiama nauda. Įprastai, gaminant dvigubąsias emulsijas, kai į aliejų pridedama dvi vandens fazės, jų oksidacinis stabilumas sumažėja. Mūsų tyrimų tikslas buvo įsitikinti, ar pridėjus į emulsijų vidinę vandens fazę geromis antioksidacinėmis savybėmis pasižyminčio šaltalankių ekstrakto, išlaikyti emulsijų antioksidacines savybes nepakitusias dėl aplinkos ar perdirbimo veiksnių poveikio.

V/A/V emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, antioksidacinio aktyvumo kitimo laikymo metu rezultatai pateikti 17 paveiksle. Tyrimui buvo paruoštos sutinklintos ir nesutinklintos dvigubosios emulsijos, iš kurių vienos su lipofiliniu šaltalankių ekstraktu A fazėje, kitos su hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu V₁ fazėje ir trečios su lipofiliniu šaltalankių ekstraktu A fazėje ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu V₁ fazėje. Duomenys apie hidrofilinio ir lipofilinio šaltalankių ekstraktų sudėtį bei antioksidacinį aktyvumą pateikti 1 lentelėje. Įdėjus ekstraktus į sutinklintas ir nesutinklintas dvigubas emulsijas ir palaikius jas kambario temperatūroje (20 °C) jų antioksidacinis aktyvumas mažėjo. Tik hidrofilinio ir lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstrakto turinčiose emulsijose didžiausias antioksidacinio aktyvumo sumažėjimas užfiksuotas po 6 laikymo parų, kai po 13 parų matoma dalinai nusistovėjusi pusiausvyra. Tuo tarpu sukietintoje emulsijoje lipofilinio ekstrakto procentinė antioksidacinio aktyvumo dalis sumažėjo per pusę po 0, 6 ir 13 dienų. Lyginant sutinklintas ir nesutinklintas emulsijas, didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu pasižymėjo emulsijos, su įkapsuliuotu hidrofiliniu ekstraktu po 0 parų (nesukiet. 19,37 ± 0,49, sukiet. 15,44 ± 0,39), kai tomis pačiomis sąlygomis laikytų, mažiausias antioksidacinis aktyvumas buvo lipofiliniu ekstraktu įkapsuliuotose (nesukiet. 11,48 ± 0,32, sukiet. 8,78 ± 0,31) emulsijose.

Iš pateiktų rezultatų matyti, kad emulsijos, su lipofiliniu ekstraktu pasižymėjo mažesnėmis antioksidacinio aktyvumo savybėmis, manoma, dėl emulsijose esančio aliejaus oksidacijos ir mažo fenolinių junginių kiekio ($5,51 \pm 0,16$ GAE/g s.m) lipofiliniame šaltalankių ekstrakte. Tuo tarpu, didžiausias antioksidacinis aktyvumas pastebėtas sukietintose ir nesukietinose emulsijose su įkapsuliuotu hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu, kuriame fenolinių junginių kiekis aštuoniais kartais didesnis už lipofilinio ekstrakto ($39,62 \pm 0,57$ GAE/ g s.m).



17 pav. V/A/V emulsijų, su skirtingose fazėse įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, antioksidacinio aktyvumo kitimas laikymo metu: a) po sutinklinimo; b) prieš sutnklinimą.

4.1.6. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankio ekstraktais, juslinių savybių vertinimas instrumentiniais metodais

Siekiant nustatyti dvigubų emulsijų su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais panaudojimo maiste, reikia įvertinti jų juslines savybes, iš kurių svarbiausios yra spalva ir tekstūra.

Dvigubųjų emulsijų spalvos rodikliai buvo matuojami prieš ir po terminio apdoravimo, o gauti rezultatai pateikti 5 lentelėje. Analizuojant emulsijų, prieš termininį apdoravimą, spalvos rodiklius, matome, kad ne tik įkapsuliuoti šaltalankio ekstraktai, bet ir homogenizavimo laikas turėjo įtakos emulsijų spalvai.

5 Lentelė. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankio ekstraktais, spalvos charakteristikos.

Lipofilinio / hidrofilinio šaltalankio ekstrakto santykis emulsijoje	Homogenizavimo laikas, min	Spalva prieš terminį apdoravimą			Spalva po terminio apdoravimo		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
30/20	10	90,08 ± 0,57	-2,49 ± 0,02	51,9 ± 0,30	89,86 ± 1,17	-2,55 ± 0,05	39,06 ± 1,05
	20	89,15 ± 0,37	-2,6 ± 0,05	51,49 ± 0,21	88,75 ± 0,63	-2,42 ± 0,16	39,83 ± 1,06
	30	88,5 ± 0,61	-2,88 ± 0,24	50,46 ± 0,22	87,75 ± 0,52	-2,62 ± 0,01	38,49 ± 0,53
	40	87,22 ± 0,31	-2,45 ± 0,08	50,14 ± 0,30	88,67 ± 1,32	-2,64 ± 0,13	39,91 ± 1,35
20/20	10	91,04 ± 0,79	-2,9 ± 0,02	48,39 ± 0,42	91,65 ± 0,28	-2,47 ± 0,03	34,45 ± 0,53
	20	86,98 ± 0,95	-2,83 ± 0,15	47,86 ± 0,54	93,5 ± 1,07	-2,52 ± 0,08	35,37 ± 1,58
	30	86,7 ± 0,07	-2,51 ± 0,03	48,65 ± 0,46	90,55 ± 0,49	-2,61 ± 0,02	34,4 ± 0,82
	40	86,44 ± 0,56	-2,64 ± 0,03	47,29 ± 0,31	89,88 ± 1,59	-2,6 ± 0,05	33,54 ± 0,98

Ilgėjanti emulsijas veikusi homogenizacijos trukmė, lėmė mažėjančias šviesumo (L*), rausvumo ir gelsvumo vertes. Didžiausios šviesumo vertės pastebėtos emulsijose po 10 minučių homogenizavimo

90,08 – 91,04, o gelsvumo vertės 51,9 – 48,39. Tuo tarpu mažiausios šviesumo vertės buvo po 40 minučių homogenizacijos 87,22 – 86,44, o gelsvumo vertės 50,14 – 47,29.

Panaši tendencija išlieka ir emulsijose po terminio apdoravimo, kur šviesumo vertės, emulsijose su 30 % lipofiliniu ekstraktu, nežymiai sumažėjo, tačiau padidėjo iki 88,67 po 40 minučių homogenizavimo, priešingai nei prieš terminį apdorimą. Tačiau emulsijose su vienodu ekstraktų santykio kiekiu, po terminio apdoravimo šviesumo vertės padidėjo. Gelsvumo vertės tirtose emulsijose žymiai sumažėjo, lyginant su tirtomis prieš terminį apdorimą.

Pastebėta, kad prieš terminį apdorimą, emulsijos su 30/20 ekstraktų koncentracijomis, pasižymėjo stipresnėmis šviesumo ir gelsvumo charakteristikomis, ir tai sietina su pigmentu karotinoidu, esančiu lipofiliniame šaltalankio ekstrakto. Po terminio apdoravimo, gelsvumo verčių mažėjimą, manoma, galėjo lemti aukšta terminio apdoravimo temperatūra, dėl kurios pigmentas galimai degradavosi.

Ursache ir kiti (2018) [85], šaltalankio ekstrakto esančius karotenoidinius junginius įkapsuliuo į matricą, susidedančią iš IBI ir arabiko gumos, pritaikant emulsifikavimo ir koacervacijos, po to džiovinimo šaltyje metodus, ir vėliau gautiems mikroįkapsuliuotiems milteliams atlikę spalvos nustatymą gavo: $L^* 81.03 \pm 0.28$, o $b^* 75.98 \pm 0.88$ iš ko matome, kad L^* vertės koreliavo su mūsų gautais duomenimis, nors gelsvumo (b^*) vertės V/A/V emulsijose, prieš sutinklinimą, buvo nežymiai mažesnės, tačiau parodė, kad emulsijų spalva buvo geltona dėl karotenoidų, esančių lipofiliniame ekstrakto. V/A/V emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių lipofiliniu ir hidrofiliniu ekstraktais, pavyzdžiai pateikti 2 priede, kur spalvos pokytis matomas, priklausomai nuo įdėto lipofilinio ekstrakto kiekio emulsijose. Lyginant paruoštų emulsijų spalvą, pastebėta, kad emulsijose su 30 % koncentracijos lipofiliniu ekstraktu geltona spalva buvo intensyvesnė, nei tose, kur buvo mažesnis lipofilinio ekstrakto kiekis.

Atlikus sutinklintų V/A/V emulsijų tekstūros profilio analizę buvo nustatytos kietumo bei rišlumo savybės. Gauti rezultatai pateikti 6 lentelėje.

6 Lentelė. Dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais šaltalankių ekstraktais, tekstūros profilio rodikliai.

Lipofilinio/ hidrofilinio ekstrakto kiekis V/A/V emulsijoje	Homogenizavimo laikas, min	Kietumas (N)	Rišlumas (bedimensis dydis)
30/20	10	$1,57 \pm 0,48$	$-0,3075 \pm 0,04$
	20	$3,04 \pm 0,22$	$-0,3725 \pm 0,08$
	30	$1,58 \pm 0,16$	$-0,545 \pm 0,27$
	40	$0,58 \pm 0,07$	$-0,2825 \pm 0,01$
20/20	10	$0,80 \pm 0,12$	$-0,5475 \pm 0,13$
	20	$0,75 \pm 0,13$	$-0,9325 \pm 0,05$
	30	$1,02 \pm 0,06$	$-0,575 \pm 0,06$
	40	$0,68 \pm 0,26$	$-0,335 \pm 0,03$

Išanalizavus gautus rezultatus pastebėjome, kad didelių skirtumų emulsijose, kurios buvo homogenizuotos 30 ir 40 minučių, kietumo ir rišlumo profiliuose nėra. Didžiausiu kietumu $3,04 N \pm 0,22$ pasižymėjo 30/20 emulsija po 20 min. maišymo, o didžiausiu rišlumu $-0,9325 \pm 0,05$ – 20/20 emulsija po 20 min. maišymo.

4.2. KG aerogelių savybių ir tinkamumo šaltalankių ekstraktų įkapsuliavimui tyrimas

Konjako gliukomananas yra polisacharidas, maisto pramonėje naudojamas sumažinto kaloringumo maisto produktų gamyboje ir pasižymintis sveikatai naudingomis savybėmis. Žinoma, kad KG tam tikrais atvejais gali sudaryti terminius grįžtamuosius ir negrįžtamuosius gelius. Terminiškai negrįžtamieji geliai, kurie dar vadinami hidrogeliais, gali susidaryti, kai KG yra šarminės būklės (pH vertė 9–12), kaitinant 85–100 °C temperatūroje. Tokių gelį užšaldžius ir sekančiame etape liofilizavus, gaunami aerogeliai.

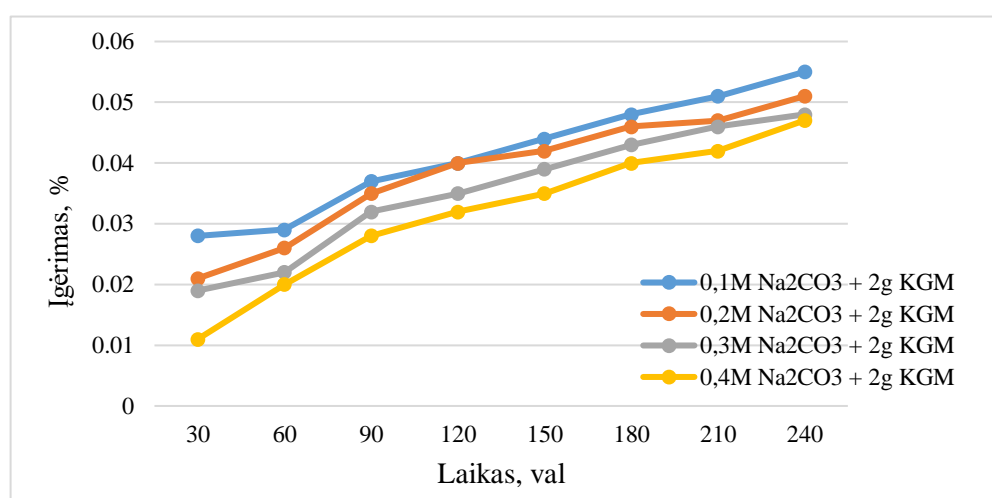
Antrame tiriamojo darbo etape, remiantis Liu ir kiti (2018) [81] aprašyta KG hidrogelių paruošimo metodika, hidrogelių paruošimui buvo naudojami skirtingų koncentracijų (0,1, 0,2, 0,3 ir 0,4 M) Na₂CO₃ tirpalai KG molekulių deacetiliniui, tikintis gauti skirtingų savybių KG hidrogelius, kurios turėtų įtakos aerogelių savybėms. Buvo nustatytos šios hidrogelių paruoštų su skirtinga Na₂CO₃ koncentracija savybės: pH, brinkimo, reologinės charakteristikos, tekstūros savybės ir KG gelių susidarymo temperatūra

4.2.1. KG hidrogelių savybių tyrimas

Pagrindinė KG polimerinė grandinė yra iš dalies acetilinta (~ 5–10 % acetilinimas). Gerai žinoma, kad pašalinus acetilo grupes iš KG molekulinę grandinę pridėdant šarminio agento ir kaitinant, susidaro termiškai negrįžtamas gelis. Todėl pirmiausiai nustatėme skirtingos koncentracijos Na₂CO₃ tirpaluose ištirpinto KG pH.

Nustatėme, kad visuose KG hidrogeliuose dominavo šarminė aplinka, kuri 0,1 M koncentracijoje buvo (10,29 ± 0,04) ir palaipsniui didėjo, šarmo koncentraciją didinant iki 0,4 M (10,65 ± 0,01). Liu ir kiti (2018) [81], nustatė vandeninių tirpalų su 0,1, 0,2, 0,3 ir 0,4 M natrio karbonato koncentracijomis pH vertes, kurių reikšmės atitinkamai didėjo 11,40, 11,55, 11,60, ir 11,64. Nors mūsų tirtuose hidrogeliuose reikšmės buvo mažesnės, matome, kad pH verčių didėjimo tendencija išlieka tapati, todėl rezultatai tarpusavyje koreliuoja.

Toliau nustatėme, kuris hidrogelis geriau įgeria vandenį. Tyrimo rezultatai pateikti 18 paveiksle.



18 pav. Hidrogelių, su KG deacetiliniui naudotomis skirtingomis natrio karbonato koncentracijomis, įgėrimo nustatymas.

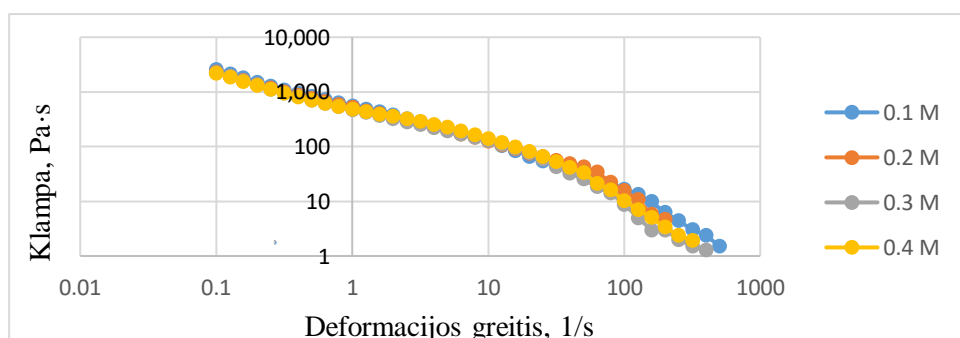
Geriausiomis vandens įgėrimo savybėmis, sprendžiant pagal procentinę įgerto vandens kitimo dinamiką per 240 valandas, pasižymėjo hidrogelis, pagamintas su 0,1 M Na₂CO₃ tirpalu. Pastebėta, kad įgėrimas mažėja, didinant Na₂CO₃ tirpalo koncentraciją. Toks mažėjimas, manoma, gali būti dėl tarpmolekulinių ryšių, susidarančių tarp konjako glukomanano polimerinių grandinių šarminės deacetilavimo reakcijos metu. Dėl ko ir sumažėjo vandens absorbcijai reikalingas vietų skaičius ant polimero grandinių, kurios suformavo hidrogelį. Liu ir kiti (2018) [81], taip pat, tyrė natrio karbonato koncentracijos įtaką KG hidrogelių įgėrimo savybėms, ir patvirtino, kad didėjant natrio karbonato koncentracijai, vandens įgėrimas mažėja.

Iš hidrogelių tekstūros profilio analizės rezultatų, pateiktų 7 lentelėje, matome, kad didinant natrio karbonato koncentraciją nuo 0,1 M iki 0,4 M, atitinkamai didėja ir paruoštų hidrogelių kietumas nuo 0,089 ± 0,002 N iki 0,109 ± 0,009 N. Manoma, kad kietumas didėja dėl tarpmolekulinės sąveikos, dėl ko hidrogelyje esantis tinklas pasidaro tankesnis. Pastebėta, kad didėjant natrio karbonato koncentracijai tokia pati dinamika išlieka ir hidrogelių elastingumo, lipnumo, kramtomumo profiliuose. Liu ir kiti (2018) [81], paskelbtuose tekstūros profilio analizės rezultatuose aprašoma tokia pati KG hidrogelių kietumo priklausomybė nuo natrio karbonato koncentracijos.

7 Lentelė. Hidrogelių, pagamintų su skirtinga natrio karbonato koncentracija, tekstūros profilio rodikliai

Na ₂ CO ₃ koncentracija hidrogelyje	Kietumas (N)	Elastingumas (mm)	Rišlumas (bedimensis dydis)	Lipnumas (N)	Kramtomumas (N*mm)	Gebėjimas atsistatyti (bedimensis dydis)
0,1M Na ₂ CO ₃	0,089 ± 0,002	0,793 ± 0,013	0,666 ± 0,002	0,059 ± 0,001	0,047 ± 0,001	0,236 ± 0,013
0,2M Na ₂ CO ₃	0,091 ± 0,008	0,834 ± 0,053	0,725 ± 0,001	0,066 ± 0,006	0,055 ± 0,008	0,230 ± 0,040
0,3M Na ₂ CO ₃	0,106 ± 0,002	0,824 ± 0,001	0,744 ± 0,019	0,079 ± 0,003	0,065 ± 0,003	0,158 ± 0,186
0,4M Na ₂ CO ₃	0,109 ± 0,009	0,914 ± 0,040	0,731 ± 0,001	0,079 ± 0,007	0,072 ± 0,003	0,350 ± 0,020

Hidrogelių, deacetilintų su skirtingomis Na₂CO₃ koncentracijomis, klamos kreivės, pavaizduotos 19 paveiksle. Visais atvejais, didėjant deformacijos greičiui nuo 0,1 iki 500 1/s, hidrogelių klampa mažėja. Toks klamos mažėjimas būdingas pseudoplastinėms medžiagoms.

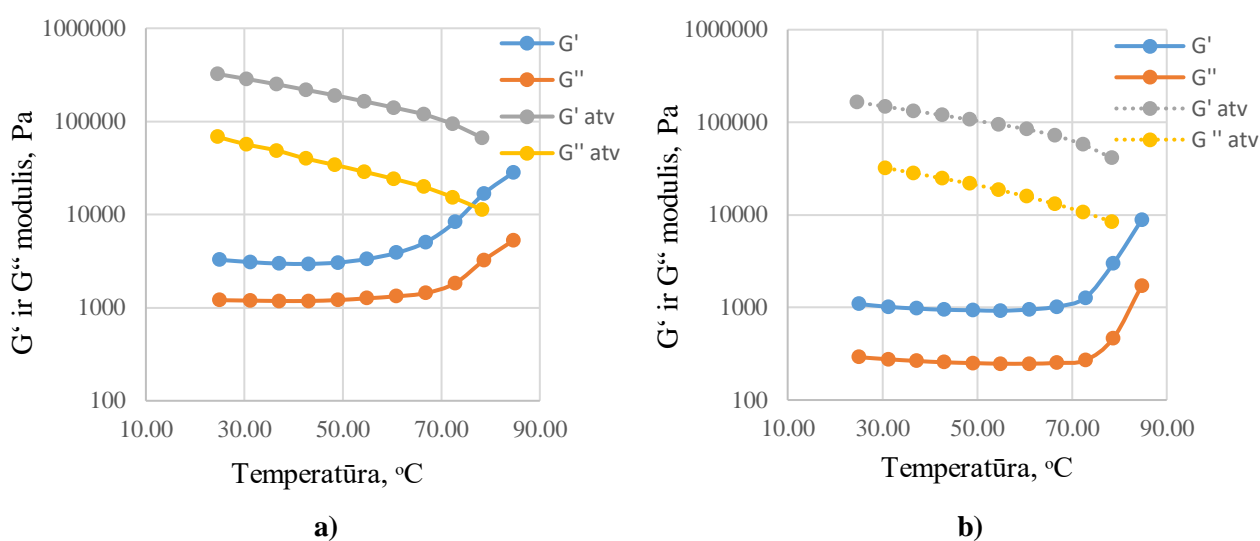


19 pav. KG tirpalų, pagamintų su skirtinga natrio karbonato koncentracija, klamos kreivės.

Tačiau, Na₂CO₃ koncentracijos įtaka KG tirpalų klamos kreivėms nebuvo pastebėta, vadinasi Na₂CO₃ koncentracija hidrogelių klampai įtakos neturi. KG polimerinėje grandinėje yra didelis kiekis

–OH, C = O ir kitų grupių, o molekulės turi prailgintą spiralinę struktūrą. Ištirpinus vandenyje KG grandinėse susidaro daug tarpmolekulinių ir vidinių vandenilinių ryšių su vandens molekulėmis, taigi visa sistema sudaro labai didelės klampos pseudoplastinėmis savybėmis pasižyminčio skysčio struktūrą. Ištirpintas KG nesuformuoja gelio, nes jo acetilo grupė neleidžia ilgoms KG grandinėms artėti vienai prie kitos. Šarminėmis sąlygomis įvyksta KG agregacija dėl acetilo grupių sumažinimo ant polimerinės KG grandinės. Pan ir kiti (2008) [82] padarė išvadą, kad KG molekulės, kurios dėl šarminės deacetilimo reakcijos praranda acetilo grupes, iš dalies sujungtos viena su kita per vandenilinių ryši, dėl to KG molekulės sudaro trimatį tinklą.

Žinoma, kad hidrogeliai, pagaminti konjako glukomanano pagrindu, suformuoja termogelį, kaitinant 30 minučių 80 °C temperatūroje. Temperatūros įtaką KG termogelio klampiai elastingoms savybėms tyrėme matuodami G' ir G'' modulius keldami temperatūrą nuo 25 iki 85 °C, o išlaikius 85 °C 30 min temperatūrą mažiname iki 25 °C. Rezultatai pateikti 20 paveiksle.



20 pav. KG hidrogelių G' ir G'' pokyčiai, priklausomai nuo temperatūros, kai jų gamybai buvo naudojama skirtinga Na_2CO_3 koncentracija, a) 0,3 M Na_2CO_3 ; b) 0,4 M Na_2CO_3 . G' ir G'' vaizduoja kitimą didinant temperatūrą, G'_{atv} G''_{atv} vaizduoja kitimą mažinant temperatūrą.

Didinant temperatūrą G' ir G'' iš pradžių didėjo nežymiai, o kai temperatūra didėjo intervale 70–85 C, modulių kitimo greitis ženkliai padidėjo. Tai, kad G' vertės buvo didesnės už G'' vertes, reiškia, kad formavosi erdvinė gelio struktūra. Šarminant ir kaitinant KG tirpalą tarp deacetilintų KG molekulinę grandinę formuojasi vandeniliniai ryšiai ir hidrofobinė sąveika, molekulinės grandinės susipina, kad sudarytų termiškai negrįžtamą gelį, turintį erdvinę struktūrą. Antrajame etape, kai temperatūra buvo mažinama, G' ir G'' visame temperatūrų intervale tolygiai didėjo. Tai liudija apie susiformavusios erdvinės gelio struktūros stiprėjimą, dėl papildomos sąveikos tarp KG molekulių. G' vertės buvo daug didesnės nei G'' vertės, reiškia, kad gelio elastingos savybės buvo akivaizdesnės ir KG sudarė termiškai negrįžtamą gelį. KG gelių klampiai elastingų savybių priklausomybės nuo temperatūros pobūdis buvo panašus gaminant juos su skirtingomis Na_2CO_3 koncentracijomis. Tai matome lygindami 20 a ir b paveikslus.

Gelių elastingumo modulio (G' atv.) kitimas nuo jo gamybai panaudoto karbonato koncentracijos pavaizduotas 8 lentelėje ir palyginus gautus duomenis pastebėjome, kad didžiausio kietumo geliai gauti juos pagaminus su 0,3M ($255000 \pm 4,301$ Pa) ir su 0,4 M ($322433 \pm 3,528$ Pa) Na_2CO_3 koncentracijomis. Tai reiškia, kad KG diacetilinimo laipsnis turi teigimos įtakos gelio kietumui.

8 Lentelė. Na_2CO_3 koncentracijos įtaka KG termogelio kietumui – G' , esant 25 °C temperatūrai.

Na_2CO_3 koncentracija hidrogelyje	G' atv., Pa
0,1 M	$7163 \pm 1,550$
0,2 M	$7260 \pm 2,318$
0,3M	$255000 \pm 4,301$
0,4 M	$322433 \pm 3,528$

Geriausiomis savybėmis pasižymėję KG geliai buvo užšaldyti ir liofilizuoti, o po liofilizavimo gautas porėtas aerogelis buvo naudojamas šaltalankių ekstrakto įkapsuliavime.

4.3. Aerogelių panaudojimo, šaltalankių ekstrakto įkapsuliavimui, galimybių tyrimas

Trečiame etape buvo tiriamos aerogelių panaudojimo galimybės, maistinių bioaktyvių junginių įkapsuliavime. Aerogelių pritaikymas bioaktyvių junginių įkapsuliavime dar nėra plačiai ištirtas. Tačiau žinoma, kad aerogeliai gali būti gaminami iš įvairių biopolimerų. Šiame etape ištyrėme konjako gliukomanano (KG) ir išrūgų baltymų izoliato (IBI) pagrindu pagamintų aerogelių porėtumą ir morfologines savybes. Priešingai nei emulsijose, bioaktyvių junginių įkapsuliavimas į aerogelius vyksta panardinant juos į paruoštą ekstraktą, todėl toliau buvo tiriamos biopolimerų pagrindu paruoštų aerogelių, su įkapsuliuotu šaltalankio ekstraktu savybės: ekstrakto įgėrimas, įkapsuliavimo efektyvumas, antioksidacinis aktyvumas, spalvos profilio nustatymas.

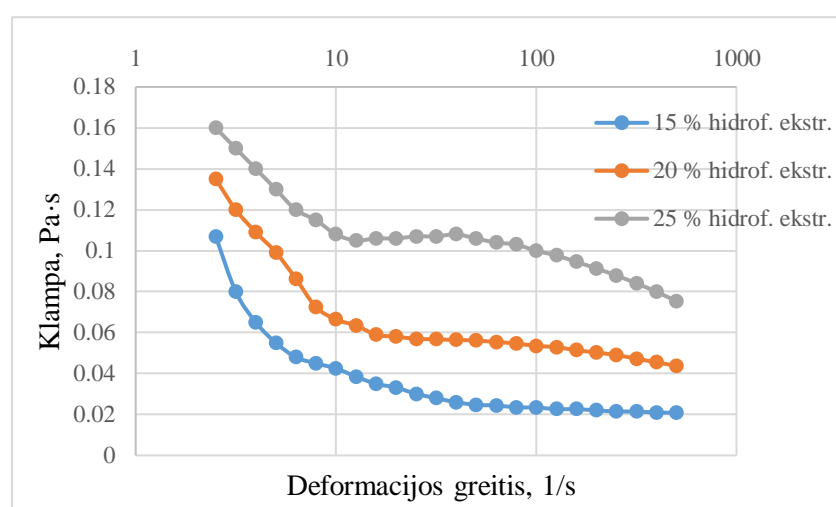
4.3.1. Hidrofilinio šaltalankių ekstrakto reologinių charakteristikų tyrimas

Pirmiausiai nustatėme įkapsuliavimui naudoto hidrofilinio šaltalankių ekstrakto reologines charakteristikas, kurios pateiktos 9 lentelėje. 21 paveiksle pateiktų kreivių aprašymui pasirinkome Ostwald ripening matematinį modulį. Klampos koeficientas K parodo hidrofilinio ekstrakto klampą. Kuo šis koeficientas didesnis, tuo ekstrakto klampa didesnė. Pagal lentelėje pateiktas K reikšmes matome, kad ekstrakto koncentracijai didėjant, didėja ir jų klampa. Todėl mažiausias klampumas buvo ekstrakto su 15 % koncentracija $0,0428 \pm 0,0425$, o didžiausias su 25 % koncentracija $0,1616 \pm 0,0807$. Takumo indeksas n apibūdina tiriamo mėginio plastiškumą. Pagal lentelėje pateiktus duomenis matome, kad ekstraktuose dominavo $n < 1$ vertės. Tirtuose ekstraktuose šios vertės nežymiai skyrėsi, tačiau bendru atveju jos parodo, kad vandeniniuose tirpaluose su skirtinga ekstrakto koncentracija, dominavo pseudoplastinės savybės.

9 Lentelė. kirtingų koncentracijų hidrofilinio šaltalankių ekstrakto reologinės charakteristikos.

Hidrofilinio ekstrakto koncentracija vandiniame tirpale	Reologinės charakteristikos		
	K	n	R ²
15%	0,0428 ± 0,0425	0,8551 ± 0,0008	0,9354 ± 0,8951
20%	0,1232 ± 0,1091	0,7767 ± 0,0158	0,8932 ± 0,0199
25%	0,1616 ± 0,0807	0,8694 ± 0,0027	0,9902 ± 0,1375

Pagal Ostwald ripening matematinį modulį apskaičiuoti skirtingų koncentracijų hidrofilinio ekstrakto klampos koeficientai, koreliuoja su klampos kreivėmis, pateiktomis 21 paveiksle, kuriose matoma poslinkio spartos įtaka ekstraktų klampai.



21 pav. Skirtingos koncentracijos hidrofilinio šaltalankių ekstraktų klampos kreivės.

Deformacijos greičiui didėjant, ekstraktų klampumas mažėja, tai nusako hidrofilinio ekstrakto pseudoplastiškumą.

4.3.2. KG ir IBI pagrindu pagamintų aerogelių, porėtumo ir morfologinio vaizdo nustatymas

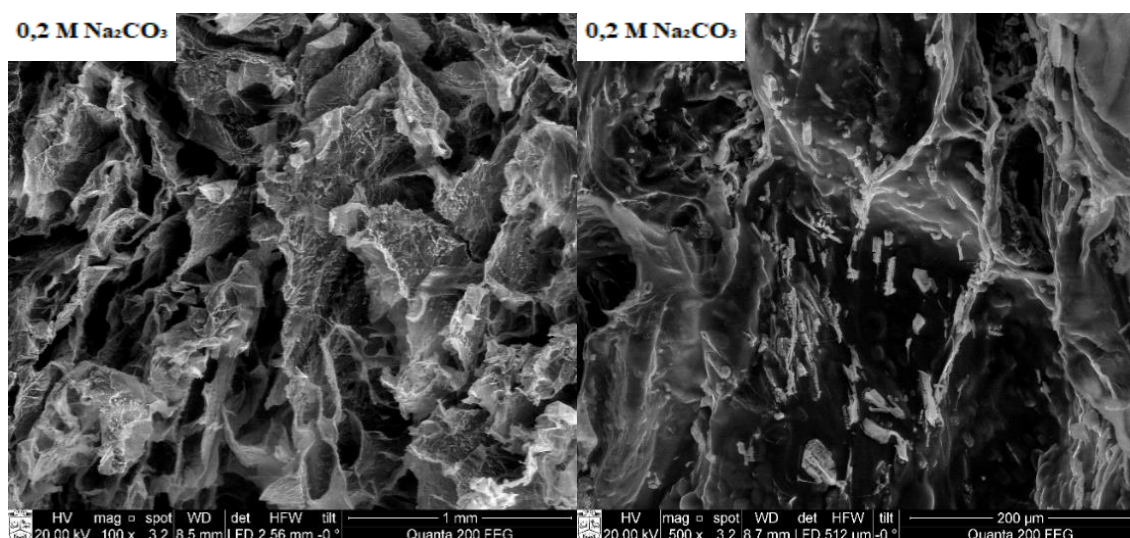
Aerogelių struktūra yra vienas iš svarbiausių veiksnių, lemiančių jų panaudojimą bioaktyvių junginių įkapsuliuojant. Aerogelių struktūrą lemia biopolimero tipas, paruošimo sąlygos ir džiovimo būdas. Konjako gliukomanano aerogelių gamyboje, KG negrižtamas termogelis užšaldomas, taip susidarant kriogeliui, kurio viduje esantis ledas pašalinamas, taikant liofilizavimo džiovimo būdą. Tuo tarpu, išrūgų baltymų izoliato aerogelių gamyboje, paruošti IBI geliai dedami į etanolį, ir susidarę alkogeliai džiovinami superkritiniu CO₂ būdu. Taikant abu džiovimo būdus aerogeliuose susidaro oro tarpai arba poros, kurių skaičius ir dydis pateiktas 10 lentelėje.

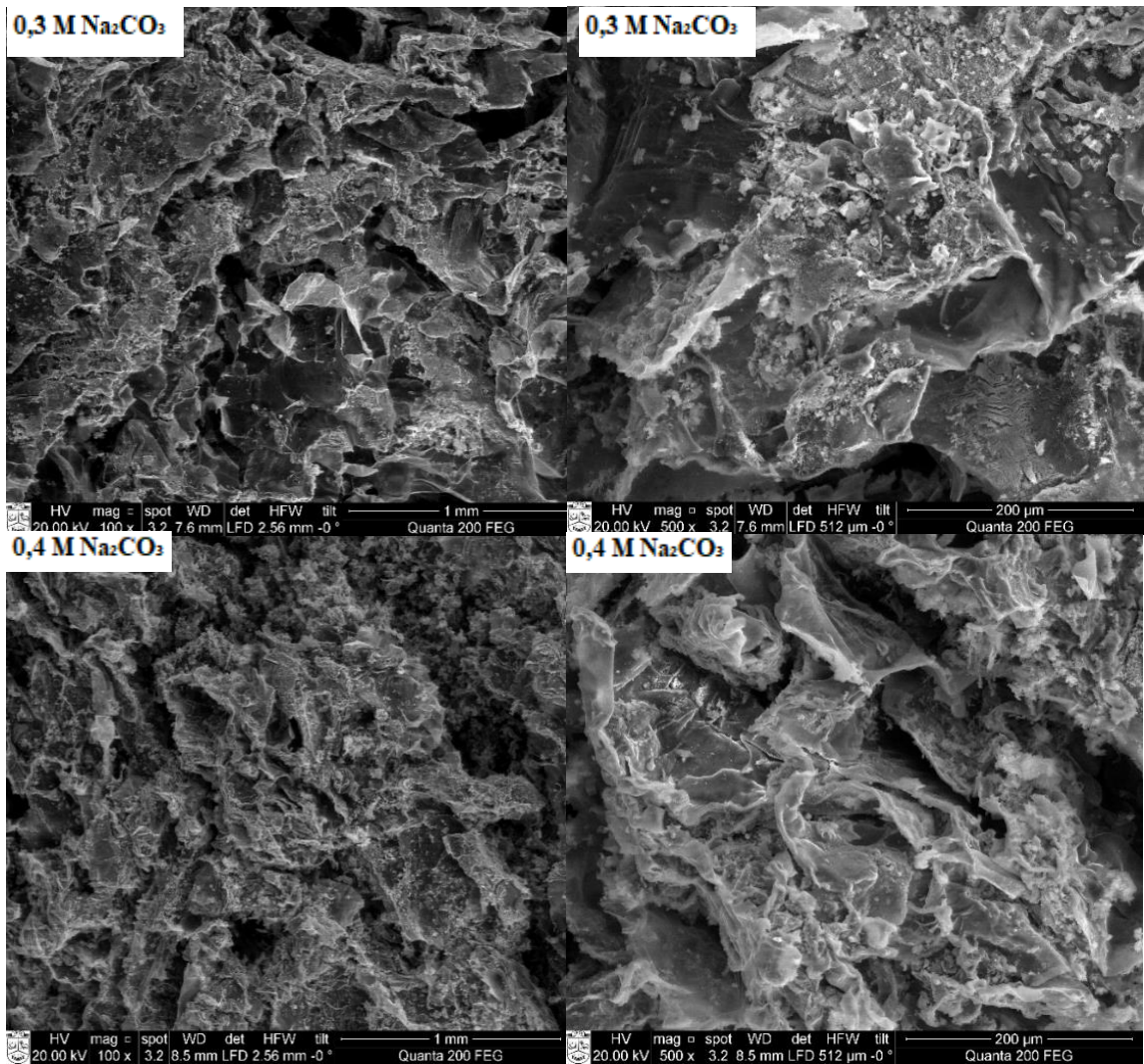
10 Lentelė. Aerogelių, pagamintų iš su KG ir IBI geliu, porėtumo rodikliai.

Porėtumo rodikliai	Aerogelis			IBI
	KG su skirtinga Na ₂ CO ₃ koncentracija			
	0,2M	0,3 M	0,4M	
Paviršiaus plotas, m ² /g	12,396	13,27	11,4	38,597
Bendras porų tūris, cc/g	0,026	0,028	0,019	0,135
R ²	0,999678	0,999028	0,999749	0,999952

Remiantis atliktais porėtumo matavimais, pastebėjome, kad IBI aerogeliams lyginant su KG aerogeliais būdingas ženkliai didesnis porų paviršiaus plotas ir bendras porų tūris. Taip pat nustatėme, kad KG aerogeliuose porų tūris priklausė nuo deacetiliniui naudotos Na₂CO₃ koncentracijos, t.y didžiausias porų tūris buvo geliuose, pagamintuose su 0,3 M Na₂CO₃ - 0,028 cc/g, ir toliau didinant iki 0,4 M porų tūris sumažėjo iki 0,019 cc/g. Tuo tarpu IBI aerogelyje bendras porų tūris siekė 0,135 cc/g. Tokius ženklus IBI ir KG aerogelių porėtumo skirtumus galima paaiškinti jų skirtinga struktūra.

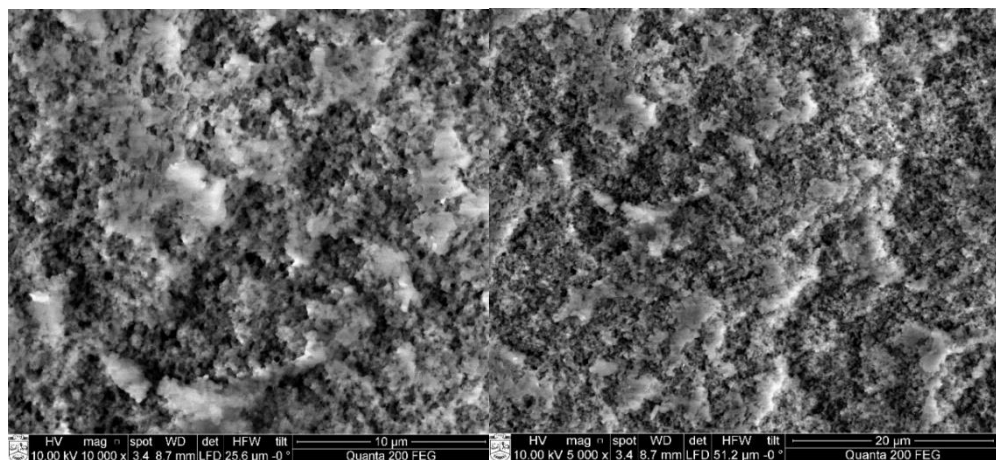
KG aerogelių morfologinio vaizdo mikroskopinės nuotraukos pateiktos 22 paveiksle, kur skenuojančiu elektroniniu mikroskopu vaizdą pritraukus nuo 100 iki 500 kartų pastebėjome, kad aerogeliuose poros buvo netaisyklingos formos ir didžiausios poros matomos 0,2 M aerogelyje, tačiau su 0,3 M koncentracija poros nors ir buvo mažesnės, tačiau bendras porų tūris buvo didesnis. Aerogelyje su 0,4 M koncentracija porų beveik nesimatė, todėl ir bendras porų tūris buvo 0,019 cc/g. Vadinas, mažesnės poros lemia mažesnę porų tūrį ir paviršiaus plotą. Toks porų susidarymas KG aerogeliuose priklauso nuo tarp molekulinę ryšių, susiformavusių šarminės deacetilavimo reakcijos metu, t.y didesnė natrio karbonato koncentracija lemia didesnę tarp molekulinę ryšių atsiradimą, dėl ko sumažėja poroms reikalingas laisvas vietos skaičius.





22 pav. KG aerogelių, pagamintų su skirtingomis Na_2CO_3 koncentracijomis, morfologinio vaizdo nuotraukos SEM.

IBI aerogelių morfologinio vaizdo nuotraukos pateiktos 23 paveiksle, kur priešingai nei KG, šiuose aerogeliuose poros buvo sferinės, taisyklingos formos, o porų tūris ($0,135 \text{ cc/g}$) ir paviršiaus plotas ($38,597 \text{ m}^2/\text{g}$) beveik keturis kartus didesni už KG aerogelių.

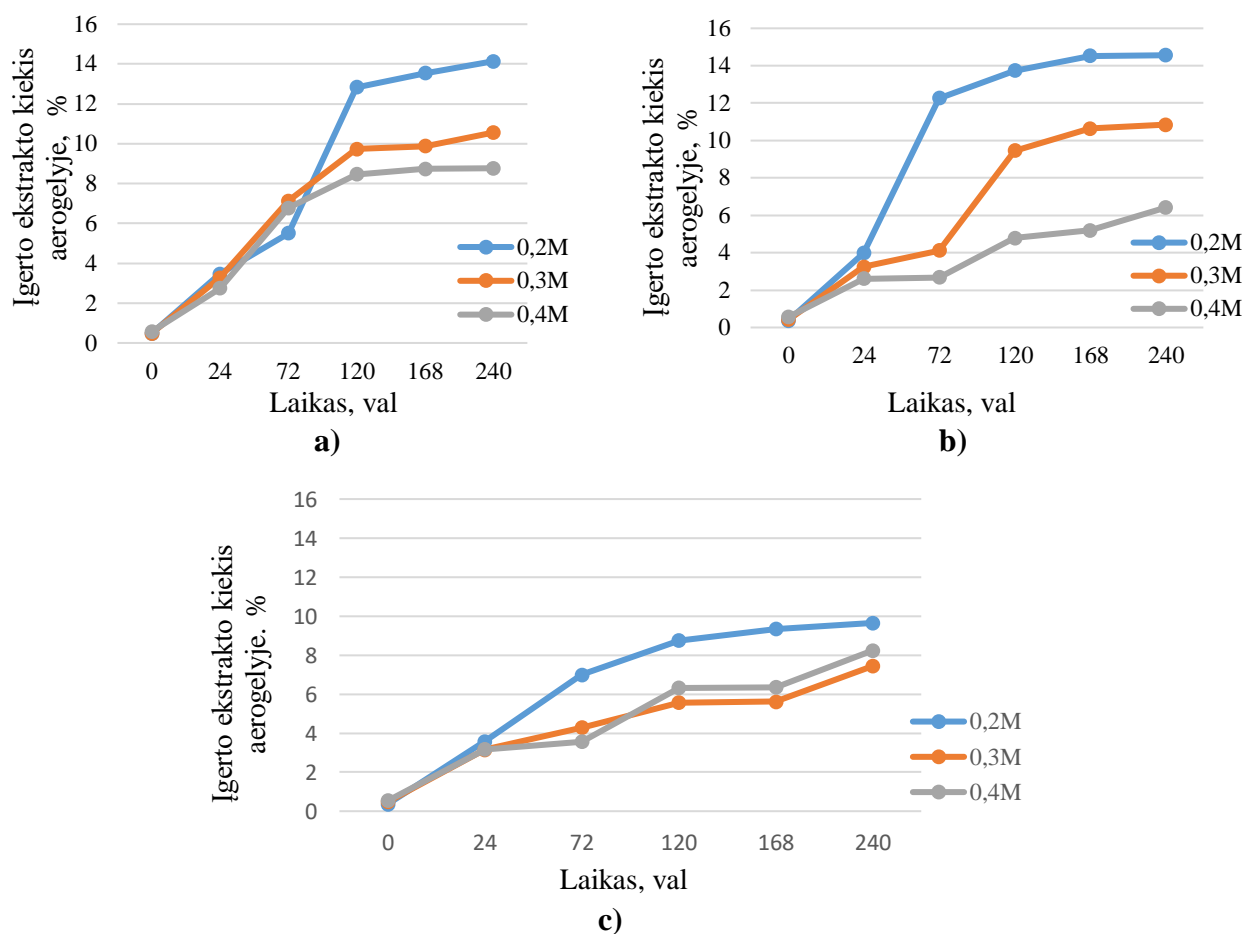


23 pav. Aerogelio, paruošto su 15 % koncentracijos IBI, morfologinio vaizdo nuotraukos SEM.

4.3.3. Šaltalankių ekstrakto įgėrimo į KG ir IBI aerogelius tyrimas

KG aerogeliai dėl savo porėtos struktūros pasižymi geromis absorbcinėmis savybėmis, kurios priklauso ne tik nuo deacetiliniui naudojamos Na_2CO_3 koncentracijos, bet ir nuo įkapsuliuojamos bioaktyvios medžiagos kiekio ir tipo. Įgėrimo rezultatams nustatyti, su trimis skirtingomis (0,2, 0,3, 0,4 M) Na_2CO_3 koncentracijomis pagaminti aerogeliai buvo panardinti į 15, 20 ir 25 % koncentracijos hidrofilinius šaltalankių ekstrakto vandeninius tirpalus atitinkamą valandų skaičių. Gauti įgėrimo rezultatai pateikti 24 ir 25 paveiksluose.

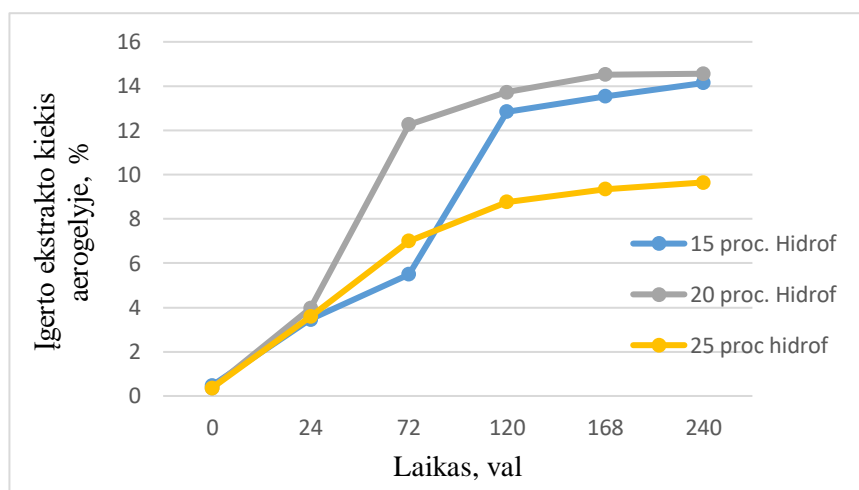
Pirmiausiai nagrinėjome šaltalankių ekstrakto koncentracijos vandeniniame tirpale įtaką įgėrimui į KG aerogelį. Kaip matome iš 24 paveiksle pateiktų rezultatų apie šaltalankių ekstrakto kiekio įtaką KG aerogelio, pagaminto su 0,2M Na_2CO_3 įgėrimui, šis rodiklis buvo mažiausias, kai šaltalankių ekstrakto koncentracija buvo didžiausia (25 %) - po 240 val KG aerogelis įgėrė 9,65 % šio ekstrakto. 15 ir 20 % ekstrakto vandeninių tirpalų atveju KG aerogelis po 240 val. įgėrė didesnę jų kiekį – atitinkamai 14,14 ir 14,58 % Tačiau panagrinėjus įgėrimo dinamiką matome, kad 15 ekstrakto vandeninio tirpalo įgėrimas pirmąsias 72 val vyko lėtai ir tik vėlesniame laiko intervale pagreitėjo. Tuo tarpu 20 % ekstrakto vandeninio tirpalo įgėrimas didėjo tolygiai per visą 240 val intervalą. Tokios pačios tendencijos pastebėtos ir tiriant ekstraktų įgėrimą į aerogelius, pagamintus su kitomis Na_2CO_3 koncentracijomis.



24 pav. Hidrofilinio šaltalankių ekstrakto koncentracijos vandeniniame tirpale įtaką įgėrimui į KG aerogelius, kai ekstraktų koncentracija: a) 15 %; b) 20 %; c) 25 %;

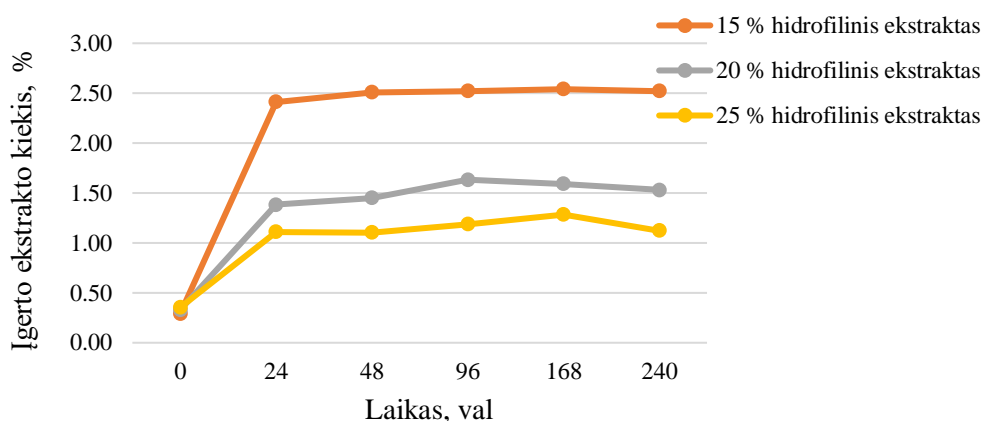
Remiantis hidrofilinio šaltalankių ekstrakto reologinėmis charakteristikomis, aprašytomis 4.3.1. skyrelyje buvo nustatyta, kad vandeninis tirpalas klampėja, didinant ekstrakto koncentraciją, todėl galima daryti išvadą, kad hidrofiliniams ekstraktams su didesniu klampumu sunkiau absorbuotis į aerogelio poras, nei skystiems.

Toliau ekstrakto įgėrimo rezultatus nagrinėjome pagal aerogelio gamyboje naudotą Na_2CO_3 koncentraciją. Nustatyta, kad geriausiais ekstrakto įgėrimo rezultatais pasižymėjo KG aerogeliai pagaminti su 0.2 M Na_2CO_3 (žr. 25 pav.). Tai galima paaiškinti anksčiau nustatytu didesniu bendro porų tūrio ir paviršiaus ploto santykiu, kuris būdingas šiems aerogeliams.



25 pav. Šaltalankių ekstrakto kiekio įtaka KG aerogelio, pagaminto su 0,2M Na_2CO_3 įgėrimui.

Šaltalankių ekstraktų įgėrimo rezultatai IBI aerogeliuose, pateikti 26 paveiksle, iš kurių matome, kad priešingai nei KG aerogeliuose, IBI aerogeliai blogai absorbavo šaltalankių ekstraktus, o ekstraktų įgėrimas mažėjo, didinant ekstrakto koncentraciją. Remiantis grafike pateiktomis kreivėmis visoms ekstraktų koncentracijoms pastebėjome vienodą tendenciją - didžiausias įgertų ekstraktų kiekis buvo po 24 valandų, ir ilgėjant įgėrimo laikui buvo pastebėta nusistovėjusi pusiausvyra.



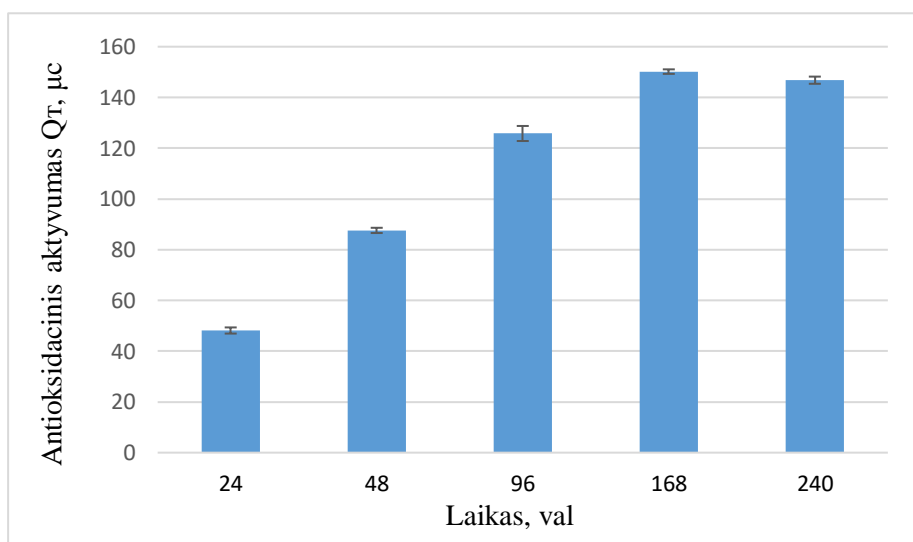
26 pav. Šaltalankių ekstrakto kiekio įtaka IBI aerogelių įgėrimui.

Lyginant KG ir IBI įgėrimo rezultatus, galime teigti, kad KG aerogeliai pasižymi žymiai palankesnėmis absorbcinėmis savybėmis nei IBI aerogeliai, kurių įgėrimas, priklausomai nuo

ekstrakto koncentracijos siekė tik 3 %, o KG aerogeliuose buvo iki 15 %. Tokių KG aerogelių absorbcinį pranašumą prieš IBI aerogelius lemia jų struktūra ir porų dydis.

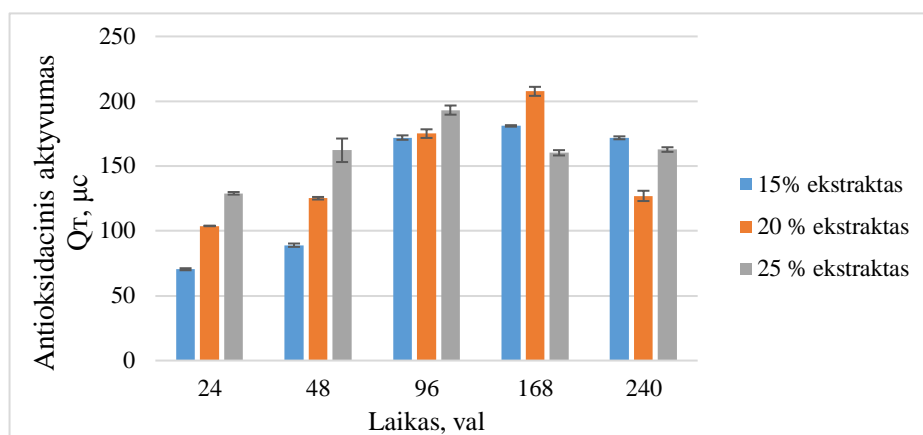
4.3.4. KG ir IBI aerogelių su įkapsuliuotu šaltalankių ekstraktu, antioksidacinių savybių tyrimas

Tyrėme KG aerogelių su įkapsuliuotu šaltalankių ekstraktu antioksidacinio aktyvumo kitimą laikymo metu. Tyrimui pasirinkome KG aerogelį atsižvelgiant į geriausius jo įgėrimo rezultatus, t.y aerogelis pagamintas su 0,2 M Na₂CO₃, įkapsuliuotas 15 % hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu. Žinoma, kad hidrofilinis šaltalankio ekstraktas pasižymi geromis antioksidacinėmis savybėmis, kurios dėl aplinkos sąlygų (šviesos, temperatūros pokyčių, oro) praranda savo aktyvumą. Aerogelių, pagamintų KG pagrindu, su įkapsuliuotu hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu antioksidacinio aktyvumo nustatymo rezultatai pateikti 27 paveiksle. Pastebėjome, kad laikymo metu ekstrakto, įkapsuliuoto į KG aerogelius, antioksidantų surišimo pajėgumas didėja. Po 24 valandų antioksidacinis aktyvumas buvo $48,14 \pm 1,209 \mu\text{c}$, kuris po 96 valandų padidėjo iki $125,8 \pm 2,968 \mu\text{c}$, o po 168 valandų iki $150,19 \pm 0,891 \mu\text{c}$. Po 240 valandų antioksidacinis aktyvumas nežymiai sumažėjo iki $146,8 \pm 1,414 \mu\text{c}$, manoma, dėl vandeniniame tirpale, su 15% hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu, prasidėjusio rūgimo proceso.



27 pav. KG aerogelių, su įkapsuliuotu 15% hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu, antioksidacinio aktyvumo kitimas laikymo metu.

IBI aerogelių, su įkapsuliuotais 15, 20 ir 25 % koncentracijos hidrofiliniais šaltalankių ekstraktais, antioksidacinio aktyvumo nustatymo rezultatai pateikti 28 paveiksle. Laikymo metu antioksidacinis aktyvumas didėjo. Su 25 % ekstrakto koncentracija, didžiausia antioksidacinio aktyvumo reikšmė buvo po 96 valandų laikymo ($193,19 \pm 3,535 \mu\text{c}$), tuo tarpu su 20 % ($207,65 \pm 3,471 \mu\text{c}$) ir 15 % ($180,60 \pm 0,565 \mu\text{c}$) buvo po 168 valandų laikymo. Kaip galima buvo tikėtis, antioksidacinis aktyvumas didėjo, didėjant ekstrakto koncentracijai, dėl hidrofilinių antioksidantų kiekio.

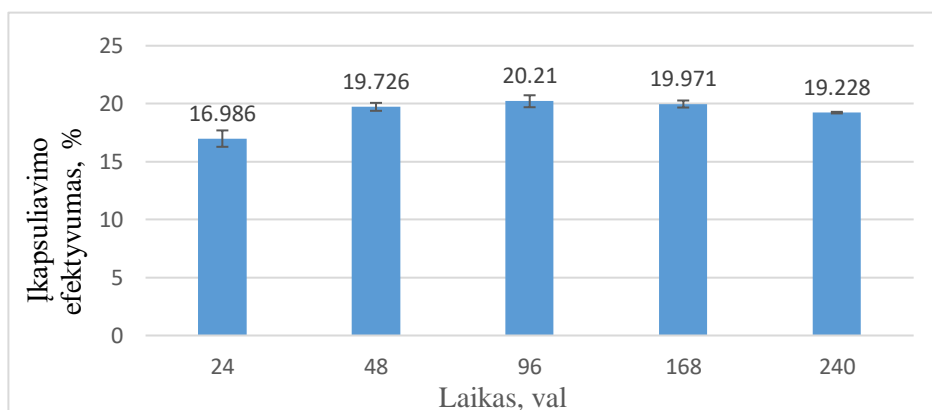


28 pav. IBI aerogelių, su įkapsuliuotu skirtingos koncentracijos šaltalankio ekstraktu, antioksidacinių savybių kitimas laikymo metu.

Lyginant IBI ir KG aerogelių, su įkapsuliuotais ekstraktais, antioksidacines savybes, galima teigti, kad nepriklausomai nuo naudojamo biopolimero tipo aerogelių paruošime, antioksidantų surišimo pajėgumas didėja, vadinasi hidrofiliniai bioaktyvūs junginiai, įkapsuliuoti į KG ir IBI aerogelius, išlaiko savo teigiamas savybes. Oliveira ir kiti (2020) [83] ištyrė celiuliozės ir nanoceliuliozės pagrindu pagamintų aerogelių, įkapsuliuotų su yerba mate ekstraktu, savo sudėtyje turinčiu daug polifenolinių junginių, antioksidacinį aktyvumą ir nustatė, kad įkapsuliuoto ekstrakto į aerogelius antioksidacinis aktyvumas, lyginant su neįkapsuliuotu ekstraktu, nežymiai skyrėsi. Todėl galima teigti, kad bioaktyvūs junginiai, įkapsuliuoti į aerogelius išlaiko savo antioksidacinį aktyvumą.

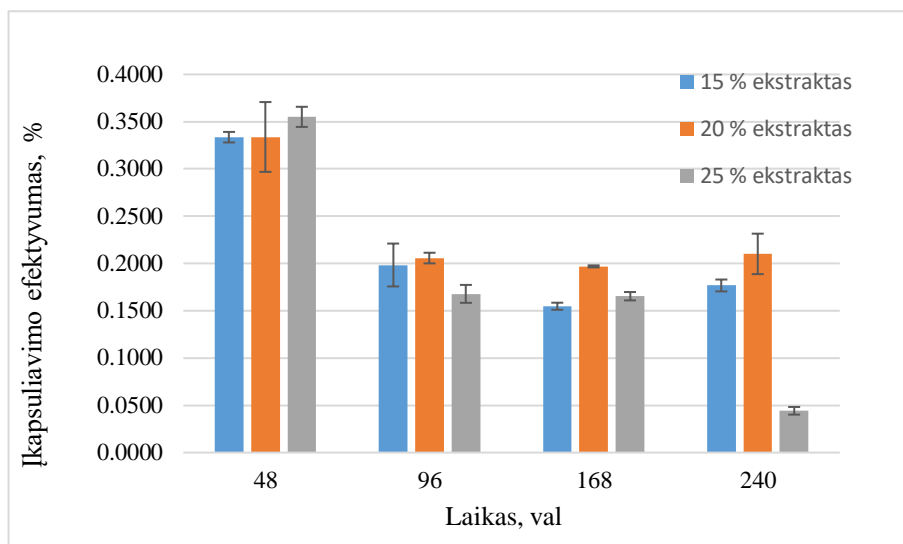
4.3.5. Šaltalankių ekstrakto įkapsuliovimo efektyvumo KG ir IBI aerogeliuose tyrimai

Šaltalankių ekstrakto įkapsuliovimo efektyvumo tyrimo rezultatai KG aerogeliuose laikymo metu pateikti 29 paveiksle. Nustatyta, kad KG aerogelyje mažiausias įkapsuliovimo efektyvumas buvo po 24 valandų ($16,986 \pm 0,7078 \%$), o didžiausias po 96 valandų ($20,21 \pm 0,5161\%$). Po 48, 168 ir 240 valandų tarp įkapsuliovimo efektyvumo rezultatų skirtumų nebuvo pastebėta. Žinoma, kad KG aerogelio vidų sudaro poros, dėl didelio paviršiaus ploto gerai adsorbuojančios įvairias medžiagas, o šiuo atveju hidrofilinį šaltalankio ekstraktą. Todėl pagal įkapsuliovimo efektyvumo rezultatus galima teigti, kad jau po 48 valandų aerogelyje esančios poros buvo pilnai pripildytos ir efektyviai išlaikė įkapsuliuotą bioaktyvią medžiagą.



29 pav. Šaltalankių ekstrakto įkapsuliovimo efektyvumo KG aerogeliuose kitimas laikymo metu.

Skirtingų hidrofilinio šaltalankių ekstrakto koncentracijų įkapsuliavimo efektyvumo rezultatai IBI aerogeliuose, laikymo metu, pateikti 30 paveiksle. Iš pateiktų grafike duomenų matome, kad didžiausias visų koncentracijų ekstraktų įkapsuliavimas IBI aerogeliuose buvo po 48 valandų: 15 % koncentracijos ekstrakto įkapsuliavimas buvo $0,3336 \pm 0,0055$ %, 20 % - $0,3338 \pm 0,0369$ % ir 25 % - $0,3551 \pm 0,0106$ %. Analizuojant gautus duomenis po 96 valandų, įkapsuliavimo efektyvumas sumažėjo perpus: 15 % koncentracijos ekstrakto įkapsuliavimas buvo $0,1984 \pm 0,0227$, 20 % - $0,2057 \pm 0,0056$ ir 25 % - $0,1679 \pm 0,0094$ ir išliko visu laikymo metu.



30 pav. Skirtingos koncentracijos šaltalankių ekstrakto įkapsuliavimo efektyvumo, IBI aerogeliuose kitimas, laikymo metu.

Nors IBI ir KG aerogeliuose įkapsuliuoti ekstraktai pasižymi geru antioksidaciniu aktyvumu, tačiau įkapsuliavimo efektyvumo atžvilgiu KG aerogeliai žymiai pranašesni. Chen ir Zhang (2019) polisacharidų alginato/pektino aerogeliuose įkapsuliuojo proantocianidinus, kurių įkapsuliavimo efektyvumas buvo 9,62 – 15,91 proc. Mūsų tirtuose KG aerogeliuose įkapsuliavimo efektyvumas buvo 16-20 proc., todėl daroma išvada, kad KG aerogeliai pasižymi geresniu įkapsuliavimo efektyvumu nei pektino/alginato aerogeliai.

4.3.6. KG aerogelių su įkapsuliuotu šaltalankio ekstraktu, spalvos vertinimas

KG aerogelių, įkapsuliuotų su hidrofiliniu ekstraktu spalvos nustatymo rodikliai, pavaizduoti 11 lentelėje. Išanalizavus pateiktus duomenis, pastebėjome, kad šviesumo (L^*) vertės tirtuose aerogeliuose skyrėsi priklausomai nuo Na_2CO_3 koncentracijos aerogelyje, kadangi ekstrakto su 15 % koncentracija aerogelyje su 0,2 M Na_2CO_3 koncentracija šviesumo vertė buvo $62,69 \pm 0,51$, kai toliau didinant koncentraciją iki 0,3 M ($49,68 \pm 0,23$) ir 0,4 M ($47,78 \pm 0,21$) šviesumo verčių rezultatai skyrėsi nežymiai, kaip ir aerogeliuose su 20 % ir 25 % ekstrakto koncentracijomis.

Išanalizavus b^* gelsvumo verčių rezultatus pastebėjome, kad priklausomai nuo įdėtos natrio karbonato koncentracijos kiekio aerogelyje, gelsvumo vertės mažėja, pavyzdžiui 15 % ekstrakto koncentracija aerogelyje su 0,2 M ($30,00 \pm 0,31$), 0,3 M ($22,32 \pm 0,38$) ir 0,4 M ($19,41 \pm 0,14$). Ir didžiausios šviesumo vertės buvo 0,2 M aerogeliuose su 15 % ekstraktu ($30,00 \pm 0,31$), 20 % ekstraktu ($23,79 \pm 0,02$) ir 25 % ekstraktu ($26,39 \pm 0,51$).

11 Lentelė. Šaltalankų ekstraktų koncentracijos ir KG aerogelių gamyboje panaudotos Na₂CO₃ koncentracijos įtaka KG aerogelių su įkapsuliuotu šaltalankų ekstraktu spalvos rodikliams.

Šaltalankių ekstrakto koncentracija vandeniniame tirpale	Na ₂ CO ₃ koncentracija aerogelyje	Įkapsuliuoto aerogelio spalva		
		L*	a*	b*
15%	0,2 M	62,69 ± 0,51	6,83 ± 0,12	30,00 ± 0,31
	0,3 M	49,68 ± 0,23	7,93 ± 0,05	22,32 ± 0,38
	0,4 M	47,78 ± 0,21	6,74 ± 0,02	19,41 ± 0,14
20%	0,2 M	52,07 ± 0,13	7,02 ± 0,02	23,79 ± 0,02
	0,3 M	52,77 ± 0,46	6,54 ± 0,05	22,87 ± 0,37
	0,4 M	50,17 ± 0,22	6,00 ± 0,08	20,13 ± 0,11
25%	0,2 M	53,02 ± 0,49	8,07 ± 0,06	26,39 ± 0,50
	0,3 M	54,30 ± 0,70	7,08 ± 0,15	25,63 ± 0,65
	0,4 M	49,55 ± 0,08	6,79 ± 0,25	21,26 ± 0,20

Šviesumo ir gelsvumo rodiklių sumažėjimas, manoma, susijęs su įgerto ekstrakto kiekiu, kuris kaip jau išsiaiškinome, didinant Na₂CO₃ koncentraciją mažėjo.

IŠVADOS

1. Naudojant dviejų pakopų homogenizavimo būdą, pagamintos stabilios išrūgų baltymais stabilizuotos dvigubosios emulsijos (V/A/V), kurių A fazėje įkapsuliuotas lipofilinis šaltalankių ekstraktas, o vidinėje vandens fazėje V_1 – hidrofilinis šaltalankių ekstraktas. Nustatyta, kad antrosios homogenizavimo pakopos trukmė (10, 20, 30, 40 min.) bei A ir V_2 fazėse įkapsuliuoti lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykiai (30/20 ir 20/20) neturėjo įtakos sukietintų emulsijų stabilumui, tačiau ilgesnė homogenizavimo trukmė lėmė nesukietintų emulsijų dalelių dydžio ir klampos sumažėjimą.
2. Dvigubųjų emulsijų nepertraukiamos išorinės vandens fazės sutinklinimo sąlygos priklauso nuo terminio apdorojimo temperatūros ir įkapsuliuotų lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų santykio kiekio jose. Emulsijose su 30/20 lipofilinio ir hidrofilinio šaltalankių ekstraktų kiekiu, didžiausia temperatūra, reikalinga gelio susidarymui, pasiekta po 30 minučių homogenizacijos (28,9 °C), o emulsijoje su 20/20 ekstraktų santykio kiekiu po 20 minučių homogenizavimo (32,8 °C). Visi emulsijose susidarę geliai yra negrįžtami ir tvirčiausias savybes turintis gelis buvo emulsijoje su lipofiliniu ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktų santykiu 20/20 po 20 minučių homogenizavimo 1970 Pa, o su lipofiliniu ir hidrofiliniu ekstraktų santykiu 30/20 tvirčiausias gelis po 10 minučių homogenizavimo 1495 Pa.
3. Konjako gliukomanano hidrogelių savybės priklauso nuo deacetilinimui naudojamos natrio karbonato koncentracijos, kuriai didėjant nuo 0.1 M iki 0.4 M, hidrogelių vandens įgėrimo savybės mažėja, o tekstūros profilio rodikliai (kietumas, elastingumas, lipnumas rišlumas) gerėja. Taip pat nustatyta, kad klampiai elastingiausi termiškai negrįžtami geliai gauti su 0.3 M (255000 ± 4,301 Pa) ir su 0,4 M (322433 ± 3,528 Pa) Na_2CO_3 tirpalų koncentracijomis.
4. Konjako gliukomanano kriogelių ir išrūgų baltymų izoliato alkogelių pagrindu paruoštų aerogelių savybės priklauso nuo naudojamo biopolimero tipo, koncentracijos, paruošimo būdo ir džiovavimo sąlygų. Konjako gliukomanano aerogeliuose išsidėsčiusios netaisyklingų formų poros priklauso nuo Na_2CO_3 koncentracijos, kuriai didėjant aerogeliuose esantis bendras porų tūris taip pat didėja nuo 0.2 M (0.026 cc/g) iki 0.3 M (0,028 cc/g) ir pasiekus 0.4 M koncentraciją pradeda mažėti (0,019 cc/g), tuo tarpu IBI aerogeliuose dominuoja taisyklingos sferinių formų poros, kuriuose paviršiaus plotas 38,597 m²/g ir bendras porų tūris 0,135 cc/g buvo didesnis nei konjako gliukomanano aerogeliuose.
5. Nustatyta, kad konjako gliukomanano aerogeliai pasižymi geresnėmis hidrofilinio šaltalankių ekstrakto įkapsuliovimo efektyvumo savybėmis (17 iki 20 %), nei IBI aerogeliai, kurių įkapsuliovimo efektyvumas laikymo metu kito nuo 0,05 iki 0,36 %. Dėl gebėjimo absorbuoti hidrofilinį šaltalankių ekstraktą, konjako gliukomanano ir išrūgų baltymų izoliato aerogeliai yra tinkami hidrofilinio šaltalankių ekstrakto įkapsuliovimui ir dėl antioksidacinio aktyvumo savybių, kurios laikymo metu konjako gliukomanano aerogeliuose, didėja nuo 48 iki 150 μc, kai tos pačios ekstrakto koncentracijos antioksidacinis aktyvumas išrūgų baltymų izoliato aerogeliuose kito nuo 70 iki 181 μc.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Poornima, K., Sinthya, R. Application of Various Encapsulation Techniques in Food Industries *International Journal of Latest Engineering Research and Applications*. 2017, 02, 37–41. ISSN: 2455-7137.
2. Kuang, S. S., Oliveira J. C., Crean A. M. Microencapsulation as a tool for incorporating bioactive ingredients into food. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. [žiūrėta 2020 m. sausio 10]. 2010, 50, 951–968. ISSN: 1040-8398 Prieiga per doi:10.1080/10408390903044222.
3. Joye, I.J., McClements, D.J. Biopolymer-based delivery systems: challenges and opportunities. *Current Topics in Medicinal Chemistry*. 2016, 16, 1026-1039. ISSN:1873-4294.
4. Fathi, M., Martín, Á., McClements D.J. Nanoencapsulation of food ingredients using carbohydrate based delivery systems. *Trends in Food Science and Technology*. 2014, 39, 18-39. ISSN: 0924-2244.
5. Zuidam, N.J., Heinrich, J. Encapsulation of aroma. *Encapsulation technologies for food active ingredients and food processing*. Springer, Dordrecht, Netherlands, 2009, 127-160. ISBN: 978-1-4419-1008-0.
6. Lee, S. J., Wong, M. Nano-and Microencapsulation of Phytochemicals. *Nano and Microencapsulation for Foods*. 117–165. ISBN: 9781118292327.
7. Pillai, D. S., Prabhasankar, P., Jena, B., Anandharamakrishnan, C. Microencapsulation of Garcinia cowa fruit extract and effect of its use on pasta process and quality. *International Journal of Food Properties*. 2012, 15, (3), 590–604. ISSN: 1094-2912.
8. Xiao, Z., Liu, W., Zhu, G., Zhou, R., & Niu, Y. A review of the preparation and application of flavour and essential oils microcapsules based on complex coacervation technology. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2014. 94 (8), 1482–1494. ISSN: 0022-5142.
9. Comunian, T.A., Thomazini, M., Alves, A.J.G., ir kiti. Microencapsulation of ascorbic acid by complex coacervation: Protection and controlled release. *Food Research International*. 2013, 52(1), 373-379. ISSN: 0963-9969.
10. Laokuldilok, T., Kanha, N. Effects of processing conditions on powder properties of black glutinous rice (*Oryza sativa* L.) bran anthocyanins produced by spray drying and freeze drying. *LWT-Food Science and Technology*. 2015, 64 (6), 405–411. ISSN: 0023-6438.
11. Fang, Z.X., Bhandari, B. Encapsulation of polyphenols - a review. *Trends in Food Science and Technology*. 2010, 21, 510-523 ISSN:0924-2244.
12. Nakayama, S., Kimura, Y., Miki, S., Oshitani, J., Kobayashi, T., Adachi, S., Imamura, K. Influence of sugar surfactant structure on the encapsulation of oil droplets in an amorphous sugar matrix during freeze-drying. *Food Research International*. 2015, 70, 143-149. ISSN: 0963-9969.
13. Lupo, B., Maestro, A., Gutiérrez, J. M., González, C. Characterization of alginate beads with encapsulated cocoa extract to prepare functional food: Comparison of two gelation mechanisms. *Food Hydrocolloids*. 2015. 49, 25–34. ISSN:0268-005X.
14. Paques, J. P., Sagis, L. M., Van Rijn, C. J., Van der Linden, E. Nanospheres of alginate prepared through w/o emulsification and internal gelation with nanoparticles of CaCO₃. *Food Hydrocolloids*. 2014, 40, 182–188. ISSN: 0268-005X.
15. Leong Jun-Yee, Lam Weng-Hoong, Ho Kiang-Wei, ir kiti. Advances in fabricating spherical alginate hydrogels with controlled particle designs by ionotropic gelation as encapsulation systems. *Particuology*. 2016, 24, 44–60. ISSN:1674-2001.

16. Nedovic, A., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., Bugarski, B. An overview of encapsulation technologies for food application. *Procedia Food Science*. 2011, 1, 1806-1815. ISSN: 2211-601X.
17. Yuan, W., Wu, F., Guo, M., Jin, T., Eur. J. Development of Protein Delivery Microsphere System by a Novel S/O/O/W Multi-Emulsion. *Journal of Pharmaceutical Science*. 2009, 36 (2–3), 212–218. ISSN: 0928-0987.
18. Ray, S., Raychaudhuri, U., Chakraborty, R. An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. *Food Bioscience*. 2016, 13, 76–83. ISSN: 2212-4292.
19. Kang, Y. R., Lee, Y. K., Kim, Y.J., Chang, Y.H. Characterization and storage stability of chlorophylls microencapsulated in different combination of gum Arabic and maltodextrin. *Food Chemistry*. 2019, 272, 337–346. ISSN: 0308-8146.
20. Chang, C., Varankovich, N., Nickerson, M.T. Microencapsulation of canola oil by lentil protein isolate-based wall materials. *Food Chemistry*. 2016, 212, 264–273. ISSN: 0308-8146.
21. Kuang, S. S., Oliveira J. C., Crean A. M. Microencapsulation as a tool for incorporating bioactive ingredients into food. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2010, 50, 951-968. ISSN:1040-8398.
22. Vos, P., Bučko, M., Gemeiner, P., Navrátil, M., Švitel, J., Faas, M., Strand, B. L., Skjak-Braek, G. Y. A. Morch, A. Vikartovská, I. Lacík, G. Kolláriková, G. Orive, D. Poncelet, J. L. Pedraz and M. B. Ansorge-Schumacher. *Biomaterials*. 2009, 30, 2559 —2570. ISSN: 0142-9612.
23. Zuidam, N. J., Nedović, V. A. *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*. Springer Science Business Media, 2010. ISBN 978-1-4419-1008-0.
24. Wandrey C., Bartkowiak A. & Harding S.E. Materials for Encapsulation. In: Zuidam N.J., Nedovic, V.A. (Eds.) *Encapsulation Technologies for Food Active Ingredients and Food Processing*, Springer: Dordrecht, The Netherlands; 2009, 31-100. ISBN 978-1-4419-1008-0.
25. McClements, D.J., Decker, E.A., Weiss, J. Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. *Journal of Food Science*. 2007, 72, 109–124. ISSN: 1750-3841.
26. Acosta, E. Bioavailability of nanoparticles in nutrient and nutraceutical delivery. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2009, 14 (1), 3-15. ISSN: 1359-0294.
27. Dong, Z., Maa, Y., Hayat, K., Jis, C., Xia, S., Zhang, X. Morphology and release profile of microcapsules encapsulating peppermint oil by complex coacervation. *Journal of Food Engineering*. 2011, 104, 455–460. [žiūrėta 2020 m. kovo 28d.] ISSN: 0260-8774. Prieiga per doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.01.011.
28. Dias, M. I., Ferreira, I. C. F. R., Baerheiro, M.F. Microencapsulation of bioactives for food applications. *Journal Food & Function*. 2015, 6(4), 1035-1052. ISSN: 2042-6496.
29. Bouyer, E., Mekhloufi, G., Rosilio, V., Grossiord, J.L., Agnely, F. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field. *International Journal of Pharmaceutics*. 2012, 436, 359–378. ISSN 0378–5173.
30. McClements, D.J., Decker, E.A., Park, Y., Weiss, J. Structural design principles for delivery of bioactive components in nutraceutical and functional foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2009, 49, 577-606. ISSN:1040-8398.
31. Muschiolik, G. Multiple emulsions for food use. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2007, 12, 213-220.[žiūrėta 2020 m. balandžio 4 d.] ISSN: 1359-0294. Prieiga per doi: 10.1016/j.cocis.2004.09.003.

32. Dickinson, E. Double emulsions stabilized by food biopolymers. *Food Biophysics*. 2011, 6, 1-11. ISSN 1557-1858.
33. Shishir, M.R.I., Xie, L., Sun, C., Zheng, X., Chen, W. Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters. *Trends in Food Science and Technology*. 2018, 78, 34-60. ISSN: 0924-2244.
34. Lu, W., Kelly, A.L., Miao, S. Emulsion-based encapsulation and delivery systems for polyphenols. *Trends in Food Science and Technology*. 2016, 47, 1-9. ISSN: 0924-2244.
35. Prichapan, N., Klinkesorn, U. Factor affecting the properties of water-in-oil-in-water emulsions for encapsulation of minerals and vitamins. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 2014, 36(6), 651-661. ISSN: 2408-3395.
36. Bhatia, N., Pandit, S., Agrawal, S. and Gupta, D. A Review On Multiple Emulsions. *International Journal of Pharmaceutical Erudition*. 2013. 1-9. ISSN 2249-3875.
37. Paul, S., Kumar, A., Yedurkar, P., Sawant, K. Design and development of multiple emulsion for enhancement of oral bioavailability of acyclovir. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2013, 39 (11), 1809–1817. [žiūrėta 2020 m. balandžio 4 d.] ISSN: 2157-7439 Prieiga per doi: 10.4172/2157-7439.1000422.
38. Garti, N., Frenkel, M. and Shwartz, R. Multiple emulsions. part II: Proposed technique to overcome unpleasant taste of drugs. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 1983, 4(3), 237–252. ISSN: 0193-2691.
39. Jiménez-Colmenero, F. Potential applications of multiple emulsions in the development of healthy and functional foods. *Food Research International*. 2013, 52(1), 64–74. [žiūrėta 2020 m. balandžio 9 d.] ISSN: 0963-9969. Prieiga per doi: 10.1016/j.foodres.2013.02.040.
40. Garti, N. Progress in stabilization and transport phenomena of double emulsions in food applications. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 1997, 30, 222-235. ISSN: 0023-6438.
41. Raviadarán, R., Muthoosamy, K., Manickam, S. Simple and multiple emulsions emphasizing on industrial applications and stability assessment. *Food Process Engineering and Quality Assurance Food Process Engineering and Quality Assurance, Ed.: 1*. 2018, 179–230. ISBN: 9781771885768.
42. McClements D.J., Gumus, C.E. Natural emulsifiers-biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016, 234, 3–26. [žiūrėta 2020 m. balandžio 15 d.]. ISSN: 0001-8686 Prieiga per doi: 10.1016/j.cis.2016.03.002.
43. Fracchia L., Cavallo M., Martinotti M.G., Banat I.M. *Biosurfactants and bioemulsifiers biomedical and related applications-present status and future potentials*. London: Biomedical Science Engineering and Technology, 2012. ISBN 978-953-307-471-9.
44. Lamba, H., Sathish, K., Sabikhi, L. Double emulsions: emerging delivery system for plant bioactives. *Food and Bioprocess Technology*. 2015, 8(4), 709–728. ISSN: 1935-5149.
45. Schmidts, T., Dobler, D., Nissing, C., Runkel, F. Influence of hydrophilic surfactants on the properties of multiple W/O/W emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, 338 (1), 184–192. [žiūrėta 2020 m. balandžio 19 d.]. ISSN: 0021-9797. Prieiga per doi: 10.1016/j.jcis.2009.06.033.
46. Dalgleish, D.G. Conformations and structures of milk proteins adsorbed to oil-water interfaces. *Food Research International*. 1996, 29,541–547. ISSN: 0963-9969.
47. Lam R.S.H., Nickerson M.T. Food proteins: A review on their emulsifying properties using a structure-function approach. *Food Chemistry*. 2013,141, 975–984. ISSN: 0308-8146.

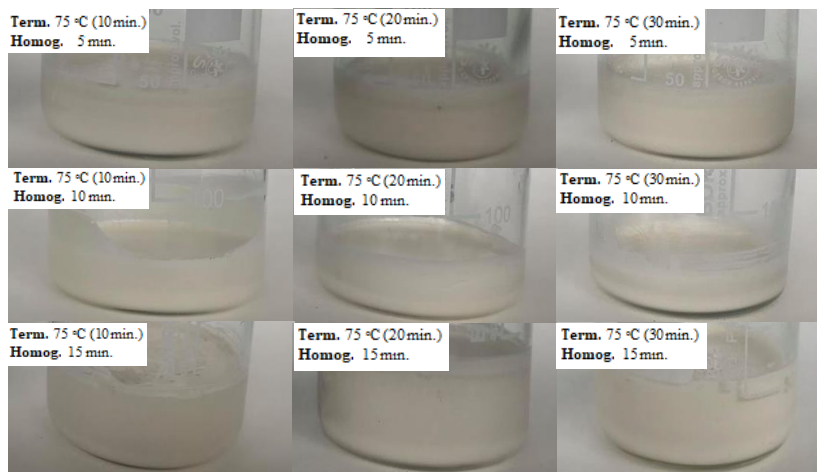
48. McClements, D.J. Biopolymers in food emulsions. *Modern Biopolymer Science*. Academic Press; 2009, 129–166. ISBN 9780080921143.
49. Dickinson, E. Colloids in food: Ingredients, structure, and stability. *Annual Review of Food Science and Technology*. 2015, 6 (1), 211-233. ISSN: 1941-1413.
50. Luo, N., Ye, A., Wolber, F.M., Singh, H. Structure of whey protein emulsion gels containing capsaicinoids: Impact on in-mouth breakdown behaviour and sensory perception. *Food Hydrocolloids*. 2019, 92, 19-29. ISSN: 0268-005X.
51. Spotti, M.J., Loyeau, P.A., Marangon, A., Noir, H., Rubiolo, A.C., Carrara, C.R. Influence of Maillard reaction extent on acid induced gels of whey proteins and dextrans. *Food Hydrocolloids*. 2019, 91, 224-231. ISSN: 0268-005X.
52. Mao, Y., Roos, Y.H., Miao, S. Study on the rheological properties and volatile release of cold-set emulsion-filled protein gels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2014, 62(47), 11420-11428. ISSN: 0021-8561.
53. Brayant, C. M., McClements, D. J. Influence of NaCl and CaCl₂ on cold-set gels of heat-denatured whey protein. *Journal of Food Science*. 2000, 65 (5), 801–804. ISSN: 0022-1147.
54. Selmer Ilka, Karnetzke Julia, Kleemann Christian, Lehtonen Mari, Kirsi S.Mikkonen, Kulozik Ulrich, Smirnova Irina. Encapsulation of fish oil in protein aerogel micro-particles. *Journal of Food Engineering*. 2019, 260, 1-11. ISSN: 0260-8774.
55. Zhao, S., Malfait, W.J., Guerrero-Albuquerque, N., Koebel, M.M., Nyström, G. Biopolymer aerogels and foams: Chemistry, properties, and applications. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018, 57, 7580-7608. [žiūrėta 2020 m. balandžio 19d.] ISSN: 1521-3773. Prieiga per doi: 10.1002/anie.201709014.
56. Ganesan, K., Budtova, T., Ratke, L., Gurikov, P., Baudron, V., Preibisch, I. Review on the production of polysaccharide aerogel particles. *Materials*. 2018, 11, 2144. ISSN: 1996-1944.
57. Mikkonen, K.S., Parikka, K., Ghafar, A., Tenkanen, M. Prospects of polysaccharide aerogels as modern advanced food materials. *Trends Food Science and Technology*. 2013, 34 (2), 124-136. ISSN: 0924-2244.
58. Wang, Y., Su, Y., Wang, W., Fang, Y., Riffat, S.B., Jiang, F. The advances of polysaccharide-based aerogels: Preparation and potential application. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2012, 72, 111-119. ISSN: 0144-8617.
59. Vareda, J.P., Lamy-Mendes, A., Durães, L. A reconsideration on the definition of the term aerogel based on current drying trends. *Microporous and Mesoporous materials*. 2018, 258, 211-216. ISSN: 1387-1811.
60. Maleki, H., Durães, L., García-González, C.A., Gaudio, P.D., Portugal, A., Mahmoudi, M. Synthesis and biomedical applications of aerogels: possibilities and challenges *Advances Colloid Interface Science*. 2016, 236,. 1-27. ISSN: 0001-8686.
61. Kleemann, C., Selmer, I., Smirnova, I., Kulozik, U. Tailor made protein based aerogel particles from egg white protein, whey protein isolate and sodium caseinate: influence of the preceding hydrogel characteristics. *Food Hydrocolloids*. 2018, 83, 365-374. ISSN: 0268-005X.
62. Ni, X.W., Ke, F., Xiao, M., Wu, K., Kuang, Y., Corke, Y., Jiang, F.T. The control of ice crystal growth and effect on porous structure of konjac glucomannan-based aerogels. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016, 92, 1130-1135. ISSN: 0141-8130.

63. Selmer, I., Kleemann, C., Kulozik, U., Heinrich, S., Smirnova, I. Development of egg white protein aerogels as new matrix material for microencapsulation in food. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2015, 106, 42–49. ISSN: 0144-8617.
64. García-González, C. A., Camino-Rey, M. C., Alnaief, M., Zetzl, C., Smirnova, I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2012, 66, 297–306. ISSN: 0144-8617.
65. Groult, S., Budtova, T. Thermal conductivity/structure correlations in thermal super-insulating pectin aerogels Carbohydrate. *Polymers*. 2018, 196, 73-81. ISSN: 0144-8617
66. Druel, L., Bardl, R., Vorweg, W., Budtova, T. Starch aerogels: A member of the family of thermal superinsulating materials. *Biomacromolecules*. 2017, 18, 4232-4239. ISSN: 1526-4602
67. Marco, D.I, Riemma, S., Iannone, R. Life cycle assessment of supercritical impregnation: Starch aerogel+ α -tocopherol tablets. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019, 143, 305-312. ISSN: 0144-8617.
68. Chen, H., Lan, G., Ran, L., Xiao, Y., Yu, K., Lu, B. A novel wound dressing based on a Konjac glucomannan/silver nanoparticle composite sponge effectively kills bacteria and accelerates wound healing. *Carbohydrate Polymers*. 2018, 183, 70-80. ISSN: 0144-8617.
69. Pan, Z., Meng, J., Wang, Y. Effect of alkalis on deacetylation of konjac glucomannan in mechanochemical treatment. *Particuology*. 2011, 9(3), 265-269. ISSN: 1674-2001.
70. Chua, M., Baldwin, T.C., Hocking, T.J., Chan, K. Traditional uses and potential health benefits of *Amorphophallus konjac*. *Ethnopharmacology*. 2010, 128(2) (2010), 268-278. ISSN: 0378-8741.
71. Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C.C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology*. 1995, 28, 25–30. ISSN: 0023-6438.
72. Oakenfull D., Pearce J., Burley R. W. *Food Proteins and their Applications*. New York, 1997, 457-459. ISBN 9780824798208.
73. Zhu, Y.Q., Chen, X., McClments, D.J., Zou, L.Q., Liu, W. pH-, ion- and temperature-dependent emulsion gels: Fabricated by addition of whey protein to gliadin-nanoparticle coated lipid droplets. *Food Hydrocolloids*. 2018, 77, 870-878. [žiūrėta 2020 m. balandžio 27 d.]. ISSN: 0268-005X. Prieiga per doi: 10.1016/j.foodhyd.2017.11.032.
74. Nielsen, L.E., Landel, R.F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites. 2nd edition*. New York: Marcel Dekker Inc, 1994, 128-132. ISBN 9780824789640.
75. Vasbinder, A.J., Peter, J.J.M., Bot, A., Kruif, K.G. Acid-induced gelation of heat-treated milk studied by diffusing wave spectroscopy. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2001, 21(1-3), 245-250. ISSN: 0927-7765.
76. Lu, Y., Zheng, H., Chen, H., Gao, Y. Characterization of β -carotene loaded emulsion gels containing denatured and native whey protein. *Food Hydrocolloids*. 2020, 102, 105-600. ISSN: 0268-005X.
77. Gonglun Chen, Daniel Tao. An experimental study of stability of oil–water emulsion. *Fuel Processing Technology*. 2005, 86(5), 499-508 ISSN: 0378-3820.
78. Rosdi, M.R.H., Ariffin, A., Ishak, Z.A.M. Optimizing homogenization parameters for improving ethylene vinyl acetate emulsion stability in pour point depressant application. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. 2018, 30(2), 105-115. ISSN: 1018-3639.
79. The Lubrizol corporation. Pemulen TR-1 Polymeric Emulsifier Technical data sheet, Lubrizol. Neutralizing Carbopol and Pemulen Polymers in Aqueous and Hydroalcoholic Systems. 2009.

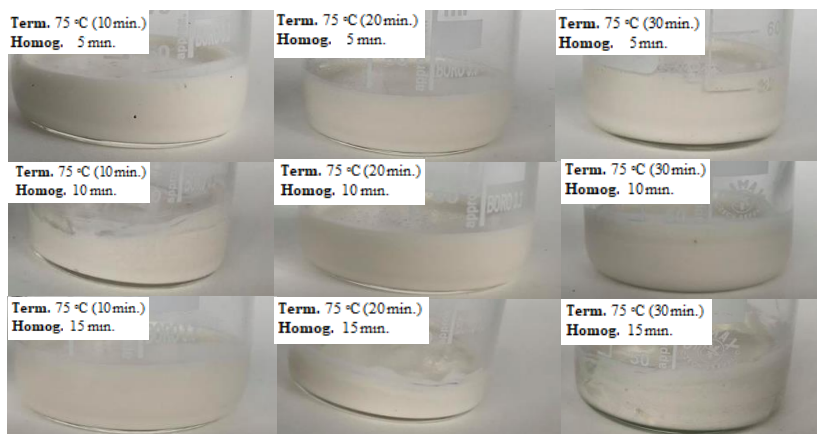
- [Žiūrėta 2020 m. balandžio 28d.]. Prieiga per internetą:
<http://www.lubrizol.com/PersonalCare/Products/Pemulen/TDS.html>
80. Kaminskas, A., Briedis, V., Budrioniene, R., Hendrixson, V., Petraitis, R., Kučinskienė, R. *Biologija 2 dalis*. 2006, 39-41. ISSN: 2029-0578.
 81. Liu, X., Gan, J., Nirasawa, S., Tatsumi, E., Yin, L., Cheng, Y. Effects of sodium carbonate and potassium carbonate on colloidal properties and molecular characteristics of konjac glucomannan hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018, 117(1), 863-869. ISSN: 0141-8130.
 82. Yi-Cheng, W., Hao-Wen, C., Chih-Ching, H., Wen-Ching, W., Jenn-Shou, T. Alkali-treated konjac glucomannan film as a novel wound dressing. *Carbohydrate polymers*. 2015, 117, 778-787. ISSN: 0144-8617.
 83. Oliveira, J.P.D., Bruni G.P, Fonseca, L.M., Silva, Rocha, S.F.C., Zavareze, E.R. Characterization of aerogels as bioactive delivery vehicles produced through the valorization of yerba-mate (*Ilex paraguariensis*). *Food Hydrocolloids*. 2020, 107, 105931. ISSN: 0268-005X.
 84. Chen, K., Zhang, H. Alginate/pectin aerogel microspheres for controlled release of proanthocyanidins. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019, 136(1), 936-943. ISSN: 0141-8130.
 85. Ursache, F.M., Georgeta, A.D., Otilia, I.G., Vasilica, B., ir kiti. Valorizations of carotenoids from sea buckthorn extract by microencapsulation and formulation of value-added food products. *Journal of Food Engineering*. 2018, 219, 16-24. ISSN: ISSN: 0260-8774.

PRIEDAI

1 priedas. Sukietintų dvigubųjų emulsijų nuotraukos, su įkapsuliuotu hdrofiliniu šaltalankių ekstraktu vidinėje V_1 fazėje, keičiant V_1/A ir V_2 fazių santykio kiekį, terminio apdorojimo ir antrojo homogenizavimo laiką.

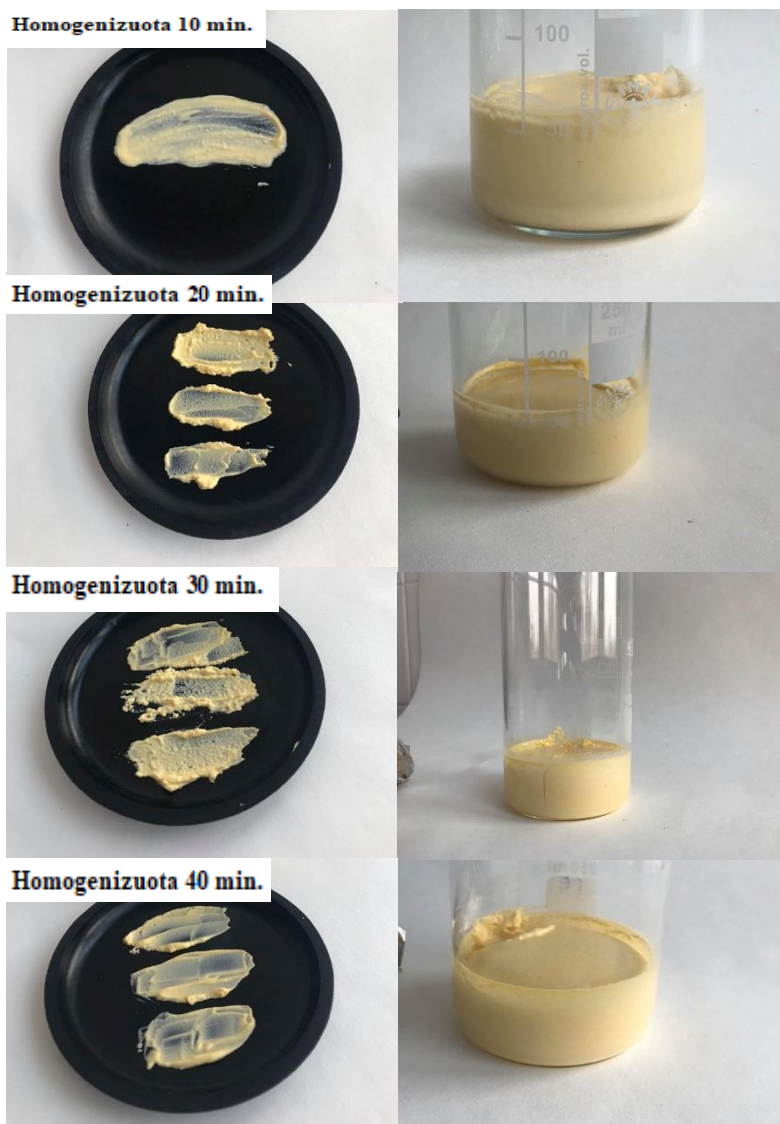


1 pav. Sukietintų dvigubųjų emulsijų su įkapsuliuotu hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu, kai V_1/A ir V_2 fazių santykis 30/70

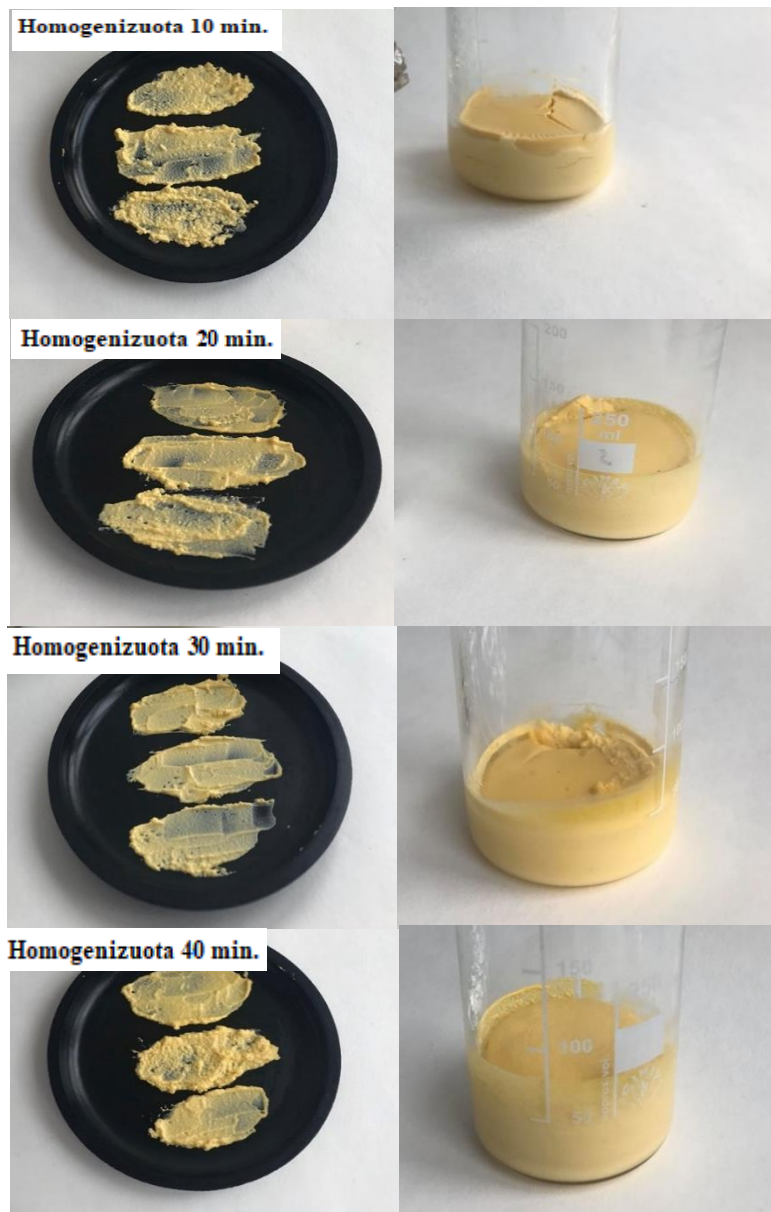


2 pav. Sukietintų dvigubųjų emulsijų su įkapsuliuotu hidrofiliniu šaltalankių ekstraktu, kai V_1/A ir V_2 fazių santykis 40/60

2 priedas. Sukietintų dvigubųjų emulsijų nuotraukos, su įkapsuliuotu hidrofiliu šaltalankių ekstraktu vidinėje V_1 fazėje ir lipofiliniu šaltalankių ekstraktu A fazėje, atitinkamai keičiant jų fazių santykio kiekį (30/20 ir 20/20), antrojo homogenizavimo laiką ilginant iki (10, 20, 30, 40 min.), kai V_1/A ir V_2 fazių santykio kiekis 40/60, o terminio apdorojimo laikas 45 min. 75 °C temperatūroje.



3 pav. Sukietintų dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais lipofiliniu ir hidrofiliu šaltalankių ekstraktais, kurių santykis 20/20



4 pav. Sukientintų dvigubųjų emulsijų, su įkapsuliuotais lipofiliniu ir hidrofiliniu šaltalankių ekstraktais, kurių santykis atitinkamai 30/20