



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Maistinių polisacharidinių gelių sudėtis ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Almantas Tamošaitis

Projekto autorius

Doc. dr. Jonas Damašius

Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Maistinių polisacharidinių gelių sudėtis ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Pramoninė biotechnologija (6211FX010)

Almantas Tamošaitis

Projekto autorius

Doc. dr. Jonas Damašius

Vadovas

Doc. dr. Ina Jasutienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Almantas Tamošaitis

Maistinių polisacharidinių gelių sudėtis ir savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Almantas Tamošaitis

Patvirtinta elektroniniu būdu

Tamošaitis, Almantas. Maistinių polisacharidinių gelių sudėtis ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Jonas Damašius; Kauno technologijos universitetas, Chemiės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: polisacharidai, kserogeliai, hidrogeliai, alginatai, sferifikacija.

Kaunas, 2021. 89 p.

Santrauka

Didėjantis tradicinių plastikų poreikis skatina vis didesnę jų gamybą, kuri lemia atliekų kiekio augimą. Neigiamas naftos pagrindu pagamintų produktų poveikis aplinkai skatina naujų strategijų, susijusių su biopolimerais, kūrimą. Plačiausiai paplitę ir didžiausią pritaikymo potencialą turintys biopolimerai yra polisacharidai. Iš šių medžiagų galima suformuoti įvairių tipų gelius (kserogelius, hidrogelius ir kita).

Tiriamąjį darbo metu iš skirtingų polisacharidų (natrio alginatas, kalcio alginatas, pektinas, agaras, krakmolas, karboksimetilceliuliozė) bei jų mišinių suformuotos kserogelinės bioplėvelės su ir be glicerolio. Atlikus Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių analizę nustatyta, kad visi bandiniai pasižymėjo jiems būdingomis funkcinėmis grupėmis. Įvertinus bandinių fizikochemines savybes nustatyta, kad didžiausiu tirpumu distiliuotame vandenyje pasižymėjo bioplėvelės, kurių sudėtyje buvo natrio alginato, pektino ir karboksimetilceliuliozės, o mažiausiu – bioplėvelės su kalcio alginatu. Įvertinus pH verčių poveikį tirpumui nustatyta, kad rūgštinėse ir bazinėse terpėse visų bandinių tirpumo vertės padidėja. Atlikus vandens garų pralaidumo tyrimus nustatyta, kad didžiausią barjerą vandens garams sudaro bioplėvelės, kurių sudėtyje yra kalcio alginato. Vertinant kserogelių mechanines savybes nustatyta, kad geriausiomis mechaninėmis charakteristikomis pasižymėjo bandiniai su natrio alginatu.

Iš skirtingų koncentracijų natrio alginato pagamintos hidrogelinės kapsulės. Atlikus kapsulių formos bei paviršiaus morfologijos tyrimus nustatyta, kad sferinė forma gaunama naudojant tik 0,5, 1,0 ir 1,5 % natrio alginato tirpalus. Atlikus fizikocheminių savybių tyrimų rezultatų analizę nustatyta, kad didžiausiomis brūkimo vertėmis kapsulės iš kalcio alginato pasižymi šarminėje terpėje bei natrio chlorido tirpaluose. Įvertinus bandinių įkapsuliavimo efektyvumą nustatyta, kad kapsulės, pagamintos iš 1,5 % natrio alginato, pasižymi didžiausiu įkapsuliavimo efektyvumu. Taip pat nustatyta, kad didinant temperatūrą visų bandinių įkapsuliavimo efektyvumas mažėja. Nustatyta, kad modelinėje sistemoje esančių natrio ir kalcio jonų koncentracijos po trijų mėnesių padidėja. Taip pat nenustatyta didelių terpės pH verčių pokyčių per visą eksperimento laikotarpį.

Tamošaitis, Almantas. Composition and Properties of Edible Polysaccharide Gels. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. Prof. dr. Jonas Damašius; Faculty of chemical technology, Kaunas University of Technology

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

Keywords: Polysaccharides, Xerogels, Hydrogels, Alginates, Spherification.

Kaunas, 2021. 89 p.

Summary

The growing demand for traditional plastics is increasing its production, which is leading to an increase in waste. The negative environmental impact of oil-based products encourages the development of new strategies for biopolymer creation. The most common biopolymers with the greatest potential for application are polysaccharides. Using these materials various types of gels can be created (xerogels, hydrogels, etc.).

During the research work, xerogel biofilms with and without glycerol were formed from different polysaccharides (sodium alginate, calcium alginate, pectin, agar, starch, carboxymethylcellulose) and their mixtures. Fourier transform infrared spectroscopy analysis showed that all samples had their characteristic functional groups. After assessing the physicochemical properties of the samples, it was determined, that biofilms containing sodium alginate, pectin and carboxymethylcellulose had the highest solubility in distilled water, and biofilms containing calcium alginate had the lowest solubility. After assessing the effect of pH values on solubility, it was found that the solubility values of all samples increased in acidic and basic media. Water vapor permeability studies have shown that the highest barrier to water vapor is created by biofilms containing calcium alginate. After evaluation of mechanical properties of xerogels, it was found that the samples with sodium alginate had the best mechanical properties.

Hydrogel capsules were made from different concentrations of sodium alginate. Studies of capsules shape and surface morphology showed that the spherical shape was obtained using only 0.5, 1.0 and 1.5% sodium alginate solutions. Analysis of the results of physicochemical studies showed that capsules made of calcium alginate have the highest swelling values in alkaline media and sodium chloride solutions. After evaluating the encapsulation efficiency of the samples, it was found that the capsules made of 1.5% sodium alginate have the highest encapsulation efficiency. It was also found that the encapsulation efficiency of all samples decreases with increasing temperature. Concentrations of sodium and calcium ions in the model system were found to increase after three months. Also, no significant changes in the pH values of the medium were observed throughout the experiment.

Turinys

Santrumpų ir terminų sąrašas.....	8
Įvadas.....	9
1. Literatūros apžvalga	10
1.1. Biopolimerai.....	10
1.2. Polisacharidai	11
1.2.1. Krakmolas.....	11
1.2.2. Pektinas.....	12
1.2.3. Agaras.....	13
1.2.4. Karboksimetilceliuliozė.....	14
1.2.5. Alginatai	15
1.3. Funkciniai priedai, naudojami polisacharidinių bioplėvelių gamyboje	16
1.4. Polisacharidiniai geliai	18
1.4.1. Hidrogeliai.....	19
1.4.2. Kserogeliai.....	19
1.5. Sferifikacija	19
1.6. Inžineriniai polisacharidinių kapsulių gamybos sprendiniai	20
1.7. Kalcio alginato hidrogelių susidarymas	20
1.8. Kalcio alginato hidrogelių savybės	21
1.8.1. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių morfologinės savybės.....	21
1.8.2. Temperatūros poveikis kalcio alginato hidrogelinėms kapsulėms	22
1.8.3. Oksiduoto natrio alginato poveikis kalcio alginato struktūrai.....	23
1.8.4. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių brinkimas ir tirpumas	24
1.9. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	24
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	26
2.1. Tyrimų objektai	26
2.2. Medžiagos.....	26
2.3. Kserogelių ir hidrogelių iš polisacharidų gamyba.....	27
2.3.1. Polisacharidinių kserogelių gamyba.....	27
2.3.2. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių gamyba.....	29
2.3.3. Suformuotų polisacharidinių kserogelių ir hidrogelių gamybos schema	30
2.4. Tyrimų metodai	30
2.4.1. Kserogelinių bioplėvelių struktūros analizė	30
2.4.2. Kserogelinių bioplėvelių storio ir hidrogelinių kapsulių diametro matavimas	31
2.4.3. Polisacharidinių kserogelių tirpumas	31
2.4.4. Kserogelinių bioplėvelių paviršiaus vilgymo kampas.....	32
2.4.5. Kserogelinių bioplėvelių vandens garų pralaidumas.....	32
2.4.6. Kserogelinių bioplėvelių mechaninės savybės	33
2.4.7. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių paviršiaus morfologija	34
2.4.8. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių drėgmės kiekio nustatymas	34
2.4.9. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių brinkimas.....	34
2.4.10. Kalcio alginato kapsulių įkapsuliavimo efektyvumo įvertinimas	34
2.4.11. Kalcio ir natrio jonų mainų ir pH kitimo vertinimas modelinėje sistemoje	35
2.4.12. Statistinė analizė.....	35

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	36
3.1. Polisacharidinių gelių gamyba	36
3.1.1. Polisacharidinių kserogelių gamyba.....	36
3.1.2. Hidrogelinių kalcio alginato kapsulių gamyba.....	37
3.2. Kserogelinių bioplėvelių savybių tyrimai	38
3.2.1. Kserogelinių bioplėvelių iš polisacharidų struktūros analizė.....	39
3.2.2. Kalcio chlorido koncentracijos bei modifikacijos laiko poveikis kalcio alginato kserogelinių bioplėvelių tirpumui	41
3.2.3. Kserogelinių bioplėvelių tirpumas distiliuotame vandenyje, rūgštinėje bei šarminėje terpėse	42
3.2.4. Temperatūros poveikis polisacharidinių kserogelių tirpumui	45
3.2.5. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių paviršiaus vilgymo kampas.....	47
3.2.6. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių vandens garų pralaidumas.....	48
3.2.7. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių mechaninės savybės.....	49
3.3. Hidrogelinių kapsulių savybių tyrimai	51
3.3.1. Hidrogelinių kapsulių paviršiaus morfologija	51
3.3.2. Drėgmės kiekis hidrogelinėse kapsulėse	53
3.3.3. Hidrogelinių kapsulių brinkimas distiliuotame, gazuotame ir negazuotame mineraliniame vandenyje.....	53
3.3.4. Terpės pH poveikis hidrogelinių kapsulių brinkimui	54
3.3.5. Natrio chlorido poveikis hidrogelinių kapsulių brinkimui	57
3.3.6. Hidrogelinių kalcio alginato kapsulių įkapsuliavimo efektyvumas	58
3.3.7. Hidrogelinių kapsulių įkapsuliavimo efektyvumo priklausomybė nuo temperatūros.....	60
3.3.8. Kalcio ir natrio jonų kiekio bei pH pokyčio vertinimas modelinėje sistemoje	61
4. Rekomendacijų dalis	62
Išvados	64
Literatūros sąrašas	65
Priedai.....	77
1 priedas. Suformuotų kserogelinių polisacharidinių bioplėvelių nuotraukos	77
2 priedas. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių FTIR spektrai.....	79
3 priedas. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių brinkimas rūgštinėje ir šarminėje terpėse po 24 h	88
4 priedas. Kalcio alginato kapsulių brinkimas 1 %, 3 % ir 5 % natrio chlorido tirpaluose.....	88
5 priedas. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių įkapsuliavimo efektyvumo vertinimas rūgštinėje (pH3), neutralioje (pH 7) ir šarminėje (pH 9) terpėse po 24 h	89

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

AGA – agaras;

Doc. – docentas;

Dr. – mokslų daktaras;

E – ištįsa nutrūkimo metu;

G – α -L-gulurono rūgštis;

HG – homogalakturonanas;

KAALG – kalcio alginatas;

KMC – karboksimetilceliuliozė;

KRA – krakmolą;

M – β -D-manurono rūgštis;

NAALG – natrio alginatas;

PEK – pektinas;

RG I – ramnogalakturonanas I;

RG II – ramnogalakturonanas II;

TS – tempimo stipris;

VGP – vandens garų pralaidumas;

VGTG – vandens garų transmisijos greitis.

Įvadas

Aplinkos tarša plastikinėmis medžiagomis yra vis didėjanti pasaulio problema. Šiuo metu plastiko ar jo liekanų galima rasti praktiškai visur: vandenynuose, upėse, dirvožemyje, atmosferoje, gyvūnų organizmuose ir t. t. Tokį platų jų paplitimą lėmė didėjantis gamybos ir vartojimo augimas [1]. Remiantis 2019 metų duomenimis nustatyta, kad visame pasaulyje per metus buvo pagaminta apytiksliai 402 tonos plastiko gaminių, iš kurių tik 9 % buvo perdirbta [2, 3].

Tradicinio naftos pagrindu pagaminto plastiko vartojimo augimas sukelia vis didesnes ekologines problemas. Atlikus mokslinius tyrimus, kurių metu buvo vertinamas mikroplastikų poveikis dirvožemio mikroorganizmams, nustatyta, kad didėjanti mikroplastikų koncentracija neigiamai paveikia mikroorganizmų augimo greitį, dauginimąsi, mirtingumą ir kitas charakteristikas. Todėl negalima ignoruoti plastiko taršos augimo dėl jų keliamos grėsmės įvairiems organizmams [4].

Neigiamas tradicinių plastikų poveikis aplinkai lėmė didėjantį susidomėjimą natūraliomis biologiškai skaidžiomis medžiagomis. Naudojant įvairius natūralius biopolimerus buvo sukurtos naujos strategijos, kurios gali būti pritaikytos pakuočių gamybos bei kitose pramonės srityse. Vieni iš perspektyviausių biopolimerų yra polisacharidai, tokie kaip alginatai, chitinas, krakmolai (KRA), pektinas (PEK), agaras (AGA) ir kiti. Šių natūralių medžiagų pritaikymo potencialas yra didelis dėl plataus prieinamumo bei netoksiškumo [5].

Iš polisacharidų galima suformuoti įvairius gelius, pavyzdžiui, hidrogelius, alkogelius, aerogelius, kserogelius ir kt., kurie pagal savo savybių tipą gali būti pritaikyti įvairiose pramonės srityse. Vieni iš plačiausiai tiriamų polisacharidų gelių yra kserogelinės bioplėvelės, kurios dažniausiai pasižymi prastomis mechaninėmis ir barjerinėmis savybėmis. Didžiausias šių medžiagų trūkumas yra neatsparumas drėgmei dėl hidrofilinės jų prigimties [6]. Išvardintos neigiamos polisacharidinių bioplėvelių savybės riboja jų pritaikymo galimybes, tačiau atlikus mokslinius tyrimus nustatyta, kad modifikuojant, maišant skirtingus polisacharidus ar į jų sudėtį pridėdant įvairių funkcinių priedų galima pagerinti suformuojamų bioplėvelių savybes [7].

Taip pat plačiai taikomi polisacharidiniai hidrogeliai. Vienas iš dažniausiai naudojamų hidrogelių yra kalcio alginatas (KAALG), kuris pasižymi netoksiškumu, biologiniu skaidumu ir netirpumu vandenyje. Iš alginatų suformuojamos kapsulės taikomos įkapsuliuoti ląsteles, aktyvius junginius (pavyzdžiui, vaistus), bakterijas ir kita. Ši technologija yra paprasta, ekonomiškai naudinga bei leidžia optimizuoti įvairius biotechnologinius procesus [8].

Apibendrintai galima teigti, jog geliai iš polisacharidų turi didelį pritaikymo potencialą įvairiose pramonės srityse dėl plataus prieinamumo, savybių modifikavimo galimybių bei teigiamo poveikio aplinkai. Todėl **baigiamojo magistro projekto tikslas** – atlikti mokslinius tyrimus, skirtus nustatyti maistinių polisacharidinių gelių sudėtį ir savybes.

Šiam tikslui pasiekti yra išsikelti šie **projekto uždaviniai**:

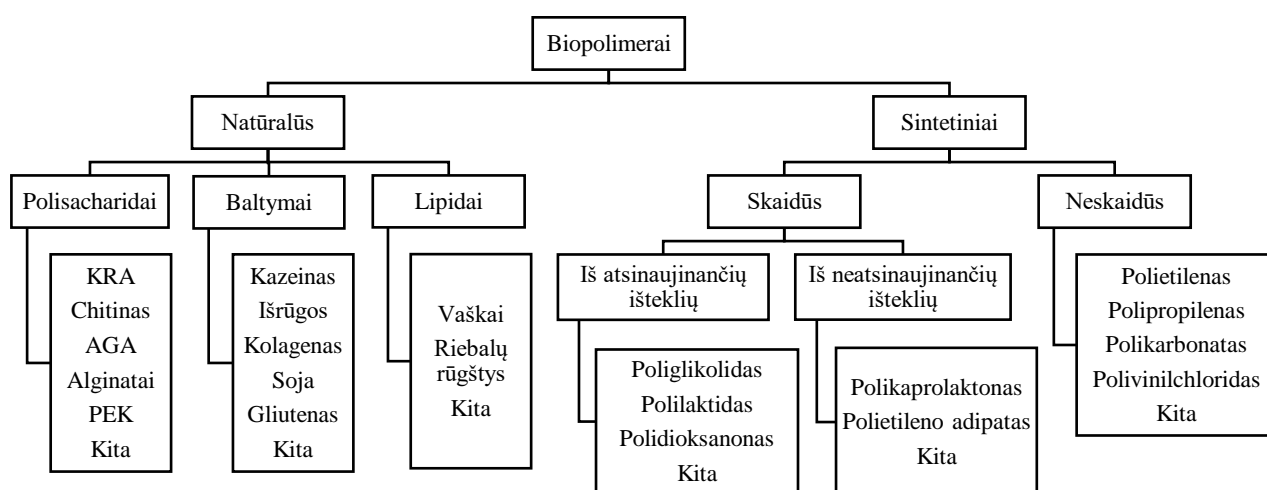
- pagaminti ir įvertinti iš skirtingų polisacharidų suformuotus kserogelius bei hidrogelius;
- įvertinti bioplėvelių iš skirtingų polisacharidų bei jų mišinių sudėtį ir fizikochemines savybes;
- įvertinti hidrogelinių kapsulių iš KAALG paviršiaus morfologiją ir fizikochemines savybes;
- įvertinti kalcio ir natrio jonų kiekį bei pH kitimą modelinėje sistemoje;
- pateikti polisacharidinių bioplėvelių bei KAALG kapsulių gamybos aparatūrinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Biopolimerai

Plastikinių naftos pagrindu pagamintų medžiagų naudojimas įvairiose pramonės srityse pastaruosiu metu yra dažnas. Tokios naftos pagrindu pagamintos medžiagos vertinamos dėl daugelio teigiamų savybių: geras prieinamumas, lengvas apdirbimas, mažas gaminių svoris ir nedidelės gamybos sąnaudos. Tačiau jos yra gaminamos iš naftos produktų ir yra biologiškai neskaidžios. Šios plastikų savybės lemia dideles ekologines problemas. Norint sumažinti naftos pagrindu pagamintų plastikų poveikį aplinkos taršai, pradėtos taikyti naujos strategijos, susijusios su biologiškai skaidžių biopolimerų panaudojimu įvairiose pramonės srityse [9].

Biopolimerai dažniausiai skirstomi į dvi grupes: natūralios kilmės biopolimerus ir cheminės sintezės būdu gautus biopolimerus. Abiejų grupių biopolimerai yra plačiai taikomi įvairiose pramonės srityse, tačiau jų naudingumą nulemia specifinės iš jų pagamintų produktų savybės [10]. Biopolimerų klasifikacija pateikta 1.1 paveiksle.



1.1 pav. Biopolimerų klasifikacija [10, 11, 12]

Natūralūs biopolimerai skirstomi į tris mažesnes grupes: polisacharidus, baltymus ir lipidus. Šios natūralios medžiagos išgaunamos iš įvairių šaltinių, tokių kaip augalai, gyvūnai ar mikroorganizmai. Išvardinti organizmai biopolimerus gamina kaip struktūrinius audinių komponentus [12]. Sintetiniai biopolimerai skirstomi į dvi grupes: biologiškai skaidžius ir neskaidžius. Skaidūs biopolimerai chemiškai sintetinami iš natūralių medžiagų monomerų arba iš neatsinaujinančių šaltinių, o neskaidūs – sintetinami iš monomerų, kurie gauti naudojant atsinaujinančius išteklius [13].

Tradiciniai naftos pagrindu pagaminti polimerai palaipsniui keičiami biologiškai skaidžiais biopolimerais, kurie gaunami iš natūralių išteklių. Naudojant šias alternatyvias medžiagas galima išspręsti problemas, susijusias su plastikinių atliekų šalinimu. Tačiau biopolimerai pasižymi prastesnėmis mechaninėmis bei fizikinėmis (netinkamas dujų ar vandens garų pralaidumas (VGP), tirpumas ir t.t.) savybėmis, lyginant su naftos pagrindu pagamintais plastikais. Todėl biopolimerinių plastikų panaudojimas pramonėje yra ribotas. Norint išplėsti biopolimerų pritaikymo galimybes, pradėti moksliniai tyrimai, kurie leistų pagerinti biopolimerinių plastikų mechanines, barjerines ir mikrobiologines savybes [14]. Naujausios strategijos, susijusios su biopolimerų gamyba bei pritaikymu, vis plačiau aptarinėjamos mokslinėje literatūroje [12].

1.2. Polisacharidai

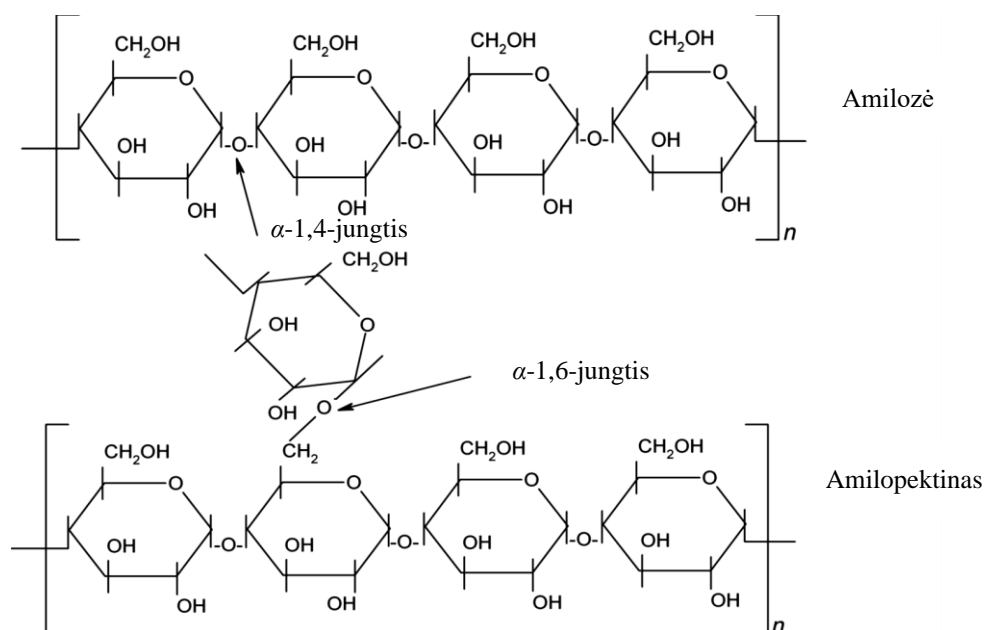
Polisacharidai – tai makromolekulinės medžiagos, sudarytos iš gliukozidiniai ryšiais sujungtų pasikartojančių monosacharidų vienetų. Polisacharidų šaltiniai yra įvairūs, jie gali būti išgaunami iš augalų, grybų, rudųjų dumblių, gyvūnų egzoskeletų bei bakterijų. Gyvūnų organizmų ląstelėse polisacharidai kaupiami kaip rezervinės arba struktūrinės medžiagos [15].

Didžioji dalis polisacharidų pasižymi biologiniu skaidumu ir biosuderinamumu. Nustatyta, kad iš tam tikrų polisacharidų suformuotos bioplėvelės pasižymi geromis mechaninėmis ir barjerinėmis savybėmis, netoksiškumu. Dėl šių savybių polisacharidai naudojami įvairiose pramonės srityse: farmacijoje (vaistų nešikliai), medicinoje (dirbtinių audinių kūrimas), pakavimo medžiagų gamyboje ir žemės ūkyje (biokontrolė) [16].

1.2.1. Krakmolos

KRA yra vienas labiausiai paplitusių polisacharidų pasaulyje. Jis yra kaupiamas kaip atsarginė maisto medžiaga augaluose. KRA gali būti išgaunamas iš javų (pvz., kukurūzų, kviečių, ryžių), šakniagumbių (pvz., bulvių), grūdų (pvz., amaranto), riešutų (pvz., anakardžių). Komerciniais tikslais jis dažniausiai išgaunamas iš kukurūzų, bulvių, tapijokų [17]. Priklausomai nuo KRA kilmės, jis skiriasi amilozės ir amilopektino santykiu, molekuline mase, kristališkumo laipsniu ir granuliu dydžiu. Todėl gaminių, suformuotų iš skirtingų KRA rūšių, savybės taip pat skiriasi. Nustatyta, jog KRA granuliu skersmuo dažniausiai svyruoja nuo 0,1 iki 200 μm [18].

KRA sudaro du struktūriniai polisacharidai: amilozė ir amilopektinas. Amilozė – tai linijinis biopolimeras, sudarytas iš D-gliukopiranozės anhidridų, kurie sujungti α -1,4-gliukozidiniai ryšiais, šis biopolimeras sudaro maždaug apie 20 % visos KRA struktūros. Amilopektinas – tai šakotas biopolimeras, kurio pagrindinės grandinės ir šoninių atšakų struktūra tokia pati kaip ir amilozės. Šoninės atšakos yra prijungtos prie pagrindinės grandinės α -1,6-gliukozidiniai ryšiais [17, 19]. KRA cheminė struktūra pateikta 1.2 paveiksle.



1.2 pav. Cheminė KRA struktūra [20]

Amilozė ir amilopektinas pasižymi sunkiu tirpumu vandenyje. Iš amilozės susidaro tikrasis tirpalas, o iš amilopektino – koloidinis. KRA granulės šaltame vandenyje išbrinksta, tačiau tarpmolekulinės sąveikos bei ryšiai neleidžia joms ištirpti. Kaitinant KRA / vandens suspensiją didesnėje nei KRA lydymosi temperatūra, jo makromolekulės išbrinksta arba sudaro klampų koloidinį tirpalą, kuris vadinamas kleisteriu. Toliau kaitinant šią suspensiją aukštesnėje temperatūroje KRA granulės pradeda irti ir ištirpsta, tai lemia tirpalo klampos sumažėjimą [17, 20].

Atlikus mokslinius tyrimus su iš KRA formuotomis maistinėmis bioplėvelėmis bei dangomis nustatyta, kad jos suformuoja gerą barjerą deguoniui. Tačiau šių bioplėvelių pritaikymo galimybės pramoninėje pakuočių gamyboje yra apribotos dėl stipraus KRA hidrofiliškumo, blogų mechaninių savybių bei KRA retrogradacijos proceso [21, 22]. Šiuos trūkumus galima pašalinti į KRA bioplėveles pridėdant funkcinių priedų, tokių kaip plastifikatoriai, kurie sumažina bioplėvelių trapumą ir padidina jų elastiškumą. Taikant tokias gamybos technologijas pagerinamas KRA bioplėvelių mechaninis atsparumas, kuris tampa panašus į polietileno. Mechaninėms savybėms pagerinti dažniausiai naudojami plastifikatoriai yra glicerolis, glikolis, sorbitolis [23–25].

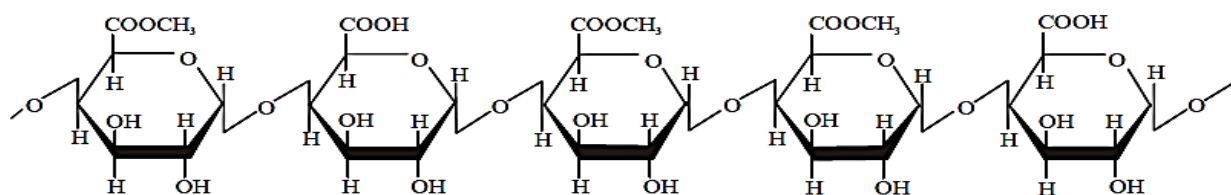
Dar vienas būdas, kuriuo bandoma suformuoti biologiškai skaidžias KRA bioplėveles, pasižyminčias mechaniniu stiprumu, elastingumu bei geromis vandens barjerinėmis savybėmis, yra KRA ir kitų medžiagų kompozitų kūrimas bei cheminis jo modifikavimas [26, 27].

1.2.2. Pektinas

PEK yra natūralus anijoninis polisacharidas, kuris pasižymi didele molekuline mase, biologiniu suderinamumu bei netoksiškumu [28]. Kai kurių augalų pirminių ląstelių sienelių struktūros didžiąją dalį sudaro PEK, tačiau tik maža jų dalis yra perdirbami kaip komerciniai PEK šaltiniai. Pagrindiniai tai lemiantys faktoriai yra ekstrakcijos išeiga, apdirbimo laikas, žaliavų prieinamumas bei kaina. Nustatyta, jog PEK išeiga iš šviežių / sausų vaisių ir daržovių svyruoja 0,1–30 %. Šis polisacharidas dažniausiai išgaunamas iš vaisių ar jų sulčių, obuolių ar sidro pramonės atliekų. Cukrinių runkelių šaknys ir saulėgrąžos taip pat naudojami kaip PEK šaltiniai, tačiau jų pritaikymas yra retesnis dėl mažų PEK išeigų. Pramoninė PEK ekstrakcija dažniausiai atliekama PEK šaltinius apdorojant rūgštinti (pH 1–3) aukštoje temperatūroje (70–90 °C) [29].

Žinoma, kad PEK yra ganėtinai nestabilus, todėl iš vaisių liekanų jį reikia ekstrahuoti iškart išspaudus sultis arba po apdorojimo gautas vaisių liekanas džiovinti, tuomet PEK išlieka stabilus ilgesnį laiką. Priklausomai nuo šaltinio išgaunamas PEK skiriasi savo savybėmis ir tai lemia platesnes jo pritaikymo galimybes skirtingose pramonės srityse [30].

PEK struktūrą sudaro trys pagrindiniai polisacharidų blokai: homogalakturonanas (HG), ramnogalakturonanas I (RG I) ir ramnogalakturonanas II (RG II) [31]. PEK cheminė struktūra pateikta 1.3 paveiksle.



1.3 pav. Cheminė PEK struktūra [32]

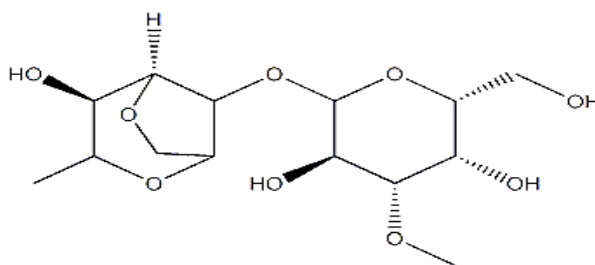
Didžiąją dalį PEK esančių polisacharidinių vienetų sudaro HG. Tai linijinis homopolimeras, sudarytas iš D-galakturono rūgšties vienetų, sujungtų α -1,4-gliukozidinėmis jungtimis. Nustatyta, jog jis sudaro apie 65 % visos PEK struktūros. Didžioji dalis HG karboksigrupių yra metilesterintos, o hidroksigrupės gali būti acetilintos. Kitas PEK struktūrinis vienetas, kuris sudaro apie 10 % visos PEK struktūros, yra RG I. Jo sudėtyje yra 1,2-L-ramnozės ir α -1,4-D-galakturono rūgšties likučiai. Šis PEK struktūrinis vienetas yra labai šakotas, taip pat jame gausu įvairių neutralių cukrų, tokių kaip arabinozė, galaktozė, manozė. RG II yra dar vienas šakotas PEK struktūrinis vienetas, sudarantis apie 20–35 % visos PEK struktūros [33].

Išilgai pagrindinės PEK grandinės pasiskirstęs didelis hidroksilo ir karboksilo grupių kiekis, taip pat tam tikras neutralių cukrų kiekis šoninėse grandinėse, leidžia jį modifikuoti ir sukurti įvairius PEK darinius. Jie gali pasižymėti geresnėmis biologinėmis, fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. PEK gali būti modifikuojamas amidinimo, tiolizacijos, sulfonizavimo reakcijomis [28].

PEK turi didelį pritaikymo potencialą maisto pakavimo bioplėvelių, biokompozitinių medžiagų gamyboje, kurios yra atsinaujinančios, biologiškai skaidžios bei biologiškai suderinamos. Šios bioplėvelės dažniausiai gaminamos liejimo būdu [34]. Mokslinėje literatūroje pateikiama pavyzdžių apie PEK bioplėvelių pritaikymą pakuojant sausus produktus [35]. Žinoma, kad PEK sumaišymas su nanodalelėmis teigiamai veikia bioplėvelių mechanines savybes, pagerina šiluminį stabilumą ir garų barjerines savybes [36, 37]. Taip pat kitų polisacharidų, baltymų ar lipidų įterpimas į PEK bioplėveles pagerina jų fizikines ir mechanines savybes [38].

1.2.3. Agaras

AGA yra sudarytas iš nešakotų polisacharidinių vienetų, tokių kaip agarozė, agaroidas, agaranas ir agaropektinas, mišinio. Šios AGA sudedamosios dalys pasižymi skirtingomis konfigūracijomis ir šoninių grandinių pakaitais. Agarozė yra sudaryta iš pasikartojančių D-galaktozės ir 3,6-anhidro-L-galaktozės vienetų, kurie sujungti atitinkamai α -1,3- ir β -1,4-glikozidiniais ryšiais [39]. Manoma, kad ši linijinė agarozės struktūra sudaro iki 70 % visos AGA polisacharidinės struktūros. AGA pagrindinės grandinės struktūroje esantys sulfato esteris, metoksigrupė ir piruvo rūgštis apibūdinami kaip šoninių grandinių pakaitai. Nustatyta, kad šie pakaitai slopina AGA gelinės struktūros susidarymą [40, 41]. AGA cheminė struktūra pateikta 1.4 paveikslėlyje.



1.4 pav. AGA cheminė struktūra [42]

Pagrindinis pramonėje naudojamas AGA išgavimo šaltinis yra raudonieji dumbliai (dažniausiai naudojami *Gelidium* ir *Gracilaria* gentims priklausantys dumbliai). AGA derliaus kiekį bei jo savybes lemia fiziologiniai veiksniai, metų laikas, dumblių rūšis, augimo vieta, aplinkos sąlygos bei laikymo sąlygos po derliaus nuėmimo. Atlikus mokslinius tyrimus su įvairiomis dumblių rūšimis buvo nustatyta, kad *Gracilaria gracilis* dumbliai yra vieni iš perspektyviausių šaltinių dėl didžiausių išgaunamo AGA išeių [43].

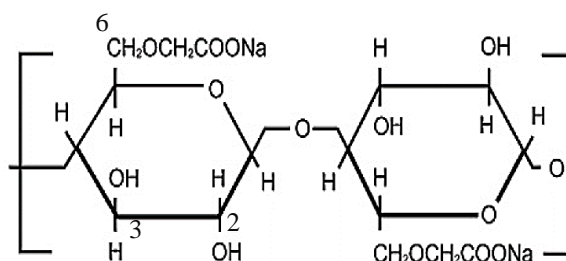
AGA, skirtingai nei daugelis kitų polisacharidų, pasižymi savybe sudaryti grįžtamąjį gelį. Gelio susidarymo procesas labiausiai priklauso nuo agarozės kiekio, nes susidarant gelio struktūrai agarozės polisacharidiniai vienetai yra sujungiami vandenilinėmis jungtimis. AGA gelių grįžtamumas – tai viena iš geriausių jų savybių, nes kaitinami (85 °C) jie ištirpsta, o atvėšę iki 32–43 °C temperatūros vėl sudaro gelį. Jei AGA gelių aplinkoje nėra agresyvių medžiagų, kurios gali hidrolizuoti arba oksiduoti agarozės molekules, jų transformacijos gali būti kartojamos neribotai [44, 45].

AGA pasižymi dideliu pritaikymo potencialu įvairiose pramonės srityse (maisto, biotechnologijų ir kita) dėl to, jog iš AGA formuojamam geliui sudaryti nenaudojamos jokios papildomos gelinimo medžiagos. Ši savybė leidžia sumažinti gamybos kaštus bei supaprastinti gamybos procesą. AGA geliai dėl išskirtinės struktūros pasižymi savybe išlaikyti didelį vandens kiekį, kuris gali laisvai judėti iš ir į gelio struktūrą [45].

AGA yra tyrinėjamas kaip naftos pagrindu pagamintų plastikų alternatyva pakuočių gamybos pramonėje. Tokios savybės kaip termoplastiškumas, biologinis suderinamumas ir skaidumas, vidutinis atsparumas vandeniui padidina jo pritaikymo potencialą [46]. Iš AGA suformuotos bioplėvelės pasižymi skaidrumu ir geromis mechaninėmis savybėmis (stiprios, lanksčios) [47]. Tačiau, kaip ir kitų biopolimerų atveju, AGA taikymas maisto pakuočių gamyboje yra apribotas jo hidrofiliųjų bei silpnų barjerinių savybių [48]. AGA bioplėvelių savybes galima pagerinti keičiant jo koncentraciją, pridėdant plastifikatorių ar kitų funkcinių priedų [49].

1.2.4. Karboksimetilceliuliozė

Karboksimetilceliuliozė (KMC) – tai iš dalies sintetinis celiuliozės darinys, kuris dažniausiai naudojamas natrio druskos pavidalu. KMC yra vandenyje tirpus anijoninis linijinis polisacharidas [50]. KMC natrio druskos cheminė struktūra pateikta 1.5 paveiksle.



1.5 pav. KMC natrio druskos struktūra [51]

KMC yra iš β -D-gliukozės ir β -D-gliukopiranozės struktūrinių vienetų, sujungtų β -1,4-glikozidiniais ryšiais, sudarytas kopolimeras. Dėl šio polisacharido struktūroje esančių silpnų rūgštinių karboksigrupių jis pasižymi polielektrolitinėmis savybėmis [52].

KMC natrio druska išgaunama atliekant celiuliozės anhidrogliukozės vienetų hidroksilo grupių reakciją su chloracto rūgštimi [53]. Reakcijos metu vyksta dalinis celiuliozės struktūroje 2, 3 ir 6 padėtyse esančių hidroksilo grupių pakeitimas karboksilo grupėmis [50].

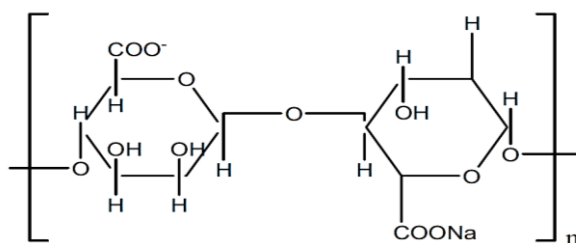
KMC yra netoksiška, nepasižyminti alergiškumu bei pigi žaliava. Iš šio polisacharido pagaminti tirpalai pasižymi didele klampa. KMC struktūroje esantis didelis hidroksilo ir karboksilo grupių kiekis lemia stiprias hidrofiliines bei drėgmės sorbcijos (hidroskopiškumo) savybes. Iš KMC suformuoti hidrogeliai pasižymi dideliu vandens kiekiu ir geru biologiniu skaidumu [54].

Dėl tokių savybių kaip biologinis suderinamumas, bioskaidumas, netoksiškumas šis pusiau sintetinis celiuliozės darinys gali būti pritaikomas įvairiose pramonės srityse. KMC yra naudojama maisto produktų, tekstilės ir popieriaus gamyboje, biomedicinos srityje. Minėtas polisacharidas taip pat naudojamas sunkiųjų jonų pašalinimui iš vandens bei apsaugoti žemės ūkio produktus nuo ultravioletinės spinduliuotės [55].

Mokslinėje literatūroje teigiama, kad iš KMC galima suformuoti lanksčias ir stiprias bioplėveles, kurios pasižymi geromis barjerinėmis savybėmis sulaikant deguonį, anglies dioksidą bei lipidus. KMC yra naudojama norint pagerinti biopolimerinių plėvelių savybes arba kaip valgoma danga, kuri gali užtikrinti vaisių ir daržovių kokybę bei prailginti jų galiojimo laiką [56]. Tačiau iš šio polisacharido suformuotų bioplėvelių pritaikymas yra ribotas dėl stiprių hidrofiliųjų savybių, t. y. tirpumo vandenyje [57]. Mokslinėje literatūroje pateikiama pavyzdžių, kaip galima pagerinti KMC bioplėvelių atsparumą vandeniui. Pavyzdžiui, KMC putas, išgautas liofilizacijos metu, apdorojus citrinų rūgšties tirpalu galima suformuoti vandenyje netirpias medžiagas [58]. Manoma, kad citrinos rūgštimi apdorojus KMC bioplėveles taip pat būtų padidinamas jų atsparumas vandeniui, tačiau šiai hipotezei patvirtinti būtina atlikti papildomus mokslinius tyrimus.

1.2.5. Alginatai

Alginatai yra natūraliai gamtoje aptinkami linijiniai kopolimerai. Netaisyklingas monomerų išsidėstymas alginato makromolekulėje lemia tai, kad jie laikomi anijoniniais polielektrolitais [59]. Alginatai sudaryti iš β -D-manurono rūgšties (M) ir jos penkto anglies atomo epimero α -L-gulurono rūgšties (G) struktūrinių vienetų, kurie susieti 1,4-gliukozidiniais ryšiais. Šie struktūriniai vienetai gali sudaryti skirtingas konformacijas alginato grandinėje. Manurono rūgšties likučiai (M–blokai), sujungti diekvatoriniais ryšiais, gali būti apibūdinti kaip plokščios juostinės grandinės konformacija. Gulurono rūgšties liekanos, susietos diaksaniniais ryšiais, sudaro tvirtesnę ir tvarkingesnę G blokų konformaciją. Keičiant paminėtų rūgščių liekanas jungiančių gliukozidinių ryšių padėtis (ašinė–pusiaujo ir pusiaujo–ašinė) suformuojami MG blokai [60]. Atlikus mokslinius tyrimus buvo nustatyta, kad alginato struktūrinių blokų standumas yra didžiausias, kai sujungiami G blokai. Grandinių standumas mažėja tokia tvarka: GG > MM > MG [61]. Natrio alginato (NAALG) cheminė struktūra pateikta 1.6 paveiksle.



1.6 pav. NAALG cheminė struktūra [62]

Dažniausiai alginatai išgaunami iš natūraliai gamtoje randamų rudųjų jūros dumblių (*Laminaria*, *Macrocystis*, *Lessonia* ir kitos gentys) ląstelių sienelių. Alginatų savybės bei struktūra labiausiai priklauso nuo dumblių, iš kurių jie išgaunami, rūšies [63, 64]. Alginatas *in vivo* aptinkamas rudųjų dumblių audinių tarpląstelinėje matricoje kaip įvairių alginato druskų (tirpių ir netirpių vandenyje) mišinys [65]. Taip pat nustatyta, kad dvi bakterijų gentys (*Pseudomonas* ir *Azotobacter*) sintetina alginatus kaip egzopolisacharidus. Iš bakterijų išgauti alginatai skiriasi savo struktūra, savybėmis bei funkcijomis nuo alginatų, išgautų iš rudųjų dumblių [66].

Mokslinėje literatūroje teigiama, kad alginato skilimo procesas priklauso nuo terpės pH vertės. Nustatyta, kad šis polisacharidas pasižymi stabilumu, kai pH verčių diapazonas kinta nuo 5 iki 10. Mokslinėje literatūroje pateikiami du skirtingi alginato skilimo mechanizmai: pirmasis – kai pH vertė yra mažesnė nei 5, vyksta protonų katalizuojama hidrolizė; antrasis skilimo mechanizmas aiškinamas β -alkoksigrupių eliminacija, kai terpės pH vertė yra didesnė nei 10 [67].

Iš alginatų formuojamos maistinės bioplėvelės bei dangos yra viena iš alternatyvų naftos pagrindu gaminamiems plastikams. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad pakuotės iš alginatų pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis (atsparumas tempimui, lankstumas, atsparumas plyšimams, tvirtumas, mechaninis atsparumas), atsparumu aliejui ir kita [68]. Tačiau žinoma, kad NAALG bioplėvelės yra stipriai hidrofilinės. Ši savybė riboja NAALG pritaikymą tokiose srityse kaip pakuočių gamyba. Vienas iš būdų pakeisti jo tirpumo vandenyje savybes yra mainų reakcijos vykdymas, kurios metu natriis, esantis alginato struktūroje, yra pakeičiamas kitais divalenčiais ar trivalenčiais metalų katijonais [69].

1.3. Funkciniai priedai, naudojami polisacharidinių bioplėvelių gamyboje

Polisacharidai yra vieni iš dažniausiai naudojamų biopolimerų pakuočių kūrime ar gamyboje. Tačiau šios bioplėvelės pasižymi prastesnėmis funkcinėmis savybėmis, lyginant su plėvelėmis iš sintetinių polimerų. Polisacharidinės bioplėvelės dažniausiai pasižymi didesniu VGP, blogomis mechaninėmis savybėmis bei dideliu hidrofiliškumu. Taigi, norint pagerinti polisacharidinių bioplėvelių savybes pradėtos kurti įvairios strategijos, susijusios su funkciniais priedais naudojimui. Funkciniai priedai, kaip plastifikatoriai, nanodalelės, kryžminimo agentai, lipidai, antimikrobinės medžiagos, leidžia išplėsti biologiškai skaidžių polisacharidinių bioplėvelių pritaikymą įvairiose pramonės srityse [70].

Polisacharidai yra hidrofiliniai biopolimerai, todėl jie pasižymi silpnomis vandens barjerinėmis savybėmis ir tai riboja jų pritaikymą pakuočių gamyboje [71]. Šiam bioplėvelių hidroskopiškumui sumažinti naudojami hidrofobiniai priedai, tokie kaip lipidai. Vienos iš tokių hidrofobinių medžiagų yra vaškas (karnaubos vaškas, bičių vaškas ir kt.). Mineraliniai ir augaliniai aliejai, acetiloligosacharidai ir riebalų rūgštys taip pat gali būti naudojami norint sumažinti šių medžiagų hidrofiliškumą [70].

Mokslinėje literatūroje teigiama, kad biologiškai skaidžių bioplėvelių mechanines savybes galima pagerinti į biopolimerinį tinklą pridedant plastifikatorių. Plastifikatoriai, įterpti į struktūrą, mažina tarpmolekulinę sąveiką stiprumą, didina laisvą polimerų tūrį arba molekulinį mobilumą, pagerina mechanines savybes (suteikia lankstumo, sumažina trapumą, padidina atsparumą plyšimams ir kt.) [72–74]. Naudojant plastifikatorių būtina atsižvelgti į jo suderinamumą su biopolimeru tam, kad plastifikatorius ir biopolimeras neatsiskirtų vienas nuo kito bioplėvelės ar dangos formavimo metu. Plastifikatoriai turi pasižymėti aukšta virimo temperatūra bei gebėjimu pakeisti plastifikuojamos medžiagos fizikines savybes [75].

Žinoma, jog vanduo yra labiausiai paplitęs ir iš dalies efektyviausias plastifikatorius, tačiau vanduo negali plastifikuoti daugumos biopolimerų, nes jie yra hidrofiliniai ir vandenyje ištirpsta. Bioplėvelių gamyboje taip pat naudojami tokie plastifikatoriai kaip glicerolis, sorbitolis, acetilintas monogliceridas, polietilenglikolis, sacharozė ir kiti [75]. Atlikus mokslinius tyrimus nustatyta, kad hidrofilinių plastifikatorių naudojimas padidina bioplėvelių VGP ir tirpumą vandenyje [76]. Naudojamo plastifikatoriaus koncentracija bei jo prigimtis yra svarbūs aspektai gaminant biologiškai

skaidžias bioplėveles. Nustatyta, kad dažniausiai plastifikatoriaus (pvz. glicerolio), priklausomai nuo naudojamų sausų medžiagų kiekio, koncentracija turėtų būti parenkama nuo 10 % iki 25 %, nes mažesnės koncentracijos nesumažina bioplėvelės trapumo, o didesnės – padidina jos lipnumą [75].

Pastaruoju metu vis labiau domimasi biopolimerinių bioplėvelių su antimikrobinėmis savybėmis formavimu. Šiomis savybėmis pasižyminčios bioplėvelės gali pagerinti maisto saugą ir prailginti jo galiojimo laiką. Antimikrobinės pakuotės yra vienos perspektyviausių aktyviųjų pakavimo sistemų, kurios naikina ar slopina maisto produktus užteršiančius patogeninius mikroorganizmus [77].

Antimikrobinų bioplėvelių gamyboje naudojami antimikrobiniai agentai, tokie kaip bakteriocinai, fermentai, eteriniai aliejai, įvairūs augalinės kilmės junginiai, organinės rūgštys, fungicidai ir kiti [78]. Mokslinių tyrimų metu nustatyta, jog kai kurių polisacharidų antimikrobinis poveikis leidžia juos pritaikyti antimikrobinų pakuočių gamyboje. Vienas iš tokių polisacharidų yra chitinas, nes jis pasižymi antimikrobinu aktyvumu prieš įvairius patogenus [79]. Antimikrobinų biopolimerinių bioplėvelių naudojimą skatina du aspektai: kontroliuojama aktyviųjų junginių difuzija ant maisto paviršiaus ir į maistą dedamų konservantų kiekio sumažinimas [80]. Antimikrobiniai agentai, įterpiami į polisacharidines bioplėveles, pateikti 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Antimikrobiniai agentai, naudojami polisacharidinių bioplėvelių formavime [81]

Polisacharidinė bioplėvelė	Antimikrobinis agentas	Naudojama koncentracija	Veikiamas mikroorganizmas
KAALG	Acto rūgštis	2 % (tūrio)	<i>Listeria monocytogenes</i> , <i>Salmonella typhimurium</i> , <i>Escherichia coli</i>
KAALG	Pieno rūgštis	1,7 % (tūrio)	<i>L. monocytogenes</i>
Celiuliozė	Alyvuogių lapų ekstraktas	0,5 – 3 % (masės)	<i>Staphylococcus aureus</i>
Celiuliozė / Chitozanas	Kalio sorbatas	2 – 5 % (masės)	<i>Rhodotorula rubra</i> , <i>Penicillium notatum</i>
Chitozanas	Cinamono eterinis aliejus	0,4 – 2 % (tūrio)	<i>L. monocytogenes</i> , <i>Lactiplantibacillus plantarum</i> , <i>E. coli</i> , <i>Lactilactobacillus sakei</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>
Chitozanas	Česnako eterinis aliejus	1 – 4 × 10 ² μg/g (masės)	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>S. typhimurium</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>Bacillus cereus</i>
Chitozanas	Lizocimas	60 % (masės)	<i>E. coli</i> , <i>L. monocytogenes</i>

Taip pat svarbus aspektas renkantis antimikrobinis agentus yra biopolimero suderinamumas su pasirinktu aktyviuoju agentu. Atlikus mokslinius tyrimus su įvairiomis antimikrobinėmis bioplėvelėmis nustatyta, kad antimikrobiniai agentai, priklausomai nuo jų koncentracijos, gali turėti žymų poveikį biopolimerinių bioplėvelių barjerinėms ar mechaninėms savybėms [82].

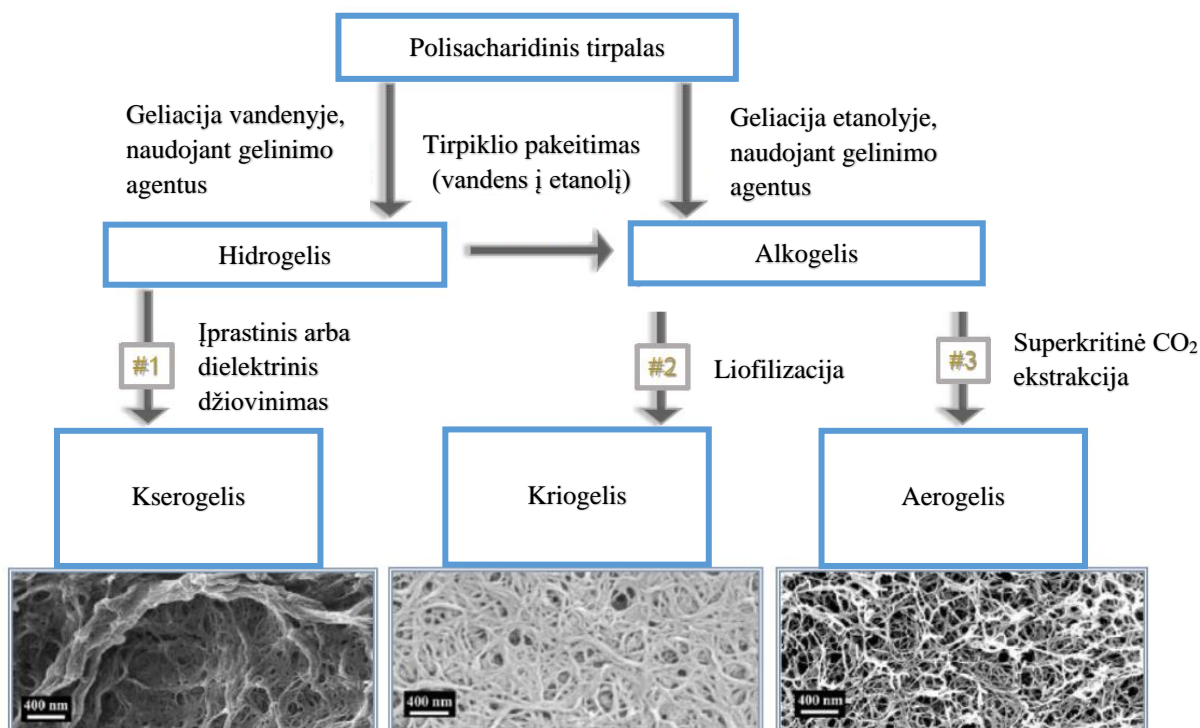
Polisacharidų kryžminio susiejimo metodas apima cheminių ryšių susidarymą tarp skirtingų molekulinų grandinių tam, kad būtų sudarytas stipresnis trimatis gelinis tinklas. Kryžminimas klasifikuojamas į tris pagrindinius tipus: fizinį, cheminį ir fermentinį. Taip pat jis gali būti klasifikuojamas pagal susidarančių ryšių tipą: joninis (susidaro joniniai ryšiai) ir fizikinis, kurį sudaro vandeniliniai ryšiai ir van der Valso jėgos. Polisacharidų kryžminimui galima taikyti du metodus. Pirmuoju atveju, kryžminimo agentas tiesiogiai pridedamas ruošiant polimero tirpalą, siekiant gauti galutinę medžiagą vienu etapu, o antruoju atveju – kryžminimas atliekamas po to, kai suformuojama polisacharidinė bioplėvelė [9].

Kitas būdas modifikuoti polisacharidinių bioplėvelių savybes yra užpildų su specifinėmis savybėmis naudojimas. Dažniausiai mineraliniai užpildai, tokie kaip molis, silicio dioksidas ir kt., yra pridedami į bioplėvelių sudėtį tam, kad būtų sumažinta gaminamo produkto savikaina bei pagerintos produkto funkcinės savybės. Pastaruoju metu biopolimeriniams nanokompozitams skiriama daug dėmesio kaip alternatyvai įprastiems polimerams. Nanokompozitai dažniausiai pasižymi geresnėmis mechaninėmis ir fizikinėmis savybėmis, lyginant su įprastais biopolimerais ar jų kompozitais [71].

1.4. Polisacharidiniai geliai

Polisacharidiniai geliai apibūdinami kaip minkštos arba kietos sistemos, sudarytos iš vieno arba keleto polisacharidų. Pagal biopolimerų kryžminimo būdą polisacharidinius gelius galima skirstyti į tris kategorijas: fiziniai geliai, kovalentiškai susieti geliai ir įterptinio tinklo geliai. Dažniausiai polisacharidiniai geliai yra biopolimerų ir tirpiklių sistemos, kuriose susiformuoja trijų dimensijų tinklas, sudarytas iš makromolekulių arba jų agregatų. Toks tinklas leidžia polisacharidiniam geliui išlaikyti didesnę tūrį. Pastaraisiais metais atliekami vis platesni polisacharidinių gelių moksliniai tyrimai dėl didelio pritaikymo potencialo įvairiose pramonės srityse [83].

Iš polisacharidų pagaminti hidrogeliai gali būti naudojami hidratuota forma įvairiose srityse, tačiau taikant šiuos sprendinius dažnai susiduriama su chemine ar mikrobiologine hidrogelių degradacija. Norint to išvengti, hidrogeliai yra džiovinami pritaikant skirtingas metodikas, tokias kaip įprastinis, dielektrinis, superkritinis džiovinimas arba liofilizavimas (žr. 1.7 pav.) [84].



1.7 pav. Kserogelių, kriogelių ir aerogelių gamybos iš polisacharidinių gelių etapai [84]

Kiekvienas džiovinimo tipas turi didelę įtaką galutinių išdžiovintų gelių fizikinėms, cheminėms bei faktūrinėms savybėms. Po džiovinimo gali atsirasti tokie reiškiniai kaip gelio tinklo modifikacijos, medžiagų migracija, polimorfizmas, degradacija dėl perkaitimo bei kiti procesai. Džiovinimo metodo pasirinkimas yra vienas iš svarbiausių žingsnių gelių gamyboje, nes jis nulemia polimerinės

medžiagos vidinę struktūrą. Įprasti arba dielektriniai džiovinimo metodai leidžia gauti kserogelius, o liofilizacija ir superkritinis džiovinimas atitinkamai leidžia suformuoti kriogelius ir aerogelius [84].

1.4.1. Hidrogeliai

Hidrogeliai yra trimatės makromolekulinio tinklo struktūros, formuojamos tiek iš sintetinių, tiek iš natūralių hidrofilinių biopolimerų, kurie pasižymi brinkimu, didelio vandens kiekio sulaikymu bei netirpumu vandenyje. Hidrogelių brinkimas bei atsparumas tirpimui priklauso nuo hidrofilinio funkcionalumo ir kryžminio gelio tinklo susiejimo. Hidrogeliai gali būti klasifikuojami pagal kilmę (natūralūs ir sintetiniai), sudėtį (homopolimeriniai, kopolimeriniai ir multipolimeriniai ir kt.), konfigūraciją (kristaliniai, pusiaukristaliniai ir amorfiniai) ir polimerinio tinklo sąveiką (negrįžtamas cheminis gelis ir grįžtamas fizikinis gelis) [85].

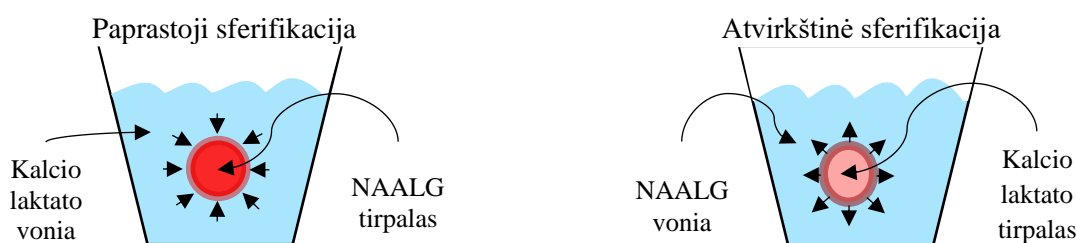
1.4.2. Kserogeliai

Įprastas džiovinimas (naudojant aplinkos orą ir šildytuvą) ir dielektrinis apdorojimas paprastai sukelia pirminio hidrogelio struktūros suirimą dėl didelio kapiliarinio slėgio gradiento, kuris susidaro pašalinant tirpiklį. Dėl polimero struktūros suirimo įvyksta didelis tūrio susitraukimas, ir tai lemia agreguotos ir tankios medžiagos be porų susidarymą. Ši susiformavusi kompaktiška struktūra dar vadinama kserogeliu. Atlikti moksliniai tyrimai su kserogeliais parodė, kad jų porėtumą ir tekstūrą galima reguliuoti parenkant skirtingus tirpiklius, keičiant proceso temperatūrą, garinimo metu naudojant skirtingus dujų nešiklius bei, mikrobangų krosnelės atveju, keičiant apšvitinimo režimą. Išvardinti parametrai atskirai arba kartu gali sudaryti mikroporines, mikro-mezoporines arba mikro-makroporines kserogelių struktūras [84].

1.5. Sferifikacija

Sferifikacija – tai metodas, kurio metu iš skysčių suformuojamos pusiau kietos sferos su plonomis membranomis, užpildytos skysčiu. Sferos gali būti įvairių dydžių bei tvirtumo [86]. Labiausiai paplitusi ir geriausiai žinoma yra NAALG sferifikacija kalcio laktato tirpalu.

Egzistuoja du sferifikacijos tipai: paprastoji sferifikacija ir atvirkštinė sferifikacija [87]. Šių sferifikacijų principai pateikti 1.8 paveiksle.



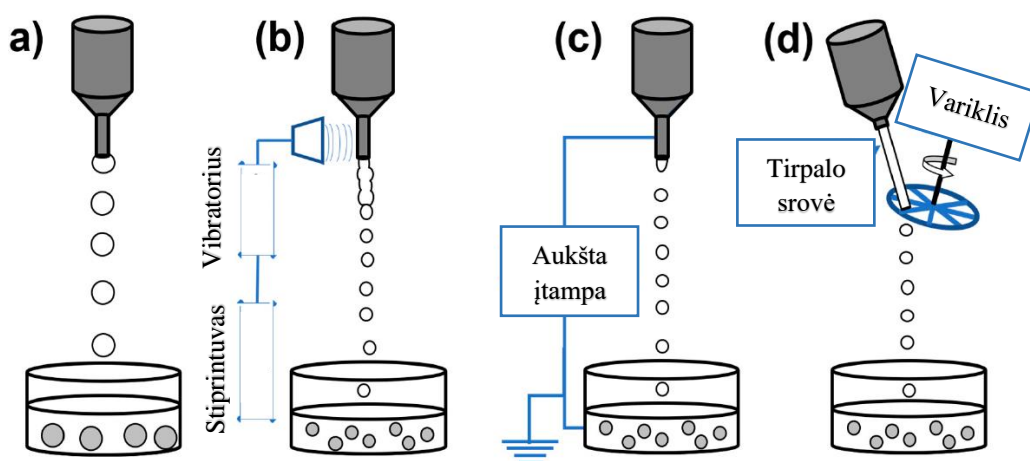
1.8 pav. Paprastosios sferifikacijos ir atvirkštinės sferifikacijos principai [87]

Paprasto sferifikavimo metu gelį sudarantys tirpalai, tokie kaip NAALG, yra lašinami į kalcio šaltinio tirpalą tam, kad susidarytų gelio apvalkalas. Žinoma, kad gelio apvalkalo storį galima reguliuoti keičiant modifikacijos trukmę – kuo ilgiau laikomos, tuo storesnis apvalkalas suformuojamas. Išlaikius tam tikrą laiko tarpą, galima suformuoti visiškai pilnavidurę sferą. Atvirkštinės sferifikacijos metu naudojamas kalcio šaltinis lašinamas į gelio tirpalą (pvz., NAALG). Šios sferos yra neatsparios mechaniniam poveikiui, todėl gali subliūkti ir prarasti taisyklingą formą.

Pagrindiniai parametrai, nuo kurių priklauso sferifikacija, yra gelinamos medžiagos koncentracija, gelio susidarymą lemiančių medžiagų koncentracija bei gelinimo laikas [86].

1.6. Inžineriniai polisacharidinių kapsulių gamybos sprendiniai

Kapsulių gamyba iš polisacharidų tirpalų mokslinėje literatūroje yra plačiai aptarta. Jų gamyba vykdoma tiek laboratorinių eksperimentų metu, tiek pramoniniu mastu. Sukurtas platus polisacharidinių kapsulių gamybos metodikų spektras leidžia juos taikyti įvairiose srityse. Pagrindinis skirtingų metodų tikslas yra kontroliuoti kapsulių dydį, jų dydžio pasiskirstymą, formą ir morfologiją. Polisacharidinių kapsulių gamybą galima išskirti į du pagrindinius metodus: lašelių susidarymas dujinėje fazėje su vėlesniu kritimu į gelėjimą sukeliančio agento tirpalą (I) ir lašelių susidarymas skystoje fazėje, kuri nesimaišo su biopolimeriniu tirpalu, o sumaišius abi fazes susidaro emulsija (II). Abiem pateiktais atvejais skysčio lašelių formą ir dydį nulemia keletas parametrų: abiejų fazių klampa, polisacharidinio tirpalo paviršiaus įtempimas kitos fazės (dujų ar skysčio) atžvilgiu ir dinaminė lašelių sąveika (laminarinė / turbulentinė) su gelinančiu skysčiu. Pagrindiniai polisacharidinių kapsulių gamybos būdai yra įprastas lašinimo metodas, vibruojančio purkštuko metodas, elektrostatinis metodas, mechaninio pjovimo metodas [88]. Kapsulių gamybos technologijos pateiktos 1.9 paveiksle.



1.9 pav. Lašinimo prietaisų iliustracijos: a) įprastas lašinimo būdas; b) vibruojančio purkštuko metodas; c) elektrostatinis metodas; d) mechaninio pjovimo metodas [88]

Įprastas lašinimo metodas dažniausiai naudojamas gaminant alginato kapsules, kuriose galima įkapsuliuoti ląsteles, fermentus ir kitą. Šio metodo technologija pagrįsta rankine polisacharidinio tirpalo ekstruzija iš lašintuvo į gelinimo indą. Ištekant polisacharidiniam tirpalui iš lašintuvo ištekėjimo angos susiformuoja lašelis, kurio dydis auga tol, kol gravitacija jį atitraukia nuo ištekėjimo angos. Tuomet lašelis nukrenta į gelinimo agento tirpalą. Taikant šį metodą, susidaro didelės gelinės sferos, kurios ne visuomet būna taisyklingos formos [89]. Analizuojant kitas pateiktas technologijas (žr. 1.9 pav.) matoma, kad polisacharidinio tirpalo srovės suskaldymą į lašelius lemia specialūs įtaisai, kurie suteikia galimybę kontroliuoti lašelių dydžio ir formos susidarymą [88].

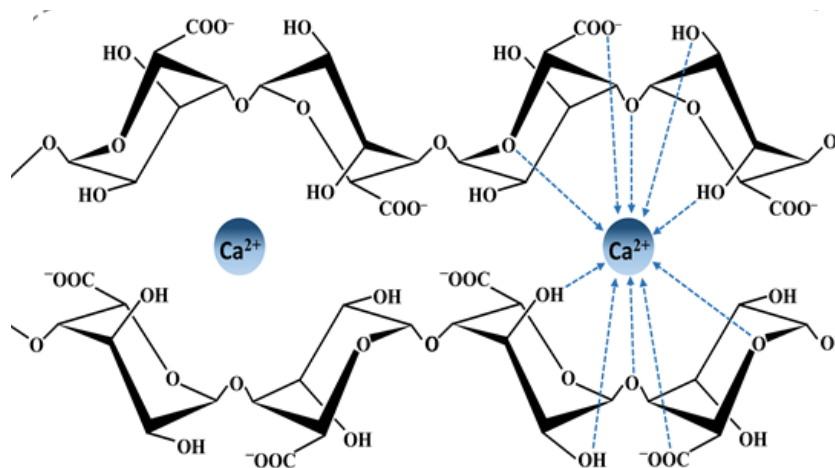
1.7. Kalcio alginato hidrogelių susidarymas

NAALG turi daug funkcinių grupių, tokių kaip hidroksilo grupės ar karboksilo grupės, todėl jis gali būti chemiškai modifikuotas veikiant jį įvairiais chemikalais (esterinant ar eterinant) [90]. Alginato

hidrogeliai dažniausiai sudaromi veikiant NAALG tirpalą kalcio jonais, tačiau gelio sudarymui, kaip alternatyva Ca^{2+} jonams, gali būti naudojami ir daugelis kitų divalencių ar daugiavalencių metalų katijonų [91].

Įvairūs metalų katijonai pasižymi skirtingu afinitetu alginatui. Jų gebėjimas prisijungti prie NAALG mažėja / didėja tokia tvarka: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ [90]. Nustatyta, kad didesniu afinitetu pasižymintys katijonai, tokie kaip Ba^{2+} ar Sr^{2+} , sudaro tvirtesnius, tačiau vis tiek biologiškai skaidžius gelius, lyginant su Ca^{2+} ar mažesnio afiniteto katijonų sudarytais geliais [91]. Nepaisant gerų alginato gelinimo savybių, tokių katijonų kaip Pb^{2+} , Cu^{2+} ir Cd^{2+} naudojimas praktikoje yra ribojamas dėl jų toksiškumo. Katijonai Ba^{2+} ir Sr^{2+} taip pat pasižymi silpnu toksiškumu, todėl jie gali būti naudojami labai mažomis koncentracijomis [92]. Moksliniais tyrimais nustatyta, kad afinitetas tarp alginato ir skirtingų katijonų priklauso nuo alginato savybių (sudėties, grynumo ir kita), terpės pH, jonų stiprumo, jonų spindulio ir elektroneigiamumo [93].

Veikiant NAALG pasirinktu katijonų tirpalu vykdoma kryžminio susiejimo reakcija, kurios metu natrias, esantis G-blokuose, yra pakeičiamas divalenciais katijonais. Taip susidaro vandenyje netirpus gelis su būdinga „kiaušinių dėžutės“ struktūra (žr. 1.10 pav.) [90].



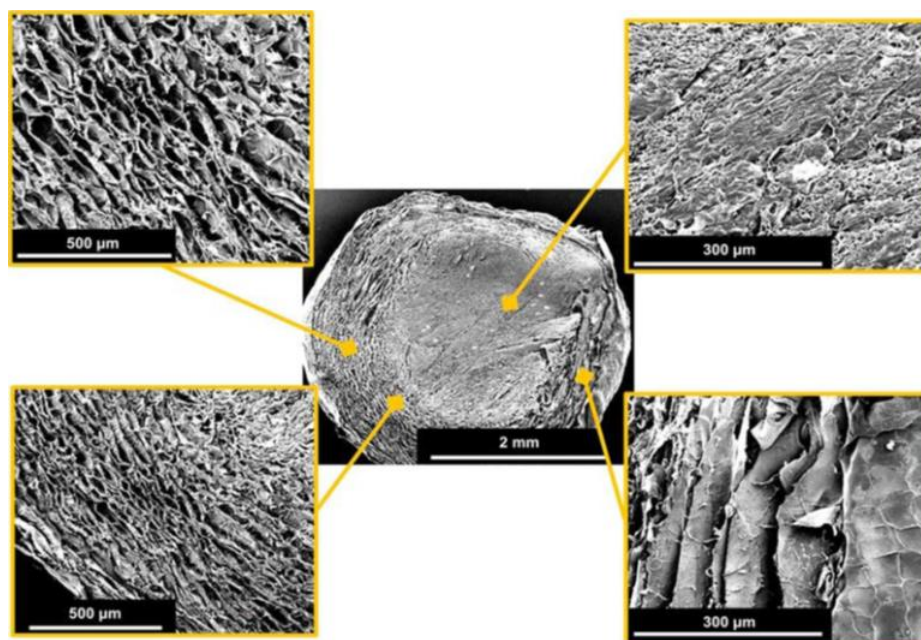
1.10 pav. „Kiaušinių dėžutės“ modelis, vaizduojantis alginato G – bloką sąveiką su kalcio jonais [94]

1.8. Kalcio alginato hidrogelių savybės

1.8.1. Kalcio alginato hidrogelių kapsulių morfologinės savybės

Morfologiniai tyrimai atlikti su kalcio alginato kapsulėmis parodė, kad jos nepasižymi lygiu paviršiumi. Iš skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM) nuotraukų matoma, kad kapsulės paviršius yra šiurkštūs ir pasižymi raukšlėta / nelygia tekstūra [95]. KAALG kapsulės skerspjūvio SEM nuotraukos pateiktos 1.11 paveiksle.

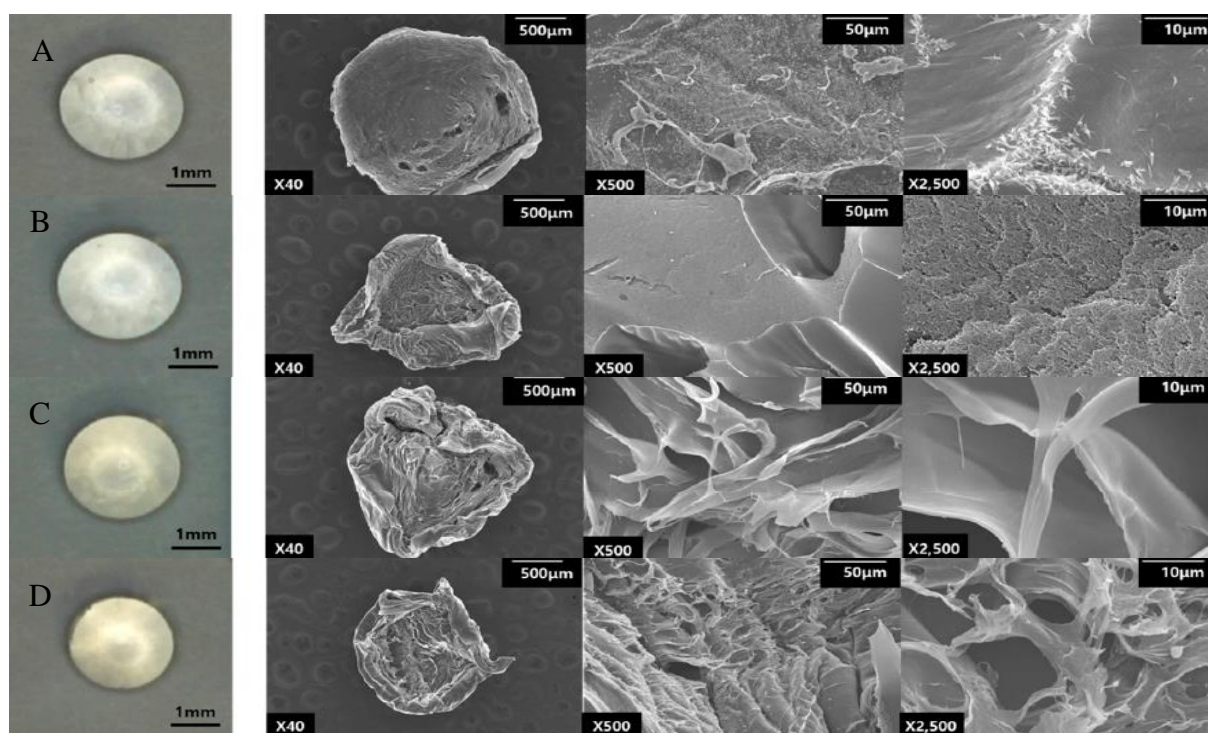
Iš SEM nuotraukų nustatyta, kad kapsulė buvo gelinama per trumpai, nes matomos dvi morfologiškai skirtingos sritys. Išorinė kapsulės sritis pasižymi porėta struktūra. Tai yra alginato grandinių tinklo susidarymo rezultatas, kai poliguluronato dalys suformuoja koordinacinius ryšius su katijonu. Šios struktūros susidarymas įrodo, kad šioje kapsulės srityje yra atliktas gelinimas. Tuo metu vidinė sritis rodo kompaktišką, grubią struktūrą, kurioje yra mažai porų. Todėl galima teigti, kad šioje srityje nebuvo atliktas gelinimo procesas kalcio jonais [96].



1.11 pav. KAALG kapsulės SEM nuotrauka (kapsulės gelinimo laikas 1 min.) [96]

1.8.2. Temperatūros poveikis kalcio alginato hidrogelinėms kapsulėms

Mokslininkai, norėdami geriau suprasti terminio apdorojimo poveikį KAALG kapsulių fizikinėms savybėms, atliko tyrimus, kurių metu vertino kaitintų ir nekaitintų kapsulių struktūrinius pokyčius. Tyrimams buvo naudojamos liofilizuotos KAALG kapsulės, kurios buvo kaitinamos 40 °C, 70 °C ir 100 °C temperatūrose, gauti bandiniai buvo lyginami su nekaitintais bandiniais [97]. KAALG kapsulių struktūriniai pokyčiai priklausomai nuo taikomos temperatūros pateikti 1.12 paveiksle.



1.12 pav. Skaitmeninio mikroskopo (kairėje) ir SEM (dešinėje) KAALG kapsulių nuotraukos: A – prieš terminį apdorojimą; B – kaitinta 40 °C temperatūroje; C – kaitinta 70 °C temperatūroje; D – kaitinta 100 °C temperatūroje (vaizdai padidinti 40, 500 ir 2500 kartų) [97]

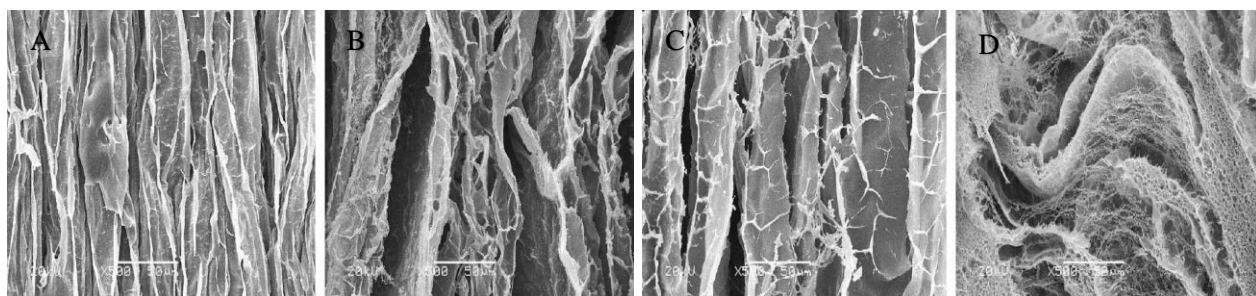
Skaitmeninio mikroskopo pagalba buvo nustatyta, kad visais bandymo variantais kapsulės išlaikė sferinę formą. Tačiau po liofilizacijos KAALG kapsulės nebeišlaikė sferinės formos. Manoma, kad vandens išgarinimas liofilizuojant lemia granulių susitraukimą ir deformacijas. Analizuojant gautas kaitintų bandinių SEM nuotraukas pastebėta, kad kapsulės po terminio apdoravimo turi pakitusią struktūrą, lyginant su nekaitintomis kapsulėmis. Nekaitintos kapsulės yra vienalytės ir lygios, nes jų struktūroje yra vandens, o termiškai apdorotos kapsulės pasižymėjo tankesne porėta struktūra, nes jos kaitinimo metu prarado jų viduje esantį vandenį. Termiškai apdorotos kapsulės 40 °C temperatūroje pasižymėjo tankesne gelio struktūra bei dideliu porų kiekiu, lyginant su nekaitintomis kapsulėmis. Didinant kaitinimo temperatūrą nuo 70 °C iki 100 °C, KAALG kapsulės palaipsniui suformavo kompaktiškesnį gelio tinklą su homogenišku mažų porų pasiskirstymu [97].

Taigi, analizuojant gautus tyrimų rezultatus galima teigti, kad kaitinimo metu mažėjantis kapsulių dydis nesusijęs su KAALG molekulių degradacija (hidrolize). Papildomai vertinant kaitinamų kapsulių įkapsuliavimo efektyvumą nustatyta, kad kaitinamos kapsulės pasižymi stipresniu įkapsuliuotų medžiagų sulaikymu dėl gelio tinklinės struktūros sutankėjimo. Ši KAALG kapsulių savybė labai svarbi taikant jas fermentų ir kitų baltymų (atsparių šilumai) imobilizacijai, nes kaitinimo metu aktyvios medžiagos nepasišalina iš gelio struktūros [98].

1.8.3. Oksiduoto natrio alginato poveikis kalcio alginato struktūrai

Mokslinėje literatūroje teigiama, kad oksidavus NAALG iš jo sudaryti geliai nesudaro tvarkingos gelinės struktūros. Norint tai įvertinti buvo atlikti tyrimai, kurių metu buvo vertinamas skirtingomis proporcijomis (10 %, 30 %, 50 %) oksiduoto NAALG struktūrinis vientisumas bei kitos nuo to priklausančios savybės [99].

Iš skirtingai oksiduoto KAALG hidrogelių SEM nuotraukų (žr. 1.13 pav.) buvo nustatyta, kad neoksiduotas hidrogelis pasižymėjo vienalyte ir tvarkinga gelio struktūra. Lyginant šiuos bandinius su oksiduotais hidrogeliais pastebėta, kad didėjant oksidacijos laipsniui didėja ir gelinės struktūros nevienalytiškumas [99].



1.13 pav. KAALG hidrogelių SEM nuotraukos: A – neoksiduotas; B, C ir D – oksidanto koncentracijos atitinkamai 10 %, 30 % ir 50 % [99]

Oksiduojant NAALG, uronato liekanoje yra nutraukiami cis-diolio grupių anglis-anglis ryšiai. Tuomet oksiduotų heksurono rūgšties liekanų aldehido grupės suformuoja šešių narių hemiacetalinius žiedus su artimiausiomis hidroksilo grupėmis ant dviejų gretimų grandinėje esančių neoksiduotų cukraus likučių. Tai sukuria hidroliziškai labilius ryšius polisachariduose, kurių skaičius ir jų irimo greitis didėja didėjant oksidacijos laipsniui [100].

Papildomai įvertinus šių gelių tirpumą ir brinkimą buvo nustatyta, kad didinant oksidacijos laipsnį didėja jų tirpumas bei brinkimas. Šis efektas atsiranda dėl iš dalies suirusios gelinės struktūros [101].

1.8.4. Kalcio alginato hidrogelių kapsulių brinkimas ir tirpumas

KAALG kapsulių brinkimas bei tirpumas yra labai svarbi savybė, norint taikyti jas įvairių medžiagų imobilizacijai. Įvairūs tirpalai gali skirtingai paveikti kapsulių struktūrą ir tai lemia nepageidaujamą aktyvių junginių pašalinimą iš KAALG matricos [102].

Norint ištirti šias KAALG kapsulių savybes, jos buvo brinkinamos / tirpinamos skirtingos koncentracijos natrio chlorido tirpaluose bei distiliuotame vandenyje. Gauti tyrimų rezultatai parodė, kad kapsulės visiškai nebrinko distiliuotame vandenyje. Tačiau pastebėta, kad po šešių valandų brinkinimo kapsulių masė sumažėjo 40 %, toliau brinkinant kapsules – neužfiksuota jokių masės pokyčių. Kapsulių nebrinkimas paaiškinamas tuo, kad kapsulių gelinis tinklas yra stipriai susietas kalcio jonais. Tai neleidžia vandens molekulėms įsiskverbti į gelio struktūrą ir taip jo išbrinkinti ir / ar ištirpinti. Taip pat svarbus faktorius, lemiantis šias savybes, yra natrio jonų nebuvimas tirpale. Jiems esant tirpale gali vyktų jonų mainų procesas, kurio metu gelio struktūroje esantys kalcio jonai yra pakeičiami natrio jonais ir gelis tampa tirpus. Kapsulių svorio sumažėjimas po brinkinimo galėjo atsirasti dėl polimanuronato blokų ištirpimo [103].

Kapsulių brinkimo ir tirpumo savybės natrio chlorido tirpale visiškai skiriasi nuo distiliuotame vandenyje laikytų kapsulių. Analizuojant tyrimų rezultatus buvo pastebėta, kad kapsulių svoris gali išaugti net 10 kartų, priklausomai nuo naudojamo natrio chlorido tirpalo koncentracijos. Didėjant natrio chlorido koncentracijai, didėja ir kapsulių brinkimas. Kapsulėms pasiekus maksimalų brinkimo laipsnį, jų masė pradeda mažėti tol, kol visiškai ištirpsta. Iš šio tyrimo rezultatų taip pat pastebėta, kad kapsulių brinkimas pradžioje (iki 3 valandų) yra ganėtinai lėtas, tačiau po 3 valandų brinkimas ryškiai pradeda didėti ir per 2 valandas pasiekia maksimumą. Tolesnėse stadijose kapsulės pradeda tirpti. Šiuos eksperimentinius rezultatus galima paaiškinti remiantis jonų mainų procesu tarp natrio ir kalcio jonų [103].

Polielektrolitų polisacharidinių gelių struktūros brinkimas ir tirpumas taip pat priklauso nuo terpės pH. Kai gelis sudarytas iš silpnų polielektrolitų, pH pokytis gali paveikti gelio tinklo krūvį, nes gali kisti funkcinų grupių disociacijos laipsnis. Vienas iš tokių gelių yra KAALG. Norint ištirti pH poveikį šio hidrogelio kapsulių brinkimui atlikti moksliniai tyrimai. Gauti rezultatai parodė, kad didinant pH vertes KAALG brinkimas didėja. Brinkimas, esant pH 13, buvo 1,7 karto didesnis nei brinkimas, esant pH 1. Ši tendencija aiškinama tuo, kad esant aukštesnei pH vertei KAALG jonų sąveika susilpnėja. Kitaip tariant, esant aukštesniam pH, natrio jonai išstumia kalcio jonus link mažesnės kalcio jonų koncentracijos [104].

1.9. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Didėjantis naftos pagrindu pagamintų plastikų kiekis sukelia vis didesnes aplinkosaugines problemas. Didžioji dalis šių plastikų yra biologiškai neskaidūs ir gamtoje išlieka šimtus metų. Fiziškai suirusi tradiciniams naftos pagrindu sukurtiems plastikams susidaro mikroplastiko dalelės, kurios turi dar didesnę neigiamą poveikį daugeliui organizmų. Norint išvengti su aplinkosauga susijusių problemų, vis didesnis dėmesys skiriamas biopolimerams. Atlikti moksliniai tyrimai su šiomis medžiagomis parodė didelį jų pritaikymo potencialą įvairiose pramonės srityse, pakeičiant tradicinius plastikus.

Vieni plačiausiai naudojamų biopolimerų yra polisacharidai. Tai natūralios medžiagos, randamos įvairiuose gamtiniuose šaltiniuose (augalai, gyvūnai, mikroorganizmai). Jos pasižymi biologiniu skaidumu ir netoksiškumu. Iš polisacharidų gali būti gaminami įvairių tipų geliai: hidrogeliai, alkogeliai, kriogeliai, kserogeliai, aerogeliai ir kita.

Įvertinus tai, kad dauguma polisacharidų yra pigūs, lengvai prieinami bei netoksiški, buvo pradėti polisacharidinių bioplėvelių (kserogelių) savybių tyrimai. Tyrimų rezultatai parodė, kad dauguma polisacharidinių bioplėvelių fizikinėmis savybėmis neprilygsta tradiciniams plastikams, tačiau pastebėta, kad modifikuojant, pridėdant funkcinių priedų, maišant skirtingus polisacharidus tarpusavyje galima sukurti pakuotes, kurios gali būti netgi pranašesnės už tradicines plastikines pakuotes.

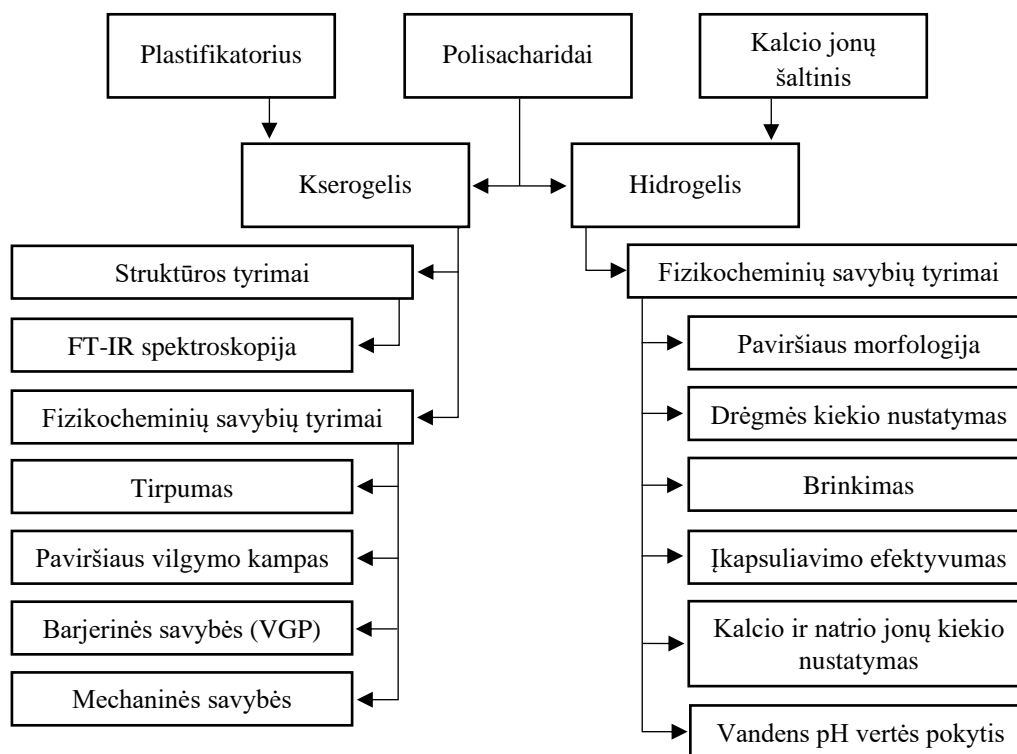
Pastaruoju metu plačiai taikomi KAALG hidrogeliai, kurie gali būti naudojami įvairių aktyvių junginių (fermentai, antioksidantai, ląstelės ir kita) imobilizavimui. Efektyviam aktyvių junginių imobilizavimui būtina ištirti bei tobulinti hidrogelinių kapsulių savybes bei gamybos metodikas.

Strategijos, susijusios su polisacharidų pritaikymu įvairiose pramonės srityse (maisto, farmacijos, pakuočių ir kita), gali išspręsti ekologines problemas bei, kai kuriais atvejais, net sumažinti biotechnologinių procesų (imobilizacija) gamybos kaštus.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Tyrimų objektai

Pagrindiniai magistrinio darbo objektai yra polisacharidinės bioplėvelės (kserogeliai) bei KAALG hidrogelinės kapsulės. Objektai ir jų tyrimų metodikos pateikti 2.1 paveiksle.



2.1 pav. Baigiamojo magistrinio darbo objektai ir jų tyrimų metodikos

2.2. Medžiagos

Polisacharidinių kserogelių bei KAALG hidrogelių gamyboje bei tyrimuose naudotos medžiagos pateiktos 2.1 lentelėje

2.1 lentelė. Kserogelių bei hidrogelių gamyboje ir tyrimuose naudotos medžiagos

Medžiaga	Gamintojas	Pastabos
NAALG	„SpecialIngredients“	Grynumas – 100 %
PEK	UAB „Delona“	–
AGA	UAB „Alvo prekyba“	–
KRA	UAB „Klingai“	Sudėtyje maksimaliai yra 0,02 % riebalų, 0,4 cukrų, 0,3 % baltymų, 0,01 % druskų
KMC natrio druska	„Biotecha“	Drėgmės kiekis iki 5,3 %
Citrinų rūgštis	UAB „Klingai“	–
Kalcio chloridas	UAB „EUROCHEMICALS“	Grynumas – 97 %, sudėtyje maksimaliai yra 1,05 % drėgmės, 0,002 % Fe, 0,03 % SO ₄ , 0,002 % Pb
Glicerinas	UAB „EUROCHEMICALS“	Grynumas – 99,5 %, sudėtyje maksimaliai yra 0,01 % sulfatinių pelenų, 0,001 % Cl, 0,0005 % Pb.

2.1 lentelės tęsinys

Mineralinis vanduo (lengvai gazuotas ir negazuotas)	UAB „Birštono mineraliniai vandenys“	Sudėtis (mg/l): Ca ²⁺ – 49,3; Mg ²⁺ – 5,9; Na ⁺ – 2,3; K ⁺ – 0,7; F ⁻ – < 0,2; Cl ⁻ – 3,0; HCO ³⁻ – SO ₄ ²⁻ – 1,0; NO ³⁻ – < 0,02; NO ₂ – < 0,01
Druskos rūgštis	UAB „EUROCHEMICALS“	Grynumas – 37 %, sudėtyje maksimaliai yra 0,0001 % Fe, 0,0001 % Cl, 0,002 % sulfatų, 0,0001 % Pb, 0,000005 % As
Natrio hidroksidas	UAB „EUROCHEMICALS“	Grynumas – 99 %, sudėtyje maksimaliai yra 0,0001 % sulfatų, 0,0005 % Cl, 0,0001 % Fe, 0,0001 % Pb
Citrinų rūgštis	UAB „Klingai“	–
Natrio chlorido druska	„Biolife“	–
Coomassie Brilliantinis Mėlynasis G -250	„BIOTECHA“	–

2.3. Kserogelių ir hidrogelių iš polisacharidų gamyba

Tiriamąjį darbo metu iš NAALG, KAALG, PEK, KRA, AGA, KMC bei jų mišinių skirtingomis proporcijomis (3:1, 2:2, 1:3) buvo gaminami kserogeliai. Dėl didelio kai kurių bioplėvelių trapumo į jų sudėtį pridedama glicerolio tam, kad būtų galima įvertinti įvairias jų charakteristikas. Taip pat naudojant skirtingos koncentracijos NAALG tirpalus buvo formuojamos KAALG hidrogelinės kapsulės, atliekant NAALG modifikaciją kalcio jonais.

2.3.1. Polisacharidinių kserogelių gamyba

Polisacharidinių kserogelių gamyboje buvo naudojami NAALG, PEK, AGA, PEK, KMC vandeniniai tirpalai. Kserogeliai buvo formuojami pagal moksliniuose straipsniuose pateiktas metodikas su keletu pakeitimų [105–109].

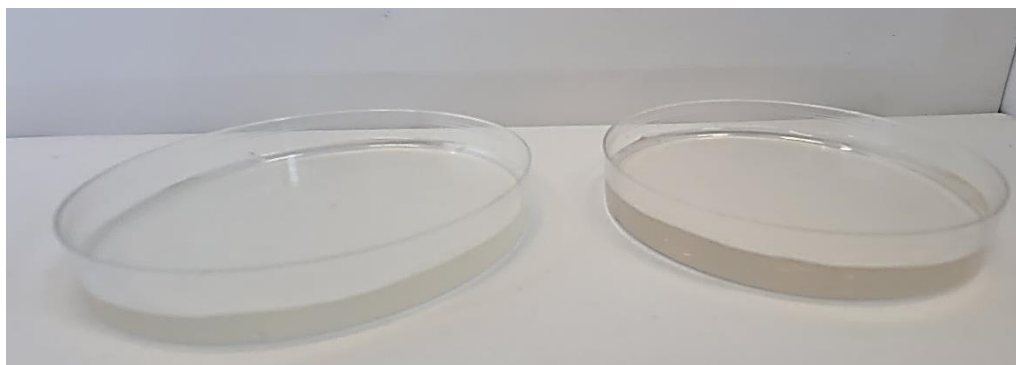
Polisacharidų tirpalų paruošimas buvo atliekamas sumaišant atitinkamą polisacharido kiekį (3 %, pagal masę) su distiliuotu vandeniu. Toliau mišiniai maišomi tol, kol visiškai ištirps polisacharidiniai milteliai. AGA ir PEK ištirpinimui būtinas kaitinimas 90 °C temperatūroje apie 25 min [106, 107]. NAALG ir KMC tirpalai paruošiami juos maišant kambario temperatūroje, nes šiluma šiuo atveju neturėjo didelės įtakos greitesniam ar geresniam polisacharido ištirpinimui vandenyje [105, 108].

KRA tirpalo, kserogelinėms bioplėvelėms formuoti, paruošimas buvo kitoks nei kitų polisacharidų tirpalų. Sumaišius KRA su distiliuotu vandeniu į gautą suspensiją (10 %, pagal masę) buvo įpilama 12 % (pagal tūrį) 0,1 M druskos rūgšties tirpalo. Tuomet suspensiją nuolat maišant buvo kaitinama 100 ± 5 °C temperatūroje apie 25 min [109]. Ištirpimo pabaigą galima identifikuoti, kai paruoštas tirpalas nuskaidreja ir susidaręs kleisteris suskystėja [19]. Iškart po kaitinimo į tirpalą įpilama 12 % (pagal tūrį) 0,1 M natrio hidroksido tirpalo tam, kad neutralizuoti rūgštį [49].

Pagaminus polisacharidinius tirpalus su ir be glicerolio, PEK, AGA, PEK, KMC tirpalai skirtingomis proporcijomis (3:1, 2:2, 1:3) buvo maišomi su NAALG tirpalu.

Norint pagerinti formuojamų kserogelių mechanines savybes, į polisacharidų mišinius buvo pridedama 30 % (pagal masę) glicerolio. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad naudojamas plastifikatoriaus kiekis turėtų būti 10–35 %, nes mažesnės arba didesnės koncentracijos atitinkamai nesumažina trapumo arba plėveles padaro lipniomis [75, 109].

Gerai išmaišyti polisacharidinių tirpalų mišiniai (išskyrus mišinius su KRA ir AGA) 24 h buvo laikomi šaldytuve, kad pasišalintų tirpale esantys oro burbuliukai. KRA ir AGA polisacharidų mišiniai dar šilti liejami į *Petri* vienkartinės lėkšteles po 20 g (žr. 2.2 pav.), tam, kad išlaikytų panašų bandinių storį. Kiti polisacharidiniai bandiniai po degazacijos paruošiami tokiu pačiu principu. Išlieti bandiniai džiovinami kambario temperatūroje 48 h.



2.2 pav. Į *Petri* lėkšteles išlieti paruošti polisacharidiniai tirpalai

Po džiovinimo proceso dalis bandinių 5 min mirkomi 2 % (pagal masę) kalcio chlorido tirpale tam, kad būtų modifikuotas NAALG ir susidarytų netirpus KAALG [110]. Kalcio chlorido tirpale išmirkytos bioplėvelės vėl džiovinamos 24 h kambario temperatūroje. Pagamintų kserogelinių bandinių tipai pateikti 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Suformuotų kserogelių tipai ir sudėtis

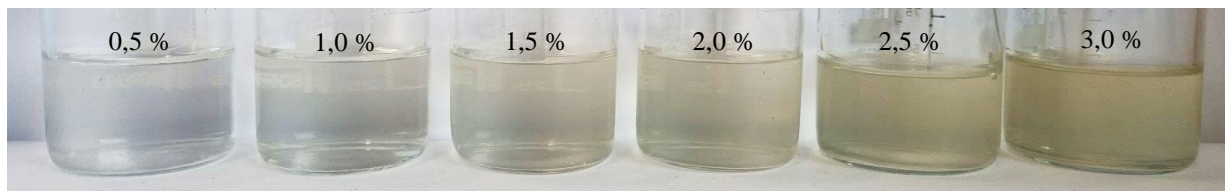
Nr.	Polisacharidai	Atskirų polisacharidinių tirpalų koncentracija, %	Polisacharidų santykis	Bendra polisacharidų koncentracija paruoštame tirpale, %	Glicerolio koncentracija, % (pagal masę)
1	NAALG	3	4:0	3	0; 30
2	PEK	3	4:0	3	
3	KMC	3	4:0	3	
4	AGA	3	4:0	3	
5	KRA	10	4:0	10	
6	KAALG	3	4:0	3	
7	NAALG / PEK	3 / 3	3:1; 2:2; 1:3	3	
8	NAALG / KMC	3 / 3	3:1; 2:2; 1:3	3	
9	NAALG / AGA	3 / 3	3:1; 2:2; 1:3	3	
10	NAALG / KRA	3 / 10	3:1; 2:2; 1:3	4,75; 6,5; 8,25	
11	KAALG / PEK	3 / 3	3:1; 2:2; 1:3	3	
12	KAALG / KMC	3 / 3	3:1; 2:2	3	
13	KAALG / AGA	3 / 3	3:1; 2:2; 1:3	3	
14	KAALG / KRA	3 / 10	3:1; 2:2; 1:3	4,75; 6,5; 8,25	

*KAALG/KMC 1:3 kserogelis nesuformuotas, nes veikiant kalcio chlorido tirpalu jis ištirpo

2.3.2. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių gamyba

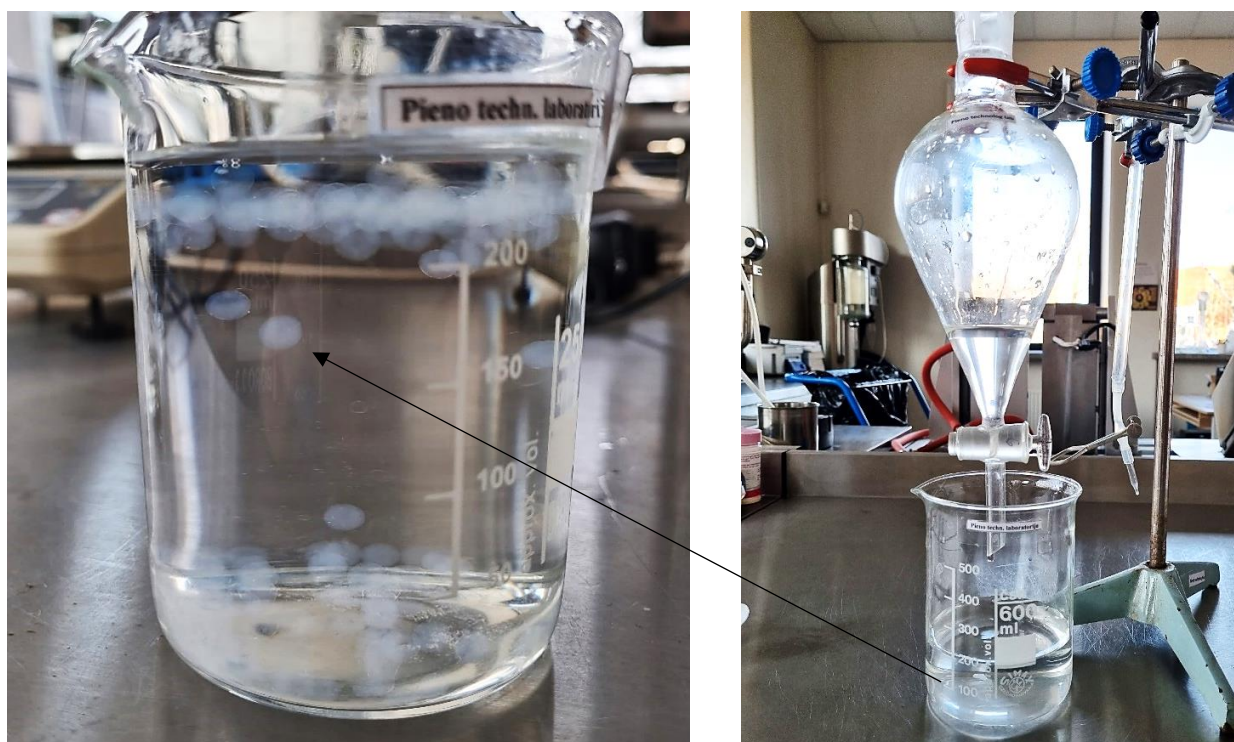
KAALG hidrogelinės kapsulės buvo gaminamos pagal moksliniuose straipsniuose pateiktas metodikas su keletu pakeitimų [103, 111, 112].

Pagal 2.3.1 skyrelyje pateiktą metodiką buvo paruošiami šeši skirtingų koncentracijų (0,5 %, 1,0 %, 1,5 %, 2,0 %, 2,5 %, 3,0 %) NAALG vandeniniai tirpalai (žr. 2.3 pav.). Šių tirpalų koncentracijos buvo pasirenkamos atsižvelgiant į moksliniuose straipsniuose naudojamas NAALG tirpalų koncentracijas (0,5–4 %) [112-114]. Tolimesniuose tyrimuose naudojami tik 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % tirpalai, nes iš didesnės koncentracijos tirpalų suformuotos kapsulės buvo netaisyklingų formų.



2.3 pav. Pagaminti NAALG tirpalai (koncentracija didėja iš kairės į dešinę)

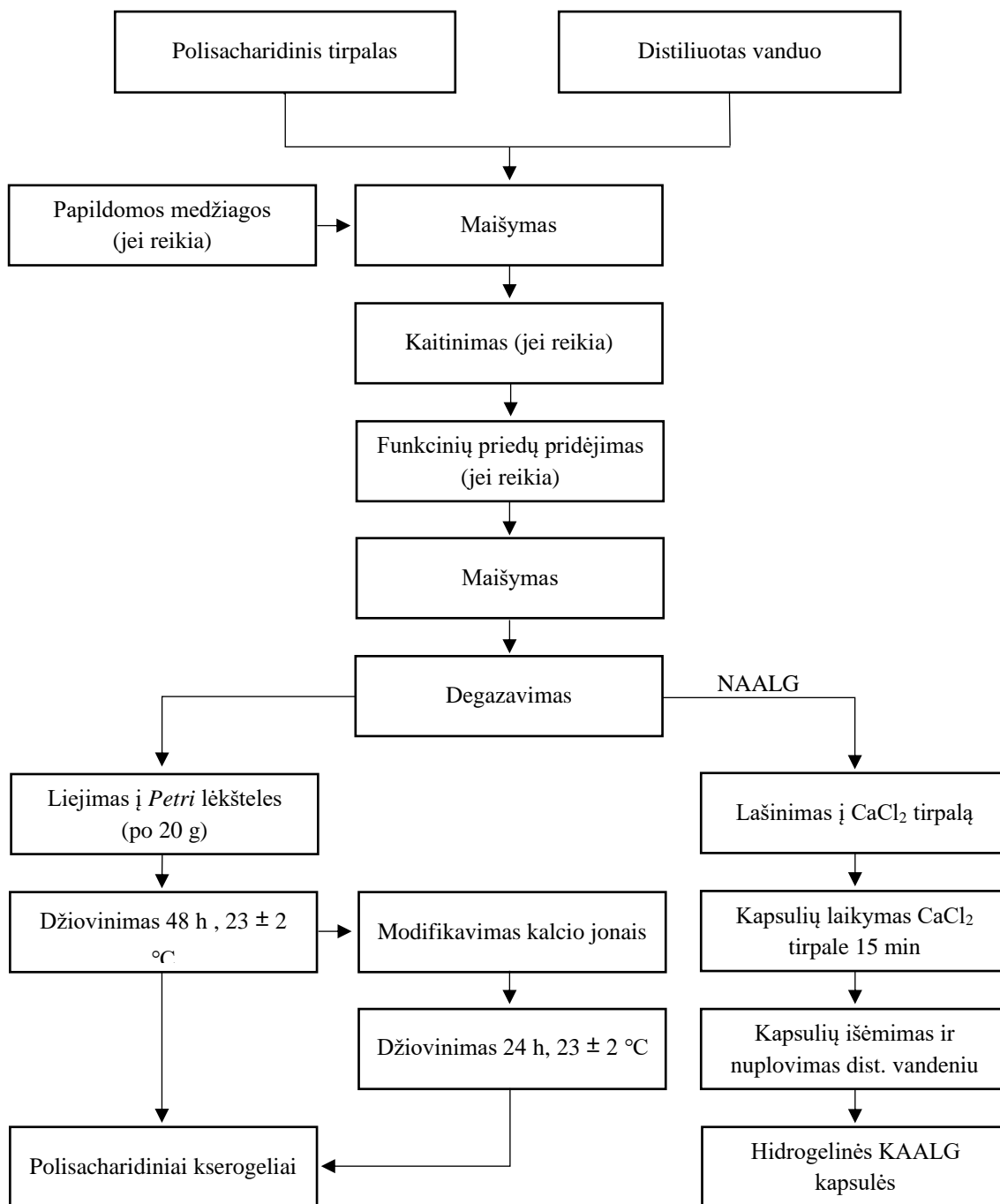
Prieš atliekant kapsulių suformavimą į kai kuriuos tirpalus buvo pridedama brilantinio mėlynojo (0,05 %). Paruošti NAALG tirpalai, naudojant dalinamąjį piltuvą, lašinami į 2 % kalcio chlorido tirpalą (200 ml). (žr. 2.4 pav.). Suregulius lašinimo greitį taip, kad lašeliai įkristų į kalcio chlorido tirpalą nesuliptų, lašinimas buvo vykdomas 3 min. Atstumas tarp kalcio chlorido tirpalo paviršiaus ir dalinamojo piltuvo galo buvo ~ 7 cm. Nutraukus lašinimą suformuotos kapsulės dar 15 min laikomos kalcio chlorido tirpale, kad būtų atliktas pilnas sukryžminimas kalcio jonais. Po modifikacijos suformuotos kapsulės gerai perplaunamos distiliuotu vandeniu. Prieš atliekant tolimesnius tyrimus kapsulės nusausinamos servetėlėmis tam, kad būtų pašalintas perteklinis vanduo.



2.4 pav KAALG hidrogelinių kapsulių gamyba

2.3.3. Suformuotų polisacharidinių kserogelių ir hidrogelių gamybos schema

Polisacharidinių kserogelių bei hidrogelių iš KAALG gamybos proceso pagrindiniai etapai pateikti 2.5 paveiksle.



2.5 pav. Polisacharidinių kserogelių ir hidrogelių gamybos schema

2.4. Tyrimų metodai

2.4.1. Kserogelinių bioplėvelių struktūros analizė

Kserogelinių bioplėvelių struktūra buvo analizuojama vertinant Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektrus. Spektrai užrašomi naudojant infraraudonųjų spindulių spektrometrą „Perkin Elmer Frontier“. Bandiniai buvo fiksuojami horizontalaus atspindžio režime, pasirinktas

bangos ilgio diapazonas buvo 650–4000 cm⁻¹. Gauti FTIR spektrai lyginami tarpusavyje bei su analogais, esančiais mokslinėje literatūroje.

2.4.2. Kserogelinių bioplėvelių storio ir hidrogelinių kapsulių diametro matavimas

Suformuotų kserogelinių bioplėvelių storis bei KAALG kapsulių diameteras buvo matuojami pagal moksliniuose straipsniuose pateiktą metodiką su pakeitimais [115, 116]. Plėvelių storis bei kapsulių dydis buvo matuojamas naudojant elektroninį slankmatį „Vagner SDH“, kurio matavimo paklaida 0,02 mm. Kserogeninių bioplėvelių bandiniai buvo matuojami trijuose skirtinguose taškuose ir iš gautų duomenų išvedamas aritmetinis vidurkis.

KAALG kapsulių atveju išmatuojamas trijų bandinių diameteras ir iš gautų matavimo duomenų išvedami aritmetiniai vidurkiai. Kapsulių sferiškumo įvertinimui buvo apskaičiuojamas sferiškumo faktorius (< 0,07 (sfera), > 0,07 (negalima laikyti sfera)) pagal (2.1) formulę:

$$\text{Sferiškumo faktorius} = \frac{(d_{\max} - d_{\min})}{(d_{\max} + d_{\min})}, \quad (2.1)$$

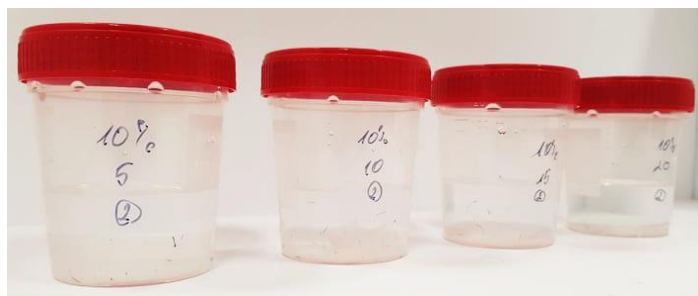
čia d_{\max} – maksimalus bandinio diameteras, mm; d_{\min} – minimalus bandinio diameteras, mm.

Ši matavimo metodika buvo naudojama kserogelinių bioplėvelių VGP ir mechaninių savybių tyrimuose bei KAALG hidrogelinių kapsulių diametro bei sferiškumo vertinime.

2.4.3. Polisacharidinių kserogelių tirpumas

Pagamintų kserogelinių bioplėvelių tirpumas buvo vertinamas taikant mokslinėje literatūroje pateiktą metodiką su keletu pakeitimų [117]. Iš pagamintų kserogelinių bioplėvelių iškarpomi 1 × 4 cm dydžio bandiniai. Rezultatų patikimumui padidinti kiekvienam bandiniui ištirti naudojami trys pakartojimai.

Paruošti bandiniai džiovinami termostate „Binder 72“, 24 h 70 °C temperatūroje. Išdžiovintos bioplėvelės nedelsiant pasveriamos analitinėmis svarstyklėmis ir sudedamos į plastikinius indelius su dangteliais, kuriuose įpilta 40 ml naudojamo tirpiklio. Paruošti indeliai (žr. 2.6 pav.) laikomi 24 h kambario temperatūroje (23 ± 2 °C). Praėjus 24 h neištirpę bandiniai ištraukiami iš tirpiklio ir džiovinami 24 h 70 °C temperatūroje. Išdžiovinti bandiniai pasveriami analitinėmis svarstyklėmis.



2.6 pav. Paruošti tirpinimo bandiniai

Iš gautų masių skirtumų duomenų apskaičiuojamas bandinių tirpumas pagal (2.2) formulę:

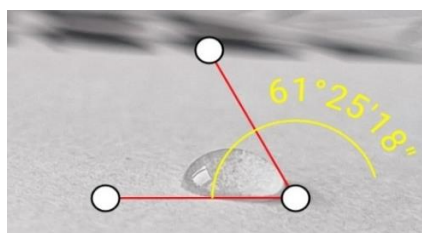
$$\text{Tirpumas, \%} = \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{m_1}, \quad (2.2)$$

čia m_1 – sauso bandinio masė prieš tirpinimą, g; m_2 – sauso bandinio masė po tirpinimo, g.

Pasirinkta metodika buvo naudojama nustatyti polisacharidinių kserogelių (be glicerolio) tirpumą distiliuotame vandenyje, rūgštinėje terpėje (pH 2), bazinėje terpėje (pH 10), kserogelių tirpumo distiliuotame vandenyje priklausomybę nuo temperatūros (25 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C) bei nustatant tinkamiausią kalcio chlorido koncentraciją, kuri lemia mažiausias bandinių tirpumo vertes (NAALG modifikavimui kalcio jonais).

2.4.4. Kserogelinių bioplėvelių paviršiaus vilgymo kampas

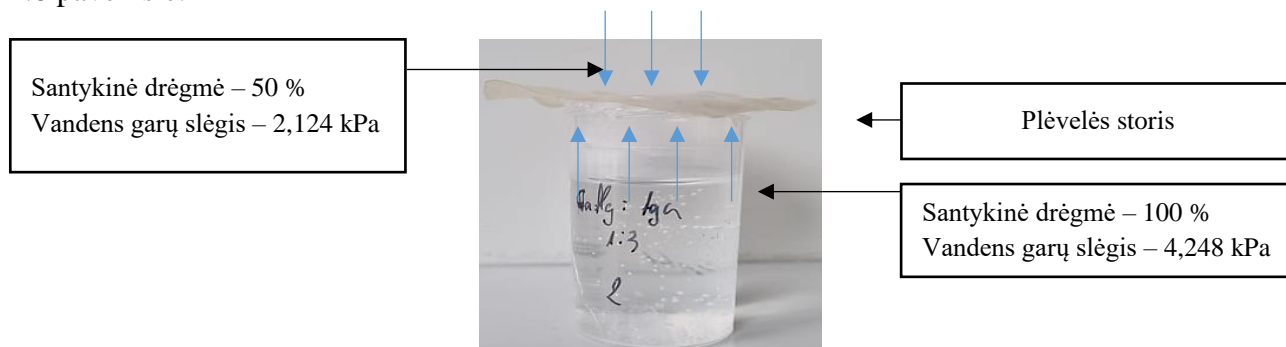
Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių paviršiaus vilgymo kampas buvo nustatytas naudojant mobiliąją aplikaciją „Angle Meter“. Lašui ant bandinio paviršiaus padėti buvo naudojamas 20 ml medicininis švirškštas, užpildytas kambario temperatūros distiliuotu vandeniu. Padėjus distiliuoto vandens lašą (~ 0,05 ml) ant bandinio paviršiaus, jis nedelsiant nufotografuojamas. Gautos bandinių nuotraukos apdorojamos prieš tai minėta mobiliąja aplikacija. Viename lašo krašte ties sąlyčiu su horizontaliu paviršiumi padedamas taškas, iš kurio išvedamos dvi lašo liestinės, tuomet mobili aplikacija automatiškai apskaičiuoja kampo dydį. Patikimesniems bandymo rezultatams gauti buvo naudojami trys kiekvieno bandinio pakartojimai. Paviršiaus vilgymo kampo nustatymas pateiktas 2.7 paveiksle.



2.7 pav. Paviršiaus vilgymo kampo matavimas

2.4.5. Kserogelinių bioplėvelių vandens garų pralaidumas

Suformuotų kserogelinių bioplėvelių VGP tiriamas pagal mokslinėje literatūroje pateiktą metodiką su keletu pakeitimų [117]. Šis tyrimas atliktas taikant „Puodelio“ metodą. Bandinių paruošimui naudojami 50 ml plastikiniai indeliai, kuriuose įpilta 40 ml distiliuoto vandens. Bioplėvelės, kurių storis išmatuotas pagal 2.4.2 skyrelyje pateiktą metodiką, sandariai priklijuojamos (karštais klijais) prie indelio paviršiaus. Suformuoti VGP tyrimo bandiniai (indelis su bioplėvele) pasveriami analitinėmis svarstyklėmis ir laikomi termostate 30 °C temperatūroje 24 h, kai santykinė oro drėgmė 50 %. Praėjus 24 h bandiniai dar kartą pasveriami analitinėmis svarstyklėmis. Kiekvienam bandiniui naudojami trys pakartojimai, siekiant gauti tikslesnius rezultatus. Tyrimo principinė schema pateikta 2.8 paveiksle.



2.8 pav. VGP tyrimo principinė schema

Tyrimo metu gauti duomenys naudojami apskaičiuojant vandens garų transmisijos greitį (VGTG) pagal (2.3) formulę:

$$VGTG = \frac{m}{S \times t}; \quad (2.3)$$

čia m – išgaravusio vandens masė (g); S – paviršiaus plotas (m^2); t – trukmė (h).

VGP apskaičiavimui būtina įvertinti vandens garų slėgių skirtumą. Iš mokslinėje literatūroje esančios lentelės „Sočių vandens garų savybės, esant skirtingoms temperatūroms“ paimta vandens garų slėgio vertė, kuri naudojama tolimesniuose skaičiavimuose [118]. Apskaičiuotos VGTG vertės taip pat naudojamos apskaičiuoti VGP pagal (2.4) formulę:

$$VGP = \frac{(VGTG \times h)}{\Delta P}; \quad (2.4)$$

čia h – plėvelės storis (mm); ΔP – vandens garų slėgių skirtumas (kPa).

Pasirinkta metodika naudojama įvertinti įvairių tipų kserogelinių bioplėvelių (su 30 % glicerolio) sudaromo barjero stiprumą prieš vandens garus.

2.4.6. Kserogelinių bioplėvelių mechaninės savybės

Kserogelinių bioplėvelių iš polisacharidų mechaninės savybės buvo tiriamos universaliu mechaninių savybių tyrimo aparatu „Testometric M500 – 50 CT“. Įrangos valdymui bei rezultatų suformavimui buvo naudojama programinė įranga „win Test Analysis v4.4.31“. Tyrime naudotas modifikuotas ISO 527 standartas, kuris skirtas plastikinių plėvelių tempimo atsparumui nustatyti. Pasirinktas tyrimo greitis buvo 5 mm/min. Tyrimui atlikti buvo suformuojami 1×6 cm dydžio bandiniai. Šiam tyrimui būtinas bioplėvelių storio išmatavimas, kuris atliekamas pagal 2.4.2 skyrelyje pateiktą metodiką. Mechaninių bioplėvelių savybių įvertinimui fiksuotos tempimo stiprio (TS) ir ištiesos nutrūkimo metu (E) vertės. Kiekvienam bandiniui naudojami trys pakartojimai, siekiant tikslesnių tyrimo rezultatų. Suformuoti bandiniai mechaninių savybių tyrimui bei tempimo procesas pateikti 2.9 paveiksle.



2.9 pav. Bandiniai mechaninėms savybėms ištirti bei tempimo procesas

Pasirinkta metodika naudojama ištirti 18 tipų kserogelinių bioplėvelių mechanines savybes (įvertinant TS ir E vertes).

2.4.7. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių paviršiaus morfologija

Pagamintų KAALG hidrogelinių kapsulių paviršiaus morfologija įvertinama naudojant optinį mikroskopą „AxioImager Z2“. Šiuo optiniu mikroskopu drėgni ir sausi bandiniai buvo padidinami atitinkamai 15 ir 22,5 kartus. Kapsulių morfologija buvo vertinama atsižvelgiant į paviršiaus vientisumą bei galimus defektus, tokius kaip įtrūkimai ar oro burbuliukai [119].

2.4.8. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių drėgmės kiekio nustatymas

KAALG hidrogelinėse kapsulėse esantis drėgmės kiekis nustatytas pagal moksliniame straipsnyje pateiktą metodiką su keletu pakeitimų [120]. Nustatyti drėgmės kiekiui kapsulėse paimama 1-1,1 g bandinių, kurie buvo sudedami į termostatą ir džiovinami 24 h 105 °C temperatūroje. Praėjus numatytai laikymo trukmei, bandiniai nedelsiant pasveriami analitinėmis svarstyklėmis. Kiekvienam bandinių tipui buvo taikomi trys pakartojimai, norint gauti patikimesnius rezultatus. Iš gautų tyrimo duomenų apskaičiuojamas drėgmės kiekis pagal (2.5) formulę:

$$\text{Drėgmės kiekis, \%} = \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{m_1}; \quad (2.5)$$

čia m_1 – pradinė bandinio masė, g; m_2 – absoliučiai sauso bandinio masė, g.

2.4.9. Kalcio alginato hidrogelinių kapsulių brinkimas

KAALG kapsulių brinkimas vertinamas pagal mokslinėje literatūroje pateiktą metodiką su keletu modifikacijų [121]. Kapsulių brinkimo tyrimas atliekamas šlapiuoju būdu, nes po džiovinimo atsiradę įtrūkimai gali paveikti atliekamų tyrimų rezultatus. Brinkimo tyrimas atliekamas analitinėmis svarstyklėmis pasveriant drėgnas nusausias kapsules, kurios vėliau dedamos į pasirinktą tirpiklį. Kas 1 h kapsulės išimamos iš tirpiklio, nusauginamos ir vėl pasveriamos. Ši procedūra gali būti atliekama neribotą skaičių kartų, priklausomai nuo pasirinktos trukmės ir laiko intervalų. Patikimesniems rezultatams gauti naudojami trys kiekvieno bandinio pakartojimai. Iš duomenų, gautų brinkinimo metu, apskaičiuojamas bandinių brinkimas pagal (2.6) formulę:

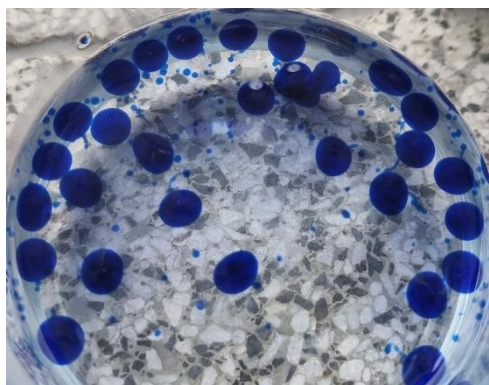
$$\text{Brinkimas, \%} = \frac{(m_2 - m_1) \times 100}{m_1}; \quad (2.6)$$

čia m_1 – pradinė bandinio masė, g; m_2 – bandinio masė po brinkinimo, g.

Pasirinkta brinkinimo metodika buvo taikoma vertinant skirtingų koncentracijų (0,5 %; 1,0 %; 1,5 %) KAALG hidrogelinių kapsulių brinkimą: distiliuotame vandenyje, negazuotame mineraliniame vandenyje, gazuotame mineraliniame vandenyje, skirtingo pH (1, 3, 6, 9, 12) distiliuotame vandenyje bei skirtingos koncentracijos (1%, 3 %, 5 %) natrio chlorido tirpaluose.

2.4.10. Kalcio alginato kapsulių įkapsuliavimo efektyvumo įvertinimas

Norinti įvertinti KAALG kapsulėse įkapsuliuotų junginių išsiplovimą iš gelinės struktūros, buvo sukurta modelinė medžiagų atsipalaidavimo iš kapsulės sistema (žr. 2.10 pav.). Pagal mokslinėje literatūroje pateiktą metodiką buvo vertinamas briliantinio mėlynojo G–250 išsiplovimas iš skirtingos koncentracijos (0,1 %; 1,0 %; 1,5 %) KAALG kapsulių, esant rūgštinei (pH 3), šarminei (pH 9) ir neutraliai (pH 7) terpėms [112]. Patikimesniems rezultatams taikomi trys bandinių pakartojimai.



2.10 pav. KAALG hidrogelinės kapsulės su briliantiniu mėlynuoju G – 250

Pasirinkta į kapsules įterpiamo briliantinio mėlynojo koncentracija buvo 0,05 %. Pagal 2.3.2 skyrelyje pateiktą metodiką pagamintos kapsulės su briliantinio mėlynuoju sudedamos lygiomis masėmis (~ 1 g) į plastikinius indelius ir užpilamos skirtingo pH (3, 7, 9) distiliuotu vandeniu (10 ml). Iš karto po bandinių paruošimo atliekama jų spektrofotometrinė analizė naudojant spektrofotometrą „Thermo Fisher Scientific GENESYS 10 UV“. Bandinių spalvos pokyčiai vertinami kas 1 h, pasirinkus 590 nm bangos ilgį [112]. Šis metodas taip pat taikomas norint įvertinti temperatūros (25 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C) poveikį briliantinio mėlynojo pasišalinimui iš KAALG kapsulių distiliuotame vandenyje.

2.4.11. Kalcio ir natrio jonų mainų ir pH kitimo vertinimas modelinėje sistemoje

Norint įvertinti kalcio ir natrio jonų mainus buvo atliekamas tyrimas modelinėje sistemoje. Šiam tyrimui atlikti pasirenkamas gazuotas mineralinis vanduo, norint užtikrinti mikrobiologinį bandinių saugumą. Į kolbas su gazuotu mineraliniu vandeniu (0,5 l) įdedama po 15 g 1 % KAALG kapsulių. Iš viso paruošiama 12 bandinių (žr. 2.11 pav.), iš kurių paimami 100 ml mėginiai po 1, 2, ir 3 mėnesių. Katijonų (Na^+ ir Ca^{2+}) kiekis nustatomas remiantis galiojančiu analizės metodu LST EN ISO 149911. Taip pat pH matuokliu „EUTECH INSTRUMENTS pH 610“ išmatuojamos bandinių pH vertės ir stebima, ar nekinta natūrali gazuoto mineralinio vandens pH vertė.



2.11 pav. KAALG kapsulės modelinėje sistemoje

2.4.12. Statistinė analizė

Tyrimų metu gauti duomenys apdorojami MS Excel programa. Naudojant šią programą apskaičiuojami aritmetiniai vidurkiai, standartiniai nuokrypiai, tirpumo, brinkimo, drėgmės kiekio ir VGP reikšmės. Statistinis duomenų reikšmingumas buvo apskaičiuojamas naudojant „GraphPad Prism 9.1.0“ programinę įrangą (kai $\alpha = 0,05$).

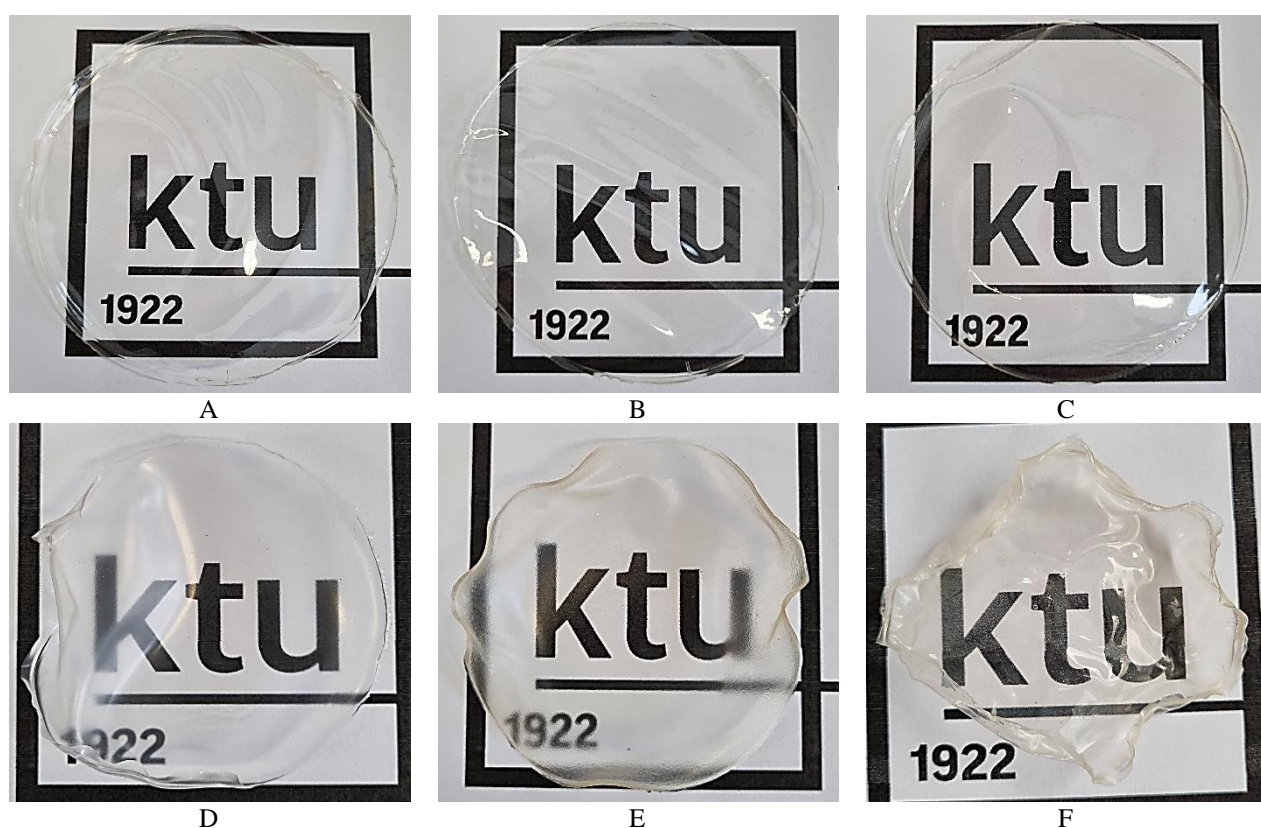
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Polisacharidinių gelių gamyba

Norint įvertinti polisacharidų pritaikymo galimybes įvairiose pramonės srityse, buvo atliekama kserogelių bei hidrogelių gamyba iš polisacharidų, iširta jų struktūra bei fizikocheminės savybės.

3.1.1. Polisacharidinių kserogelių gamyba

Šio darbo metu buvo atliekama kserogelinių bioplėvelių gamyba, naudojant tokius polisacharidus kaip NAALG, PEK, AGA, KMC, KRA, KAALG. Taip pat į polisacharidinių bioplėvelių, naudotų tiriant mechanines savybes bei VGP, sudėtį buvo pridėta 30 % glicerolio. Atliekant bioplėvelių gamybą buvo suformuotos 29 skirtingų tipų bioplėvelės su ir be glicerolio (iš viso 58 bandiniai). Suformuotos vienkomponentės bioplėvelės be glicerolio yra pateiktos 3.1 paveiksle. Kitų tipų bioplėvelių nuotraukos pateiktos 1 priede.



3.1 pav. Vienkomponentės kserogelinės bioplėvelės: A – NAALG; B – KMC; C – PEK; D – KRA; E – AGA; F – KAALG

Suformavus kserogelines bioplėveles buvo atliekamas vizualių savybių įvertinimas: lankstumas, trapumas, skaidrumas, susitraukimas / susiraukšlėjimas. Vertinant paruoštų bandinių skaidrumą nustatyta, kad iš NAALG ir jo mišinių, įvairiais santykiais su KMC ir PEK, suformuotos bioplėvelės pasižymi dideliu skaidrumu. Tačiau PEK sudėtyje turinčios bioplėvelės įgauna šviesiai rusvą atspalvį. Kitos bioplėvelės, sudėtyje turinčios KRA, AGA ar KAALG, palyginus su prieš tai aptartomis bioplėvelėmis, yra mažiau skaidrios. Nustatyta, kad NAALG sudėtyje turinčias bioplėveles paveikus kalcio chlorido tirpalu, visi bandiniai įgauna baltą atspalvį, kuris susijęs su kalcio jonų prisijungimu [115]. Iš KAALG ir KMC suformuotos bioplėvelės pasižymėjo baltomis dėmėmis, kurios galėjo atsirasti modifikuojant kalcio jonais. Tai paaiškinti galima tuo, kad stipriai hidrofilinė KMC pradeda

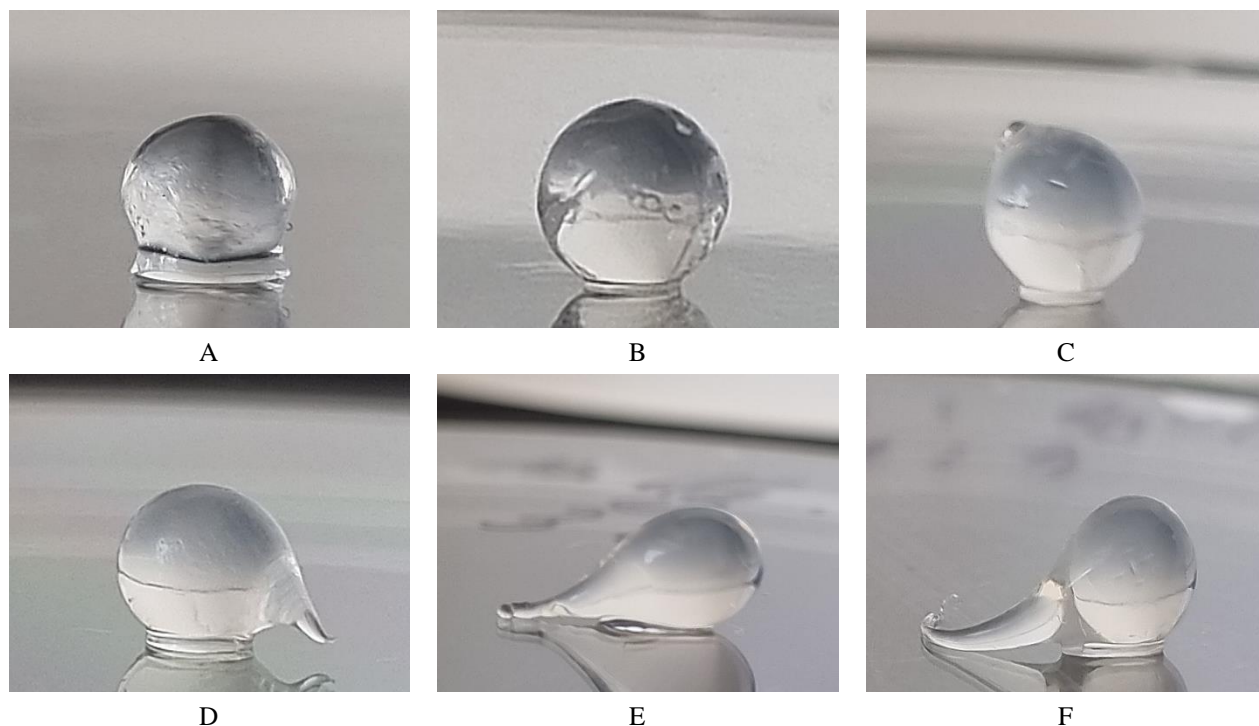
tirpti ir tampa lipni / gleivėta, ir tai leidžia prikibti tirpale esančioms druskoms, kurios ir suteikia baltą spalvą.

Vertinant bandinių lankstumą, trapumą bei formą buvo nustatyta, kad visos bioplėvelės, sudėtyje turinčios KAALG, pasižymi trapumu bei stipriu formos praradimu (susiraukšlėjimu), nepriklausomai nuo to, ar sudėtyje yra glicerolio. Didėjant KAALG koncentracijai bandinyje tendencingai didėja bioplėvelių trapumas ir susiraukšlėjimas. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad KAALG bioplėvelės susitraukia ir tampa trapios dėl tankios gelinės struktūros susidarymo modifikacijos kalcio jonais metu [90]. Didžioji suformuotų bioplėvelių dalis be glicerolio taip pat pasižymėjo trapumu bei susiraukšlėjimu. Į bioplėvelių sudėtį pridedant glicerolio, trapumas bei susiraukšlėjimas sumažėja, tačiau tik tuo atveju, kai sudėtyje nėra KAALG. Geriausiomis lankstumo ir paviršiaus lygumo savybėmis pasižymėjo NAALG ir KMC bei jų mišinių bioplėvelės. Nustatyta, kad maišant AGA, KRA, PEK su NAALG ar KMC galima pagerinti šių bioplėvelių vizualines savybes.

Apibendrinant galima teigti, kad didžioji dalis vienkomponenčių bioplėvelių yra trapios, neskaidrios, džiovinimo metu deformuojasi, tačiau maišant skirtingus polisacharidus ar pridedant funkcinių priedų, tokių kaip glicerolis, galima suformuoti bioplėveles, pasižyminčias geromis vizualinėmis savybėmis.

3.1.2. Hidrogelinių kalcio alginato kapsulių gamyba

Šio darbo metu norint plačiau įvertinti polisacharidinius gelius buvo atliekama KAALG hidrogelinių kapsulių gamyba, naudojant 0,5 %, 1 %, 1,5 %, 2 %, 2,5 %, 3 % NAALG tirpalus. Taip pat į hidrogelinių kapsulių, naudojamų tiriant įkapsuliavimo efektyvumą, sudėtį buvo pridėta 0,05 % briliantinio mėlynojo G-250. Iš viso buvo pagamintos 6 tipų hidrogelinės KAALG kapsulės. Suformuotų kapsulių nuotraukos pateiktos 3.2 paveiksle.



3.2 pav. Iš skirtingų koncentracijų NAALG tirpalų suformuotos KAALG kapsulės: A – 0,5 %; B – 1 %; C – 1,5 %; D – 2 %; E – 2,5 %; F – 3 %

Atlikus hidrogelinių KAALG kapsulių gamybą buvo įvertintos jų vizualinės charakteristikos: spalva, forma, diametras, tvirtumas. Vertinant kapsulių spalvą pastebėta, kad visos kapsulės yra skaidrios, tačiau pastebima tendencija, kad didėjant kapsulių koncentracijai jų skaidrumas mažėja. Tai galima sieti su tankesne geline struktūra didesnės koncentracijos kapsulėse [96].

Įvertinus kapsulių formą bei dydį nustatyta, kad tolygiausios sferos suformuojamos naudojant 0,5 %, 1,0 % ir 1,5 % koncentracijos NAALG tirpalus, kurių sferiškumo faktorius atitinkamai buvo 0,048, 0,013, 0,022. Remiantis šiais rezultatais galima teigti, kad taisyklingiausios sferos suformuojamos naudojant 1 % NAALG tirpalą. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad kapsules, kurių sferiškumo faktorius yra $< 0,07$ galima laikyti sferomis [117]. Didėjant naudojamų tirpalų koncentracijai suformuotos kapsulės pereina į lašelio formą, t. y., susiformuoja uodegėlė, kuri didėja didinant NAALG koncentracijas. Uodegėlės susidarymas siejamas su didesne tirpalų klampa, kuri sukuria didesnį pasipriešinimą gravitacijai ir taip ištempia formuojamą kapsulę [88]. Kapsulės, suformuotos iš didesnės koncentracijos nei 1,5 %, pasižymėjo didesnėmis sferiškumo faktoriaus vertėmis nei 0,07, todėl jos negali būti laikomos sferomis. Tokia pati tendencija nustatyta vertinant suformuotų kapsulių diametrą. Pastebėta, kad didinant NAALG koncentraciją, tolygiai didėja ir suformuotų kapsulių diametras. Suformuotų kapsulių diametro bei sferiškumo faktoriaus vertės pateiktos 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Suformuotų kapsulių diametro bei sferiškumo faktoriaus priklausomybė nuo koncentracijos

Koncentracija, %	Sferos diametras, mm	Sferiškumo faktorius
0,5	$3,143 \pm 0,150$	0,048
1,0	$3,853 \pm 0,050$	0,013
1,5	$4,530 \pm 0,100$	0,022
2,0	$4,823 \pm 1,674$	0,535
2,5	$5,200 \pm 4,822$	0,884
3,0	$5,403 \pm 5,468$	0,931

Jusliškai vertinant kapsulių standumą / tvirtumą nustatyta, kad mažiausiu standumu pasižymi 0,5 % kapsulės. Tai nulemia mažesnę jų atsparumą mechaniniam poveikiui. Kitos suformuotos kapsulės buvo pakankamai standžios. Nustatyta, kad didėjant kapsulių koncentracijai, didėja ir jų standumas. Tai nulemia tankesnė didesnės koncentracijos kapsulių suformuota gelinė struktūra [96].

Taip pat nustatyta, kad kai kuriose kapsulėse yra oro burbuliukų, kurie gali turėti neigiamą poveikį kapsulių fizikinėms savybėms. Oro burbuliukai galėjo atsirasti NAALG tirpalu užpildant dalinamąjį piltuvą arba dėl nekokybiško degazavimo proceso.

Tolimesni moksliniai tyrimai atliekami su 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % KAALG kapsulėmis, nes jos pasižymėjo geriausiomis vizualinėmis bei juslinėmis savybėmis.

3.2. Kserogelinių bioplėvelių savybių tyrimai

Atlikus kserogelinių bioplėvelių gamybą iš skirtingų polisacharidų bei jų mišinių su ir be glicerolio, atliekamas jų savybių vertinimas tiriant kalcio chlorido koncentracijos bei modifikacijos laiko poveikį KAALG bioplėvelių tirpumui, tirpumą distiliuotame vandenyje, rūgštinėje terpėje (pH 2), šarminėje terpėje (pH 10), tirpumo priklausomybę nuo temperatūros, VGP, paviršiaus vilgymo kampą bei mechanines savybes. Taip pat buvo atlikta struktūrinė analizė, taikant FTIR spektroskopiją.

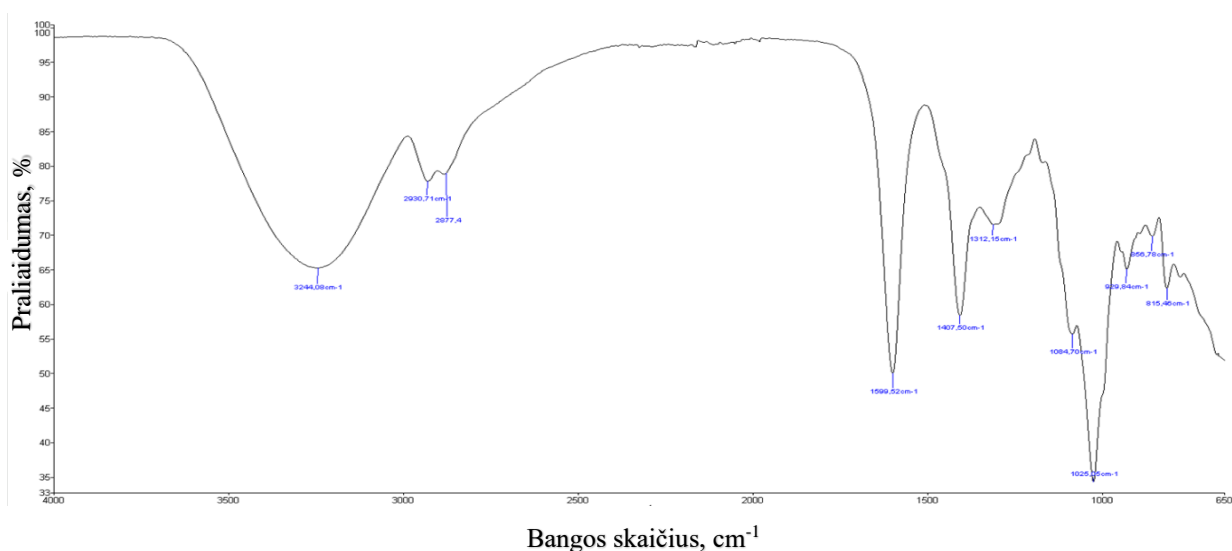
3.2.1. Kserogelinių bioplėvelių iš polisacharidų struktūros analizė

Norint įvertinti polisacharidinių bioplėvelių struktūrą bei jos kitimą maišymo su kitais polisacharidais metu, buvo atlikta jų FTIR spektrinė analizė. Šio tyrimo metu buvo ištirtos 29 tipų polisacharidinės bioplėvelės, į kurių sudėtį pridėta 30 % glicerolio. Pagrindinių šešių homopolimerinių bioplėvelių (NAALG, KAALG, PEK, KRA, AGA ir KMC) struktūros analizė pateikta 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Duomenys, gauti iš polisacharidinių bioplėvelių FTIR spektrų

Polisacharidas	Bangos skaičius, cm ⁻¹	Funkcinė grupė	Smailių intensyvumas	Šaltinis, patvirtinantis gautus rezultatus
NAALG	3244,08	O-H	Didelis	[122]
	2930,71	C-H	Mažas	
	1599,52	O-C-O (asimetrinės)	Vidutinis	
	1407,50	O-C-O (simetrinės)	Vidutinis	
	1025,25	C-O	Didelis	
	815,46	Manurono rūgšties liekanos	Mažas	
KAALG	3233,88	O-H	Didelis	[119]
	2924,74	C-H	Mažas	
	1588,59	O-C-O (asimetrinės)	Vidutinis	
	1414,78	O-C-O (simetrinės)	Vidutinis	
	1024,21	C-O	Didelis	
	815,31	Manurono rūgšties liekanos	Mažas	
PEK	3297,03	O-H	Didelis	[123]
	2933,29	C-H	Mažas	
	1741,15	C=O	Vidutinis	
	1609,92	O-C-O (asimetrinės)	Mažas	
	1439,49	O-C-O (simetrinės)	Mažas	
	1012,97	C-O	Didelis	
KRA	3281,87	O-H	Didelis	[124]
	2927,97	C-H	Mažas	
	1647,57	C=O	Mažas	
	995,88	C-O	Didelis	
AGA	3365,38	O-H	Didelis	[125]
	2926,77	C-H	Mažas	
	1640,05	C=O	Mažas	
	1039,35	C-O	Didelis	
KMC	3244,66	O-H	Didelis	[126]
	2921,62	C-H	Mažas	
	1590,12	O-C-O	Didelis	
	1034,30	C-O	Didelis	

Analizuojant NAALG FTIR spektrą 650–4000 cm^{-1} bangos ilgio diapazone (žr. 3.3 pav.) buvo nustatytos šešios charakteringos skirtingo intensyvumo absorbcijos smailės. Plati smailė ties 3244,08 cm^{-1} priskiriama vandenilinėmis jungtimis sujungtų O-H grupių tempiamiesiems virpesiams. Mažo intensyvumo smailė ties 2930,71 cm^{-1} priskiriama C-H tempiamiesiems virpesiams. Intensyvios smailės ties 1599,52 cm^{-1} ir 1407,50 cm^{-1} atitinkamai buvo priskirtos asimetriniams tempiamiesiems COO^- ir simetriniams tempiamiesiems COO^- virpesiams. Didelio intensyvumo smailė ties 1024,21 cm^{-1} buvo priskirta tempiamiesiems C-O virpesiams urono rūgšties liekanoje. Taip pat mokslinėje literatūroje pateikiama pavyzdžių, kad mažo intensyvumo smailė ties 815,31 cm^{-1} gali būti priskiriama manurono rūgšties liekanos virpesiams [122].



3.3 pav. NAALG FTIR spektras

Pastebėta, kad KAALG FTIR spektrai nesiskyrė nuo NAALG FTIR spektrų. Taigi galima teigti, kad modifikacijos kalcio jonais metu neįvyko jokių svarbių struktūrinių pokyčių. Vienas iš esminių šių spektrų skirtumų buvo tas, kad KAALG spektre matoma šiek tiek siauresnė bei mažiau intensyvi O-H virpesių smailė. Mokslinėje literatūroje šis skirtumas aiškinamas alginato hidroksilo ir karboksilo grupių sąveika su kalcio jonais, kuri lemia sumažėjusį vandenilinių ryšių skaičių tarp O-H grupių [119].

Analizuojant PEK FTIR spektrą pastebėta, kad jo struktūra labai panaši į NAALG ir KAALG. PEK struktūrai priskirti penki tokių pačių grupių virpesiai: O-H, C-H, COO^- (asimetrinės), COO^- (simetrinės) ir C-O. Šių grupių smailės atitinkamai buvo ties 3297,03 cm^{-1} , 2933,29 cm^{-1} , 1609,92 cm^{-1} , 1439,49 cm^{-1} ir 1012,97 cm^{-1} bangos ilgiais. Būtina paminėti tai, kad asimetrinių ir simetrinių COO^- grupės virpesių smailės PEK bandiniuose buvo mažo intensyvumo, lyginant su NAALG ar KAALG bandiniais. PEK struktūrai taip pat priskirti C=O grupės tempiamieji virpesiai. Ši vidutinio intensyvumo smailė aptikta ties 1741,15 cm^{-1} bangos ilgiu. Mažas COO^- smailių intensyvumas ir didesnis C=O smailės intensyvumas leidžia daryti išvadą, kad didžioji dalis COO^- grupių PEK yra metilesterifikuotos [123].

Atlikus KRA FTIR spektrų analizę buvo nustatyti keturių, labiausiai charakterizuojančių KRA struktūrą, grupių virpesiai: O-H, C-H, C=O, C-O. Atitinkamai šios grupių virpesių skirtingo intensyvumo smailės aptiktos ties 3281,87 cm^{-1} , 2927,97 cm^{-1} , 1647,57 cm^{-1} ir 995,88 cm^{-1} bangos ilgiais [124]. Identiškomis struktūrą charakterizuojančiomis grupėmis pasižymėjo ir AGA. Jo O-H,

C-H, C=O, C-O grupių virpesiai atitinkamai nustatyti ties $3365,38\text{ cm}^{-1}$, $2926,77\text{ cm}^{-1}$, $1640,05\text{ cm}^{-1}$ ir $1039,35\text{ cm}^{-1}$ bangos ilgiais [125].

KMC spektrų analizės metu nustatyti keturių charakteringų grupių virpesiai: O-H, C-H, COO^- , C-O. Šios grupės atitinkamai nustatytos ties $3244,66\text{ cm}^{-1}$, $2921,62\text{ cm}^{-1}$, $1590,12\text{ cm}^{-1}$ ir $1034,30\text{ cm}^{-1}$ bangos ilgiais. Iš FTIR spektro matyti, kad KMC sudėtyje yra daug COO^- grupių (didelis smailės intensyvumas), kurios buvo suformuotos celiuliozės karboksilinimo metu [126].

Taip pat pastebėta, kad visų bandinių, kurie buvo nepaveikti kalcio jonais, FTIR spektruose, apytiksliai ties 2888 cm^{-1} bangos ilgiu, fiksuojamos mažo intensyvumo smailės, kurios pagal mokslinėje literatūroje pateiktą informaciją priskiriamos glicerolio C-H grupės virpesiams [127]. Didžiojoje dalyje bandinių, paveiktų kalcio jonais, šios grupės identifikuoti nepavyko. Todėl galima teigti, kad bandinius modifikuojant vandeniniu kalcio chlorido tirpalu, glicerolis dėl stipraus hidrofiliškumo ištirpsta ir taip pasišalina iš polisacharidinės bioplėvelės struktūros.

Atlikus vienkomponenčių polisacharidinių bioplėvelių struktūrinę analizę, toliau buvo vertinami bioplėvelių iš polisacharidinių mišinių struktūros pasikeitimai (žr. 2 priedas). Polisacharidinių PEK, KRA, AGA, KMC mišinių su NAALG ir KAALG įvairiais santykiais, struktūros analizės metu nenustatyta reikšmingų pasikeitimų. Pastebima tik funkcinių grupių priklausomybė nuo naudojamo polisacharido koncentracijos bandinyje, t. y., būdingų polisacharido grupių smailių intensyvumas didėja didėjant to polisacharido koncentracijai ir atvirkščiai.

3.2.2. Kalcio chlorido koncentracijos bei modifikacijos laiko poveikis kalcio alginato kserogelinių bioplėvelių tirpumui

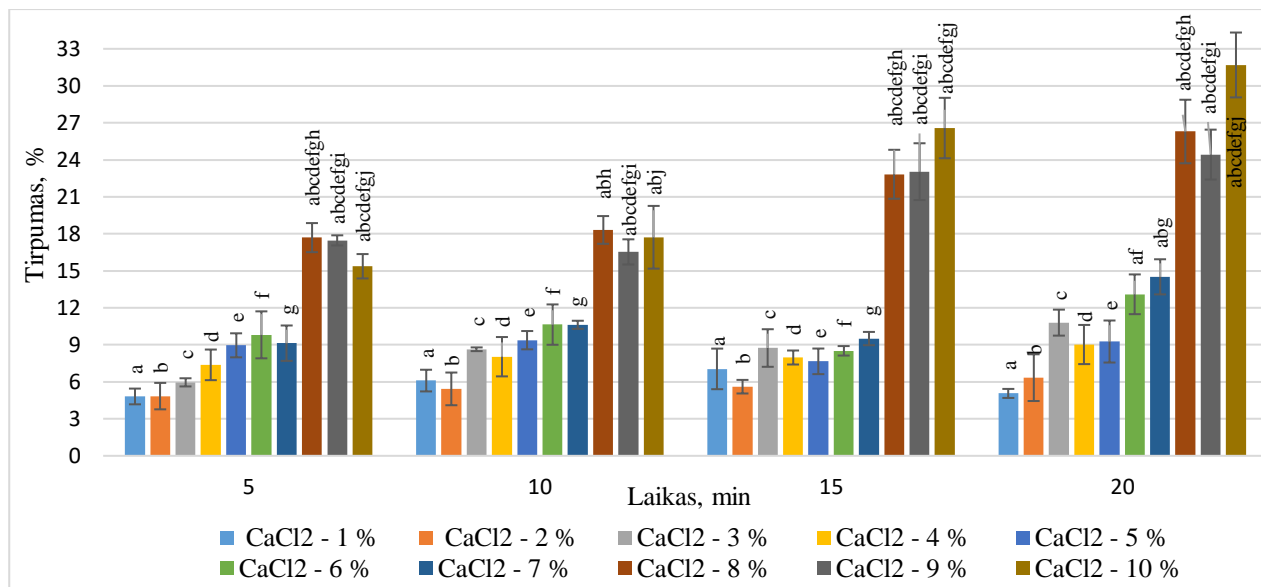
NAALG modifikacijos kalcio jonais metu sudaromas vandenyje netirpus tvirtas KAALG gelis. Ši savybė leidžia išplėsti KAALG bioplėvelių pritaikymo galimybes pakuočių gamyboje, skirtų drėgniems produktams pakuoti.

Norint iširti mažiausiu tirpumu pasižyminčias KAALG bioplėvelės, atlikti moksliniai tyrimai, kurių metu vertinamas modifikacijos laiko bei kalcio chlorido koncentracijos poveikis šių kserogelinių bioplėvelių tirpumui. Tyrime naudotos visos 29 tipų bioplėvelės be glicerolio. Į jų sudėtį glicerolis nebuvo dedamas, nes norima išvengti jo poveikio bandinių tirpumui. Mokslinėje literatūroje pateikiama pavyzdžių, kuriuose glicerolis dėl hidrofiliinių savybių padidina natūralių polisacharidinių bioplėvelių tirpumą [120]. Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.4 paveiksle.

Iš gautų rezultatų nustatyta, kad didinant modifikacijos trukmę bei kalcio chlorido koncentraciją, didėja suformuotų bandinių tirpumas distiliuotame vandenyje. Nustatyta, kad didžiausiu tirpumu pasižymėjo bandiniai, kurie buvo veikiami 8–10 % kalcio chlorido tirpalais 20 min. Šių bandinių tirpumas, atitinkamai pagal naudojamo kalcio chlorido koncentraciją, buvo $26,297 \pm 2,575\%$, $24,427 \pm 2,021\%$ ir $31,693 \pm 2,630\%$. Nustatyta, kad šiomis koncentracijomis veikiant trumpesnę laiko tarpą bandiniai pasižymėjo mažesniu tirpumu. Tačiau šie bandiniai pasižymėjo 2-3 kartus didesniu tirpumu, lyginant su bandiniais, modifikuotais mažesnėmis nei 8 % kalcio chlorido koncentracijomis.

Vertinant mažiausiu tirpumu pasižymėjusius bandinius nustatyta, kad bandiniai, modifikuoti 1 % ir 2 % kalcio chlorido tirpalais 5 min, pasižymėjo mažiausiu tirpumu (atitinkamai $4,815 \pm 0,638\%$ ir $4,840 \pm 1,071\%$). Pastebėta, kad modifikacijos trukmė šių bandinių tirpumui neturėjo jokio poveikio, t. y., aptartų bioplėvelių tirpumas modifikuojant 5–20 min išliko pakankamai pastovus.

Moksliniuose tyimuose KAALG bioplėvelių tirpumo priklausomybė nuo modifikacijos laiko bei kalcio chlorido koncentracijos aiškinama dviejų konkuruojančių reakcijų vykimu. Modifikacijos kalcio jonais metu vyksta tirpimo bei tirpimą stabdanti reakcijos. Naudojant mažas kalcio chlorido koncentracijas, tirpumą stabdančių reakcijų greitis yra nedidelis, todėl suformuoto bandinio struktūroje esančios tirpios medžiagos, kaip manurono rūgštis, gali lengvai ištirpti ir pasišalinti iš bioplėvelės struktūros. Šis mechanizmas leidžia išvengti modifikuoto bandinio tirpimo, taikant jį kitose sistemose. Didinant kalcio chlorido koncentraciją tirpimo reakcija modifikacijos metu yra stabdoma, nes netirpimo reakcijos greitis išauga. Todėl tirpios medžiagos negali pasišalinti iš tankiai susietos gelio struktūros. Atliekant šių bandinių tirpinimą po modifikacijos, tirpios medžiagos pasišalina iš bandinio, nes nebevyksta konkuruojanti netirpimo reakcija [103, 128].



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, nes $p < 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

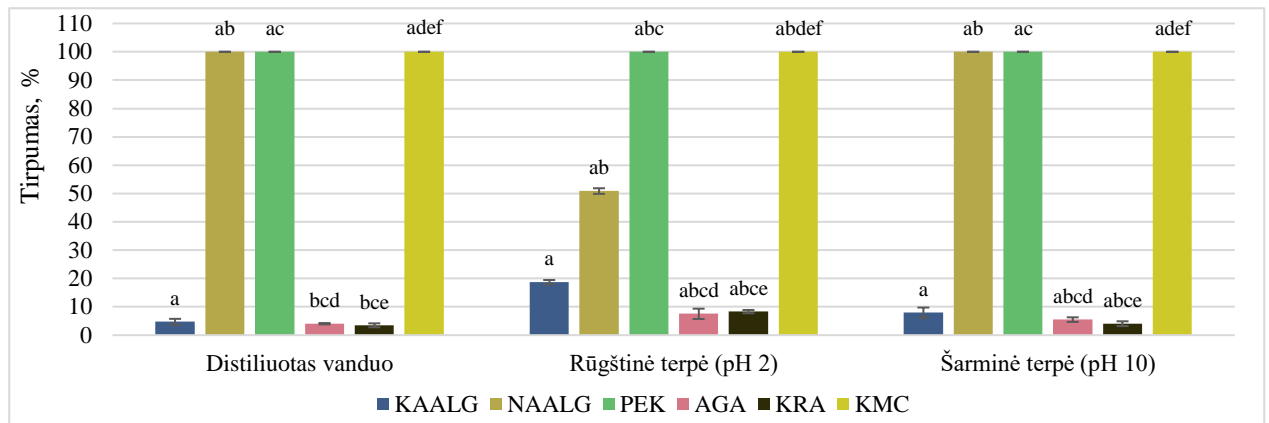
3.4 pav. KAALG tirpumo priklausomybė nuo kalcio chlorido koncentracijos bei modifikacijos trukmės

Taigi galima teigti, kad tinkamiausia kalcio chlorido koncentracija NAALG modifikacijai yra 2 %, o tinkamiausia modifikacijos trukmė – 5 min. Taikant šias dvi sąlygas suformuojamos mažiausiu tirpumu pasižyminčios KAALG bioplėvelės. Tolimesniuose kserogelinių bioplėvelių su KAALG tyrimuose bandiniai paruošiami taikant minėtas sąlygas.

3.2.3. Kserogelinių bioplėvelių tirpumas distiliuotame vandenyje, rūgštinėje bei šarminėje terpėse

Bioplėvelės iš natūralių polisacharidinių medžiagų dažniausiai pasižymi dideliu hidrofiliškumu, todėl jų pritaikymas pakuočių, skirtų drėgniems gaminiams, gamyboje yra apribotas. Norint išplėsti šių natūralių medžiagų panaudojimo galimybes, būtina ištirti ir įvertinti skirtingų vienkomponenčių bei daugiakomponenčių bioplėvelių tirpumo pokyčius įvairiose terpėse.

Kserogelinių polisacharidinių bioplėvelių tirpumo tyrimas buvo atliekamas skirtingose terpėse distiliuotame vandenyje, rūgštinėje (pH 2) bei šarminėje (pH 10) aplinkoje. Tyrime naudotos visos 29 tipų bioplėvelės be glicerolio, kuris dėl hidrofiliškumo gali turėti poveikį gautoms bandinių tirpumo vertėms. Gauti bandinių tirpumo tyrimo rezultatai pateikti 3.5–3.6 paveiksluose.



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, nes $p < 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

3.5 pav. Vienkomponenčių kserogelinių bioplėvelių tirpumas neutralioje, rūgštinėje ir šarminėje terpėse

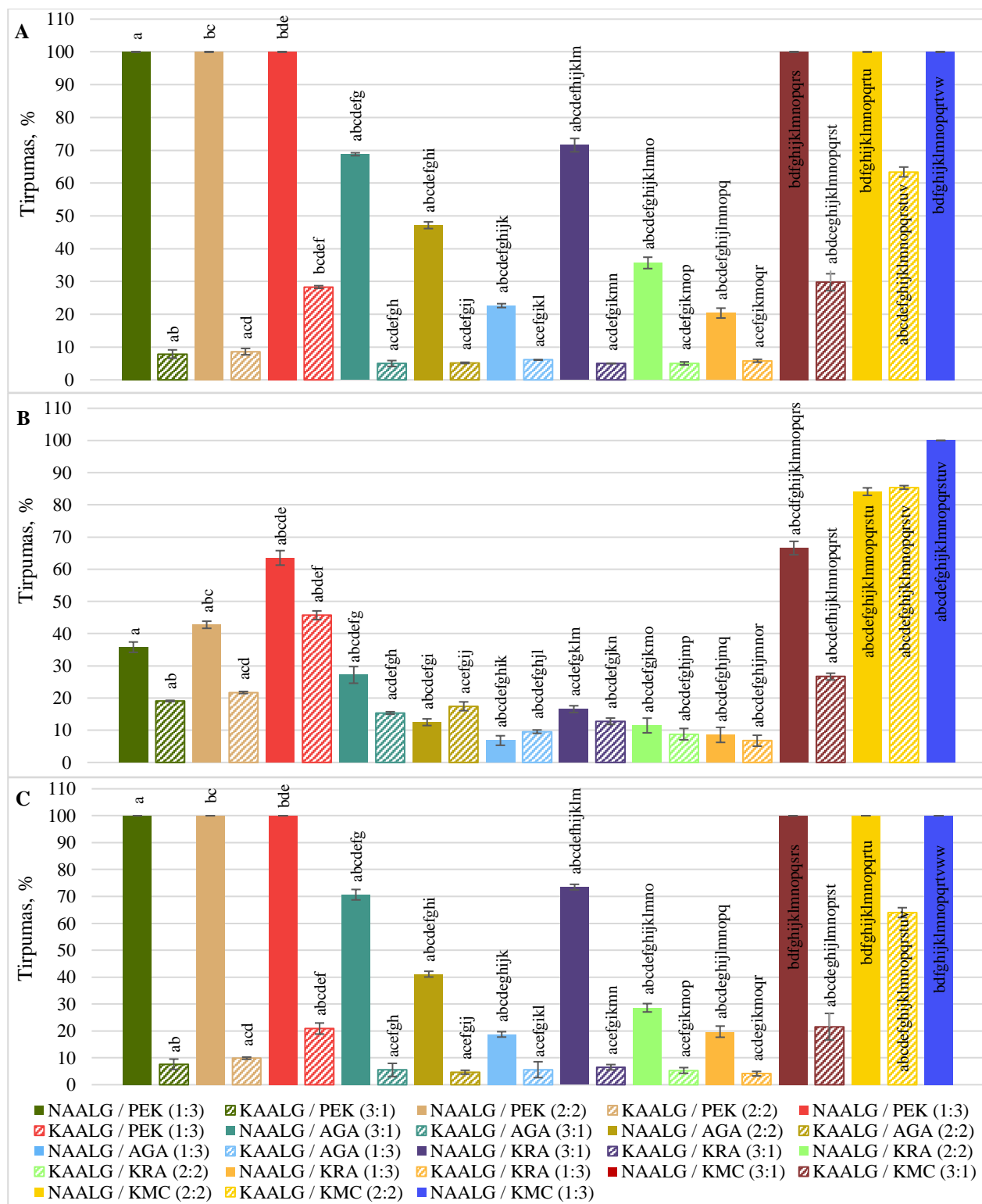
Atlikus vienkomponenčių polisacharidinių bioplėvelių tirpumo tyrimo rezultatų analizę (žr. 3.5 pav.) nustatyta, kad bioplėvelės, suformuotos iš NAALG, PEK, KMC, pasižymėjo 100 % tirpumu distiliuotame vandenyje. Tokia pati tendencija nustatyta ir rūgštinėje bei šarminėje aplinkoje, išskyrus NAALG bandinius, kurie pasižymėjo mažesniu tirpumu ($50,862 \pm 0,984$ %) rūgštinėje terpėje. Mokslinėje literatūroje pateikti panašių tyrimų rezultatai patvirtina šių polisacharidinių bioplėvelių tirpumą, kurį lemia jų hidrofiliškos savybės [57, 69]. NAALG bioplėvelių dalinis tirpumas aiškinamas tuo, kad rūgštinėje terpėje susidaro alginas rūgštis, kuris iš dalies geba išlaikyti bandinio struktūrą, tačiau vis tiek pasižymi dideliu tirpumu [129]. KAALG, KRA ir AGA bandinių tirpumas visose terpėse buvo daug mažesnis nei prieš tai aptartų bandinių. Nustatyta, kad KRA ir AGA bandinių tirpumas rūgštinėje terpėje padidėja maždaug 2 kartus, o vertinant tirpumą šarminėje terpėje pastebimas tik labai nežymus tirpumo padidėjimas. P. Wongphan'as ir N. Harnkarnsujarit'as [130], atlikę bioplėvelių iš KRA ir jo mišinių su AGA tirpumo tyrimus vandenyje bei rūgštinėje (pH 1) terpėje, taip pat nustatė, kad tiriamų bandinių tirpumas rūgštinėje terpėje padidėja 5–15 %. Teigiama, kad tai galėjo lemti rūgštinę glikozidinių ryšių hidrolizę.

Vertinant KAALG tirpumą skirtingose terpėse nustatyta, kad tirpumas rūgštinėje ir šarminėje terpėje atitinkamai buvo $18,711 \pm 0,753$ % ir $7,951 \pm 1,808$ %. Lyginant šių bandinių tirpumą su vandenyje tirpintais bandiniais pastebėta, kad tirpumas padidėjo beveik iki 4 kartų rūgštinėje ir 1,7 karto šarminėje terpėse. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad tirpumas šiose terpėse yra susijęs su bandinio rūgštine hidrolize bei su kalcio jonų pasikeitimu natrio jonais šarminėje terpėje [112].

Analizuojant iš polisacharidinių mišinių suformuotų bioplėvelių tirpumo skirtingose terpėse tyrimų rezultatus (žr. 3.6 pav.), nustatyta, kad bioplėvelės, sudarytos iš NAALG mišinių su PEK ir KMC, 100 % ištirpo tiek distiliuotame vandenyje, tiek šarminėje terpėje. Rūgštinėje terpėje šių bioplėvelių tirpumas sumažėja, išskyrus NAALG / KMC (1:3), kurių tirpumas išlieka 100 %. Šis tirpumo sumažėjimas rūgštinėje terpėje siejamas su jau prieš tai aptartos alginas rūgštis susidarymu. Nustatyta, kad mažėjant NAALG koncentracijai, didėja šių bioplėvelių tirpumas, kurį lemia mažesnis alginas rūgštis kiekio susidarymas, iš dalies galintis išlaikyti bandinio struktūrą [129].

Taip pat šio tyrimo metu nustatyta, kad mažiausiu bioplėvelių su NAALG tirpumu pasižymėjo NAALG / AGA (1:3) ir NAALG / KRA (1:3) bandiniai, kurių tirpumas atitinkamai distiliuotame vandenyje $22,643 \pm 0,586$ % ir $20,362 \pm 1,507$ %. Vertinant minėtų bandinių tirpumą skirtingose pH aplinkose nustatyta, kad rūgštinėje terpėje jų tirpumas atitinkamai sumažėjo apie 16 % ir 12 %, o

šarminėje terpėje tirpumo verčių sumažėjimas nėra toks ryškus (atitinkamai $18,723 \pm 0,161$ % ir $19,723 \pm 2,072$ %). Iš gautų duomenų matoma, kad šie bandiniai mažiausiu tirpumu pasižymėjo rūgštinėje terpėje, nes, kaip ir minėta prieš tai, bandinyje esanti NAALG dalis rūgštinėse sąlygose sudaro iš dalies netirpų alginą rūgšties gelį [129].



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, nes $p < 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

3.6 pav. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių tirpumas skirtingose terpėse: A – distiliuotame vandenyje, B – rūgštinėje terpėje (pH 2), C – šarminėje terpėje (pH 10)

Atlikus bandinių su KAALG tirpumo tyrimo skirtingose terpėse rezultatų analizę nustatyta, kad KAALG sumažino daugumos bioplėvelių tirpumą, priklausomai nuo naudotos jo koncentracijos. Taip pat nustatyta, kad visų bioplėvelių su KAALG tirpumas mažiausias buvo distiliuotame vandenyje. Atliekant šių bandinių tirpinimą rūgštinėje ar šarminėje terpėse, jų tirpumas padidėjo maždaug 2–23 %. Tai vyksta dėl jau prieš tai aptartos rūgštinės hidrolizės bei natrio ir kalcio jonų mainų šarminėje terpėje [112]. Nustatyta, kad didžiausiu tirpumu visose terpėse pasižymėjo KAALG / KMC (2:2) bandiniai, kurių tirpumas rūgštinėje, neutralioje bei šarminėje terpėse buvo atitinkamai $85,4189 \pm 0,554$ %, $63,391 \pm 1,495$ %, $64,001 \pm 1,816$ %. Taip pat nustatyta, kad mažiausiu tirpumu distiliuotame vandenyje pasižymėjo KAALG, KAALG / AGA (3:1) ir KAALG / KRA (3:1) bandiniai (atitinkamai $4,723 \pm 1,038$ %, $4,984 \pm 0,903$ %, $5,005 \pm 0,074$ %). Būtina paminėti, kad ir kitų bandinių su KAALG, AGA ir KRA skirtingais santykiais tirpumas buvo gana mažas.

Vertinant bandinių tirpumą rūgštinėje terpėje nustatyta, kad po 24 h tirpinimo ant bandinių, kurių sudėtyje buvo NAALG, PEK, AGA ir KMC, susiformavo juodos / rusvos spalvos zonos (žr. 3.7 pav.). Manoma, kad tai yra po džiovavimo proceso suanglėję cukrai, kurie susidarė rūgštinės hidrolizės metu. Šią hipotezę patvirtino B. Soukaina ir kiti [131], kurie, atlikę natyvinio alginato rūgštinę hidrolizę, nustatė, kad cukrų kiekis paruoštuose bandiniuose po 10 h rūgštinės hidrolizės padidėja nuo 2,5 % iki 20,1 %.



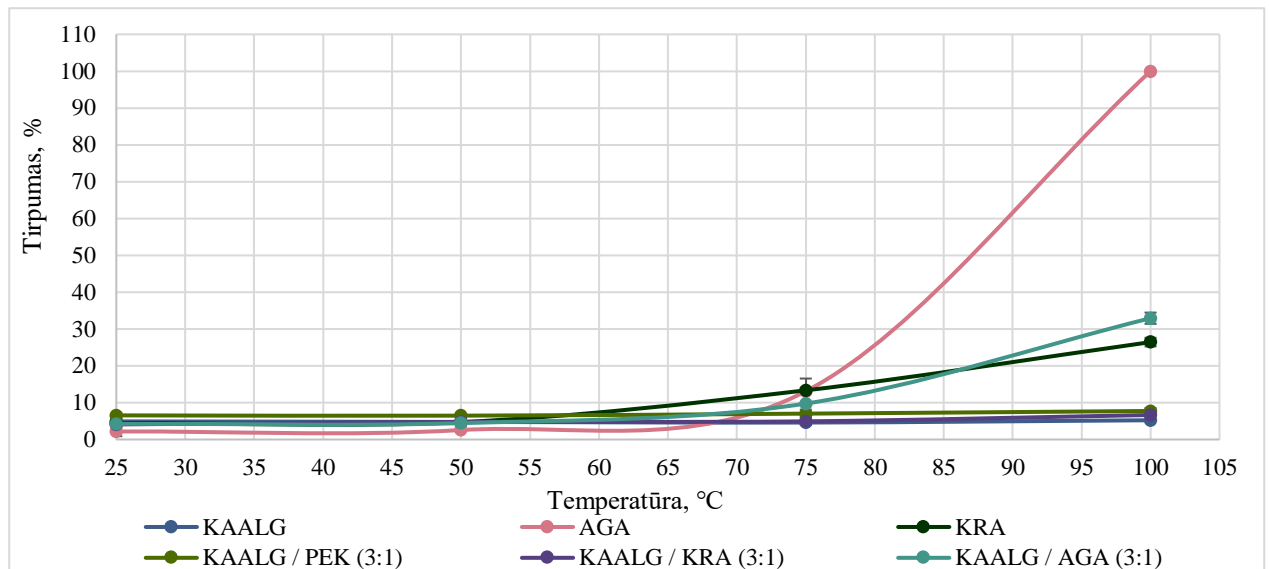
3.7 pav. Suanglėjusios zonos ant bandinių paviršiaus

Iš gautų tyrimo rezultatų galima daryti išvadą, kad formuojamų polisacharidinių bioplėvelių tirpumas priklauso nuo jų hidrofilinių savybių. Nustatyta, kad bandiniai su NAALG, PEK ir KMC pasižymi didžiausiu tirpumu įvairiose terpėse. Geriausiu atsparumu tirpimui pasižymėjo bandiniai, kurių sudėtyje buvo KAALG, AGA bei KRA. Būtina paminėti, kad bandiniai su KAALG rūgštinėje bei šarminėje terpėse pasižymi prastesnėmis tirpumo savybėmis dėl vykstančios degradacijos [67].

3.2.4. Temperatūros poveikis polisacharidinių kserogelių tirpumui

Vienas iš svarbiausių fizikinių veiksnių, kuris gali paspartinti polisacharidinių plėvelių degradaciją, yra temperatūra. Mokslinėje literatūroje pateikiama pavyzdžių, kuriuose teigiama, kad aplinkos temperatūros didinimas padidina kai kurių polisacharidinių bioplėvelių tirpumą. Dažniausiai tai siejama su lengvesniu silpnų makromolekulių ryšių nutraukimu aukštesnėje temperatūroje [44].

Šis tyrimas atliktas naudojant bandinius, kurie pasižymėjo mažiausiu tirpumu distiliuotame vandenyje kambario temperatūroje (KAALG, AGA, KRA, KAALG / PEK (3:1), KAALG / AGA (3:1), KAALG / KRA (3:1)). Bandinių tirpumas buvo vertinamas po 2 h mirkymo skirtingos temperatūros (25 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C) distiliuotame vandenyje. Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.8 paveiksle.



3.8 pav. Polisacharidinių kserogelių tirpumo priklausomybė nuo temperatūros

Atlikus gautų tyrimo rezultatų analizę nustatyta, kad visi bandiniai, tirpinti 25 °C ir 50 °C temperatūrose, nepasižymėjo jokių tirpumo pokyčių po 2 h mirkymo. Tačiau vertinant bandinių tirpumą 75 °C temperatūroje pastebėta, kad AGA, KRA, KAALG / AGA (3:1) bandinių tirpumas pradėjo didėti. Likę bandiniai ir toliau išlaikė praktiškai nepakitusias tirpumo vertes.

Vertinant rezultatus, gautus po tirpinimo 100 °C temperatūroje, nustatyta, kad mažiausiomis tirpumo vertėmis pasižymėjo KAALG, KAALG / PEK (3:1), KAALG / KRA (3:1) bandiniai (atitinkamai $5,224 \pm 0,098$ %, $7,735 \pm 0,763$ %, $6,653 \pm 0,474$ %). Toks bandinių stabilumas aukštoje temperatūroje gali būti siejamas su KAALG gelinės struktūros tankėjimu. Tai leidžia bioplėvelėms išlaikyti gelinę struktūrą [97]. Todėl galima teigti, kad tanki KAALG gelinė struktūra taip pat sumažina sudėtyje esančių hidrofilinių polisacharidų tirpumą. J. W. Rhim'as [115] nustatė, kad KAALG plėvelių tirpumo vertės 25 °C ir 85 °C temperatūrose (atitinkamai 0,994 % ir 1,315 %) reikšmingai nesiskyrė. Mažesnės KAALG plėvelių tirpumo vertės, pateiktos mokslinėje literatūroje, gali būti siejamos su pasirinkta kitokia bioplėvelių gamybos metodika ir / ar skirtingos sudėties NAALG (G ir M blokų santykis).

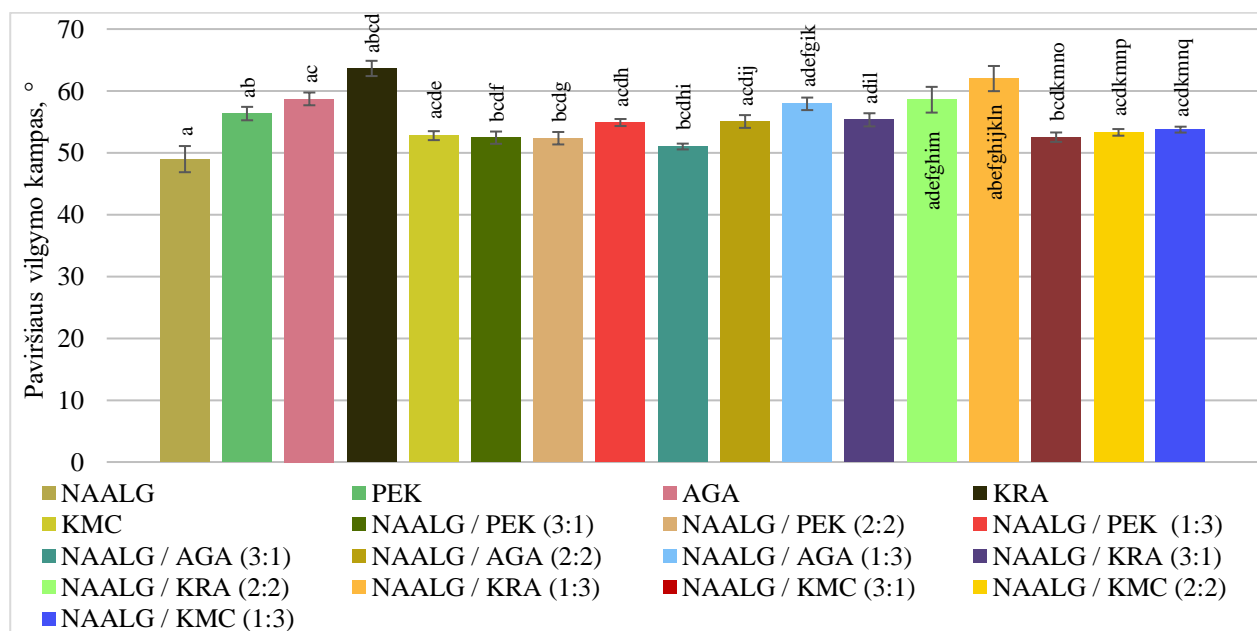
Vertinant kitų bandinių tirpumą 100 °C temperatūroje nustatyta, kad iš AGA suformuotos bioplėvelės po 2 h mirkymo pilnai ištirpo. S. Tejwant'as ir kiti [132] nustatė, kad AGA visiškai ištirpsta 84 °C temperatūroje. Tuo remiantis galima teigti, kad KAALG / AGA (3:1) tirpumas 100 °C temperatūroje padidėjo dėl didesnio AGA tirpumo aukštoje temperatūroje. Taip pat nustatyta, kad KRA pasižymėjo padidėjusiu tirpumu 100 °C temperatūroje ($26,443 \pm 1,168$ %), lyginant su KRA tirpumu mažesnėje temperatūroje. E. Basiaka ir kiti [133] nustatė, kad bioplėvelių iš KRA masė mažėja didinant aplinkos temperatūrą (30–800 °C). Teigiama, jog masės mažėjimas kaitinant susijęs su tokiais procesais kaip sacharidų žiedų dehidratacija, depolimerizacija, glicerolio garavimas bei krakmolo skilimas.

Apibendrinant gautus rezultatus galima daryti išvadą, kad temperatūros didinimas didžiausią poveikį turi iš AGA bei KRA sudarytų bandinių tirpumui. Taip pat nustatyta, kad bandiniai su KAALG (išskyrus KAALG / AGA (3:1)) pasižymi stabilium tirpumu 100 °C temperatūroje.

3.2.5. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių paviršiaus vilgymo kampas

Norint charakterizuoti pagamintų kserogelinių bioplėvelių paviršių būtina įvertinti jų paviršiaus hidrofilines ar hidrofobines savybes. Šiam įvertinimui atlikti buvo matuojamas bandinių paviršiaus vilgymo kampas. Didėjantis paviršiaus vilgymo kampas apibūdina bandinio hidrofobines savybes, o mažėjantis – hidrofilines savybes.

Šio tyrimo metu buvo vertinamos polisacharidinės kserogelinės bioplėvelės suformuotos iš NAALG, PEK, AGA, KRA, KMC bei NAALG mišinių įvairiais santykiais su išvardintais polisacharidais. Į paruoštų bandinių sudėtį taip pat buvo pridėta 30 % glicerolio, tam kad suformuotų bandinių paviršius būtų kuo lygesnis. Bandinių su KAALG paviršiaus vilgymo kampas nebuvo vertinamas dėl paviršiaus netolygumų, kurie iškreipė gautus šių bandinių tyrimo rezultatus. Gauti vertintų bandinių tyrimo rezultatai pateikti 3.9 paveiksle.



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, nes $p < 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

3.9 pav. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių paviršiaus vilgymo kampas

Iš gautų tyrimo rezultatų nustatyta, kad mažiausiomis paviršiaus vilgymo kampo vertėmis pasižymėjo bioplėvelės iš NAALG ir KMC, atitinkamai $48,974 \pm 2,114$ ° ir $52,771 \pm 0,724$ °. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad jei bandinio paviršiaus vilgymo kampas yra mažesnis nei 90 ° paviršius yra vilgomas, t. y., jo prigimtis yra hidrofilinė [134]. Todėl galima teigti, kad bandiniai iš NAALG ir KMC pasižymi didžiausiu paviršiaus hidrofiliškumu. Taip pat nustatyta tendencija, kad didėjant NAALG koncentracijai bandiniuose, atitinkamai mažėja tiriamų bandinių paviršiaus vilgymo kampas visuose tirtuose bandiniuose.

Gauti tyrimo rezultatai parodė, kad didžiausiomis paviršiaus vilgymo kampo vertėmis pasižymėjo bandiniai iš KRA ir NAALG / KRA (1:3), kurių nustatytos vertės atitinkamai buvo $63,637 \pm 1,234$ ° ir $61,998 \pm 2,037$ °. Iš šių rezultatų matoma, kad KRA pasižymi mažiausiu hidrofiliškumu bei sumažina bandinių suformuotų iš NAALG ir KRA mišinio hidrofiliškumą J. Colivet'as ir R. A. Carvalho'a [135] nustatė, kad bioplėvelės iš KRA pasižymi 42,2 ° paviršiaus vilgymo kampu. Manoma, kad rezultatų neatitikimas, lyginant su mokslinėje literatūroje pateiktais duomenimis, gali

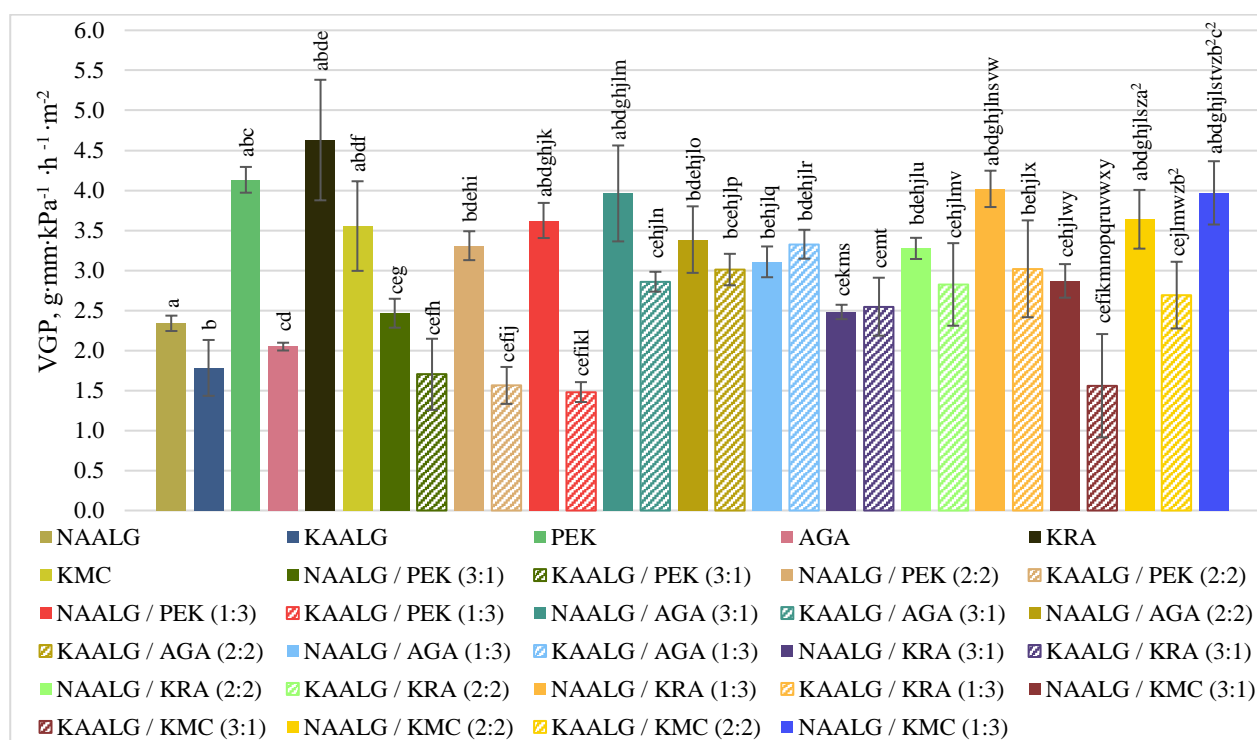
būti siejamas su didesnės plastifikatoriaus bei mažesnės KRA koncentracijos naudojimu pateiktame šaltinyje.

Išanalizavus gautus tyrimo rezultatus galima teigti, kad visi tirti bandiniai pasižymėjo hidrofilinėmis paviršiaus savybėmis. Nustatyta, kad bandiniai su KRA ir AGA parodė mažiausią paviršiaus hidrofilškumą. Taip pat būtina paminėti, kad į bioplėvelių sudėtį pridėtas glicerolis galėjo turėti poveikį bandinių paviršiaus vilgymo kampo vertėms, t. y., padidinti jų hidrofilškumą. J. Mohammad'as [136] ir kiti, atlikę glicerolio koncentracijos poveikio natūralių biologiškai skaidžių bioplėvelių paviršiaus vilgymo kampui tyrimus, nustatė, kad didinant glicerolio koncentraciją, tendencingai mažėja tiriamų bandinių paviršiaus vilgymo kampo vertės, nes tai nulemia stiprios glicerolio hidrofilinės bei higroskopinės savybės.

3.2.6. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių vandens garų pralaidumas

Polisacharidinių kserogelinių plėvelių VGP taip pat svarbi šių medžiagų savybė, kuri lemia jų pritaikymo sritį pakuočių gamyboje, t. y., produktai pakuojami į tokias pakuotes, kurios pasižymi tinkamu VGP tam tikram produktui. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad biopolimerinės struktūros stipriai sąveikauja su vandens garais dėl hidrofilinės prigimties ir tai gali pakeisti kitas medžiagos fizikochemines savybes [137].

Šio tyrimo metu buvo vertinamos visos 29 tipų polisacharidinės bioplėvelės, į kurių sudėtį buvo pridėta 30 % glicerolio (lygesniam paviršui suformuoti). Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.10 paveiksle.



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, nes $p < 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

3.10 pav. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių VGP

Atlikus gautų VGP tyrimo rezultatų analizę nustatyta, kad iš vienkomponenčių plėvelių didžiausiomis VGP vertėmis pasižymėjo PEK, KRA ir KMC (atitinkamai $4,132 \pm 0,161$ g·mm·kPa⁻¹·h⁻¹·m⁻², $4,629$

$\pm 0,753 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, $3,554 \pm 0,560 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Tokios pateiktų bandinių VGP vertės siejamos su šių polisacharidų hidrofilinėmis savybėmis, kurios lemia stiprią sąveiką su vandens molekulėmis ir paspartina VGP [138]. Taip pat nustatyta, kad iš vienkomenčių bioplėvelių mažiausiomis VGP vertėmis pasižymėjo KAALG ir AGA bandiniai (atitinkamai $1,782 \pm 0,349 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ir $2,048 \pm 0,049 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Nustatyta, kad NAALG paveikus kalcio jonais suformuota KAALG bioplėvelė pasižymi 24 % mažesniu VGP. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad NAALG paveikus kalcio jonais susidaro tanki gelinė struktūra, kuri dėl kalcio jonų prisijungimo prie karboksigrupių sumažina minėto polisacharido sąveiką su vandeniu [90]. J. W. Rhim'as [115] nustatė, kad NAALG bioplėvelės paveikus 2 % kalcio chlorido tirpalu VGP sumažinamas nuo $1,427 \pm 0,120 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ iki $0,937 \pm 0,110 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Taigi tai patvirtina šio tyrimo metu nustatytą KAALG plėvelių didesnę barjerą vandens garams.

Vertinant daugiakomenčių bioplėvelių VGP tyrimo rezultatus nustatyta, kad bandiniai, kurių sudėtyje yra PEK, KRA, KMC, pasižymi didesniu VGP dėl prieš tai aptarto jų hidrofilškumo. Pastebėta, kad didinant šių polisacharidų koncentraciją, tendencingai didėja ir VGP vertės. Ši tendencija fiksuojama bandiniuose tiek su NAALG, tiek su KAALG. Mišinių su KAALG atveju nustatyta, kad visų bandinių VGP sumažėja dėl sutankėjusios gelinės struktūros [96].

Vertinant PEK mišinių su KAALG įvairiais santykiais VGP vertes nustatyta, kad po modifikacijos kalcio jonais barjeras vandens garams yra sustiprinamas (gautos mažiausios VGP vertės). Nustatyta priešinga šių bandinių VGP kitimo tendencija, lyginant su prieš tai aptartais NAALG / PEK bandiniais, t. y., didėjant PEK koncentracijai, VGP didėja. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad PEK, kaip ir NAALG, po karboksigrupių modifikacijos kalcio jonais sudaro netirpius gelius, tačiau PEK gelio susidarymui didelę įtaką turi metilinimo laipsnis. Aukšto metilinimo laipsnio PEK nesudaro gelių po modifikacijos kalcio jonais, nes didžioji dalis karboksigrupių yra metilintos ir negali prisijungti kalcio jonų [139]. Taigi, sumažėjęs bandinių iš PEK ir KAALG VGP gali būti paaiškinamas iš dalies netirpaus PEK gelio susidarymu, veikiant kalcio jonais.

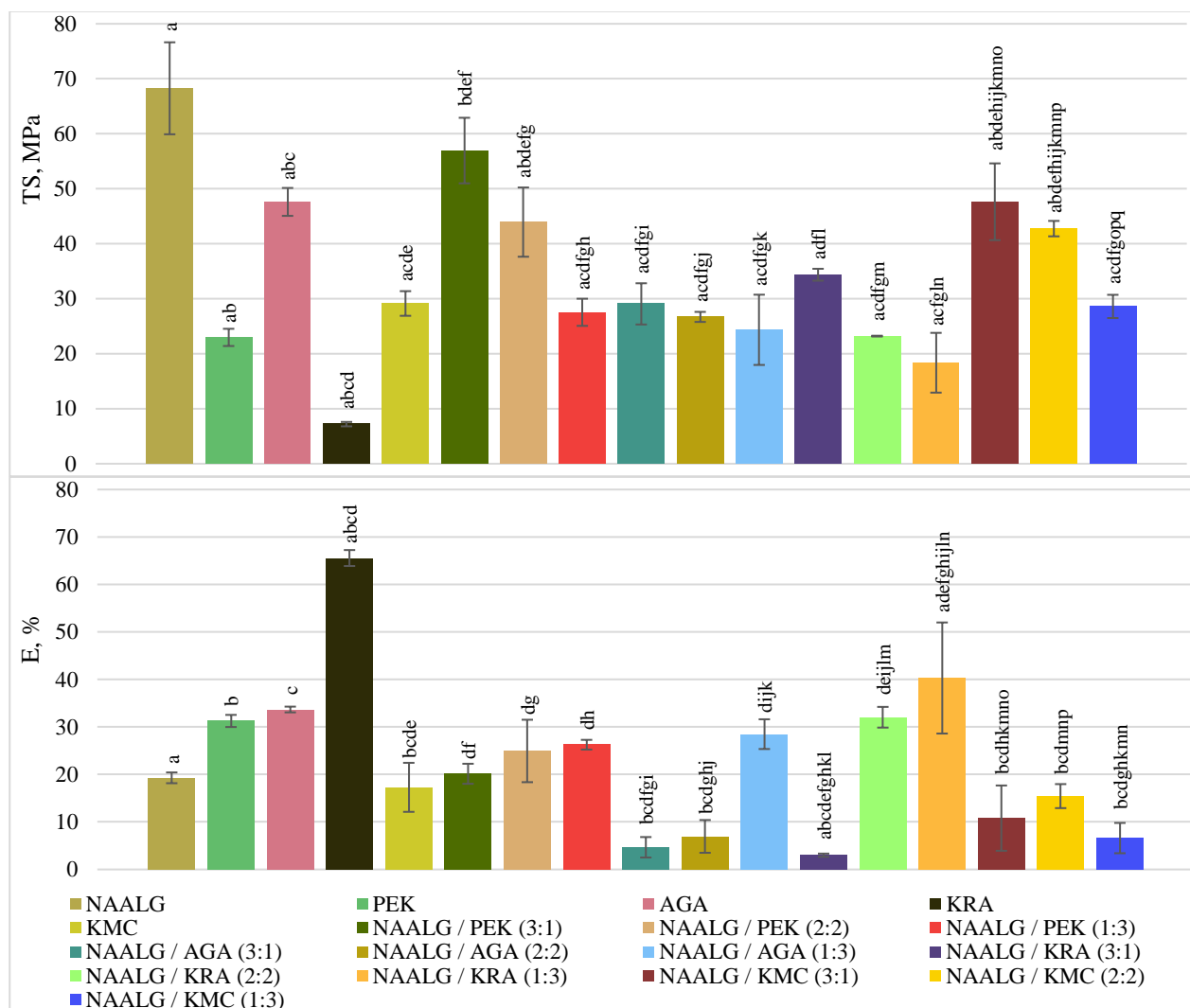
Iš gautų tyrimo rezultatų galima daryti išvadą, kad didžiausiu VGP pasižymi bioplėvelės, sudarytos iš PEK, KRA, KMC bei jų mišinių su NAALG. Pastebėta, kad bioplėvelių VGP sumažėja atlikus jų sudėtyje esančio NAALG modifikaciją kalcio jonais. Toks efektas pasireiškia dėl tankios KAALG gelinės struktūros bei karboksigrupių dalinio neutralizavimo kalcio jonais. Taip pat būtina paminėti tai, kad tyrimo rezultatams įtakos turėjo į bandinių sudėtį pridėtas glicerolis. Mokslinėje literatūroje pateikiama tyrimų rezultatų, kurių metu nustatyta, kad didinant glicerolio koncentraciją polisacharidinių bioplėvelių sudėtyje, proporcingai didėja ir jų VGP. Tai siejama su glicerolio hidrofilškumu [24].

3.2.7. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių mechaninės savybės

Mechaninis pakuočių atsparumas – tai dar viena svarbi savybė, kuri užtikrina pakuojamų produktų kokybę. Žinoma, kad iš biopolimerų suformuotos dangos ar pakuotės nepasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, todėl būtina įvertinti skirtingų gamybos metodikų bei funkcinių priedų naudojimo poveikį šioms savybėms.

Mechaninių savybių tyrimo metu buvo vertinami 18 tipų bandiniai. Mechaniniam atsparumui įvertinti nustatytos TS vertės, kurios apibūdina bandinio stiprumą, bei E vertės, kurios apibūdina bandinio elastiškumą. Vizualiai įvertinus suformuotų bandinių atsparumą mechaniniam poveikiui buvo

pastebėta, kad didžioji dalis iš jų pasižymi trapumu, todėl į visų bioplėvelių sudėtį buvo pridėta 30 % glicerolio. Būtina paminėti tai, kad bandinių, kurių sudėtyje buvo KAALG, mechaninių savybių iširti nepavyko dėl didelio jų trapumo. Suformuotų bandinių trapumas galėjo pasireikšti dėl dviejų priežasčių: dėl tankios gelinės struktūros, kuri susidaro modifikuojant kalcio jonais, bei dėl glicerolio išsiplovimo iš bioplėvelės modifikacijos metu (tai patvirtina 3.2.1 skyrelyje atlikta bandinių FTIR spektrų analizė). Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.11 paveiksle.



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, nes $p < 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

3.11 pav. Suformuotų kserogelinių polisacharidinių plėvelių TS ir E vertės

Analizuojant gautas TS vertes nustatyta, kad didžiausiu stiprumu pasižymėjo NAALG, AGA, NAALG / PEK (3:1) bei NAALG / KMC (3:1) bandiniai, kurių TS vertės atitinkamai buvo $68,273 \pm 8,364$ MPa, $47,614 \pm 2,538$ MPa, $56,951 \pm 5,961$ MPa, $47,640 \pm 6,980$ MPa. M. Cheng'as ir kiti [140] atlikę NAALG bioplėvelių (2,5 %) mechaninių savybių tyrimus nustatė, panašias šių bandinių TS vertes ($76,460 \pm 1,310$ MPa). Manoma, kad tokios tendencijos gali būti susijusios su stipria NAALG tarpmolekuline sąveika. Nustatyta, kad didinant NAALG koncentraciją bioplėvelėse, kurios sudarytos iš polisacharidinių mišinių, atitinkamai didėja ir TS vertės. Apibendrinant galima teigti, kad NAALG maišymas su kitais polisacharidais gali pagerinti suformuotų bioplėvelių mechaninį atsparumą.

Iš gautų tyrimo rezultatų nustatyta, kad mažiausiomis TS vertėmis pasižymėjo KRA bandiniai ($7,201 \pm 0,401$ MPa). Taip pat nustatyta, kad didinant KRA koncentraciją bioplėvelėse su NAALG, tendencingai mažėja šių bandinių TS vertės. Tai rodo sumažėjusį šių bioplėvelių mechaninį stiprumą.

S. Yoo'as ir J. M. Krochta [141] nustatė iš kukurūzų krakmolo suformuotų bioplėvelių TS, kuris apytiksliai buvo 3,5 MPa. Toks rezultatų skirtumas gali būti paaiškinamas skirtingos rūšies krakmolo naudojimu bei skirtingos gamybos metodikos taikymu. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad KRA mechaninės savybės priklauso nuo sudėtyje esančio amilozės ir amilopektino santykio. Nustatyta, kad didėjant amilozės kiekiui, TS vertės didėja dėl kompaktiškesnės struktūros susidarymo. Amilopektinas dėl didelio šakotumo nesudaro tokios tankios struktūros, todėl tai trukdo susidaryti tarpmolekulinėms sąveikoms, nuo kurių priklauso bandinių mechaninis stiprumas [141].

Vertinant bandinių E rezultatus nustatyta, kad didžiausiu elastingumu pasižymėjo bandiniai iš KRA ir AGA, kurių E vertės atitinkamai $65,575 \pm 1,681$ % ir $33,681 \pm 0,604$ %. Yoo'as ir J. M. Krochta [141] taip pat ištyrė KRA plėvelių elastingumo savybes. Nustatyta, kad šių bioplėvelių E vertės apytiksliai siekė 40 %. Rezultatų skirtumai galėjo pasireikšti dėl tokių pačių priežasčių kaip ir nustatant TS vertes. Didėsnis KRA bioplėvelių elastingumas mokslinėje literatūroje aiškinamas geresne KRA ir glicerolio tarpusavio sąveika [141].

Vertinant bioplėvelių, suformuotų iš polisacharidinių mišinių, elastingumą nustatyta, kad didėjant KRA, AGA ir PEK koncentracijoms proporcingai didėja ir E vertės. Didžiausiu elastingumu pasižymėjo NAALG / KRA (1:3), NAALG / KRA (2:2) ir NAALG / AGA (1:3) bandiniai, kurių E vertės atitinkamai buvo $40,310 \pm 11,691$ %, $32,050 \pm 2,181$ %, $28,491 \pm 3,130$ %.

Atlikus gautų tyrimo rezultatų analizę galima daryti išvadą, kad didžioji dalis suformuotų bioplėvelių pasižymėjo gana geromis mechaninėmis savybėmis, kurios leidžia jas taikyti įvairių pakuočių gamyboje. Nustatyta, kad didžiausiu atsparumu mechaniniam poveikiui pasižymėjo bioplėvelės iš NAALG. Šio polisacharido pridėjimas gali pagerinti ir kitų polisacharidinių bioplėvelių mechanines savybes. Gauti tyrimo rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad visi naudoti polisacharidai yra suderinami, nes nebuvo užfiksuota netendencingo didelio mechaninių savybių suprastėjimo [142].

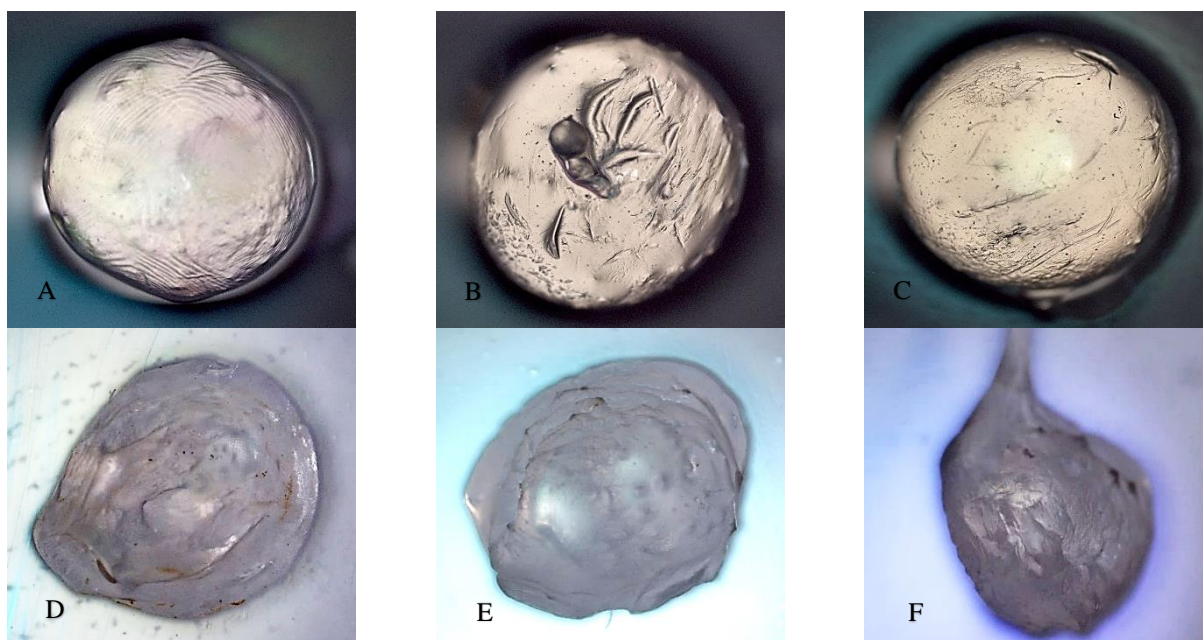
3.3. Hidrogelinių kapsulių savybių tyrimai

Suformavus hidrogelines KAALG kapsules, buvo atliekamas jų savybių vertinimas: paviršiaus morfologijos tyrimai, drėgmės kiekio nustatymas, brinkimas skirtinguose tirpikliuose, įkapsuliavimo efektyvumo tyrimas skirtingose terpėse bei temperatūrose, kalcio ir natrio jonų kiekio modelinėje sistemoje nustatymas ir kapsulių poveikio vandens pH tyrimas.

3.3.1. Hidrogelinių kapsulių paviršiaus morfologija

Hidrogelinių kapsulių paviršiaus morfologija yra svarbus faktorius, kuris stipriai susijęs su kitomis fizikinėmis savybėmis. Norint įvertinti suformuotų KAALG kapsulių paviršių bei galimus defektus buvo atliktas paruoštų bandinių mikroskopavimas optiniu mikroskopu.

Paviršiaus morfologinių savybių tyrime buvo analizuojami iš trijų skirtingų NAALG koncentracijų (0,5 %, 1,0 %, 1,5 %) suformuoti bandiniai. Norint įvertinti džiovinimo poveikį kapsulių morfologijai taip pat buvo vertinami tapatūs išdžiovinti bandiniai. Optiniu mikroskopu padarytos bandinių nuotraukos yra pateiktos 3.12 paveiksle.



3.12 pav. Drėgnų (A-C) bei išdžiovintų (D-F) skirtingos koncentracijos KAALG kapsulių optinės mikroskopijos vaizdai (A, D – 0,5 %, B, E – 1,0 %, C, F – 1,5 %)

Atliekant drėgnų KAALG kapsulių paviršiaus morfologijos analizę nustatyta, kad visų bandinių paviršius buvo nelygus, t. y., pasižymėjo nedideliais iškilimais bei įdubimais. Pastebėta, kad ant A bandinio paviršiaus yra susiformavęs raukšlių tinklas. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad tai KAALG gelinis tinklas, kuris dėl mažos NAALG koncentracijos (0,5 %) yra netankus ir jį galima įžiūrėti optiniu mikroskopu [96]. Kituose bandiniuose tokio aiškaus gelio tinklo nesimato dėl didesnės NAALG koncentracijos, kuri lemia tankesnio gelio tinklo susidarymą. Vertinant bandinių defektus nustatyta, kad ant bandinių B ir C paviršiaus matomi įtrūkimai / įpjovimai. Manoma, kad šie defektai galėjo atsirasti gamybos metu, kuomet kapsulės pilamos ant metalinio sietelio, norint pašalinti kalcio chlorido tirpalą. Aptarti defektai nenustatyti ant A bandinių paviršiaus galimai dėl elastingesnės, mažiau įtemptos gelinės struktūros. Taip pat nustatyta, kad B bandinyje yra oro burbuliukų, kurie galėjo susiformuoti užpildant dalinamąjį piltuvą paruoštu NAALG tirpalu.

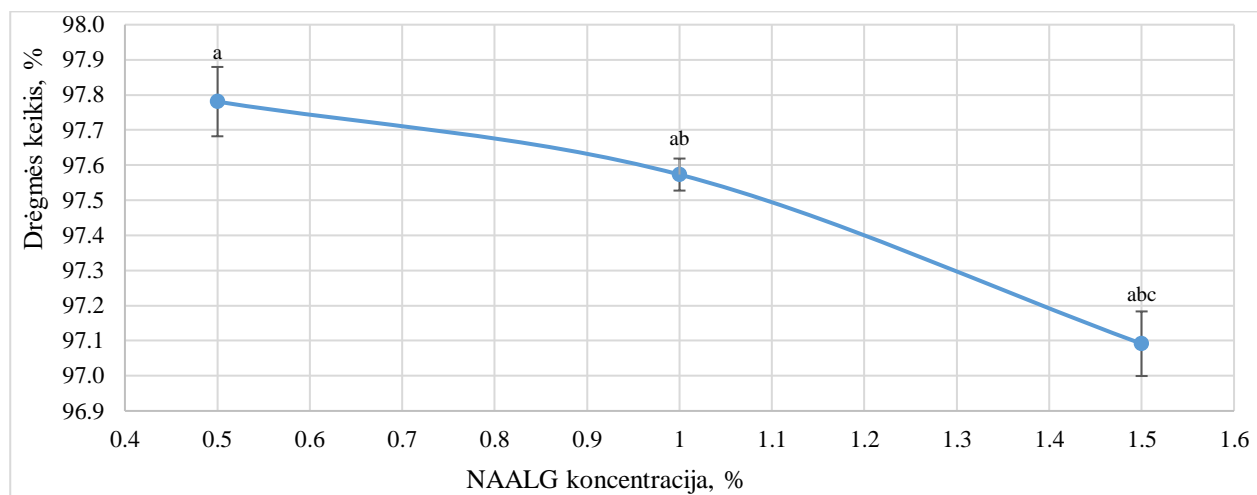
Atliekant išdžiovintų bandinių paviršiaus morfologijos analizę nustatyta, kad D ir E bandiniai po džiovinimo visiškai prarado sferinę formą bei pasižymėjo dideliais paviršiaus nelygumais. Toks sferos susitraukimas mokslinėje literatūroje aiškinamas mechanškai silpnos gelinės struktūros suirimu dėl dehidratacijos proceso [143]. Vertinant F bandinį pastebėta, kad po džiovinimo forma iš dalies yra išlaikoma dėl tankesnės gelinės struktūros, tačiau po džiovinimo išryškėja gamybos metu susiformavusi uodegėlė, todėl bandinys nebegali būti laikomas sferinės formos. M. M. Elnashar'as ir kiti [143] nustatė, kad kapsulės, suformuotos iš 2 % bei didesnės koncentracijos NAALG tirpalų, po džiovinimo išlaiko bandinio formą dėl mechanškai stiprios ir tankios gelinės struktūros.

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad visi bandiniai pasižymi paviršiaus nelygumais. Analizuojant pastebėta, kad ant B ir C bandinių paviršiaus matomi defektai kaip įtrūkimai / įpjovimai bei oro burbuliukai. Norint išvengti šių defektų būtina tobulinti kapsulių gamybos metodiką. Vertinant džiovinimo poveikį kapsulių morfologijai buvo nustatyta, kad tik 1,5 % KAALG kapsulės iš dalies išlaiko pradinę formą.

3.3.2. Drėgmės kiekis hidrogelinėse kapsulėse

Drėgmės kiekio nustatymas leidžia sužinoti bandiniuose esančio vandens procentinę dalį. Vandens kiekis tiriamuose objektuose leidžia interpretuoti apie susidariusio gelio tankumą bei parodo tikslinės medžiagos kiekį tam tikrame bandinyje.

Šio tyrimo metu buvo vertinamas drėgmės kiekis, esantis skirtingos koncentracijos (0,5 %, 1,0 %, 1,5 %) KAALG kapsulėse. Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.13 paveiksle.



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, nes $p < 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

3.13 pav. Drėgmės kiekio priklausomybė nuo NAALG koncentracijos

Vertinant gautus tyrimo rezultatus nustatyta, kad didžiausiu drėgmės kiekiu pasižymėjo kapsulės, suformuotos iš 0,5 % NAALG tirpalo ($97,781 \pm 0,099$ %). Nustatyta, kad didinant NAALG koncentraciją, suformuotos kapsulės pasižymi atitinkamai mažėjančiu drėgmės kiekiu. Iš 1,5 % NAALG tirpalo suformuotos kapsulės pasižymėjo šiek tiek mažesniu drėgmės kiekiu ($97,091 \pm 0,092$ %). Toks tendencingas drėgmės kiekio mažėjimas didėjant NAALG koncentracijai siejamas su tankesnės KAALG gelinės struktūros susidarymu, esant didesniai NAALG makromolekulių kiekiui. J. Li ir kiti [144] nustatė, kad KAALG kapsulės, suformuotos iš 1 % NAALG, pasižymėjo 93,3 % drėgmės kiekiu. Tokius rezultatų skirtumus galėjo lemti skirtingos sudėties NAALG, kuris, priklausomai nuo G ir M blokų santykio, skiriasi savo fizikinėmis savybėmis [61].

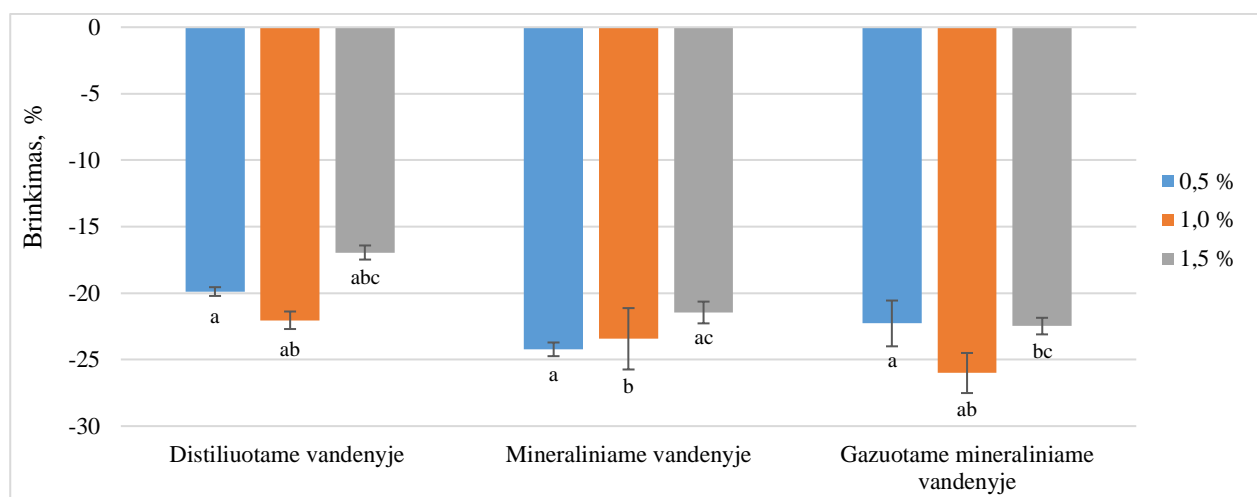
Taigi, galima daryti išvadą, kad didėjant naudojamam NAALG koncentracijai dėl susidarancios vis tankesnės KAALG gelinės struktūros, bandinių sudėtyje proporcingai mažėja drėgmės kiekis.

3.3.3. Hidrogelinių kapsulių brinkimas distiliuotame, gazuotame ir negazuotame mineraliniame vandenyje

Polisacharidiniai geliai dažniausiai yra hidrofilinės medžiagos, ši savybė gali lemti stiprų minėtų medžiagų brinkimą vandeniniuose tirpaluose. Žinoma, kad kalcio jonais modifikuotas NAALG pasižymi didesniu atsparumu vandens poveikiui. Tačiau norint išplėsti KAALG hidrogelių naudojimą įvairiose pramonės srityse būtina iširti jų brinkimą skirtinguose vandeniniuose tirpaluose.

Šis tyrimas buvo atliktas su trijų tipų hidrogelinėmis KAALG kapsulėmis (0,5 %, 1,0 %, 1,5 %). Visi bandiniai 4 h buvo brinkinami skirtinguose tirpikliuose (distiliuotame vandenyje, gazuotame ir

negazuotame mineraliniame vandenyje). Po brinkinimo įvertinus masių skirtumus buvo apskaičiuotos bandinių brinkimo vertės. Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.14 paveiksle.



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, nes $p < 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

3.14 pav. Hidrogelinių KAALG kapsulių brinkimas distiliuotame vandenyje, gazuotame ir negazuotame mineraliniame vandenyje

Atlikus gautų brinkimo duomenų analizę nustatyta, kad nei vienas tiriamas bandinys skirtingose terpėse nepasižymėjo brinkimu. Šiuo atveju nustatytas priešingas efektas, t. y., visų bandinių masės sumažėjo. Mažiausias masės sumažėjimas užfiksuotas brinkinant KAALG kapsules distiliuotame vandenyje. S. K. Bajpai ir S. Sharma [103] nustatė, kad kapsulių, suformuotų iš KAALG, masė po 6 h brinkinimo distiliuotame vandenyje sumažėja apie 40 %. Tokį reiškinį mokslininkai aiškina malurono blokų, kurie nesudaro gelinės struktūros, ištirpimu. Taip pat teigiama, kad minėtos kapsulės nepasižymi brinkimu distiliuotame vandenyje dėl tankiai sukryžmintos KAALG gelinės struktūros.

Būtina paminėti tai, kad mažiausiu masės sumažėjimu (priklausomai nuo bandinio koncentracijos) visose terpėse pasižymėjo bandiniai, suformuoti iš 1,5 % NAALG tirpalo. Tokia tendencija gali būti aiškinama tankesne bandinių geline struktūra, kuri apsunkina tirpių medžiagų pašalinimą [69].

Vertinant negazuoto ir gazuoto mineralinio vandens poveikį bandinių brinkimui nustatyta, kad šiuose tirpikliuose bandinių masės sumažėja lyginant su bandiniais, kurie brinkinti distiliuotame vandenyje. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad vykstant jonų mainams kalcio jonus, surišančius gelio struktūrą, gali pakeisti natrio jonai, kurie padidina KAALG gelių brinkimą ir tirpumą [112]. Todėl galima teigti, kad bandinių masių sumažėjimas yra susijęs su natrio jonų prisijungimu, kurie padidina tirpumą. Šiek tiek didesnis bandinių masės sumažėjimas gazuotame mineraliniame vandenyje gali būti susijęs su anglies dioksido poveikiu, tačiau tai pagrindžiančių tyrimų mokslinėje literatūroje nerasta.

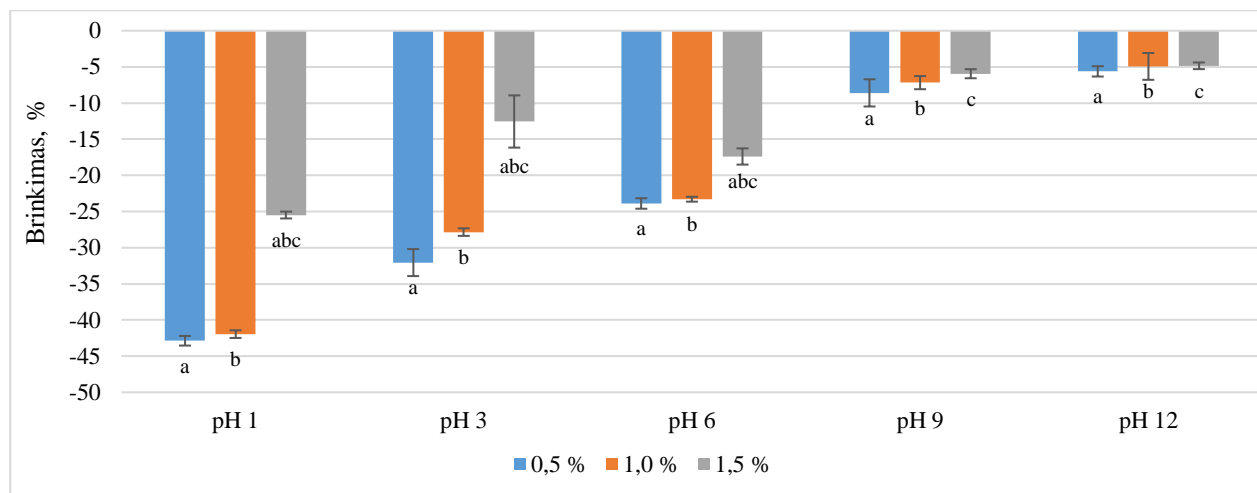
Apibendrinant galima daryti išvadą, kad visi bandiniai pasižymėjo masės sumažėjimu, nepriklausomai nuo naudojamo tirpiklio. Nustatytas bandinių masės sumažėjimas gali būti susijęs su malurono blokų ištirpimu [103].

3.3.4. Terpės pH poveikis hidrogelinių kapsulių brinkimui

Polisacharidinių gelių brinkimo laipsnis gali priklausyti nuo terpės pH. Atlikti moksliniai tyrimai su polisacharidų hidrogeliais parodė, kad pH pokytis gali paveikti sudaryto kompleksio krūvį dėl

funkcinių grupių disociacijos laipsnio kitimo [104]. Todėl norint charakterizuoti KAALG hidrogelių brinkimą būtina ištirti skirtingų pH verčių poveikį, kuris gali lemti bandinių degradaciją.

Šio tyrimo metu buvo vertinamas trijų skirtingų koncentracijų (0,5 %, 1,0 %, 1,5 %) KAALG kapsulių brinkimas skirtingo pH terpėse (1, 3, 6, 9, 12) po 2 h. Taip pat įvertintas ir laiko poveikis brinkimui, kai pH vertės yra 1 ir 2. Gauti tyrimų rezultatai pateikti 3.15–3.17 paveiksluose.



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, kai tirpiklio pH 1, 3, 6 ($p < 0,05$), o pH 9 ir pH 12 tirpikliuose gauti rezultatai statistiškai nereikšmingi, nes $p > 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

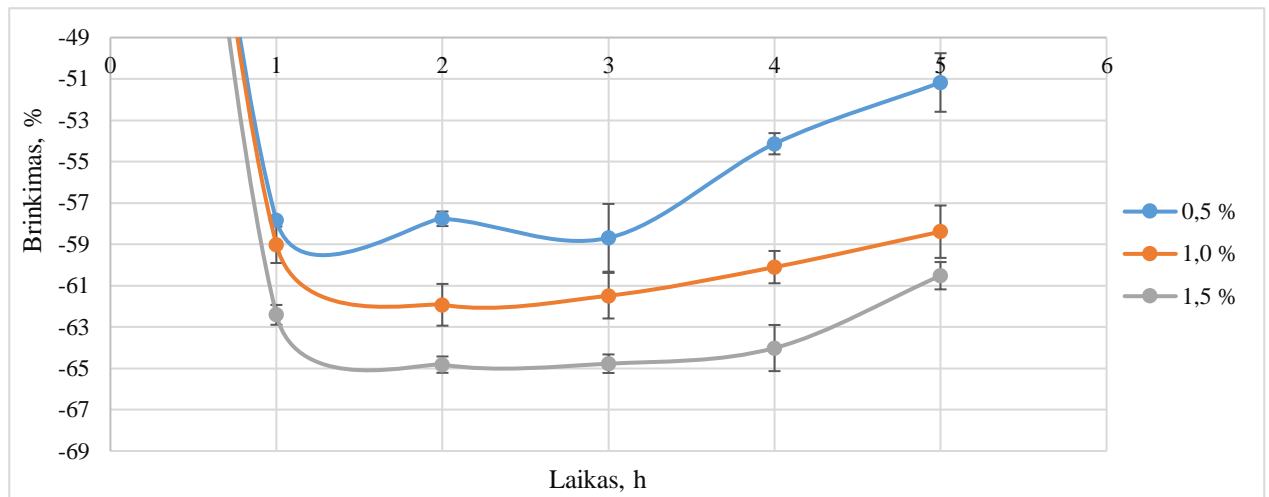
3.15 pav. Hidrogelinių KAALG kapsulių brinkimas skirtingo pH terpėse

Analizuojant bandinių brinkimo vertes po 2 h skirtingame pH (žr. 3.15 pav.) nustatyta, kad nei vienas bandinys nepasizymėjo padidėjusia mase. Nustatyta, kad bandinių masė mažėja mažėjant pH vertėms. Didžiausias masės sumažėjimas nustatytas brinkinant bandinius pH 1 terpėje. Iš jų daugiausiai masės prarado 0,5 % ir 1,0 % kapsulės (atitinkamai $-42,873 \pm 0,667$ %, $-41,959 \pm 0,529$ %). Mažiausiu masės sumažėjimu pasižymėjo KAALG kapsulės, brinkintos pH 12 terpėje. Šiuo atveju visų bandinių brinkimo vertės svyravo apie - 5 %.

O. S. Lee ir kiti [104] nustatė, kad KAALG kapsulių brinkimo tūriai padidėjo, didinant pH vertes. Brinkimas, esant pH 13, buvo 1,7 karto didesnis nei tuomet, kai terpės pH yra lygus 1. Teigiama, kad aukštesnės pH vertės sąlygoja kalcio ir alginato joninės sąveikos susilpnėjimą, t. y., esant aukštomis pH vertėms, natrio jonai lengviau išstumia kalcio jonus.

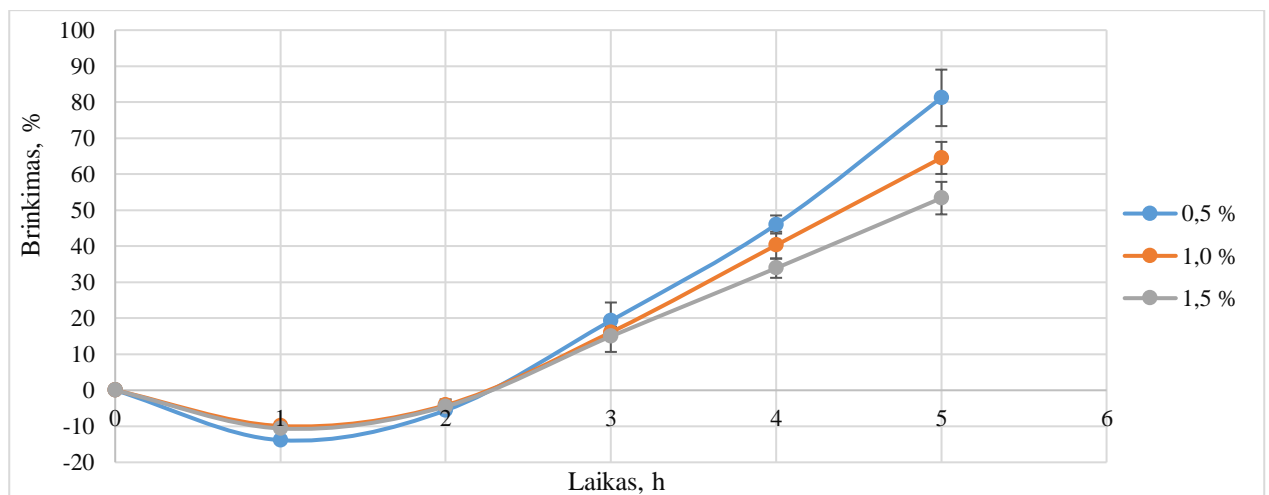
3.3.3. skyrelyje įvertinus tai, kad neutralioje terpėje bandiniai praktiškai nebrinksta, galima teigti, jog šioje terpėje fiksuojamas maksimalus masės sumažėjimas po 2 h, kuris nesusijęs su hidrogelio degradacija. Todėl galima teigti, kad rūgštinėje terpėje padidėjęs bandinių tirpumas yra susijęs su jau prieš tai aptarta rūgštine hidrolize [67]. Bandinių masės padidėjimas šarminėje terpėje gali būti paaiškinamas didesnio vandens kiekio sorbcija dėl prisijungusių natrio jonų, kurie padidina bandinių hidrofiliškumą [112].

Taip pat būtina paminėti, kad mažiausiu masės sumažėjimu visose terpėse pasižymėjo bandiniai, suformuoti iš 1,5 % NAALG tirpalo. Tokia tendencija, kaip ir prieš tai atliktuose tyrimuose, gali būti paaiškinama tankesne KAALG geline struktūra [69].



3.16 pav. KAALG hidrogelinių kapsulių brinkimo priklausomybė nuo laiko, kai terpės pH 1

Atlikus bandinių brinkimo priklausomybės nuo laiko rūgštinėje (pH 1) terpėje tyrimų rezultatų analizę nustatyta, kad po 3 h brinkinimo rūgštinėje terpėje bandinių masė pradeda didėti. Tai galima paaiškinti tuo, kad rūgštinėje terpėje vyksta silpnas KAALG hidrogelių brinkimas. Nustatyta, kad didėjant bandinių koncentracijai mažėja jų brinkimo vertės. Tokia tendencija gali būti paaiškinama didesnės koncentracijos bandinių tankesne geline struktūra, kuri apsunkina vandens sorbcija [90].



3.17 pav. KAALG hidrogelinių kapsulių brinkimo priklausomybė nuo laiko, kai terpės pH 12

Vertinant bandinių brinkimo priklausomybę nuo laiko šarminėje terpėje (žr. 3.17 pav.) nustatyta, kad 0,5 %, 1,0 % ir 1,5 % bandinių brinkimo vertės didėjo, ilgėjant proceso trukmei. Toks intensyvus brinkimas šarminėje terpėje gali būti siejamas su prieš tai aptartais natrio ir kalcio jonų mainais [103]. Įvertinus kapsulių koncentracijos poveikį brinkimui šarminėje terpėje, nustatyta tokia pati kitimo tendencija kaip ir rūgštinėje terpėje.

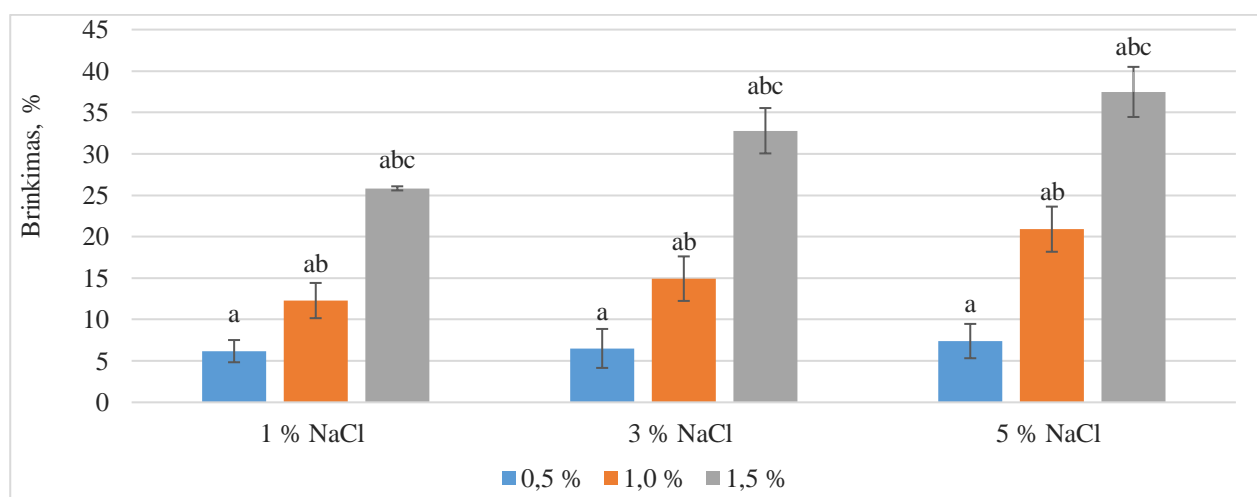
Įvertinus bandinių brinkimą po 24 h (žr. 3 priedą) nustatyta, kad bandinių rūgštinėje terpėje brinkimo vertės nežymiai padidėjo – toks efektas galėjo atsirasti dėl jau prieš tai aptartos rūgštinės hidrolizės [67]. Tačiau įvertinus bandinių brinkimą šarminėje terpėje nustatyta, kad visos KAALG kapsulės ištirpo 100 %. Mokslinėje literatūroje teigiama, jog tai nulemia lengvesni natrio ir kalcio jonų mainai šarminėje terpėje. Natrio jonai, prisijungę prie gelinės struktūros, padidina sąveiką su vandens molekulėmis ir tai lemia tolesnį kapsulių ištirpimą [103].

Taigi, galima daryti išvadą, kad rūgštinėje terpėje vyksta labai silpnas kapsulių brinkimas, kuris konkuruoja su degradacijos procesu. Mažėjanti bandinių masė leidžia daryti prielaidą, kad KAALG kapsulės degradoja dėl rūgštinės hidrolizės. Taip pat galima teigti, kad bandinių masės padidėjimas šarminėje terpėje yra susijęs su kalcio ir natrio jonų mainais, kurie sąlygoja didesnio vandens kiekio sorbcija bei visišką ištirpimą. Nustatyta, kad abiejuose terpėse didžiausiu brinkimu pasižymėjo bandiniai, suformuoti iš 0,5 % NAALG. Tokia tendencija gali pasireikšti dėl retesnės šių bandinių gelinės struktūros, kuri leidžia vandeniui lengviau sorbuotis į bandinį.

3.3.5. Natrio chlorido poveikis hidrogelinių kapsulių brinkimui

Alginatei yra hidrofiliniai, anijoniniai polisacharidai, tačiau juos modifikuojant kalcio jonais galima sudaryti gelius, kurie pasižymi stabilumu vandeninėje terpėje. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad natrio ir kalcio jonų mainų procesas lemia hidrogelinių KAALG kapsulių brinkimą bei degradaciją [103].

Šio tyrimo metu buvo vertinamas skirtingos koncentracijos (0,5 %, 1,0 %, 1,5 %) KAALG hidrogelinių kapsulių brinkimas 1 %, 3 % ir 5 % koncentracijos natrio chlorido tirpaluose. Bandinių brinkimo vertės buvo fiksuojamos kas 1 h (1–6 h, 24 h). Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.18 paveiksle.



*rezultatai yra statistiškai reikšmingi, nes $p < 0,05$;

*rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.

3.18 pav. KAALG hidrogelinių kapsulių brinkimo (po 24 h) priklausomybė nuo natrio chlorido tirpalo koncentracijos (1, 3, 5 %)

Atlikus gautų tyrimų rezultatų analizę nustatyta tendencija, kad didinant natrio chlorido koncentraciją, greitėja brinkimo procesas bei didėja visų tipų bandinių brinkimo vertės. Didžiausiu brinkimu pasižymėjo KAALG kapsulės, mirkytos 5 % natrio chlorido tirpale (0,5 % – $7,396 \pm 0,248$ %, 1,0 % – $0,902 \pm 2,737$ %, 1,5 % – $37,473 \pm 3,024$ %).

Nustatyta, kad didėjant kapsulių koncentracijai, jų brinkimas visuose NaCl tirpaluose atitinkamai didėja. Didžiausiu brinkimu šiuo atveju pasižymėjo 1,5 % KAALG kapsulės. Tai galima paaiškinti tankėjančia suformuotų kapsulių geline struktūra, kuri gali absorbuoti daugiau vandens.

S. K. Bajpai ir S. Sharma [103] nustatė, kad iš 4 % NAALG suformuotos kapsulės 0,5 % ir 1,0 % natrio chlorido tirpaluose pasižymėjo atitinkamai 95 ± 12 % ir 360 ± 17 % brinkimu. Didesnį šių

bandinių brinkimą galėjo lemti tai, jog eksperimentas buvo atliekamas su džiovintomis KAALG kapsulėmis. Taigi, brinkimas galėjo padidėti dėl džiovinimo metu dalinai suirusios gelinės struktūros.

Iš gautų tyrimo rezultatų pastebėta, kad didėjanti natrio chlorido koncentracija lemia spartesnį bandinių brinkimą (žr. 4 priedą). Nustatyta, kad po 1 h brinkinimo 0,5 %, 1,0 % ir 1,5 % KAALG kapsulių, brinkintų 5 % natrio chlorido tirpale, brinkimo vertės atitinkamai buvo 17 %, 14,5 % ir 22 % didesnės nei bandinių, mirkytų 1 % natrio chlorido tirpale.

Mokslinėje literatūroje teigiama, jog kalcio ir natrio jonų mainai lemia „kiaušinių dėžutės“ struktūros suirimą ir tai padidina vandens sorbcija į kapsules. Hidratuotos kapsulės pradeda degraduoti, todėl galima teigti, kad prisijungę natrio jonai lemia gelinės struktūros suirimą [103].

Iš gautų tyrimo rezultatų galima daryti išvadą, jog natrio chloridas sukelia KAALG kapsulių brinkimą. Nustatyta, jog didėjant kapsulių bei natrio chlorido koncentracijoms, brinkimo vertės didėja. Taip pat būtina paminėti, kad bandiniai po 24 h neištirpo. Tai galima sieti su mažu tirpiklio tūrio naudojimu, kuris galėjo lemti kalcio ir natrio jonų pusiausvyros susidarymą terpėje ir kapsulėje.

3.3.6. Hidrogelinių kalcio alginato kapsulių įkapsuliavimo efektyvumas

Vieni iš populiariausių biopolimerų, kurie gali būti naudojami aktyvių junginių imobilizavimui, yra alginatai. Juos naudojant, imobilizacijos procesas atliekamas švelniomis sąlygomis (pH ir temperatūra), kurios neigiamai nepaveikia imobilizuojamų medžiagų savybių. Geliai iš alginatų pasižymi netoksiskumu bei biologiniu suderinamumu – tai išplečia jų pritaikymo galimybes įvairiose pramonės šakose imobilizuojant fermentus, ląsteles, bakterijas ir t. t. [145].

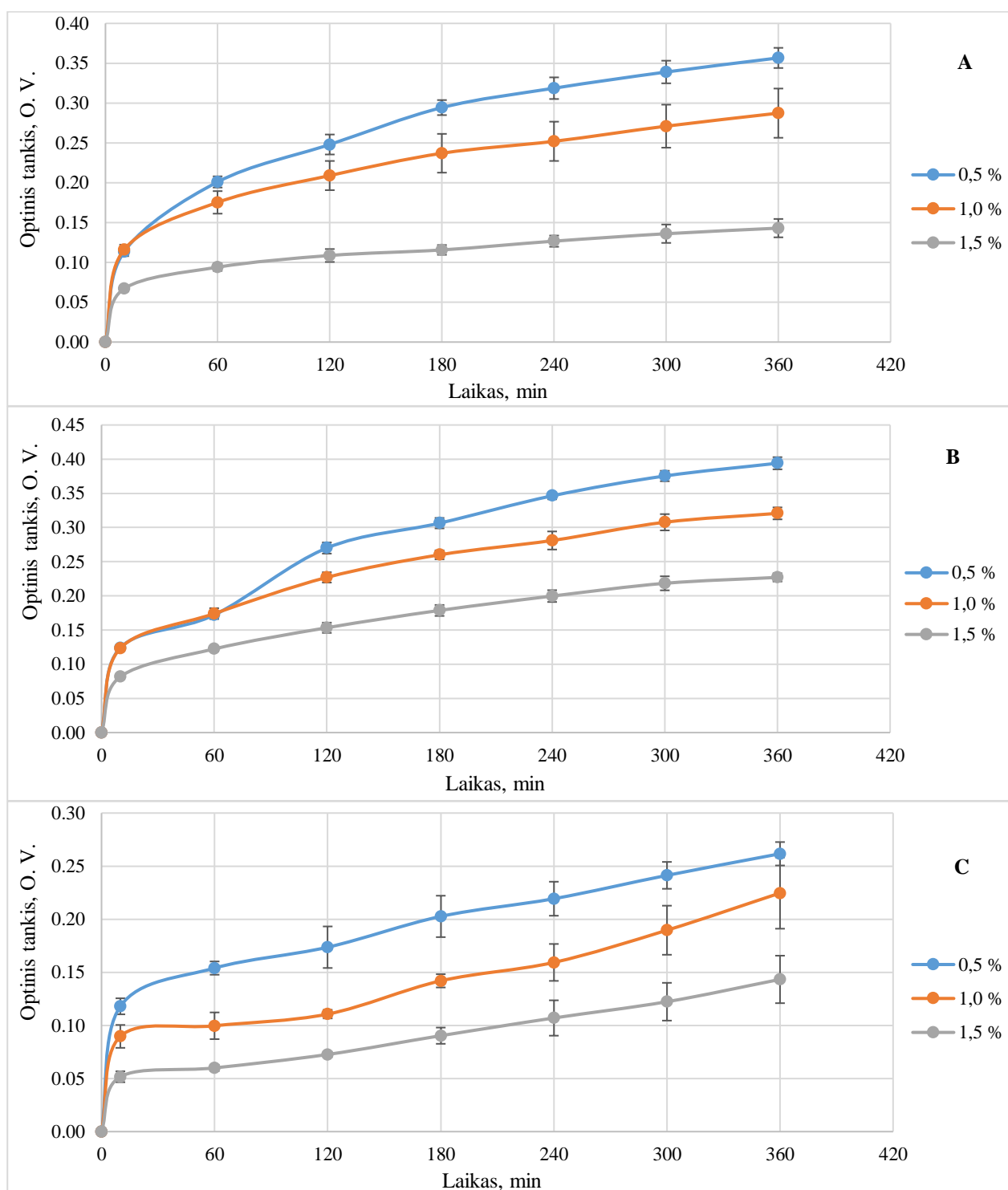
Šio tyrimo metu buvo vertinamas skirtingos koncentracijos (0,5 %, 1,0 %, 1,5 %) KAALG kapsulių įkapsuliavimo efektyvumas. Kaip modelinė medžiaga įkapsuliavimui buvo pasirinktas briliantinis mėlynasis, kurio pasišalinimas iš kapsulės buvo vertinamas fiksuojant tirpiklio optinio tankio vertes kas 1 h. Priimama, kad didėjančios optinio tankio vertės apibūdina prastėjantį įkapsuliavimo efektyvumą, o mažėjančios – gerėjantį. Tyrimas atliktas trijose skirtingose terpėse: rūgštinėje terpėje (pH 3), distiliuotame vandenyje (~ pH 7) ir šarminėje terpėje (pH 9). Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.19 paveiksle.

Atliekant gautų tyrimo rezultatų analizę nustatyta, jog visose terpėse didėjant kapsulių koncentracijai išsiplovusio briliantinio mėlynojo koncentracija mažėja. M. M. Elnashar'as ir kiti [143] nustatė, kad didinant NAALG koncentraciją nuo 1 % iki 4 %, jų įkapsuliavimo efektyvumas didėja. Teigiama, jog tokia tendencija pasireiškia dėl tankėjančios KAALG gelių struktūros didėjant NAALG koncentracijai, kuri lemia sunkesnę briliantinio mėlynojo pasišalinimą iš gelinės struktūros.

Iš gautų tyrimo rezultatų nustatyta, kad po 6 h didžiausiomis optinio tankio vertėmis pasižymėjo bandiniai, mirkyti distiliuotame vandenyje. 0,5 %, 1,0 % ir 1,5 % KAALG kapsulių optinių tankių vertės atitinkamai buvo $0,394 \pm 0,009$ O. V., $0,321 \pm 0,009$ O. V., $0,227 \pm 0,006$ O. V..

J. J. Chuang'as ir kiti [112] nustatė panašias tendencijas tirdami 1,6 % KAALG kapsulių su briliantiniu mėlynuoju įkapsuliavimo efektyvumą rūgštinėje bei neutralioje terpėse. Tyrimo metu gauti rezultatai parodė, jog neutralioje terpėje buvo užfiksuotas didesnis ir spartesnis briliantinio mėlynojo pasišalinimas. Teigiama, jog tai lemia KAALG mikrostruktūros kitimas (gelinės struktūros

susitraukimas), kuris atsiranda mažėjant tirpiklio pH. Todėl susitraukusi KAALG gelinė struktūra efektyviau sulaiko modelinę medžiagą kapsulės viduje.



3.19 pav. KAALG kapsulių su brilliantiniu mėlynuoju įkapsuliavimo efektyvumo vertinimas: A – rūgštinėje terpėje (pH 3), B – distiliuotame vandenyje (~pH 7), C – šarminėje terpėje (pH 9)

Vertinant įkapsuliavimo efektyvumą šarminėje terpėje nustatyta, kad po 6 h išlaikymo visi bandiniai pasižymėjo mažiausiomis optinio tankio vertėmis, lyginant su kitose terpėse mirkytais bandiniais. Tačiau nustatyta, jog šių bandinių optinio tankio vertės po 4 h pradėjo didėti greičiau, priešingai nei distiliuotame vandenyje ir rūgštinėje terpėje, kuriose optinio tankio vertėčių augimas po 4 h sulėtėja.

Priešinga bandinių įkapsuliavimo efektyvumo šarminėje terpėje kitimo tendencija gali būti susijusi su prieš tai aptartais kalcio ir natrio jonų mainais, kurie lemia kapsulių brinkimą ir degradaciją [112].

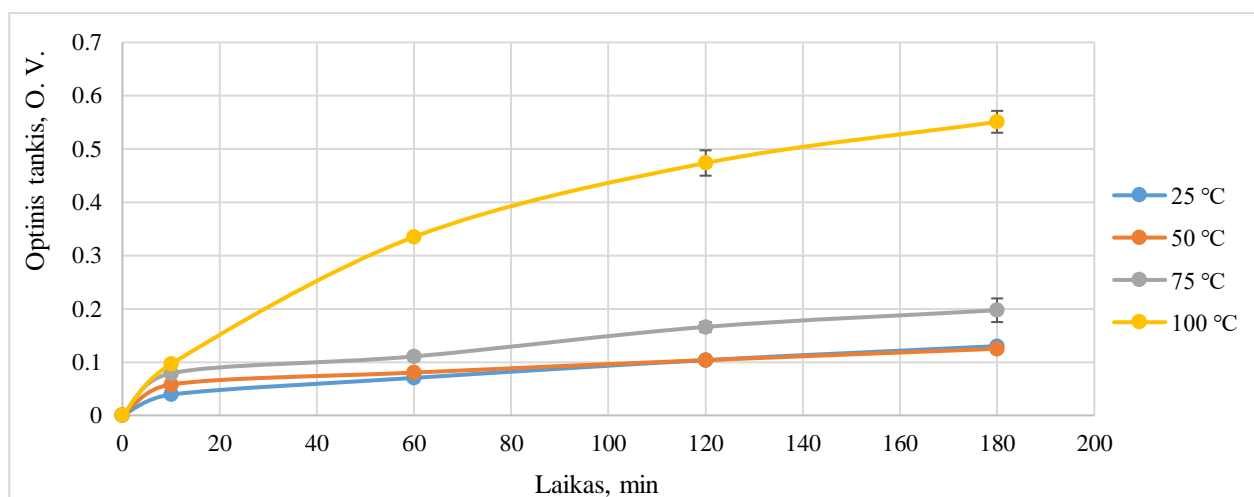
Vertinant bandinių optinių tankių vertes skirtingose terpėse po 24 h (žr. 5 priedą) nustatyta, kad šarminėje terpėje optinio tankio vertės buvo didžiausios, lyginant su kitose terpėse laikytais bandiniais. Didėjant KAALG kapsulių koncentracijai atitinkamai optinio tankio vertės buvo $0,549 \pm 0,022$ O. V. $0,531 \pm 0,018$ O. V. $0,477 \pm 0,048$ O. V. Taigi galima teigti, jog tai patvirtina prieš tai aptartą KAALG kapsulių degradaciją šarminėje terpėje.

Apibendrinant tyrimo rezultatus galima daryti išvadą, kad didžiausiu įkapsuliavimo efektyvumu visose terpėse pasižymėjo kapsulės, suformuotos iš 1,5 % NAALG, nes šių bandinių optinio tankio vertės buvo mažiausios. Taip pat būtina paminėti, kad rūgštinėje terpėje dėl KAALG gelinės struktūros susitraukimo bandinių įkapsuliavimo efektyvumas buvo didesnis, lyginant su bandiniais, laikytais kitose terpėse. Todėl ši KAALG gelių savybė leidžia išplėsti jų pritaikymo galimybes rūgštinėje terpėje.

3.3.7. Hidrogolinių kapsulių įkapsuliavimo efektyvumo priklausomybė nuo temperatūros

Svarbus fizikinis faktorius, galintis lemti KAALG kapsulių savybių kitimą, yra temperatūra. Žinoma, jog temperatūra pagreitina tokius procesus kaip difuzija, tirpumas ir kita. Todėl siekiant platesnio KAALG kapsulių pritaikymo įvairiose pramonės srityse būtina ištirti temperatūros poveikį įkapsuliavimo efektyvumui.

Šio tyrimo metu buvo vertinamas 1,5 % KAALG kapsulių įkapsuliavimo efektyvumas distiliuotame vandenyje skirtingose temperatūrose (25 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C). Bandinių optinio tankio vertės fiksuojamos kas 1 h, bendra tyrimo trukmė 3 h. Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.20 paveiksle.



3.20 pav. Įkapsuliavimo efektyvumo priklausomybė nuo temperatūros

Iš gautų tyrimo rezultatų nustatyta, kad didėjanti terpės temperatūra sumažina įkapsuliavimo efektyvumą. Pastebėta, jog didžiausiomis optinio tankio vertėmis pasižymėjo bandiniai, kurie buvo laikyti 100 °C temperatūroje 3 h ($0,551 \pm 0,021$ O. V.). D. Serp'as ir kiti [98] nustatė, jog KAALG kapsulės, veikiamos 100 °C temperatūra, nedegraduoja bei išlaiko natūralią struktūrą. Todėl didesnis ir spartesnis briliantinio mėlynojo išsiplovimas iš gelinės struktūros kaitinant aukštesnėje nei 50 °C temperatūroje gali būti paaiškinamas difuzijos proceso paspartinimu [146].

Taip pat būtina paminėti, kad 25 °C ir 50 °C temperatūrose laikyti bandiniai pasižymėjo panašiomis optinio tankio vertėmis, todėl galima teigti, kad KAALG kapsulės išlaiko stabilų įkapsuliavimo efektyvumą temperatūrų intervale 25–50 °C. Ši savybė gali lemti platesnį jų pritaikymą įvairiose pramonės srityse.

Taigi, iš gautų tyrimo rezultatų galima daryti išvadą, kad didėjanti terpės temperatūra (> 50 °C) paspartina brilliantinio mëlynojo išsiplovimą iš kapsulės gelinės struktūros, todėl jų įkapsuliavimo efektyvumas mažėja.

3.3.8. Kalcio ir natrio jonų kiekio bei pH pokyčio vertinimas modelinėje sistemoje

Kapsulių, suformuotų iš KAALG, stabilumas įvairiose terpėse yra svarbi savybė, kuri lemia jų pritaikymo galimybes įvairiose pramonės srityse. Todėl būtina įvertinti naudojamos terpės (kapsulių laikymui) poveikį kapsulių degradacijai.

Šio tyrimo metu modelinėje sistemoje (gazuotas mineralinis vanduo / 1 % KAALG kapsulės) buvo vertinamas kalcio ir natrio jonų kiekio bei bandinių terpės pH kitimas trijų mėnesių laikotarpyje. Katijonų kiekis bandiniuose bei terpės pH kitimas buvo fiksuojamas kas mėnesį. Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Natrio ir kalcio jonų kiekio ir pH kitimas modelinėje sistemoje

	Kontrolė	Po 1 mėn.	Po 2 mėn.	Po 3 mėn.	Pokytis
Natrio jonų koncentracija, mg/l	1,85 ± 0,07	5,00 ± 0,00	4,95 ± 0,07	10,10 ± 0,42	8,25
Kalcio jonų koncentracija, mg/l	47,9 ± 0,14	68,95 ± 0,21	67,35 ± 0,35	73,25 ± 1,48	25,35
pH vertės	4,81 ± 0,00	4,82 ± 0,09	4,69 ± 0,01	4,71 ± 0,06	-0,10

Iš gautų tyrimo rezultatų nustatyta, kad po trijų mėnesių laikymo gazuotame mineraliniame vandenyje KAALG kapsulės liko neištirpusios. Tačiau nustatyta, kad katijonų (Na^+ ir Ca^{2+}) koncentracija po trijų mėnesių padidėjo atitinkamai: 5,5 (Na^+) ir 1,5 (Ca^{2+}) karto. Tokį katijonų kiekio didėjimą terpėje gali lemti įvairios priežastys. Viena iš priežasčių gali būti vykstantys kalcio ir natrio jonų mainai KAALG kapsulėse [104]. KAALG kapsulių gelinėje struktūroje po modifikacijos likę nepakeisti natrio jonai bei kalcio chlorido likučiai taip pat galėjo lemti katijonų kiekio padidėjimą modelinėje sistemoje.

Vertinant kapsulių pH vertes nustatyta, kad terpių pH vertės po trijų mėnesių praktiškai nepakito. Nustatytas nežymus terpės pH sumažėjimas nuo pH 4,81 iki 4,71 gali būti siejamas su matavimo aparatūros paklaida. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad KAALG kapsulės rūgštinėje terpėje degradoja dėl vykstančios rūgštinės hidrolizės. Todėl įvertinus tai, jog terpės pH vertė buvo apytiksliai 4,8, galima teigti, kad šis procesas taip pat galėjo lemti katijonų koncentracijos padidėjimą [67].

Apibendrinant tyrimo rezultatus galima daryti išvadą, kad KAALG kapsulės nepakeičia naudotos terpės pH vertės. Taip pat būtina paminėti tai, kad pasirinktoje terpėje vyksta silpna KAALG kapsulių degradacija, kuri lemia didėjančias katijonų (Na^+ ir Ca^{2+}) koncentracijas.

4. Rekomendacijų dalis

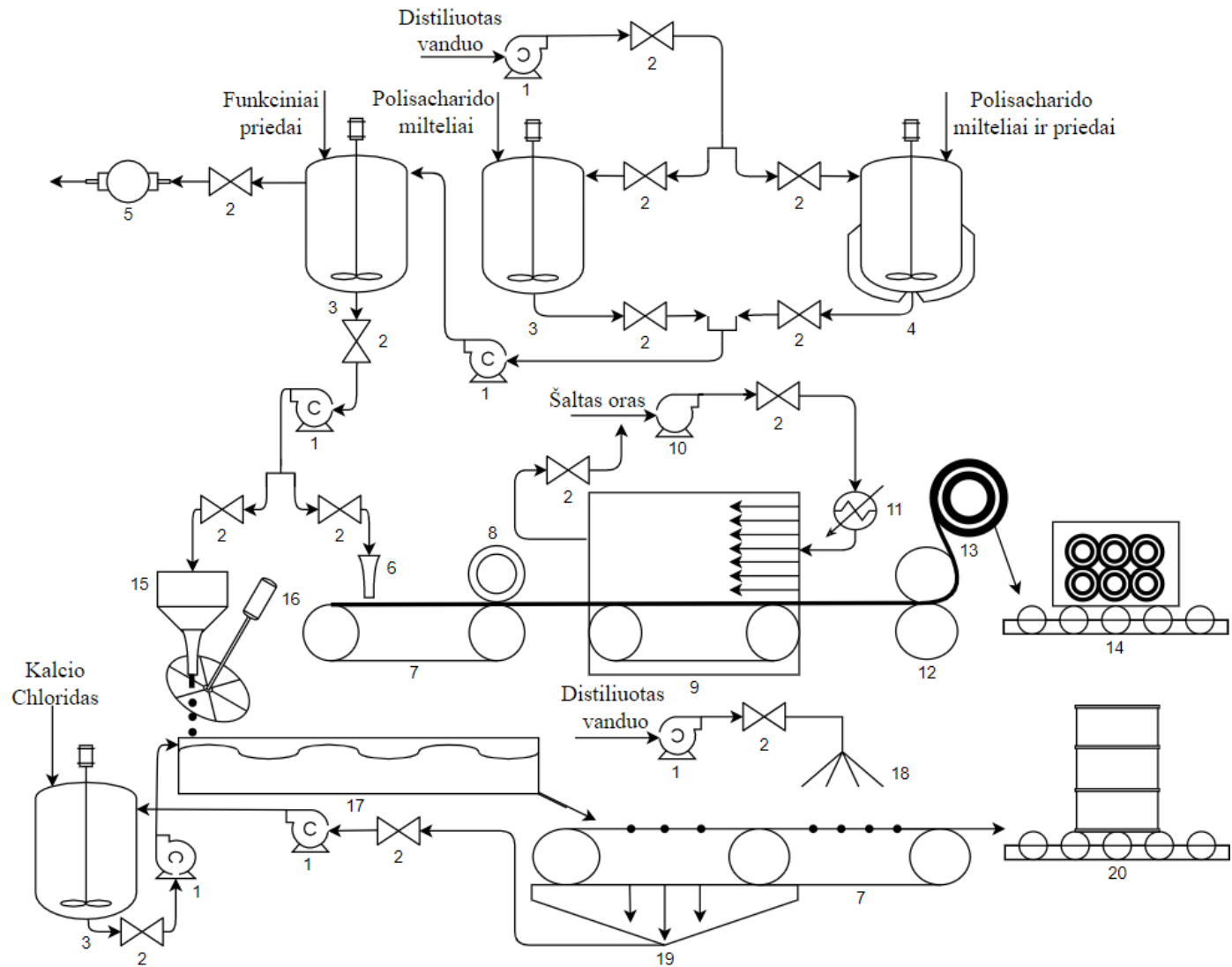
Rekomendacijų dalyje pateikta polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių ir hidrogelinių KAALG kapsulių gamybos aparatūrinė schema (žr. 4.1 pav.).

Kambario temperatūros distiliuotas vanduo išcentrinio siurbliu (1) tiekiamas pro vožtuvą (2) į nekaitinamą (3) ir kaitinamą (4) reaktorius su maišyklėmis. Į nekaitinamą (3) reaktorių pridedama polisacharido miltelių, kurio tirpalo paruošimui nereikalingas kaitinimas, ir priedų (jei reikia). Į kaitinamą (4) reaktorių pridedama polisacharido, kurio tirpalo paruošimui reikalingas kaitinimas, miltelių ir priedų (jei reikia). Reaktoriuose (3) ir (4) maišymas vykdomas tol, kol polisacharido milteliai pilnai ištirpsta.

Paruošti skirtingi vandeniniai polisacharidų tirpalai pro vožtuvą (2) tiekiami į papildomą reaktorių su maišykle (3) tam, kad jų mišinys būtų homogenizuotas. Į šį reaktorių (3), jei reikia, taip pat pridedama funkcinų priedų. Vakuuminio siurbliu (5) pro vožtuvą (2) iš reaktoriaus (3) išsiurbiamas oras, t. y., sudaromas vakuumas tam, kad būtų pašalinti oro burbuliukai iš polisacharidinių tirpalų. Paruošti polisacharidiniai tirpalai siurbliu (1) per vožtuvą (2) tiekiami į kserogelinių bioplėvelių ir hidrogelinių kapsulių gamybos linijas.

Atliekant polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių gamybą polisacharidinis tirpalas pro vožtuvą (2) tiekiamas į purkštuką (6), pro kurį tirpalas liejamas ant juostinio konvejerio (7). Volas (8) paskirsto tirpalą tolygiai visame paviršiuje tam, kad būtų suformuota vienodo storio bioplėvelė. Termostate (9) atliekamas džiovimas. Norint paspartinti džiovimo procesą naudojamas karšto oro srautas, kuris sudaromas išcentrinio kompresoriumi (10) tiekiant šaltą orą pro vožtuvą (2) į šildymo prietaisą (11). Toliau karšto oro srautas nukreipiamas į termostatą (9). Pilnai išdžiovinta kserogelinė bioplėvelė praeina pro volus (12) ir yra susukama ant ritės (13). Tuomet ritės su kserogeline bioplėvele konvejeriu tiekiamos į pakavimo prietaisą (14).

Atliekant hidrogelinių KAALG kapsulių gamybą, polisacharidinis tirpalas pro vožtuvą (2) tiekiamas į lašintuvą (15). Tam, kad suformuoti taisyklingos formos ir vienodo dydžio sferines kapsules, naudojamas pjovimo aparatas (16), kuris leidžia kontroliuoti šias kapsulių charakteristikas. Suformuoti polisacharidinio tirpalo lašeliai lašinami į kalcio chlorido tirpalo vonią (17). Tam tikrą laiką tarpą tirpale išlaikytos kapsulės nuteka ant juostinio konvejerio (7). Kalcio chlorido tirpalas nuteka į surinkimo indą (19), iš kurio pro vožtuvą (2) išcentrinio siurbliu (1) grąžinamas į reaktorių su maišykle (3). Reaktoriuje (3) sureguliuojama reikiama kalcio chlorido koncentracija, tuomet tirpalas pro vožtuvą (2) išcentrinio siurbliu (1) tiekiamas atgal į kalcio chlorido vonią (17). Suformuotos hidrogelinės kapsulės nuplaunamos distiliuotu vandeniu, kuris tiekiamas išcentrinio siurbliu (1) pro vožtuvą (2) į purkštukus (18). Hidrogelinės kapsulės juostiniu konvejeriu (7) tiekiamos į pakavimo įrenginį (20), kuriame kapsulės supilamos į statines su distiliuotu vandeniu.



Eil. Nr.	Pavadinimas
1	Išcentrinis siurblys
2	Vožtuvas
3	Reaktorius su maišykle
4	Reaktorius su maišykle ir šildytuvu
5	Vakuuminis siurblys
6	Purkštukas
7	Juostinis konvejeris
8	Volas
9	Termostatas
10	Išcentrinis kompresorius
11	Šildytuvai
12	Volai
13	Produkto susukimo ritė
14	Pakavimo įrenginys
15	Lašintuvas
16	Pjovimo aparatas
17	Tirpalų vonia
18	Purkštukai
19	Tirpiklių surinkimo talpa
20	Pakavimo įrenginys

Grupė	KTU Cheminės technologijos fakultetas	Magistro baigiamasis projektas			
TMB-9	Studentas	Almantas Tamošaitis	Maistinių polisacharidinių gelių sudėtis ir savybės		
	Vadovas	Doc. dr. Jonas Damašius			
	Recenzentas	Doc. dr. Ina Jasutienė	Polisacharidinių kserogelių ir hidrogelių gamybos aparatūrinė schema		
	Maisto mokslo ir technologijos katedra Radvilėnų pl. 19, Kaunas		2021	Lapas 1	Lapų 1

4.1 pav. Polisacharidinių kserogelių ir hidrogelių gamybos aparatūrinė schema

Išvados

1. Iš skirtingų polisacharidų bei jų mišinių (natrio alginatas, kalcio alginatas, pektinas, agaras, krakmolai, karboksimetilceliuliozė) suformuotos kserogelinės bioplėvelės su ir be glicerolio. Taip pat atlikta skirtingos koncentracijos (0,5 %, 1,0 %, 1,5 %, 2,0 %, 2,5 %, 3,0 %) hidrogelinių kalcio alginato kapsulių gamyba.
2. Įvertinta bioplėvelių iš polisacharidinių kserogelių sudėtis ir savybės:
 - Nustatyta, kad visos polisacharidinės bioplėvelės pasižymi joms būdingomis funkcinėmis grupėmis. Vertinant bioplėveles iš polisacharidinių mišinių nustatyta funkcinių grupių kiekio kitimo tendencija, priklausomai nuo polisacharido koncentracijos bandinyje.
 - Nustatyta, kad natrio alginato modifikavimui kalcio jonais tinkamiausia (mažiausias tirpumas) kalcio chlorido koncentracija yra 2 %, o modifikacijos trukmė 5 min.
 - Nustatyta, kad bandiniai iš natrio alginato, pektino ir karboksimetilceliuliozės pasižymi 100 % tirpumu distiliuotame vandenyje. Taip pat nustatyta, kad šie polisacharidai padidina kitų daugiakomponenčių bioplėvelių tirpumą. Nustatyta, kad bioplėvelės, kurių sudėtyje yra natrio alginato, paveikus kalcio jonais, tirpumo vertės sumažėja. Mažiausiu tirpumu distiliuotame vandenyje pasižymėjo kalcio alginato bioplėvelės ($4,723 \pm 1,038$ %). Vertinant bandinių tirpumą rūgštinėje bei šarminėje terpėse nustatyta, kad visų bandinių (išskyrus natrio alginatą rūgštinėje terpėje) tirpumo vertės padidėja.
 - Nustatytas bandinių, kurių sudėtyje yra agaro ir krakmolo, tirpumo padidėjimas, didinant aplinkos temperatūrą.
 - Nustatyta, kad visų bioplėvelių (be kalcio alginato) paviršiaus vilgymo kampai yra $< 90^\circ$. Didžiausia vilgymo kampo vertė pasižymėjo bioplėvelės iš krakmolo ($63,637 \pm 1,234^\circ$).
 - Nustatyta, kad bandiniuose didėjant kalcio alginato koncentracijai jų vandens garų pralaidumo vertės mažėja. Geriausiomis vandens garų barjerinėmis savybėmis pasižymėjo kalcio alginato bioplėvelės ($1,782 \pm 0,349 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Taip pat nustatyta, kad bandiniai iš kalcio alginato ir pektino mišinių pasižymėjo sumažėjusiomis vandens garų pralaidumo vertėmis.
 - Nustatyta, kad didžiausiu stiprumu pasižymėjo bioplėvelės iš natrio alginato ($68,273 \pm 8,364$ MPa). Taip pat nustatyta tendencija, jog didinant šio polisacharido koncentraciją kituose bandiniuose didėja jų tempimo stiprio vertės. Nustatyta, kad didžiausiu elastingumu pasižymi bandiniai iš krakmolo ($65,575 \pm 1,681$ %).
3. Įvertintos hidrogelinių kalcio alginato kapsulių savybės:
 - Vertinant hidrogelinių kapsulių morfologines savybes nustatyta, kad ant kapsulių paviršiaus yra įvairių mechaninių pažeidimų bei oro burbuliukų.
 - Nustatyta, kad hidrogelinės kalcio alginato kapsulės nebrinksta distiliuotame vandenyje bei rūgštinėje terpėje. Tačiau nustatytas padidėjęs kapsulių brinkimas šarminėje terpėje bei natrio chlorido tirpaluose.
 - Nustatyta, kad didžiausiu įkapsuliavimo efektyvumu visose terpėse pasižymėjo kapsulės, suformuotos iš 1,5 % natrio alginato. Taip pat nustatyta, kad rūgštinėje terpėje įkapsuliavimo efektyvumas buvo didesnis, lyginant su bandiniais, laikytais kitose terpėse.
4. Įvertinus modelinėje sistemoje esančių katijonų kiekį nustatyta, kad natrio ir kalcio jonų koncentracija po 3 mėn. atitinkamai padidėjo 8,25 mg/l ir 25,35 mg/l. Vertinant bandinių pH, nenustatyta žymių terpės pH verčių pokyčių per visą tyrimo laikotarpį.
5. Pateikta bioplėvelių iš polisacharidinių kserogelių bei kalcio alginato hidrogelinių kapsulių gamybos aparatūrinė schema.

Literatūros sąrašas

1. LAU, W. W. Y., et al. Evaluating scenarios toward zero plastic pollution. *Science* [interaktyvus]. American Association for the Advancement of Science, 2020, 1–12 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1126/science.aba9475](https://doi.org/10.1126/science.aba9475).
2. Statista: Production of plastics worldwide from 1950 to 2019 [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
3. D'AMBRIERES, W. Plastics recycling worldwide: current overview and desirable changes, *Field Actions Science Reports* [interaktyvus]. 2019, **19**, 1–21 [žiūrėta 2021-05-08]. ISSN 1867-139X. Prieiga per: <http://journals.openedition.org/factsreports/5102>
4. CHAE, Y. ir Y. J. AN. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Environmental Pollution* [interaktyvus]. 2018, **240**, 387–395 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.envpol.2018.05.008](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.008).
5. GARCIA-GONZALEZ, C. A., et al. Polysaccharide-based aerogel microspheres for oral drug. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2015, **117**, 797–806 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2014.10.045](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.045).
6. HASSAN, B., et al. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2018, 109, 1095–1107 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2017.11.097](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.097).
7. RAGHAV, P. K., N. AGARWAL ir M. SAINI. Edible coating of fruits and vegetables: a review. *International Journal of Scientific Research and Modern Education* [interaktyvus]. 2016, **1**, 1. ISSN 2455-5630 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/331298687_EDIBLE_COATING_OF_FRUITS_AND_VEGETABLES_A_REVIEW
8. BEZBARUAH, A. N., et al. Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. 2009, **166**(2-3), 1339–1343 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.jhazmat.2008.12.054](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.054).
9. GARAVAND, F., et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2017, **104**, 687–707 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2017.06.093](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.093).
10. EKIERT, M., A. MLYNIEC ir T. UHL. The influence of degradation on the viscosity and molecular mass of poly(lactide acid) biopolymer. *Diagnostyka* [interaktyvus]. 2015, **16**(4), 63–70 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. ISSN 1641-6414. Prieiga per: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-8b0a1735-de49-41df-ba4a-85ca9aa553a9>
11. RHIM, J. W., H. M. PARK ir C. S. HA. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science* [interaktyvus]. 2013, **38**(10-11), 1629–1652 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008).
12. VIEIRA, M. G. A., et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. 2011, **47**(3), 254–263 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011).
13. SIRACUSA, V. ir I. BLANCO. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers*

- [interaktyvus]. 2020, **12**(8), 1641 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.3390/polym12081641](https://doi.org/10.3390/polym12081641).
14. TANG, X. Z., et al. Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Materials, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. 2012, **52**(5), 426–442 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1080/10408398.2010.500508](https://doi.org/10.1080/10408398.2010.500508).
 15. LEUNG, M. Y. K., et al. Polysaccharide biological response modifiers. *Immunology Letters* [interaktyvus]. 2006, **105**(2), 101–114 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.imlet.2006.01.009](https://doi.org/10.1016/j.imlet.2006.01.009).
 16. GHAFAR, A., et al. Mesoporous guar galactomannan based biocomposite aerogels through enzymatic crosslinking. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [interaktyvus]. 2017, **94**, 93–103 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.compositesa.2016.12.013](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.12.013).
 17. BABU, R., K. O'CONNOR ir R. SEERAM. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials* [interaktyvus]. 2013, **2**, 1–16 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1186/2194-0517-2-8](https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8).
 18. TUMWESIGYE, K. S., J. C. OLIVEIRA ir M. J. SOUSA-GALLAGHER. New sustainable approach to reduce cassava borne environmental waste and develop biodegradable materials for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life* [interaktyvus]. 2016, **7**, 8–19 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.fpsl.2015.12.001](https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.12.001).
 19. CRUZ-ROMERO, M. ir J. P. KERRY. Crop-based biodegradable packaging and its environmental implications. *CAB Reviews Perspectives in Agriculture Veterinary Science Nutrition and Natural Resources* [interaktyvus]. 2008, **3**, 1–25. [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1079/PAVSNNR20083074](https://doi.org/10.1079/PAVSNNR20083074).
 20. VISAKH, P. M., et al. Starch-Based Bionanocomposites: Processing and Properties. In: *Polysaccharide Building Blocks: A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials* [interaktyvus] Hoboken: Wiley. 2012, pp. 289–308 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. ISBN: 9780470874196. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118229484#page=293>
 21. ORTEGA-TORO, R., et al. Active bilayer films of thermoplastic starch and polycaprolactone obtained by compression molding. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2015, **127**, 282–290 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2015.03.080](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.080).
 22. JIMÉNEZ, A., et al. Effect of sodium caseinate on properties and ageing behaviour of corn starch based films. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2012, **29**, 265–271 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.foodhyd.2012.03.014](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.03.014).
 23. SOUZA, A. C., et al. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2012, **46**, 110–117 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.lwt.2011.10.018](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.10.018).
 24. MÜLLER, C. M. O., F. YAMASHITA ir J. B. LAURINDO. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2008, **72**, 82–87 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2007.07.026](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.07.026).
 25. ISOTTON, F. S., et al. The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starches films. *Industrial Crops and Products* [interaktyvus]. 2015, **76**, 717–724 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.indcrop.2015.04.005](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.04.005).

26. AVEROUS, L., et al. Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. *Polymers* [interaktyvus]. 2000, **41**, 4157–4167 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/S0032-3861\(99\)00636-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00636-9).
27. GUPTA, A. P. ir V. KUMAR. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers- Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. 2007, **43**, 4053–4074 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045).
28. CHEN, J., et al. Pectin Modifications: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. 2015, **55**(12), 1684–1698 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1080/10408398.2012.718722](https://doi.org/10.1080/10408398.2012.718722).
29. MUNARIN, F., M. C. TANZI ir P. PETRINI. Advances in biomedical applications of pectin gels. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2012, **51**(4), 681–689 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2012.07.0](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.07.0).
30. MAY, C. D. Industrial Pectins: Sources, Production and Applications. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 1990, **12**, 79–99 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/0144-8617\(90\)90105-2](https://doi.org/10.1016/0144-8617(90)90105-2).
31. RIDLEY, B. L., M. A. O'NEILL ir D. MOHNEN. Pectins: Structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry* [interaktyvus]. 2001, **57**, 929–967 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/s0031-9422\(01\)00113-3](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(01)00113-3).
32. MAAZULLAH K., B. NIZAKAT ir Z. AURANG. Optimization of Process Conditions for Pectin Extraction from Citrus Peel. *Science, Technology and Development* [interaktyvus]. 2015, **34**(1) 9–15 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.3923/std.2015.9.15](https://doi.org/10.3923/std.2015.9.15).
33. MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. *Current Opinion in Plant Biology* [interaktyvus]. 2008, **11**(3), 266–277 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.pbi.2008.03.006](https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.006).
34. PILLA, S. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications* [interaktyvus]. Scrivener Pub. 2011 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. ISBN: 9781118203699. Prieiga per: Wiley Online Library.
35. DHANAPAL, A. Edible films from Polysaccharides. *Food Science and Quality Management* [interaktyvus]. 2012, **3**, 9–17 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. ISSN 2225-0557. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/267559103_Edible_films_from_Polysaccharides
36. CAVALLARO, G., G. LAZZARA ir S. MIOLOTO. Sustainable nanocomposites based on halloysite nanotubes and pectin/polyethylene glycol blend. *Polymer Degradation and Stability* [interaktyvus]. 2013, **98**, 2529–2536 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.012](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.012).
37. MAKAREMI, M., et al. Effect of morphology and size of halloysite nanotubes on functional pectin bionanocomposites for food packaging applications. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2017, **9**, 17476–17488 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1021/acsami.7b04297](https://doi.org/10.1021/acsami.7b04297).
38. LIU, L., et al. Composite films from pectin and fish skin gelatin or soybean flour protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [interaktyvus]. 2007, **55**, 2349–2355 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1021/jf062612u](https://doi.org/10.1021/jf062612u).
39. MARINHO-SORIANO, E. ir E. BOURRET. Polysaccharides from the red seaweed *Gracilaria dura* (Gracilariales, Rhodophyta). *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2005, **96**, 379–382 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.biortech.2004.04.012](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.04.012).

40. USOV, A. I. Polysaccharides of the red algae. In: D. Horton (Ed.), *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry* [interaktyvus]. New York: Academic Press. 2011, 65, pp. 115–217 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. ISBN: 978-0-12-385520-6. Prieiga per doi: [10.1016/B978-0-12-385520-6.00004-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385520-6.00004-2).
41. LEE, W. K., et al. Biosynthesis of agar in red seaweeds: A review. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2017, **164**, 23–30 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2017.01.078](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.078).
42. ChemicalBook: *Agar* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-01-28 d.]. Prieiga per: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb6704452.htm.
43. GIOELE, C., et al. Gracilaria gracilis, Source of Agar: A Short Review. *Current Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2017, **21**, 380–386 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.2174/1385272820666161017164605](https://doi.org/10.2174/1385272820666161017164605).
44. ARMISÉN, R. ir F. GAIATAS. Handbook of Hydrocolloids. *Agar* [interaktyvus]. Spain Hispanagar S. A. 2009, 82–107 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. ISBN 978-1-84569-587-3. Prieiga per doi: [10.1533/9781845695873.82](https://doi.org/10.1533/9781845695873.82).
45. ARMISEN, R ir F. G. HISPANAGAR. *Production, properties and uses of agar*, Prieiga per: <http://www.fao.org/3/x5822e/x5822e03.htm>.
46. RHIM, J. W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2011, **2**(15), 691–699 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2011.05.010](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.010).
47. PHAN, T. D., et al. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. *Food Engineering* [interaktyvus]. 2009, **90**(4), 548–558 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.jfoodeng.2008.07.023](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.07.023).
48. ATEF, M., M. REZAEI ir R. BEHROOZ. Preparation and characterization agar-based nanocomposite film reinforced by nanocrystalline cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2014, **70**, 537–544 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2014.07.013](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.07.013).
49. ARHAM, R., et al. Physical and mechanical properties of agar based edible film with glycerol plasticizer. *International Food Research Journal* [interaktyvus]. 2016, **23**(4), 1669–1675 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per: <http://www.ifrj.upm.edu.my>
50. YADAV, M., et al. Eco-friendly synthesis, characterization and properties of a sodium carboxymethyl cellulose/graphene oxide nanocomposite film. *Cellulose* [interaktyvus]. 2013, **20**(2), 687–698 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1007/s10570-012-9855-5](https://doi.org/10.1007/s10570-012-9855-5).
51. NWOSU, O. U. ir C. M. EWULONU. Rheological Behaviour of Eco-friendly Drilling Fluids from Biopolymers. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry* [interaktyvus]. 2014, **2**(3), 50–54 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.12691/jpbpc-2-3-2](https://doi.org/10.12691/jpbpc-2-3-2).
52. YADAV, M., K. Y. RHEE ir S. J. PARK. Synthesis and characterization of grapheneoxide/carboxymethylcellulose/alginate composite blend films. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2014, **110**, 18–25 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2014.03.037](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.037).
53. KONO, H. Characterization and properties of carboxymethylcellulose hydrogels crosslinked by polyethylene glycol. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2014, **106**, 84–93 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2014.02.020](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.020).

54. KHANJANI, P., et al. Superhydrophobic Paper from Nanostructured Fluorinated Cellulose Esters. *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 2018, **10**(13), 11280–11288 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1021/acsami.7b19310](https://doi.org/10.1021/acsami.7b19310).
55. ZHAO, X., et al. Carboxymethyl cellulose and composite films prepared by electrophoretic deposition and liquid-liquid particle extraction. *Colloid and Polymer Science* [interaktyvus]. 2018, **296**(5), 927–934 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1007/s00396-018-4314-y](https://doi.org/10.1007/s00396-018-4314-y).
56. OUN, A. A. ir J. RHIM. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/cotton linter cellulose nanofibril composite films. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2015, **127**, 101–109 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2015.03.073](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.073).
57. GUTIERREZ, M. Q., et al. Carboxymethylcellulose–montmorillonite nanocomposite films activated with murta (*Ugni molinae* Turcz) leaves extract. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2012, **87**, 1495–1502 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2011.09.040](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.040).
58. SETHI, J., et al. Water resistant nanopapers prepared by lactic acid modified cellulose nanofibers. *Cellulose* [interaktyvus]. 2017, **25**(1), 259–268 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1007/s10570-017-1540-2](https://doi.org/10.1007/s10570-017-1540-2).
59. ARAVAMUDHAN, A., et al. Natural Polymers. In: *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*. [interaktyvus]. *Saint Louis: Elsevier Science & Technology*, 2014, pp. 67–89 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. ISBN 987-0-12-396983-5 Prieiga per: <https://books.google.lt>
60. DAEMI, H. ir M. BARIKAN. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Scientia Iranica* [interaktyvus]. 2012, **19**(6), 2023–2028 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.scient.2012.10.005](https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.10.005).
61. JANG, L. K., et al. A two-phase model for determining the stability constants for interactions between copper and alginic acid. *J. Phys. Chem.* [interaktyvus]. 1990, **94**, 482–488 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1021/j100364a083](https://doi.org/10.1021/j100364a083).
62. HOMAYOUNI, A., et al. Effect of Lecithin and Calcium Chloride Solution on the Microencapsulation Process Yield of Calcium Alginate Beads. *Iranian Polymer Journal* [interaktyvus]. 2007, **16**(9), 597–606 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per: <http://journal.ippi.ac.ir>.
63. ANDERSEN, T., et al. Alginates as biomaterials in tissue engineering. In: Amelia Pilar Rauter and Thisbe Lindhorst, eds. *Carbohydrate Chemistry* [interaktyvus]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011, pp. 227–258 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. ISBN: 9781849731546. Prieiga per: <https://books.google.lt>
64. HAY, I. D., et al. Microbial alginate production, modification and its applications. *Microbial biotechnology* [interaktyvus]. 2013, **6**(6), 637–650 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1111/1751-7915.12076](https://doi.org/10.1111/1751-7915.12076).
65. RODRIGUEZ, S., et al. Current Perspective and Advancements of Alginate-Based Transplantation Technologies. *Alginates* [interaktyvus]. 2020, 2–3 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.5772/intechopen.87120](https://doi.org/10.5772/intechopen.87120).
66. HAY, I. D., et al. Bacterial biosynthesis of alginates. *J Chem Technol Biotechnol* [interaktyvus]. 2010, **85**, 752–759. [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1002/jctb.2372](https://doi.org/10.1002/jctb.2372).
67. GUARINO, V., et al. Degradation properties and metabolic activity of alginate and chitosan polyelectrolytes for drug delivery and tissue engineering applications. *AIMS Materials Science*

- [interaktyvus]. 2015, **2**(4), 497–502 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.3934/materci.2015.4.497](https://doi.org/10.3934/materci.2015.4.497).
68. GIRONI, F. ir V. PIEMONTE. Bioplastics and Petroleum-based Plastics: Strengths and Weaknesses. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* [interaktyvus]. 2011, **33**(21), 1949–1959 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1080/15567030903436830](https://doi.org/10.1080/15567030903436830).
69. CHAN, L., Y. JIN ir P. W. HENG Cross-linking mechanisms of calcium and zinc in production of alginate microspheres. *International Journal of Pharmaceutics* [interaktyvus]. 2002, **242**(1–2), 255–258 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/s0378-5173\(02\)00169-2](https://doi.org/10.1016/s0378-5173(02)00169-2).
70. CASTRO-ROSAS, J., et al. Biopolymer films and the effects of added lipids, nanoparticles and antimicrobials on their mechanical and barrier properties: a review. *International Journal of Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2016, **51**(9), 1967–1978 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1111/ijfs.13183](https://doi.org/10.1111/ijfs.13183).
71. Rhim, J.W., ir P. K. W Ng. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. 2007, **47**(4), 411–433 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1080/10408390600846366](https://doi.org/10.1080/10408390600846366).
72. SKURTYS, O., et al. Food hydrocolloid edible films and coatings. In: *Food Hydrocolloids Characteristics, Properties and Structures* [interaktyvus]. Nova Science Publishers, Incorporated, 2010, pp. 41–80 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. ISBN: 9781616682699. Prieiga per: <https://books.google.lt>.
73. BARRETO, P. L. M., A. T. N. PIRES ir V. SOLDI. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. *Polymer Degradation and Stability* [interaktyvus]. 2003, **79**, 147–152 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/S0141-3910\(02\)00267-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00267-7).
74. ROJAS-GRAU, M. A., M. S. TAPIA ir O. MARTIN-BELLOSO Using polysaccharide-based edible coatings to maintain quality of fresh-cut fuji apples. *LWT Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2008, **41**, 139–147 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.lwt.2007.01.009](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.01.009).
75. PARREIDT, T. S., et al. Alginate-Based Edible Films and Coatings for Food Packaging Applications. *Foods* [interaktyvus]. 2018, **7**(10), 1–38 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.3390/foods7100170](https://doi.org/10.3390/foods7100170).
76. JOST, V., et al. Influence of plasticiser on the barrier, mechanical and grease resistance properties of alginate cast films. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2014, **110**, 309–319 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2014.03.096](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.096).
77. DUTTA, P. K., et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry* [interaktyvus]. 2009, **114**(4), 1173–1182 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.foodchem.2008.11.047](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.047).
78. CHA, D. S., ir M. S. CHINNAN Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. 2004, **44**(4), 223–237 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1080/10408690490464276](https://doi.org/10.1080/10408690490464276).
79. SAYARI, N., et al. Chitin and chitosan from the Norway lobster by-products: Antimicrobial and anti-proliferative activities. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2016, **87**, 163–171 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2016.02.057](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.057).

80. JAMRÓZ, E., ir P. KOPEL. Polysaccharide and Protein Films with Antimicrobial/Antioxidant Activity in the Food Industry: A Review. *Polymers* [interaktyvus]. 2020, **12**(6), 1289 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.3390/polym12061289](https://doi.org/10.3390/polym12061289).
81. KUORWEL, K. K., et al. Antimicrobial Activity of Biodegradable Polysaccharide and Protein-Based Films Containing Active Agents. *Journal of Food Science* [interaktyvus]. 2011, **76**(3), R90–R102 [žiūrėta 2021-05-08 d.]. Prieiga per doi: [10.1111/j.1750-3841.2011.02102.x](https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02102.x).
82. MOUSAVI KHANEGHAH, A., S. M. B. HASHEMI ir S. LIMBO. Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. *Food and Bioprocess Technology* [interaktyvus]. 2018, **11**, 1–19 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.fbp.2018.05.001](https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.05.001).
83. KUNAL, P. ir I. BANERJEE. *Polymeric Gels: Characterization, Properties and Biomedical Applications* [interaktyvus]. San Diego: Elsevier Science & Technology. 2018 [žiūrėta 2021-05-08]. ISBN: 9780081021798. Prieiga per: <https://books.google.lt>.
84. AURIEMMA, G., et al. Technologies and Formulation Design of Polysaccharide-Based Hydrogels for Drug Delivery. *Molecules* [interaktyvus]. 2020, **25**(14), 3156 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.3390/molecules25143156](https://doi.org/10.3390/molecules25143156).
85. ALI, A., ir S. AHMED. Recent Advances in Edible Polymer Based Hydrogels as a Sustainable Alternative to Conventional Polymers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [interaktyvus]. 2018, **66**(27), 6940–6967 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1021/acs.jafc.8b01052](https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b01052).
86. GAIKWAD, S. A., A. A. KULTHE ir T. R. SUTHAR,. Characterization of flavoured sweet water balls prepared by basic spherification technique. *International Journal of Chemical Studies* [interaktyvus]. 2019, **7**(1), 1714-1718 [žiūrėta 2021-05-08]. ISSN 2349–8528. Prieiga per: [https://www.researchgate.net/publication/330909638 Characterization of flavoured sweet water balls prepared by basic spherification technique](https://www.researchgate.net/publication/330909638_Characterization_of_flavoured_sweet_water_balls_prepared_by_basic_spherification_technique)
87. XIAOKE, X. An Introduction to Molecular Gastronomy. *International Youth Science* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per: <https://science4youth.wordpress.com/2018/11/24/an-introduction-to-molecular-gastronomy/>.
88. GANESAN, K., et al. Review on the Production of Polysaccharide Aerogel Particles. *Materials* [interaktyvus]. 2018, **11**(11), 2144 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.3390/ma11112144](https://doi.org/10.3390/ma11112144).
89. CHAN, E. S., et al. Prediction models for shape and size of ca-alginate macrobeads produced through extrusion–dripping method. *Journal of Colloid and Interface Science* [interaktyvus]. **338**(1), 63–72 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.jcis.2009.05.027](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.05.027).
90. WANG, B., et al. Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [interaktyvus]. 2019, **49**(4), 318–356 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1080/10643389.2018.1547621](https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1547621).
91. LARSEN, B. E., et al. Rheological characterization of an injectable alginate gel system. *BMC Biotechnology* [interaktyvus]. 2015, **15**(1), 15–29 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1186/s12896-015-0147-7](https://doi.org/10.1186/s12896-015-0147-7).
92. WILLAERT, R. ir V. NEDOVIC. Fundamentals of Cell Immobilisation Biotechnology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [interaktyvus]. 2006, **81**(4), 730-730 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1002/jctb.1535](https://doi.org/10.1002/jctb.1535).

93. LILING, G., et al. Effects of ionic crosslinking on physical and mechanical properties of alginate mulching films. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2016, **136**, 259–265 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2015.09.034](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.034).
94. MARTĂU, G. A., M. MIHAI ir D. C. VODNAR. The Use of Chitosan, Alginate, and Pectin in the Biomedical and Food Sector-Biocompatibility, Bioadhesiveness, and Biodegradability. *Polymers* [interaktyvus]. 2019, **11**(11), 1837 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.3390/polym11111837](https://doi.org/10.3390/polym11111837).
95. MOTA, A. H., et al. Design and evaluation of novel topical formulation with olive oil as natural functional active. *Pharmaceutical Development and Technology* [interaktyvus]. 2018, **23**(8), 794–805 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1080/10837450.2017.1340951](https://doi.org/10.1080/10837450.2017.1340951).
96. AYARZA, J., Y. COELLO ir J. NAKAMATSU. SEM–EDS study of ionically cross-linked alginate and alginic acid bead formation. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* [interaktyvus]. 2016, **22**(1), 1–10 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1080/1023666x.2016.1219834](https://doi.org/10.1080/1023666x.2016.1219834).
97. KIM, S., et al. Effects of Thermal Treatment on the Physical Properties of Edible Calcium Alginate Gel Beads: Response Surface Methodological Approach. *Foods* [interaktyvus]. 2019, **8**(11), 578 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.3390/foods8110578](https://doi.org/10.3390/foods8110578).
98. SERP, D., et al. Low-Temperature Electron Microscopy for the Study of Polysaccharide Ultrastructures in Hydrogels. II. Effect of Temperature on the Structure of Ca²⁺-Alginate Beads. *Biotechnology and bioengineering* [interaktyvus]. 2002, **79**(3), 253–259 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1002/bit.10287](https://doi.org/10.1002/bit.10287).
99. GAO, C., et al. Preparation and controlled degradation of oxidized sodium alginate hydrogel. *Polymer Degradation and Stability* [interaktyvus]. 2009, **94**(9), 1405–1410 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.011](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.011).
100. YANG, J. S., Y. J. XIE ir W. HE. Research progress on chemical modification of alginate: A review. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2011, **84**(1), 33–39 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2010.11.048](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.048).
101. ZHANG, X. Z., D. Q. WU ir C. C. CHU. Effect of the Crosslinking Level on the Properties of Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* [interaktyvus]. 2003, **41**, 582–593 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1002/polb.10388](https://doi.org/10.1002/polb.10388).
102. DALATY, A. A., et al. Effect of non-cross-linked calcium on characteristics, swelling behaviour, drug release and mucoadhesiveness of calcium alginate beads. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2016, **140**, 163–170 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2015.12.010](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.010).
103. BAJPAI, S. K., ir S. SHARMA. Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca²⁺ and Ba²⁺ ions. *Reactive and Functional Polymers* [interaktyvus]. 2004, **59**(2), 129–140 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.reactfunctpolym.2004.01.002](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.01.002).
104. Lee, O. S., et al. Studies on the pH-dependent swelling properties and morphologies of chitosan-calcium-alginate complexed beads. *Macromol. Chem. Phys* [interaktyvus]. 2003, **198**, 2971–2976 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1002/macp.1997.021980925](https://doi.org/10.1002/macp.1997.021980925).
105. LIAKOS, I., et al. All-natural composite wound dressing films of essential oils encapsulated in sodium alginate with antimicrobial properties. *International Journal of Pharmaceutics*

- [interaktyvus]. 2014, **463**(2), 137–145 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijpharm.2013.10.046](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.10.046).
106. SHANKAR, S., et al. Preparation of pectin/silver nanoparticles composite films with UV-light barrier and properties. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2016, **92**, 842–849 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2016.07.107](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.107).
 107. RHIM, J. W., L. F. WANG ir S. I. HONG. Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2013, **33**(2), 327–335 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.foodhyd.2013.04.002](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.04.002).
 108. HUNTRAKUL, K., ir N. HARNKARNSUJARIT. Effects of plasticizers on water sorption and aging stability of whey protein/carboxy methyl cellulose films. *Journal of Food Engineering* [interaktyvus]. 2019, **272**, 109809 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.jfoodeng.2019.109809](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109809).
 109. LAOHAKUNJIT, N., ir A. NOOMHORM. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *Starch – Stärke* [interaktyvus]. 2004, **56**(8), 348–356 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1002/STAR.200300249](https://doi.org/10.1002/STAR.200300249).
 110. ZACTITI, E. M. ir T. G. KIECKBUSCH. Release of potassium sorbate from active films of sodium alginate crosslinked with calcium chloride. *Packaging Technology and Science* [interaktyvus]. 2009, **22**(6), 349–358 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1002/pts.860](https://doi.org/10.1002/pts.860).
 111. MANDAL, S., et al. Development and evaluation of calcium alginate beads prepared by sequential and simultaneous methods. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* [interaktyvus]. 2010, **46**(4), 785–793 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1590/s1984-82502010000400021](https://doi.org/10.1590/s1984-82502010000400021).
 112. CHUANG, J. J., et al. Effects of pH on the Shape of Alginate Particles and Its Release Behavior. *International Journal of Polymer Science* [interaktyvus]. 2017, 1–9 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1155/2017/3902704](https://doi.org/10.1155/2017/3902704).
 113. ZEEB, B., et al. Formation and characterization of filled hydrogel beads based on calcium alginate: Factors influencing nanoemulsion retention and release. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2015, **50**, 27–369 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.foodhyd.2015.02.041](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.02.041).
 114. VOO, W. P., et al. Production of ultra-high concentration calcium alginate beads with prolonged dissolution profile. *RSC Advances* [interaktyvus]. 2015, **5**(46), 36687–36695 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1039/c5ra03862f](https://doi.org/10.1039/c5ra03862f).
 115. RHIM, J. W. [1. *LWT - Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2004, **37**(3), 323–330 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.lwt.2003.09.008](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2003.09.008).
 116. LEE, B. B., et al. Alginate liquid core capsule formation using the simple extrusion dripping method. *Journal of Polymer Engineering* [interaktyvus]. 2015, **35**(4), 311–318 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1515/polyeng-2014-0174](https://doi.org/10.1515/polyeng-2014-0174).
 117. DOU, L., et al. Physical properties and antioxidant activity of gelatin-sodium alginate edible films with tea polyphenols. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2018, **118**(B), 1377–1383 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2018.06.121](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.121).
 118. BALANDIS, A., et al. Chemijos inžinerija III knyga: mokomoji knyga [interaktyvus]. Kaunas: Technologija, 2010 [žiūrėta 2021-05-08]. ISBN 978-9955-25-987-9. Prieiga per: <https://www.ebooks.ktu.lt/einfo/2/chemijos-inzinerija-iii-knyga/>.

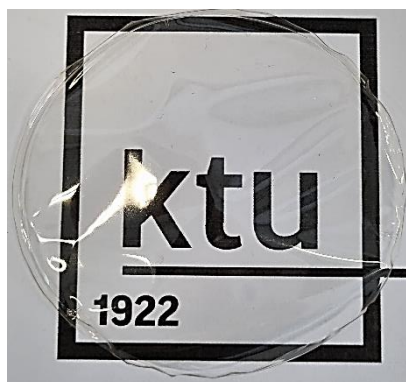
119. LAROSA, C., et al. Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate beads by microscopic, thermogravimetric, FTIR and XRD analyses. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2018, **115**, 900–906 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2018.04.138](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.138).
120. CERQUEIRA, M. A., et al. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films – A comparative study. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2012, **27**(1), 175–184 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.foodhyd.2011.07.007](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.07.007).
121. PASPARAKIS, G., ir N. BOUROPOULOS. Swelling studies and in vitro release of verapamil from calcium alginate and calcium alginate–chitosan beads. *International Journal of Pharmaceutics* [interaktyvus]. 2006, **323**(1-2), 34–42 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijpharm.2006.05.054](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.05.054).
122. FERTAH, M., et al. Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry* [interaktyvus]. 2017, **10**, S3707–S3714 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.arabjc.2014.05.003](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.003).
123. OGNJANOV, M., et al. Isolation and Characterization of Pectic Polysaccharide Fraction from In Vitro Suspension Culture of *Fumaria officinalis* L. *International Journal of Polymer Science* [interaktyvus]. 2018, 1–13 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1155/2018/5705036](https://doi.org/10.1155/2018/5705036).
124. PEIDAYESH, H., et al. Fabrication and properties of thermoplasticstarch/montmorillonite composite using dialdehyde starch as a crosslinker. *Polymer International* [interaktyvus]. 2020, **69**, 317–327 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1002/pi.5955](https://doi.org/10.1002/pi.5955).
125. GUERRERO, P., et al. Films based on proteins and polysaccharides: Preparation and physical–chemical characterization. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. 2013, **49**(11), 3713–3721 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.eurpolymj.2013.08.014](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.08.014).
126. RAMLI, S., et al. Formulation and physical characterization of Microemulsions based carboxymethyl cellulose as Vitamin c carrier. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 2015, **19**(1), 275–283. ISSN 1394-2506.
127. WILHELM, H. M., et al. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2003, **52**(2), 101–110 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/s0144-8617\(02\)00239-4](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(02)00239-4).
128. OLIVAS, G. I., ir G. V. BARBOSA-CÁNOVAS. Alginate–calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. *LWT - Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2008, **41**(2), 359–366 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.lwt.2007.02.015](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.02.015).
129. GUO, X., Structures, properties and application of alginic acid: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2020, **162**(1), 618–628 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2020.06.180](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.180).
130. WONGPHAN, P. ir N. HARNKARNSUJARIT. Characterization of starch, agar and maltodextrin blends for controlled dissolution of edible films. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2020, **156**, 80–93 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2020.04.056](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.056).
131. SOUKAINA, B., et al. Radical Depolymerization of Alginate Extracted from Moroccan Brown Seaweed *Bifurcaria bifurcata*. *Applied Sciences* [interaktyvus]. 2020, **10**(12), 4166 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.3390/app10124166](https://doi.org/10.3390/app10124166).

132. SINGH, T., T. J. TRIVEDI ir A. KUMAR. Dissolution, regeneration and ion-gel formation of agarose in room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry* [interaktyvus]. 2010, **12**(6), 1029 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1039/b927589d](https://doi.org/10.1039/b927589d).
133. BASIAK, E., A. LENART ir F. DEBEAUFORT. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2017, **98**, 348–356 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2017.01.122](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.122).
134. YUAN, Y. ir R.T. LEE. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G., HOLST, B., eds. *Surface Science Techniques* [interaktyvus]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, 3–34 [žiūrėta 2020-05-30]. ISBN 978-3-642-34242-4. Prieiga per: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-34243-1_1
135. COLIVET, J., ir R. A. CARVALHO. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. *Industrial Crops and Products* [interaktyvus]. 2017, **95**, 599–607 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.indcrop.2016.11.018](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.018).
136. JOUKI, M., et al. Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2013, **96**(1), 39–46 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.carbpol.2013.03.077](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.077).
137. BERTUZZI, M. A., et al. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering* [interaktyvus]. 2007, **80**(3), 972–978 [žiūrėta 2021-05-08] Prieiga per doi: [10.1016/j.jfoodeng.2006.07.016](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.07.016).
138. CAZÓN, P., et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2017, **68**, 136–148 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.foodhyd.2016.09.009](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009).
139. FRAEYE, I., et al. Fine-tuning the properties of pectin–calcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and environmental conditions. *Trends in Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2010, **21**(5), 219–228 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.tifs.2010.02.001](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.02.001).
140. CHENG, M., et al. Characterization and application of the microencapsulated carvacrol/sodium alginate films as food packaging materials. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2019, **141**, 259–267 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.ijbiomac.2019.08.215](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.215).
141. YOO, S., ir J. M. KROCHTA. Whey Protein–polysaccharide Blended Edible Film Formation and Barrier, Tensile, Thermal and Transparency Properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* [interaktyvus]. 2011, **91**(14), 2628–636 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1002/jsfa.4502](https://doi.org/10.1002/jsfa.4502).
142. RHIM, J. W. Physical-Mechanical Properties of Agar/κ-Carrageenan Blend Film and Derived Clay Nanocomposite Film. *Journal of Food Science* [interaktyvus]. 2012, **77**(12), N66–N73 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1111/j.1750-3841.2012.02988.x](https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02988.x).
143. ELNASHAR, M. M. et al. Investigating the Unexpected Behavior for the Release Kinetics of Brilliant Blue Encapsulated into Calcium Alginate Beads. *Eurasian Chemico-Technological Journal* [interaktyvus]. 2010, **12**(1), 69–77 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.18321/ectj209](https://doi.org/10.18321/ectj209).
144. LI, J., et al. Calcium-alginate beads loaded with gallic acid: Preparation and characterization. *LWT - Food Science and Technology* [interaktyvus]. 2016, **68**, 667–673 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.lwt.2016.01.012](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.01.012).

145. QUIROGA, E., et al. Performance improvement of araujiain, a cystein phytoprotease, by immobilization within calcium alginate beads. *Process Biochemistry* [interaktyvus]. 2011, **46**(4), 1029–1034 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1016/j.procbio.2011.01.012](https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.01.012).
146. SHI, S. Q. Diffusion model based on Fick's second law for the moisture absorption process in wood fiber-based composites: is it suitable or not ? *Wood Science and Technology* [interaktyvus]. 2007, **41**(8), 645–658 [žiūrėta 2021-05-08]. Prieiga per doi: [10.1007/s00226-006-0123-4](https://doi.org/10.1007/s00226-006-0123-4).

Priedai

1 priedas. Suformuotų kserogelinių polisacharidinių bioplėvelių nuotraukos



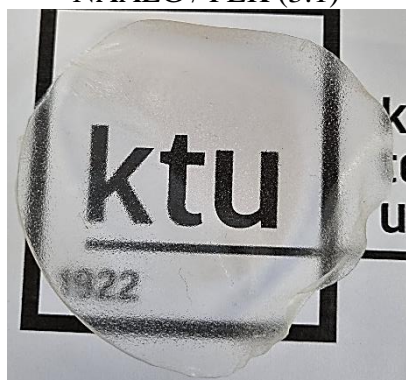
NAALG / PEK (3:1)



NAALG / PEK (2:2)



NAALG / PEK (1:3)



NAALG / AGA (3:1)



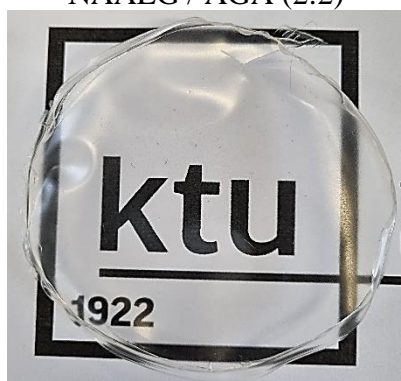
NAALG / AGA (2:2)



NAALG / AGA (1:3)



NAALG / KRA (3:1)



NAALG / KRA (2:2)



NAALG / KRA (1:3)



NAALG / KMC (3:1)



NAALG / KMC (2:2)



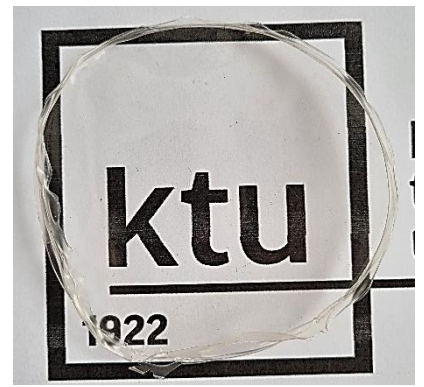
NAALG / KMC (1:3)



KAALG / PEK (3:1)



KAALG / PEK (2:2)



KAALG / PEK (1:3)



KAALG / AGA (3:1)



KAALG / AGA (2:2)



KAALG / AGA (1:3)



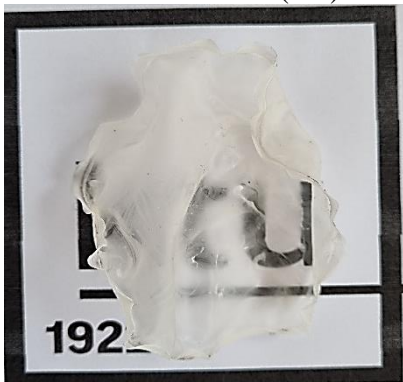
KAALG / KRA (3:1)



KAALG / KRA (2:2)



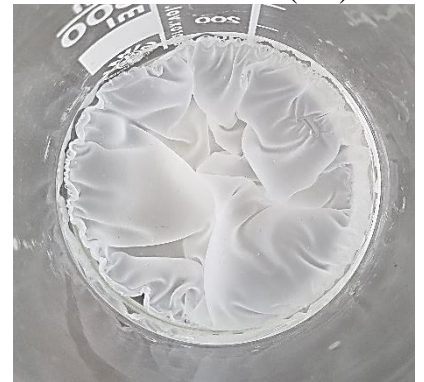
KAALG / KRA (1:3)



KAALG / KMC (3:1)

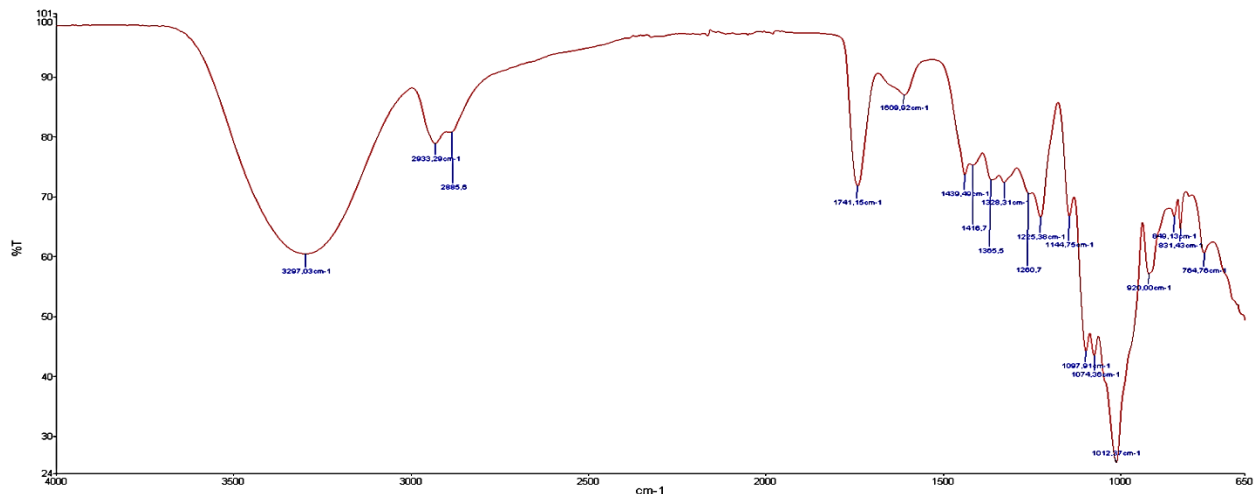


KAALG / KMC (2:2)

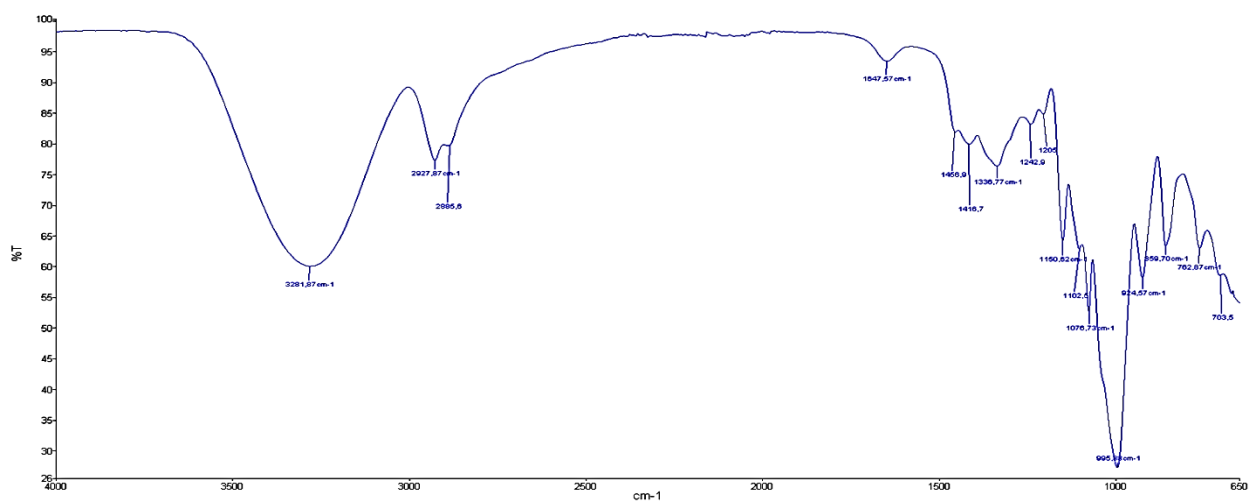


KAALG / KMC (1:3)

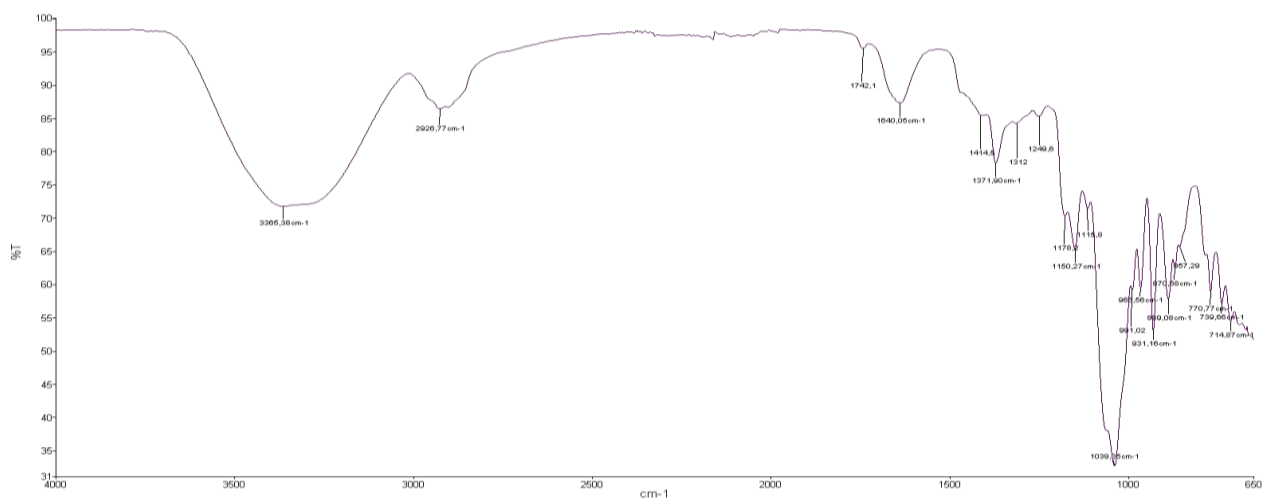
2 priedas. Polisacharidinių kserogelinių bioplėvelių FTIR spektrai



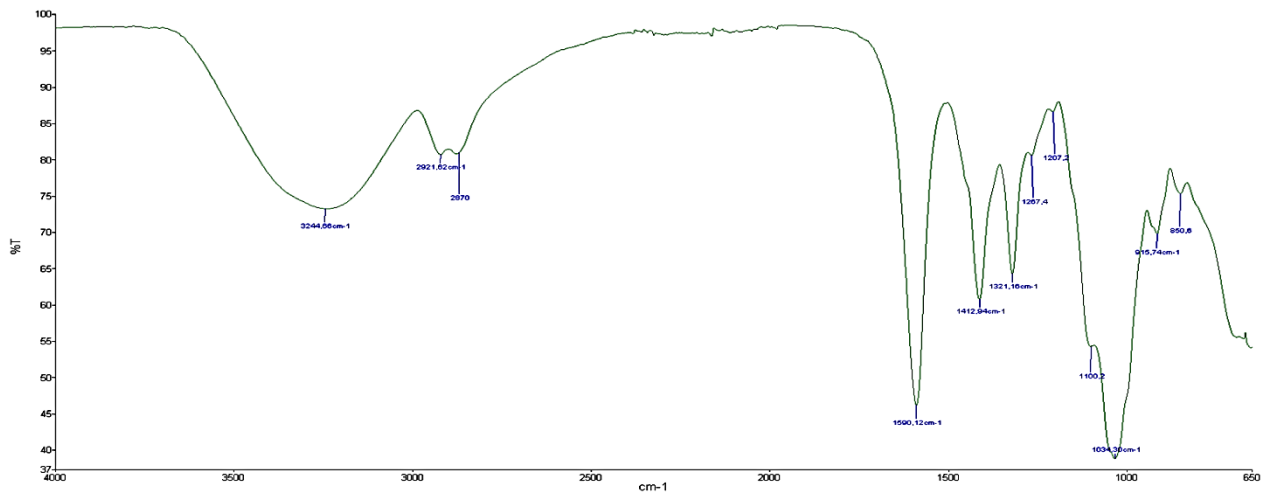
1 pav. PEK kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



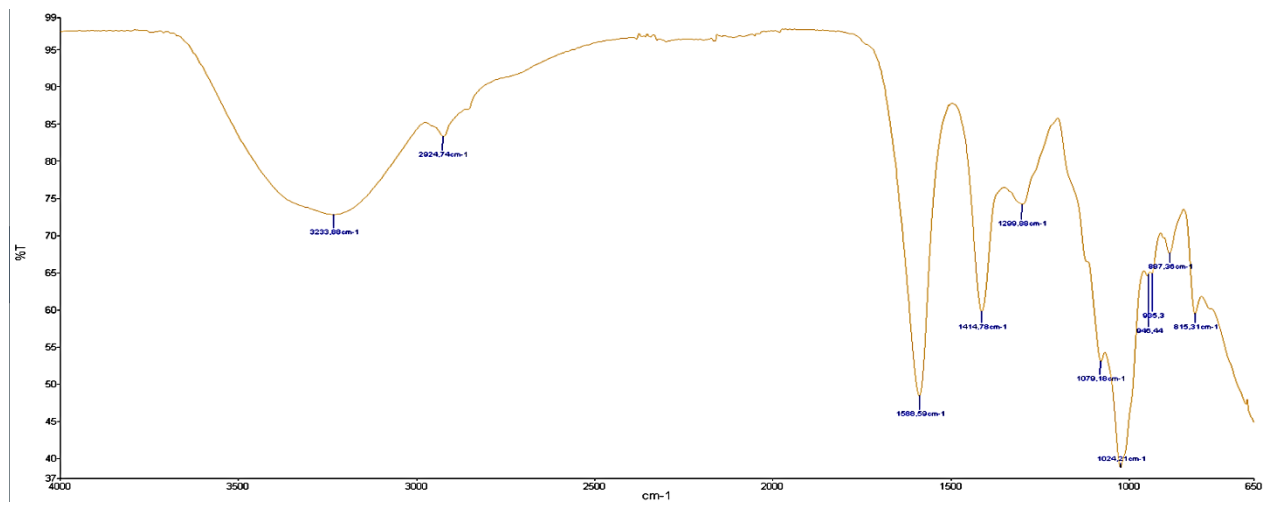
2 pav. KRA kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



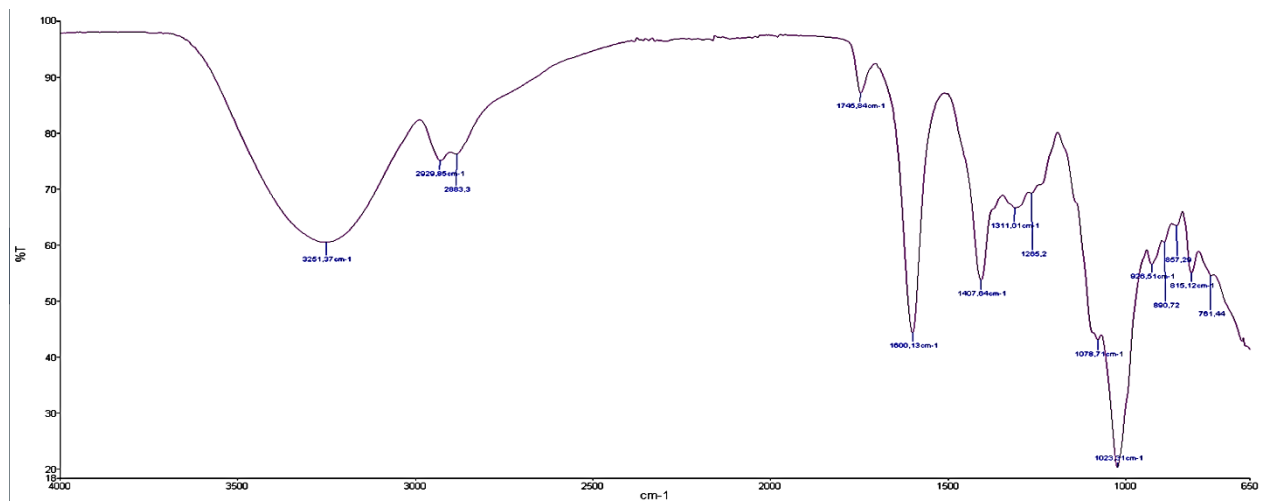
3 pav. AGA kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



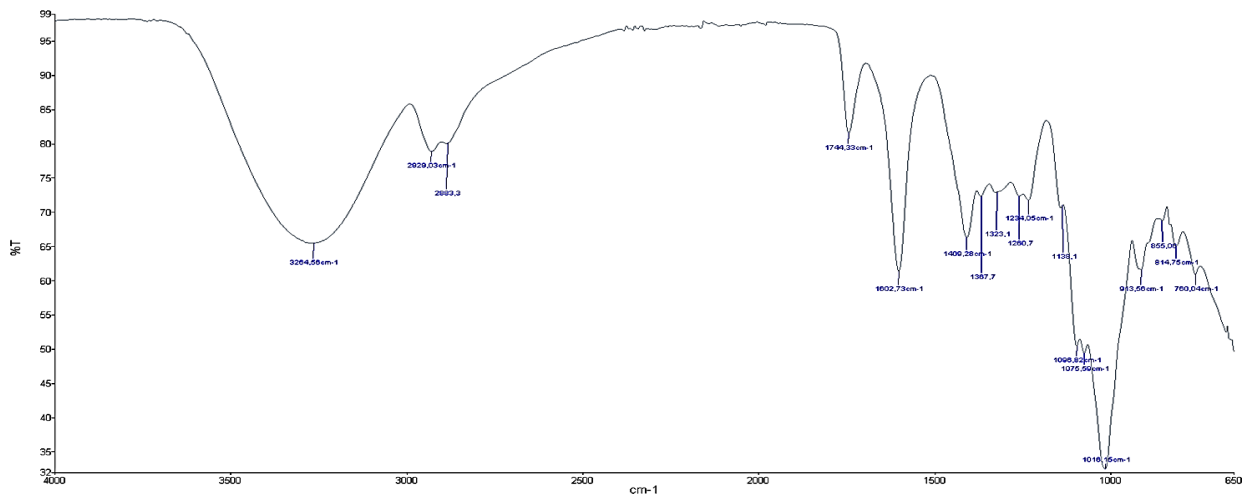
4 pav. KMC kserogelinés bioplévelés FTIR spektras



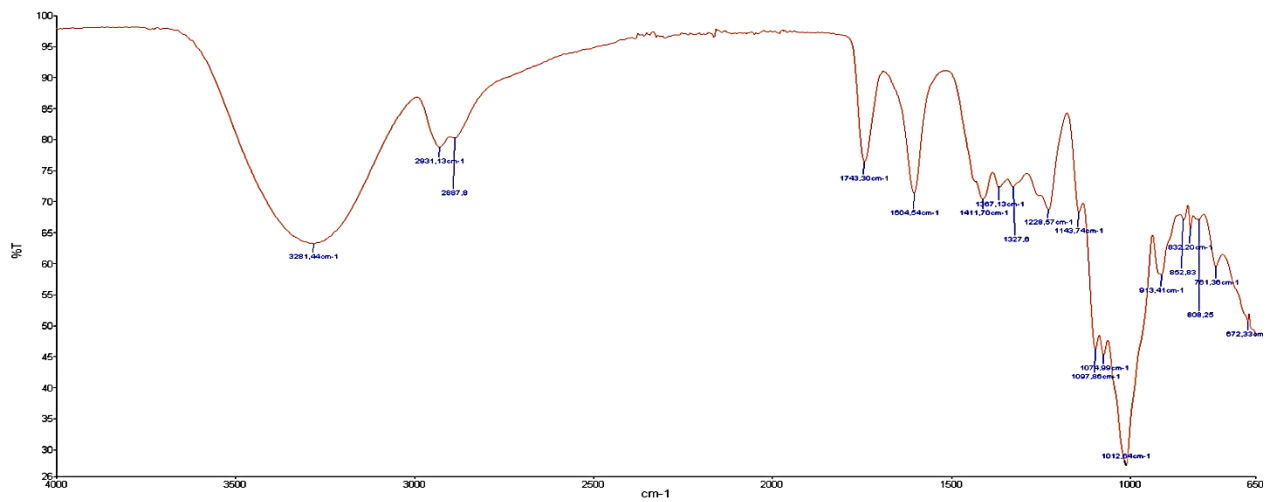
5 pav. KAALG kserogelinés bioplévelés FTIR spektras



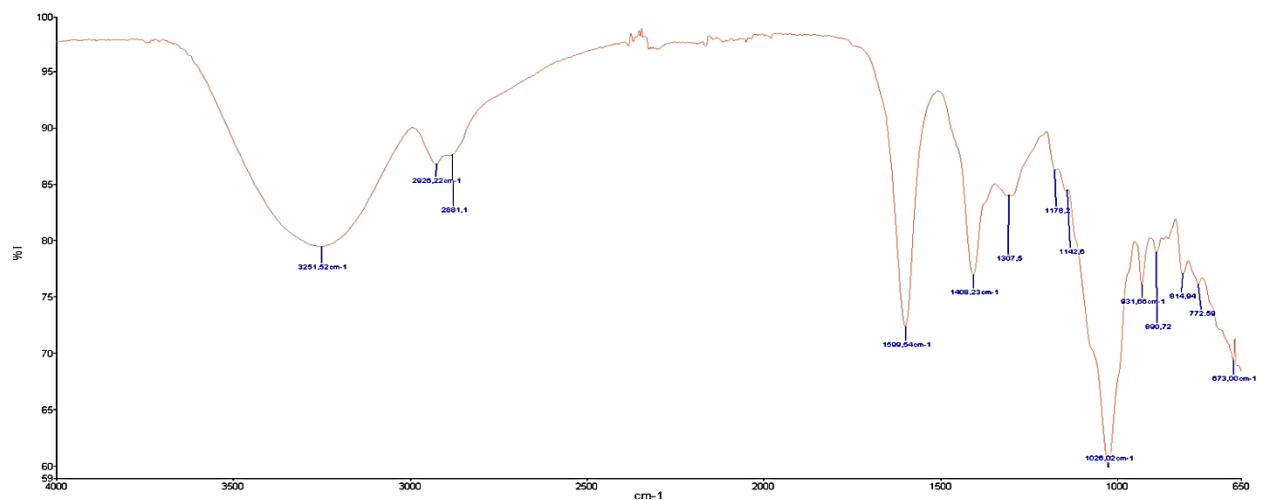
6 pav. NAALG / PEK (3:1) kserogelinés bioplévelés FTIR spektras



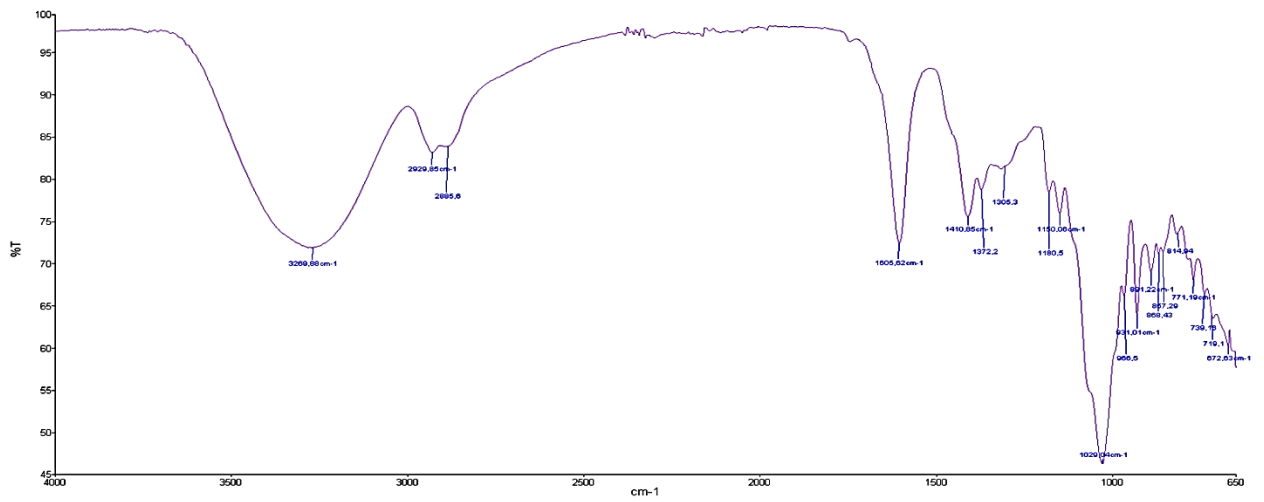
7 pav. NAALG / PEK (2:2) kserogelinés bioplévelés FTIR spektras



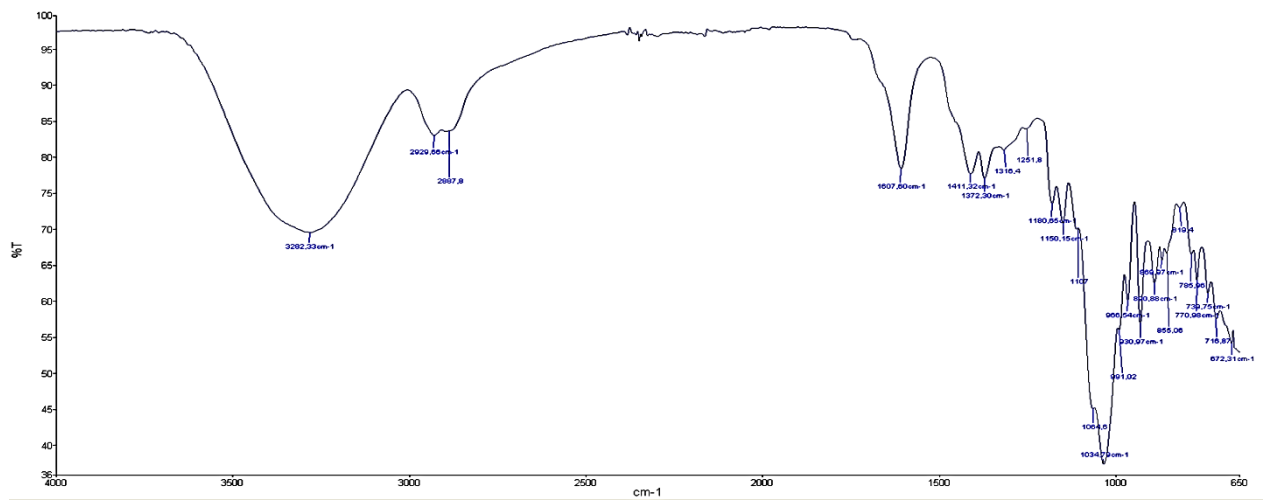
8 pav. NAALG / PEK (1:3) kserogelinés bioplévelés FTIR spektras



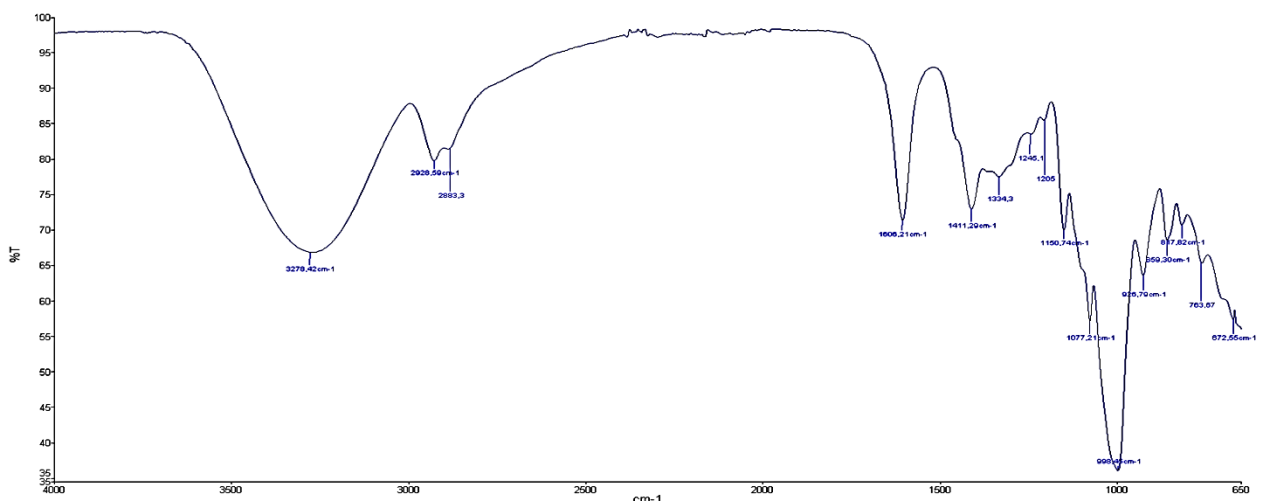
9 pav. NAALG / AGA (3:1) kserogelinés bioplévelés FTIR spektras



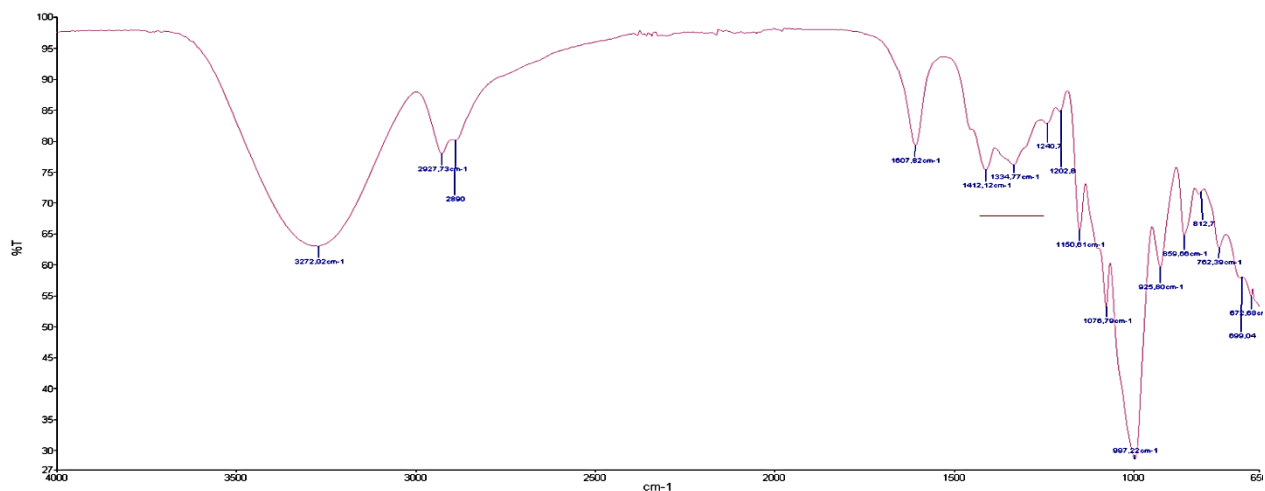
10 pav. NAALG / AGA (2:2) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



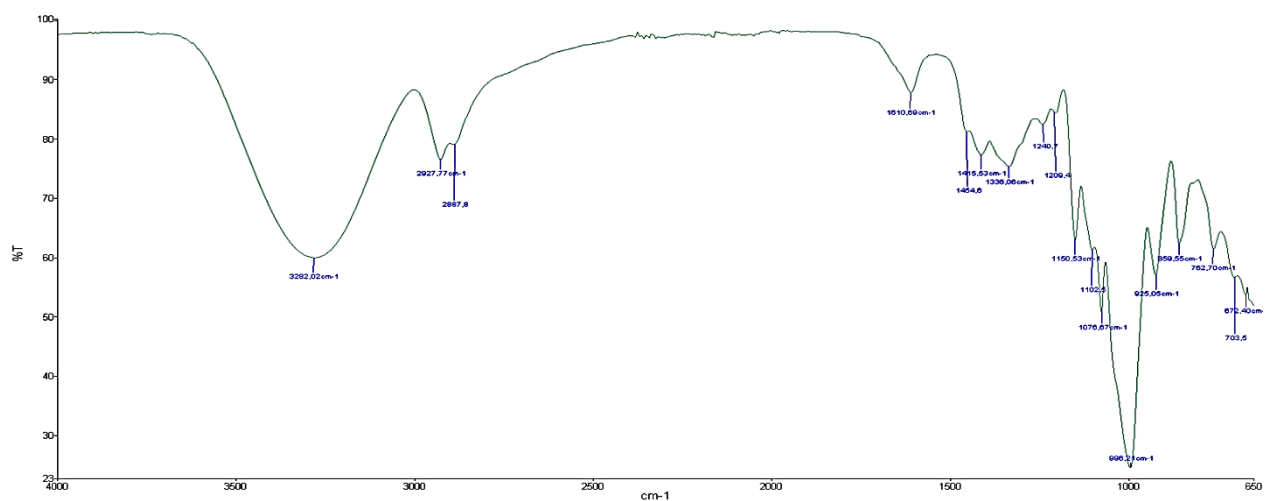
11 pav. NAALG / AGA (1:3) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



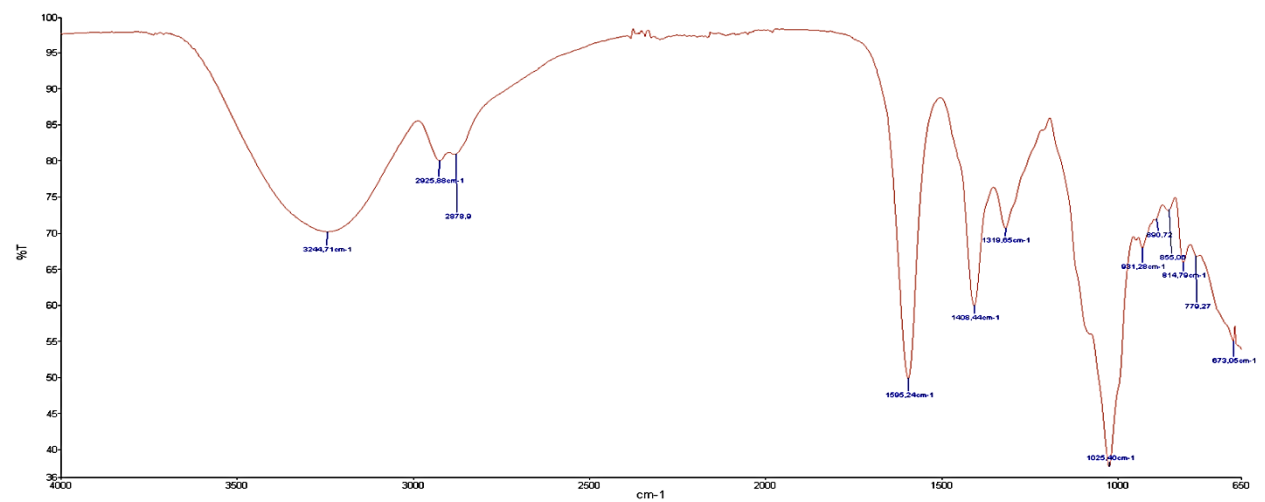
12 pav. NAALG / KRA (3:1) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



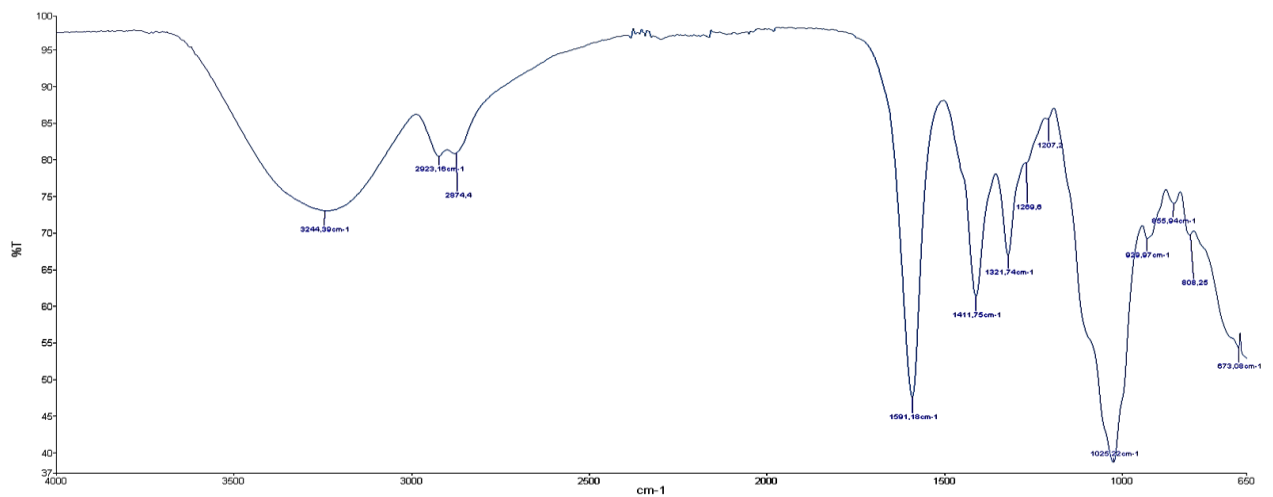
13 pav. NAALG / KRA (2:2) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



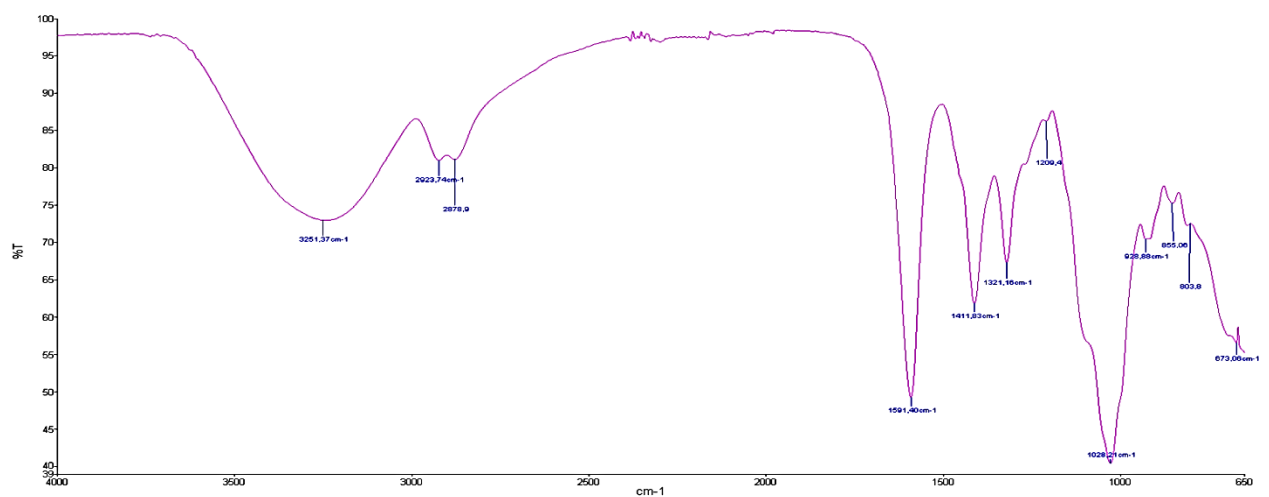
14 pav. NAALG / KRA (1:3) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



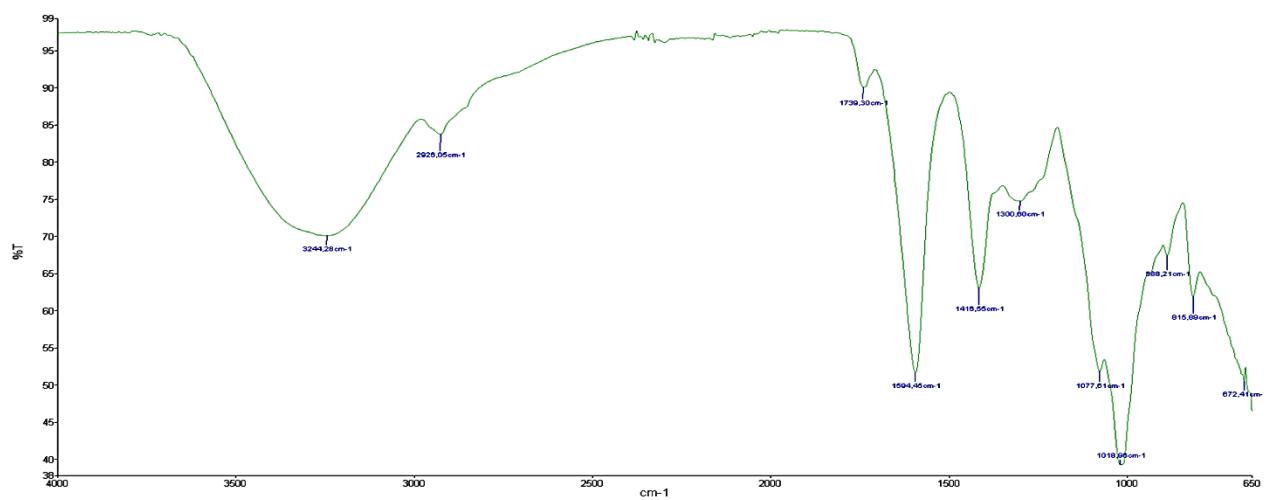
15 pav. NAALG / KMC (3:1) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



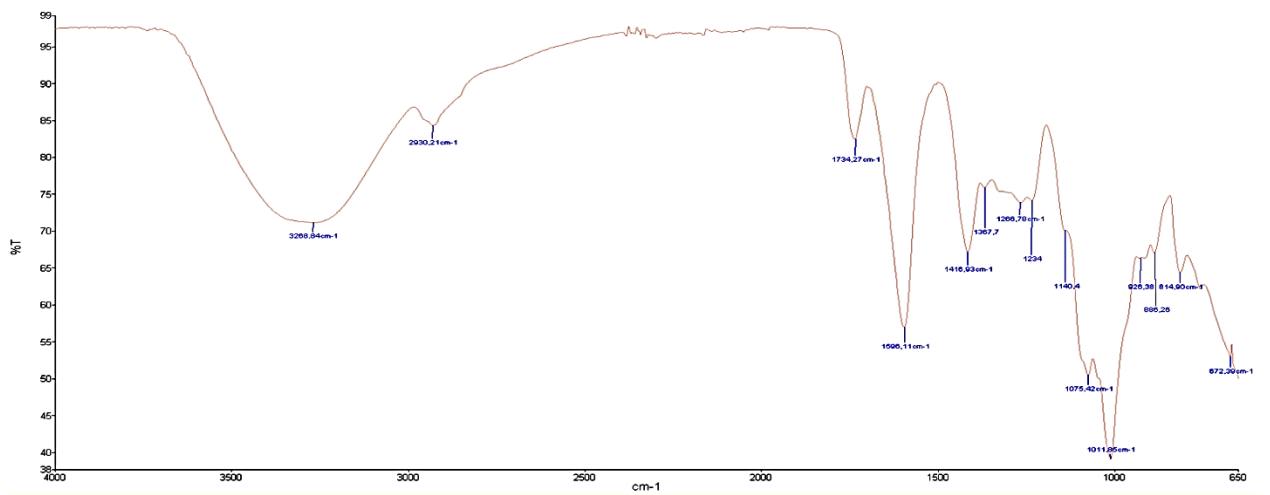
16 pav. NAALG / KMC (2:2) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



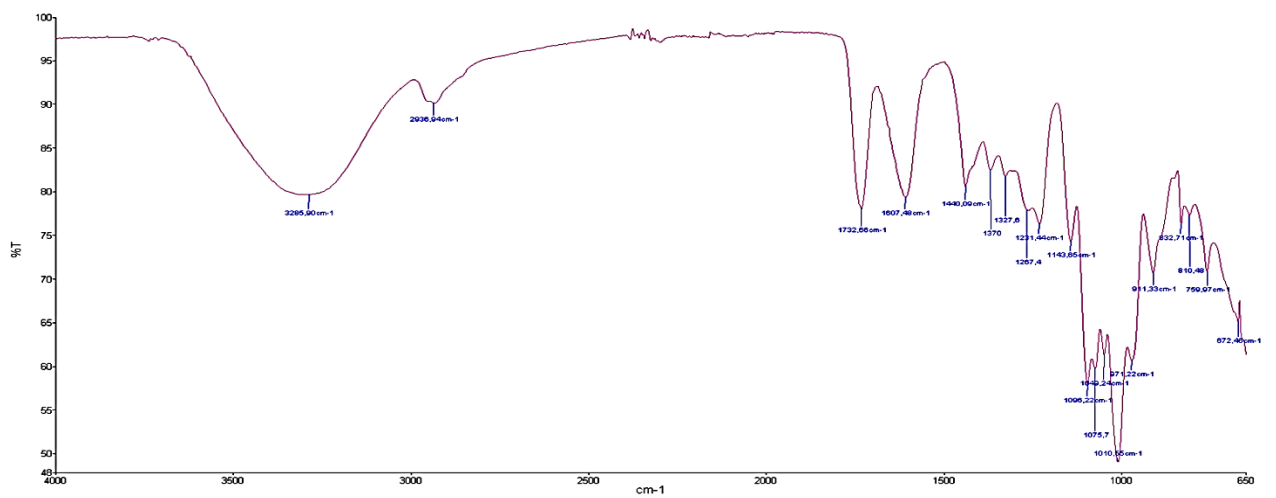
17 pav. NAALG / KMC (1:3) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



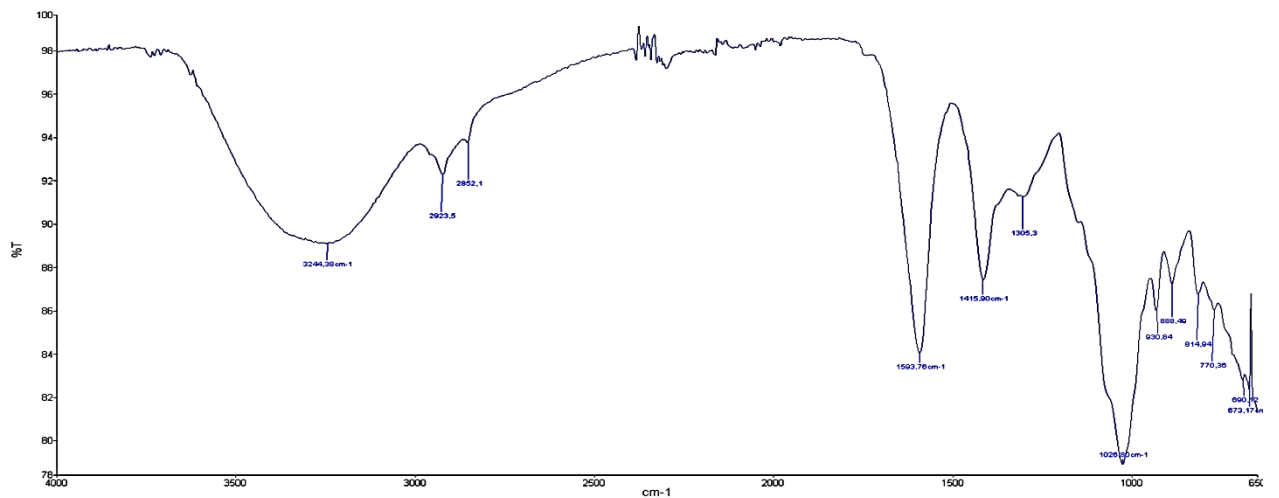
18 pav. KAALG / PEK (3:1) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



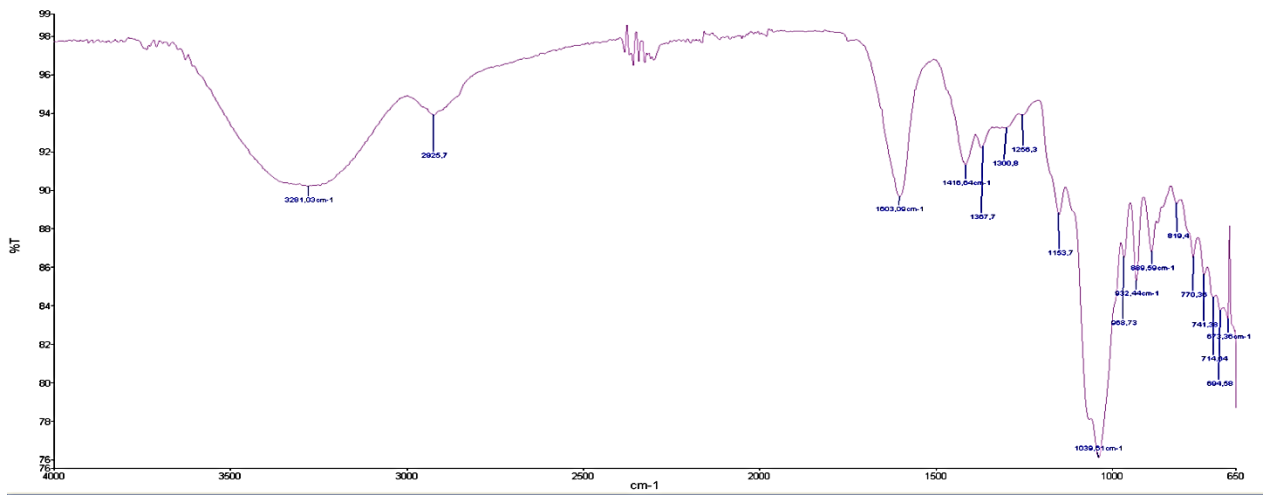
19 pav. KAALG / PEK (2:2) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



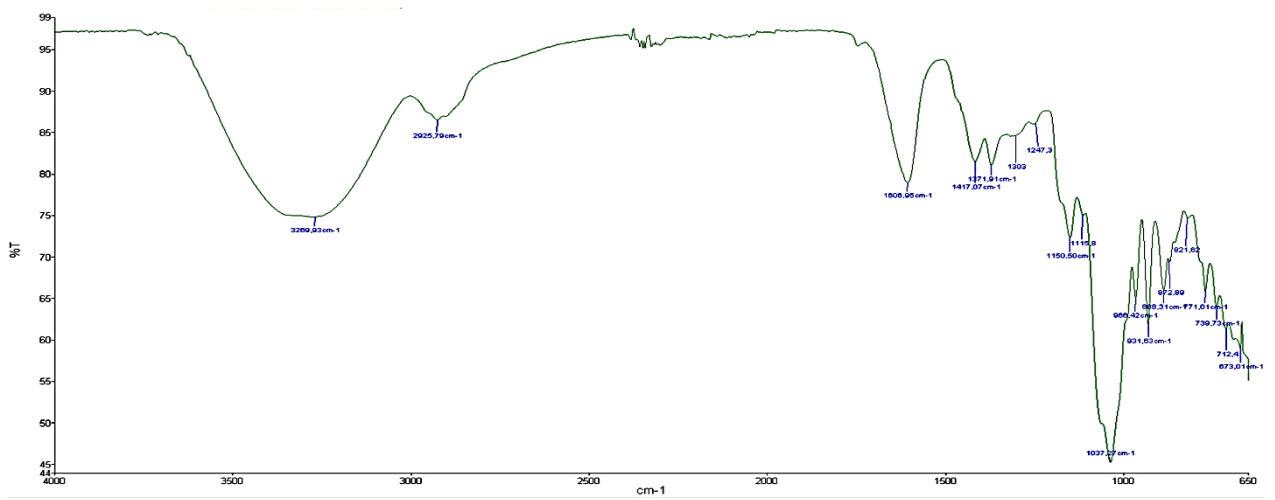
20 pav. KAALG / PEK (1:3) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



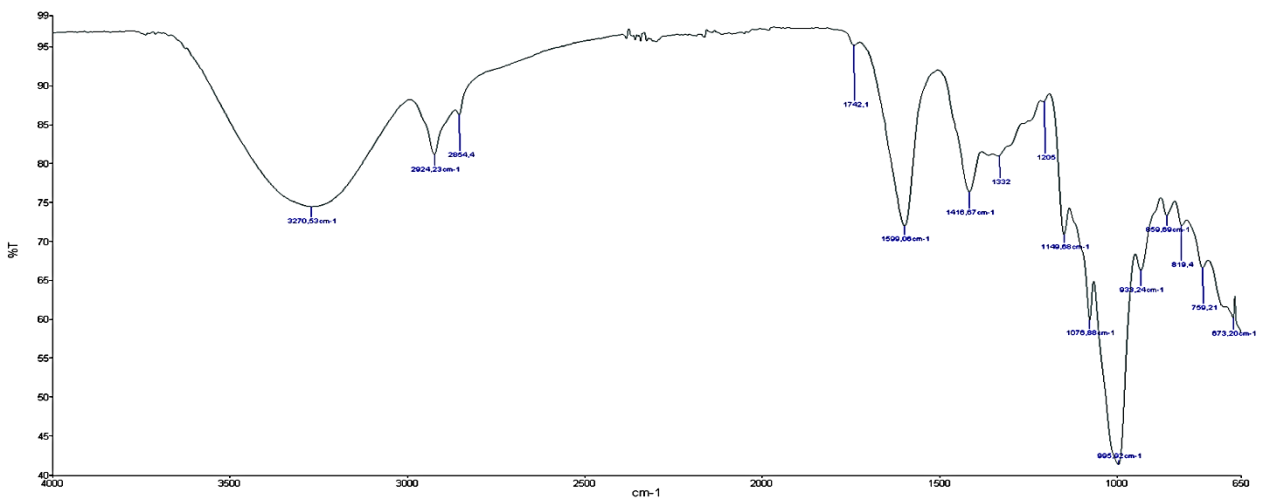
21 pav. KAALG / AGA (3:1) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



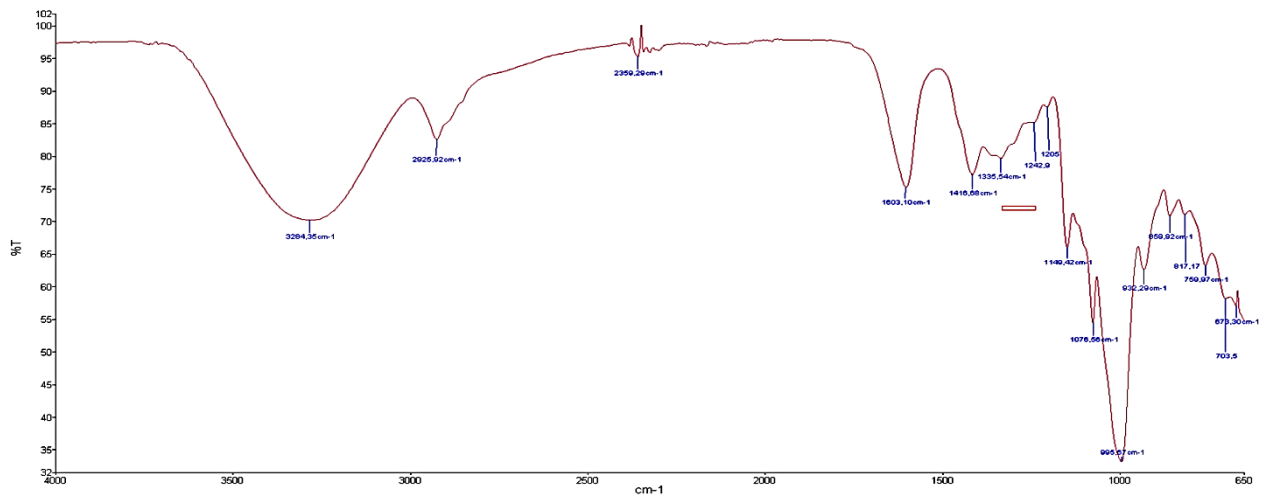
22 pav. KAALG / AGA (2:2) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



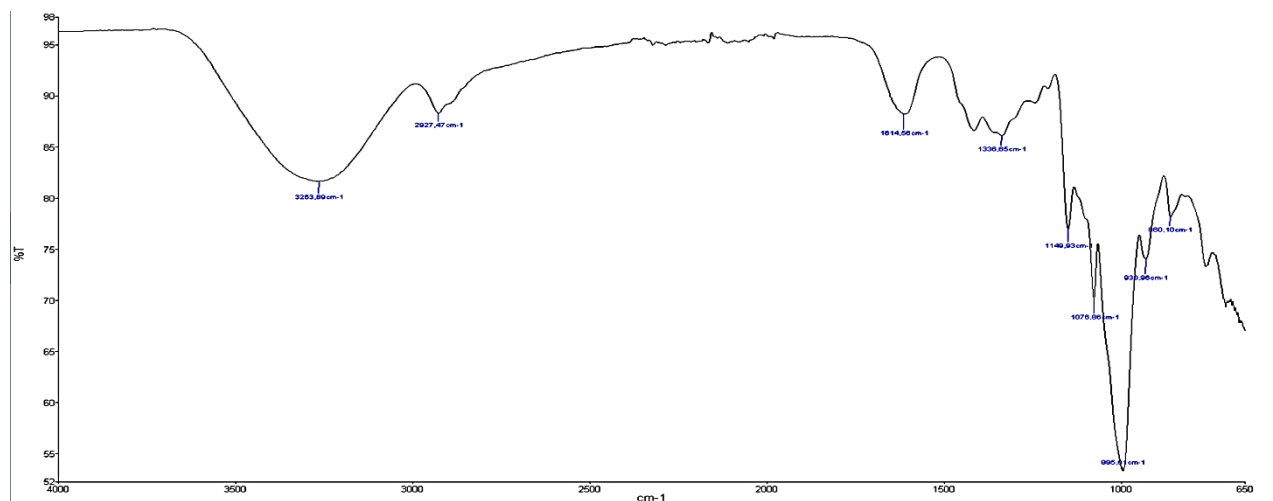
23 pav. KAALG / AGA (1:3) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



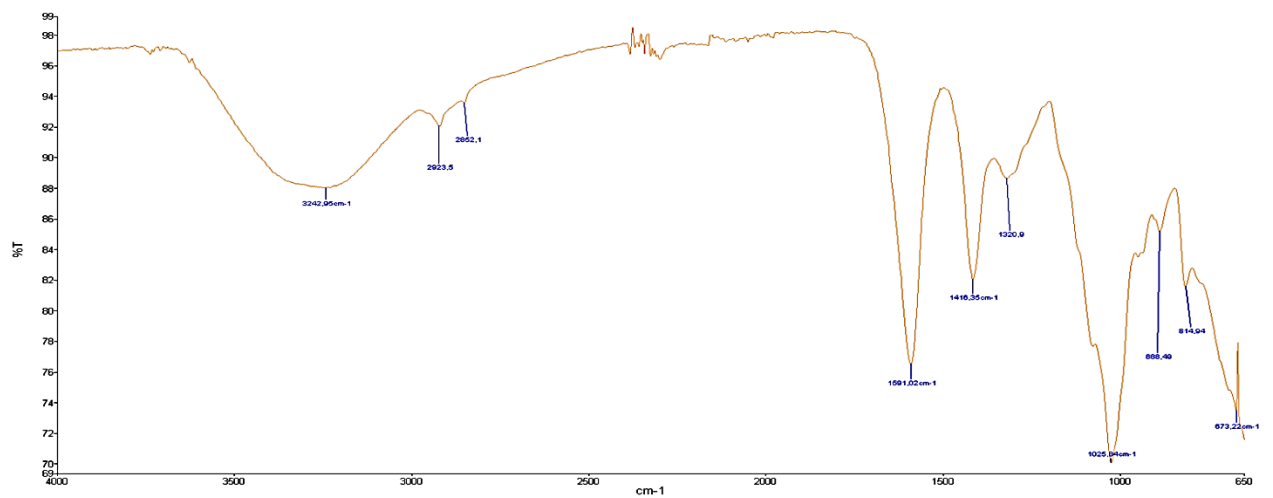
24 pav. KAALG / KRA (3:1) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



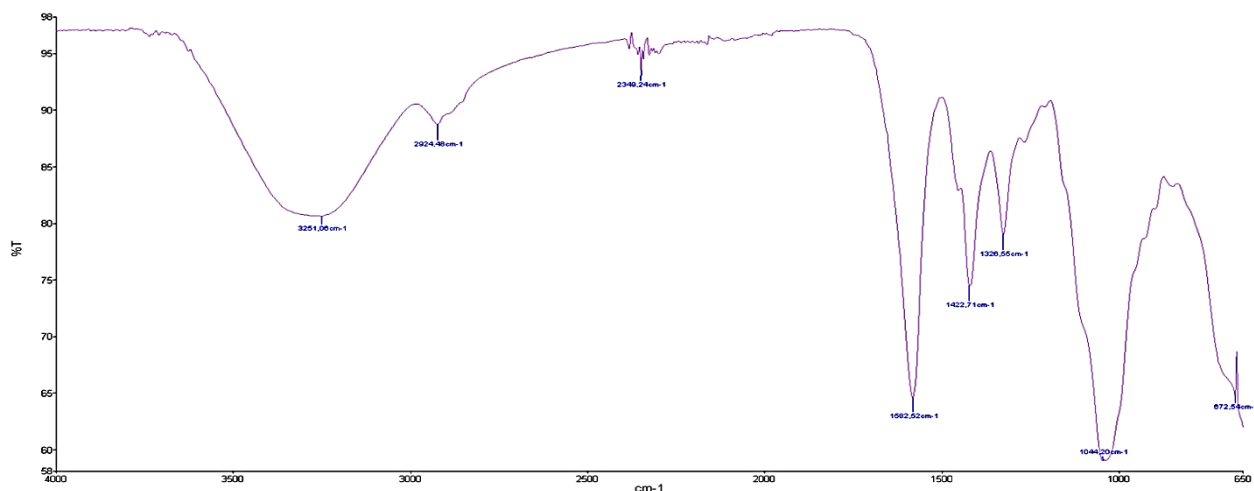
25 pav. KAALG / KRA (2:2) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



26 pav. KAALG / KRA (1:3) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras

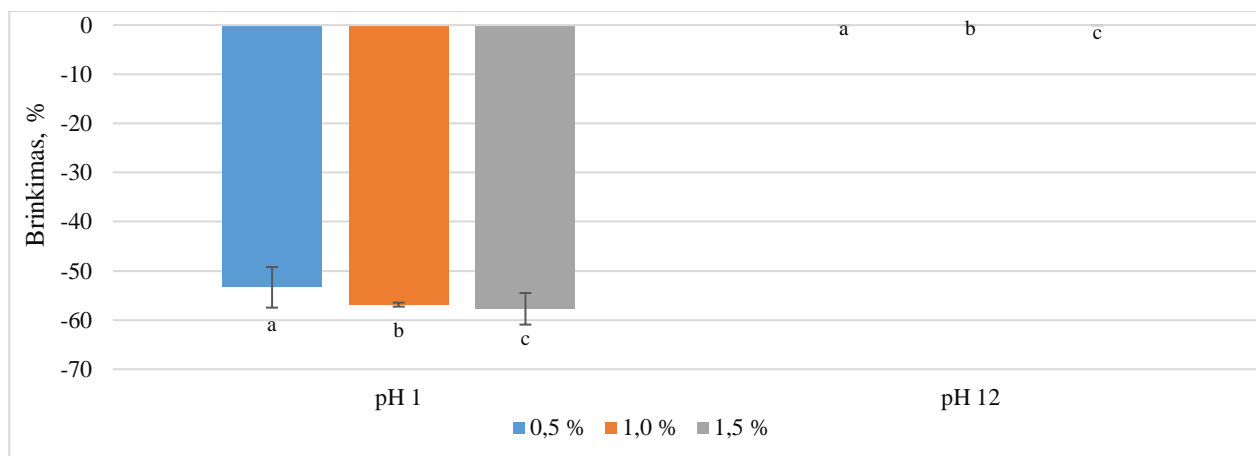


27 pav. KAALG / KMC (3:1) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras



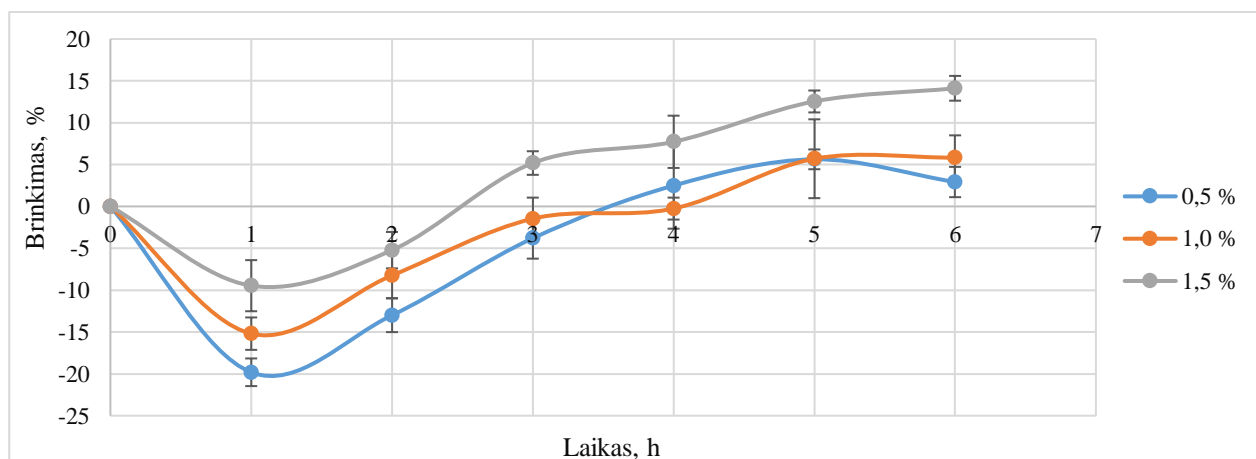
28 pav. KAALG / KMC (2:2) kserogelinės bioplėvelės FTIR spektras

3 priedas. Kalcio alginato hidrogolinių kapsulių brinkimas rūgštinėje ir šarminėje terpėse po 24 h

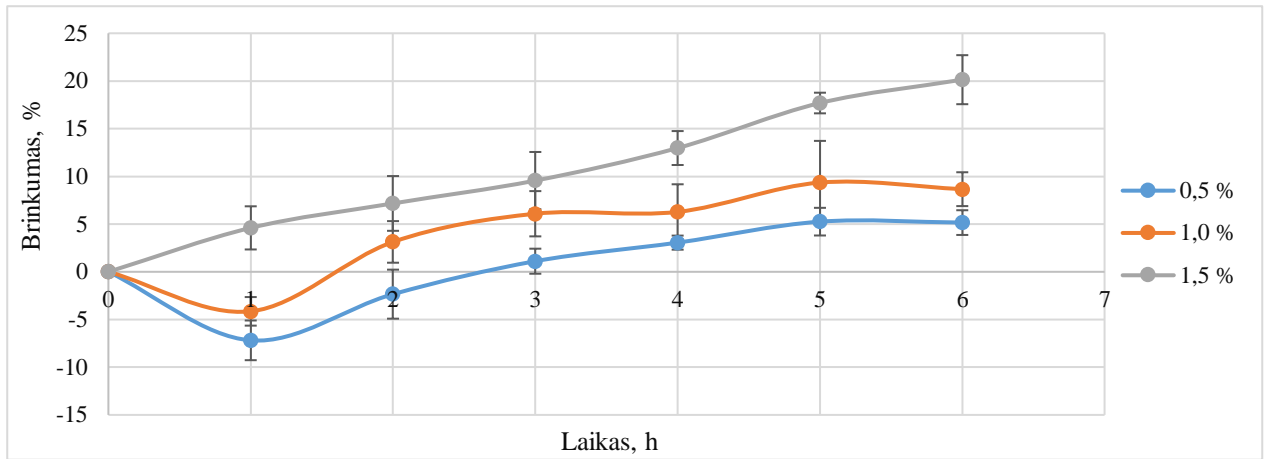


*rezultatai yra statistiškai nereikšmingi, nes $p > 0,05$.

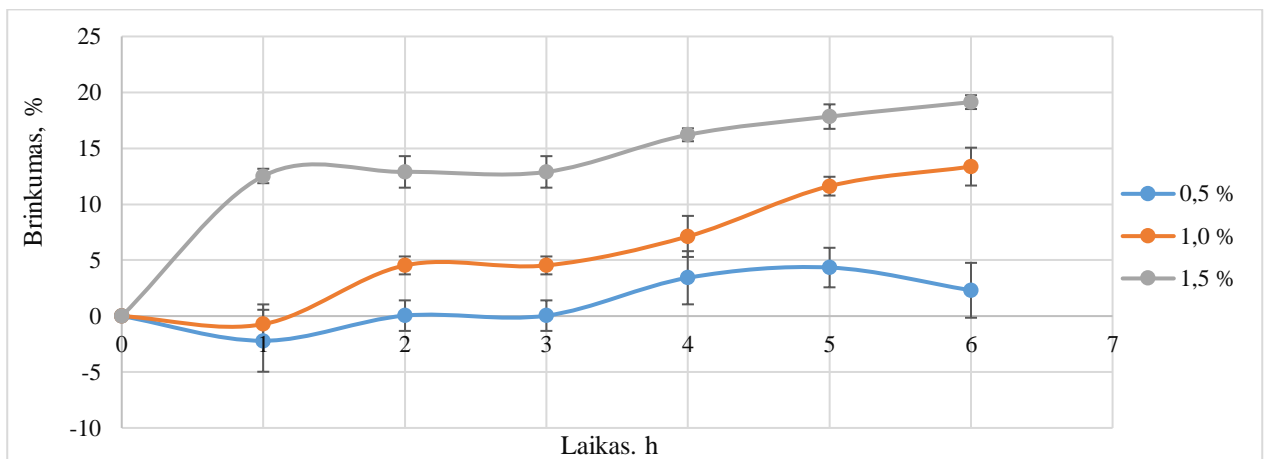
4 priedas. Kalcio alginato kapsulių brinkimas 1 %, 3 % ir 5 % natrio chlorido tirpaluose



29 pav. KAALG kapsulių brinkimo kitimas laike (1 % natrio chlorido tirpalas)

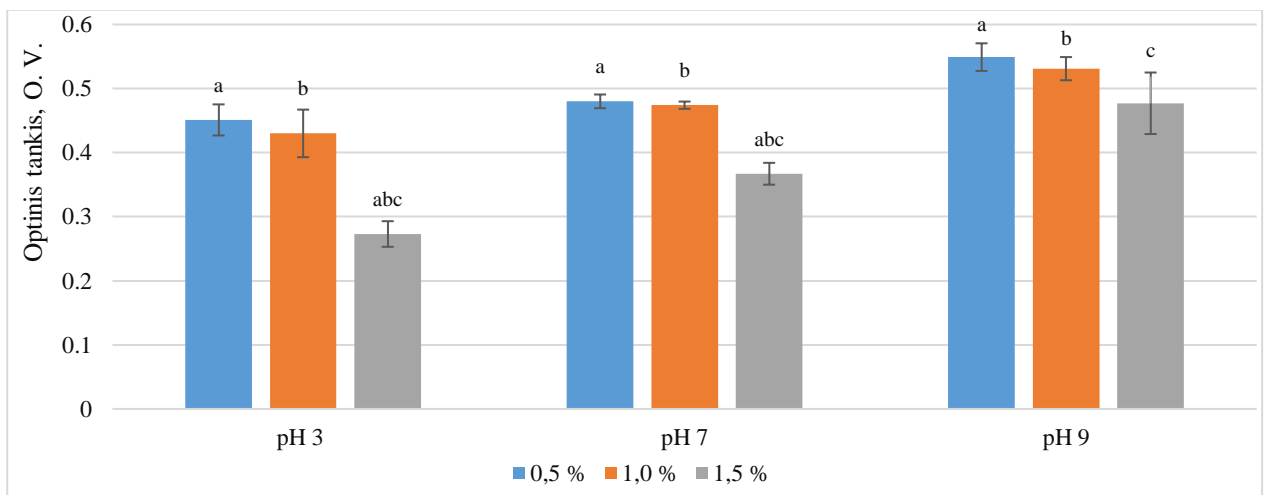


30 pav. KAALG kapsulių brinkimo kitimas laike (3 % natrio chlorido tirpalas)



31 pav. KAALG kapsulių brinkimo kitimas laike (5 % natrio chlorido tirpalas)

5 priedas. Kalcio alginato hidrogolinių kapsulių įkapsuliavimo efektyvumo vertinimas rūgštinėje (pH3), neutralioje (pH 7) ir šarminėje (pH 9) terpėse po 24 h



*rezultatai statistiškai reikšmingi, kai pH 3 ir 7 ($p < 0,05$), o pH 9 tirpiklyje gauti rezultatai statistiškai nereikšmingi, nes $p > 0,05$;
 *rezultatų statistinį skirtingumą parodo pasikartojančios raidės, esant 95 % patikimumo lygmeniui.